

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  
ՍԱԿՅԱՆ Ս.Ս. – պատասխանատու քարտուղար

#### ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՔԻԱ

ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Ս., ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ի.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՋԱՎԱԴՅԱՆ Վ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ Ս.Ս., ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՄԻՐԶՈՅԱՆ Ֆ.Վ., ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ Ս.Ա., ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ Ս.Ժ. (պատասխանատու խմբագիր), ՓԱՆՈՍՅԱՆ Գ.Ա., ՍԱԳՅԱՆ Ա.Ս., ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ. (պատասխանատու խմբագիր)

#### ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲՅԱՆ Ս.Գ., ԲԵԼԵՑԿԱՅԱ Ի.Պ. (Ռուսաստան), ԲԵՆԻԼԻՆ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԲՈՐԻՍՈՎ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԴԱՎՅԱՆ Ս.Պ., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍԱՐԿԻՍՈՎ Օ.Ս. (Ռուսաստան), ԹՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա.

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

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТЯН С.М., ВАРДАНЫАН И.А. (ответств. редактор), ДЖАБАДЯН В.Г., КОСТАНИАН К.А. (ответств. редактор), КУРТИКЯН Т.С., МАРКАРЯН Э.А., МАТНИШЯН А.А. (ответств. редактор), МИРЗОЯН Ф.В., НЕРСЕСЯН С.А., ОВАКИМЯН М.Ж. (ответств. редактор), ПАНОСЯН Г.А., САГИАН А.С., ХАЧАТРЯН А.Г. (ответств. редактор)

#### РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВETИՏՅԱՆ Ա.Ա., ԱՏՐԱՏՅԱՆ Գ.Վ., ԲԱԲԱՅԱՆ Գ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԲԵԼԵՑԿԱՅԱ Ի.Պ. (Россия), ԲԵՐԼԻՆ Ա.Ա. (Россия), ԲՈՐԻՍՈՎ Ա.Ա. (Россия), ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Ա., ԳՐԻԳՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԴԱՎՅԱՆ Ս.Պ., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍԱՐԿԻՍՈՎ Օ.Ս. (Россия), ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա.

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

#### EDITORIAL BOARD

HAYRAPETYAN S.M., VARDANYAN I.A. (executive editor), JAVADYAN V.G., KOSTANYAN K.A. (executive editor), KURTIKYAN T.S., MARGARYAN E.A., MATNISHYAN H.A. (executive editor), MIRZOYAN F.V., NERSISYAN S.A., HOVAKIMYAN M.Zh. (executive editor), PANOSYAN H.A., SAGYAN A.S., KHACHATRYAN H.G. (executive editor)

#### EDITORIAL COUNCIL

AVETISSYAN A.A., BABAYAN H.G., BABAYAN S.G., BELETSKAYA I.P. (Russia), BERLIN A.A. (Russia), BORISOV A.A. (Russia), GEVORKYAN A.A., GRIGORYAN S.K., GYULNAZARYAN A.Kh., DAVTYAN S.P., HASRATYAN G.V., NORAVYAN A.S., SARKISOV O.M. (Russia), TAVADYAN L.A.

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

<http://chemjournal.sci.am>

© Издательство “Гитутюн” НАН Республики Армения  
Химический журнал Армении, 2007

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

ОКИСЛЕНИЕ ДВУОКСИДА СЕРЫ РАДИКАЛАМИ  $\text{HO}_2$   
В СРЕДЕ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А. А. МАНТАШЯН и А. Ж. МИКАЕЛЯН

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

Поступило 7 II 2006

Изучено превращение диоксида серы в среде цепной реакции медленного окисления водорода над вторым пределом самовоспламенения в богатых водородом смесях ( $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=6:1:0,7:8$ ) при  $P_{\text{исх}} = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 480^\circ\text{C}$ , в проточных условиях. Установлено, что в этих условиях, когда цепная реакция развивается с участием радикалов  $\text{HO}_2$ , накапливающихся в системе в наибольших концентрациях, диоксид серы окисляется в  $\text{SO}_3$ . Эксперименты, проведенные в этих условиях, показывают, что с увеличением времени контакта кинетическая кривая накопления  $\text{SO}_3$  проходит через максимум.

Полученные результаты объяснены конкуренцией реакций окисления  $\text{SO}_2$  радикалами  $\text{HO}_2$  и восстановления  $\text{SO}_3$  в реакции с теми же радикалами, а также расходом  $\text{SO}_3$  в квадратичных реакциях взаимодействия друг с другом:

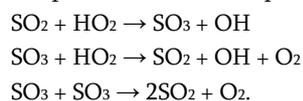


Рис. 1, Библ. ссылок 10.

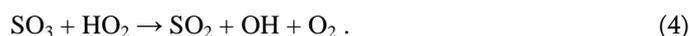
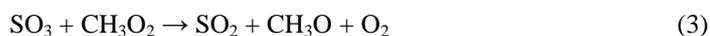
Исследования по воздействию оксидов серы на процессы горения и химическим превращениям этих оксидов в реакциях со свободными радикалами, возникающим и в цепных реакциях и в процессах высокотемпературного горения, получают все большее развитие [1-7]. Их важность определяется необходимостью установления не только влияния  $\text{SO}_2$  на протекание цепных реакций и процессов высокотемпературного горения, но и возможности утилизации оксидов серы,

выбрасываемых в атмосферу из тепловых станций и металлургических производств. В этой связи заслуживают внимания работы [2-6], в которых изучалось влияние добавок SO<sub>2</sub> на процессы цепного превращения углеводородов.

Исследования по кинетике окисления метана в присутствии добавок диоксида серы показали, что SO<sub>2</sub> оказывает ускоряющее воздействие на процесс цепного окисления метана [5] и при этом сам окисляется в SO<sub>3</sub> [6]. Установленные факты свидетельствуют о том, что пероксидные радикалы CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и HO<sub>2</sub>, накапливающиеся в наибольших концентрациях и играющие определяющую роль в этой цепной реакции, окисляют SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> и сами переходят в более активные радикалы CH<sub>3</sub>O и OH:



активизируя развитие реакционных цепей. Вместе с тем, как показывают опыты, и в статических, и в проточных условиях осуществления процесса заметного расхода SO<sub>2</sub> при этом не наблюдается. Кинетические закономерности накопления SO<sub>3</sub>, полученные в проточных условиях, показывают, что концентрация этого оксида проходит через максимум с увеличением времени контакта и не превышает величину ( $5 \cdot 10^{15}$  *част/см<sup>3</sup>*) [6]. В этой работе сделано предположение о том, что SO<sub>2</sub>, вероятно, окисляется и одновременно восстанавливается теми же пероксидными радикалами:



В этом случае заметных расходов SO<sub>2</sub> может не наблюдаться, а его ускоряющее воздействие будет сохраняться на протяжении всего процесса окисления метана.

Оценки показывают, что это возможно, например, если константы скоростей реакций k<sub>3</sub> и k<sub>4</sub> будут превышать k<sub>1</sub> и k<sub>2</sub> примерно на 2 порядка.

В настоящей работе изучалась реакция окисления SO<sub>2</sub> в среде цепной реакции медленного окисления водорода. В этом случае, в отличие от окисления метана, в реагирующей системе присутствуют пероксидные радикалы только одного типа – радикалы HO<sub>2</sub>. Это обстоятельство в совокупности с данными по окислению SO<sub>2</sub> в среде цепной реакции окисления метана позволит выявить в отдельности роль алкилпероксидных радикалов RO<sub>2</sub>, в частности CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, и радикалов HO<sub>2</sub>.

Согласно данным, полученным в статических условиях, добавки SO<sub>2</sub> ускоряют медленную реакцию окисления водорода [7]. Данные,

полученные для смесей  $\text{H}_2:\text{O}_2=6:1$  при  $T=450; 470; 500^\circ\text{C}$  и  $P=270 \text{ Torr}$ , показывают, что добавки  $\text{SO}_2$  ускоряют процесс окисления, сокращая период индукции и далее ускоряя расход реагентов на всем протяжении процесса до полного выгорания кислорода.

Однако в этих условиях проследить за кинетическим поведением расхода  $\text{SO}_2$  и образованием  $\text{SO}_3$  трудно в силу того, что, как и в случае окисления метана, расход  $\text{SO}_2$  незначительный и соответственно концентрации образовавшегося  $\text{SO}_3$  низкие.

Исходя из этих обстоятельств в данном исследовании для изучения кинетики образования  $\text{SO}_3$  опыты проводились в проточных условиях окисления водорода, что позволяло накапливать  $\text{SO}_3$  в анализируемых количествах при различных временах контакта, охватывающих весь временной диапазон протекания цепного процесса – от начала до конца.

## Методика эксперимента

Эксперименты проводились в проточных условиях. Компоненты газовой реагирующей смеси  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , а также  $\text{SO}_2$  и  $\text{N}_2$  брались непосредственно из стандартных металлических газовых баллонов, которые были снабжены газовыми редукторами и игольчатыми вентилями для обеспечения регулирования необходимого соотношения компонентов. Азот добавлялся в реагирующую смесь для обеспечения атмосферного давления в реакторе. Составы и расход компонентов реакционной смеси контролировались с помощью реометров. Для обеспечения однородности реакционной смеси газы предварительно поступали в два последовательно соединенных смесителя (цилиндрического и шарового), помещенных до реактора. Реактором служил цилиндрический кварцевый сосуд объемом  $V = 1120 \text{ см}^3$  ( $d = 8,5 \text{ см}$   $l = 20 \text{ см}$ ), обогреваемый терморегулируемой электрической печью.

Опыты проводились при температуре  $480^\circ\text{C}$  для смеси  $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 6:1:0,7:8$  ( $\text{SO}_2=10\%$ ) при атмосферном давлении.

Сернистый газ анализировали на хроматографе “ЛХМ-8МД” с катарометром в качестве детектора (ток накала нити  $150 \text{ A}$ ). Параметры колонки: адсорбент – “Reoplex-400”, длина  $3 \text{ м}$ , внутренний диаметр  $3 \text{ мм}$ . Газом-носителем служил гелий ( $Q = 25 \text{ мл/мин}$ ).

Для проведения анализа  $\text{SO}_3$  выход реактора присоединялся к двум последовательным барботерам с  $80\%$  водным раствором изопропилового спирта с целью ингибирования окисления  $\text{SO}_2$ , улавливаемого вместе с  $\text{SO}_3$ . Растворы из барботеров смешивались и затем бралась проба для анализа. К  $10 \text{ мл}$  раствору добавляли  $1,5 \text{ мл}$  концентрированной соляной кислоты и  $0,2 \text{ мл}$   $2\text{N}$  раствора хлорида бария ( $\text{BaCl}_2$ ). Помутнение раствора свидетельствовало о наличии  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона; по величине

оптической плотности, используя градуировочную кривую, нефелометрическим методом определяли количество  $\text{SO}_3$ .

## Результаты и их обсуждение

Предварительно изучался процесс без добавок  $\text{SO}_2$  на предмет определения времен контакта  $\tau_k$ , при которых наблюдается заметный расход исходных реагентов. В присутствии добавок  $\text{SO}_2$  это время существенно сокращается, т.е. процесс начинается при более низких временах контакта. Таким образом, добавки  $\text{SO}_2$  интенсифицируют процесс медленного горения в проточных условиях его осуществления так же, как и в статических условиях, в полном согласии с данными, полученными в [7]. Этот факт ускоряющего воздействия  $\text{SO}_2$  может быть использован в практических целях при необходимости интенсификации процессов горения водорода в различных технических целях в горелочных устройствах.

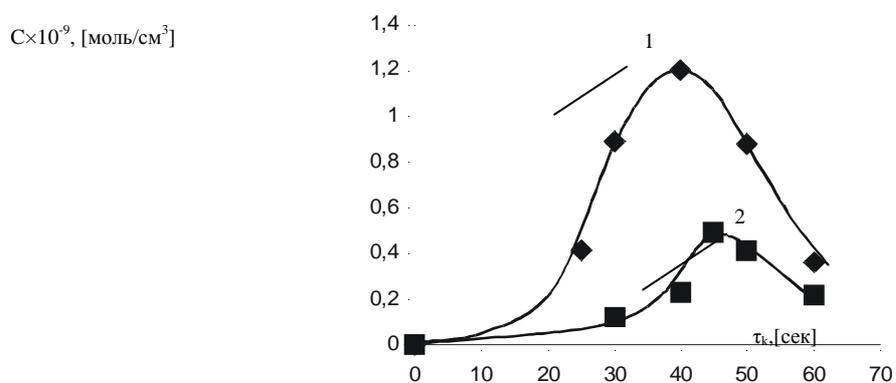


Рис. Кинетические кривые накопления  $\text{SO}_3$  в двух реакторах (кр. 1 и 2) с различными состояниями внутренней поверхности.

Как показывают опыты, в ловушках на выходе из реактора начиная с времен контакта  $\tau \geq 10$  с накапливаются анализируемые количества  $\text{SO}_3$ . При всех временах контакта опыты проводились при одной и той же фиксированной продолжительности его проведения ( $t_{\text{оп}}=3$  ч).

Как показывают полученные результаты, концентрация  $\text{SO}_3$  в продуктах реакции возрастает с повышением времени контакта  $\tau_k$  и проходит через максимум. Однако следует подчеркнуть, что при этом во всех случаях во всем диапазоне изменения времени контакта заметного расхода  $\text{SO}_2$  не наблюдается в пределах чувствительности хроматографического анализа. Следует отметить, что концентрации образовавшегося  $\text{SO}_3$  невысокие и достигают величины  $(2,9 \div 7,2) \cdot 10^{14}$  *част/см<sup>3</sup>*, что составляет лишь  $\sim 0,2\%$  от исходного  $\text{SO}_2$ . Поэтому, если

SO<sub>2</sub> расходуется лишь на образование SO<sub>3</sub>, то изменение SO<sub>2</sub> действительно не может быть четко детектировано хроматографическим методом.

Кинетические кривые накопления SO<sub>3</sub>, полученные в опытах при различных временах контакта в реакторах с различным состоянием внутренней поверхности реактора, т. е. по сути в двух разных реакторах, приводятся на рисунке. В обоих случаях кинетические кривые проходят через максимум (кр. 1 и 2). Однако при этом максимальные концентрации в этих двух случаях отличаются примерно в 2,4 раза. В том случае, когда максимальная концентрация выше, она достигается раньше и при меньших временах контакта (кр. 1). Естественным образом анализируемые концентрации SO<sub>3</sub> в этом случае также обнаруживаются при меньших временах контакта, чем во втором случае. Если считать, что образование SO<sub>3</sub> является результатом цепной реакции и кинетика его накопления отражает кинетику протекания цепной реакции, то можно заключить, что интенсивности протекания процессов в этих двух случаях отличаются, т. е. в первом случае (кр. 1) процесс в целом протекает более интенсивно, чем во втором (кр. 2). Это изменение активности, очевидно, может быть связано с изменением состояния поверхности реактора, что влияет на инициирование и гибель радикалов, а следовательно, и на интенсивность протекания процесса. Если исходить из этих соображений, то при медленном протекании реакции концентрация радикалов HO<sub>2</sub>, ответственных за развитие процесса и образование SO<sub>3</sub> по реакции (2), должна быть ниже. Отсюда и низкая максимальная и текущая концентрация SO<sub>3</sub> во втором случае. В первом случае она достигает  $7,2 \cdot 10^{14}$  *част/см<sup>3</sup>*, тогда как во втором случае –  $2,9 \cdot 10^{14}$  *част/см<sup>3</sup>*. Если сравнить результаты, полученные в данной работе, с результатами по окислению SO<sub>2</sub> в среде цепной реакции метана [6], то можно заметить, что наблюдаемые максимальные концентрации SO<sub>3</sub> при окислении SO<sub>2</sub> в среде цепной реакции окисления водорода в обоих случаях несколько ниже, чем максимальная концентрация SO<sub>3</sub>, накапливающаяся при окислении метана ( $4,8 \cdot 10^{15}$  *част/см<sup>3</sup>*) [6].

Однако объяснить прохождение концентрации SO<sub>3</sub> через максимум с дальнейшим уменьшением концентрации (SO<sub>3</sub>) в нашем случае невозможно, считая только, что пероксидные радикалы реагируют с SO<sub>2</sub>, окисляя его, а с SO<sub>3</sub> – восстанавливая его до SO<sub>2</sub>, как это было сделано в работе [6]. Действительно, проделанный кинетический анализ в случае окисления SO<sub>2</sub> в цепной реакции окисления метана методом математического моделирования в случае этого многоканального цепного процесса, когда в процессе окисления SO<sub>2</sub> могут участвовать два радикала: CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и HO<sub>2</sub>, как уже было отмечено выше, показал, что кинетическая кривая накопления SO<sub>3</sub> при определенных соотношениях

констант скоростей реакций (1)-(4) может проходить через максимум при наблюдаемых на опыте максимальных концентрациях SO<sub>3</sub> [6]. В основу расчетов была взята кинетическая модель окисления метана, состоящая из 43 реакций, отражающая основные кинетические закономерности, наблюдаемые на эксперименте [8]. Анализ в работе [9] проводился для модели из этих 43 реакций, отработанной адекватно описывающей основные кинетические закономерности окисления метана, наблюдаемые на опыте с добавлением реакции (1)-(4) [6]. Естественно, оцененные значения соотношений констант скоростей, при которых наблюдается максимум концентрации SO<sub>3</sub>, достигающие измеренных в эксперименте значений  $4,82 \cdot 10^{15} \text{ см}^3$ , получены с учетом кинетических характеристик радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и HO<sub>2</sub>, отраженных в динамике процесса, т. е. полученные значения учитывают комплекс параметров и их динамику в процессе по ходу его протекания.

В случае окисления водорода в системе нет двух перекисных радикалов, как это имеет место при окислении метана, поэтому прохождение концентрации SO<sub>3</sub> через максимум не должно зависеть от концентрации HO<sub>2</sub>, если максимум определяется конкуренцией реакций (2) и (4), и будет обусловлено лишь соотношением констант скоростей этих реакций:

$$k_2(\text{HO}_2)(\text{SO}_2) = k_4(\text{HO}_2)(\text{SO}_3)$$

$$(\text{SO}_3)/(\text{SO}_2) = k_2/k_4 \quad (\text{a})$$

Отсюда экспериментально установленная кинетическая зависимость (см. рис.) не может быть объяснена соотношением (a).

При окислении метана это условие определяется более сложным соотношением (SO<sub>3</sub>)/(SO<sub>2</sub>):

$$k_1(\text{CH}_3\text{O}_2)(\text{SO}_2) + k_2(\text{HO}_2)(\text{SO}_2) = k_3(\text{CH}_3\text{O}_2)(\text{SO}_3) + k_4(\text{HO}_2)(\text{SO}_3)$$

$$(\text{SO}_3)/(\text{SO}_2) = (k_1(\text{CH}_3\text{O}_2) + k_2(\text{HO}_2)) / (k_3(\text{CH}_3\text{O}_2) + k_4(\text{HO}_2)) \quad (\text{b})$$

и учитывает также изменение соотношений концентраций радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и HO<sub>2</sub> по ходу процесса. В этом случае при различных значениях констант скоростей элементарных реакций и кинетических характеристик образования и расхода радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и HO<sub>2</sub>, определяемых механизмом окисления метана, при подборе определенных значений k<sub>1</sub>-k<sub>4</sub>, кинетика накопления SO<sub>3</sub> действительно может пройти через максимум, как это было показано в работе [9].

В случае окисления водорода с добавками SO<sub>2</sub> процесс более простой в кинетическом аспекте: в процессе участвует лишь один активный центр – HO<sub>2</sub>, и поэтому только протеканием реакции (4) невозможно в данном случае объяснить прохождение через максимум и дальнейшее уменьшение концентрации SO<sub>3</sub>, которое наблюдается на опыте. Между тем, согласно данным, представленным на рисунке,

кинетическая кривая не только проходит через максимум, но и, очевидно, зависит от концентрации радикалов, т. е. зависит от интенсивности протекания процесса окисления водорода (кр. 1 и 2), и не согласуется с вышеприведенным соотношением (а).

Прохождение через максимум в нашем случае можно объяснить, например, реакцией



которая также была рассмотрена в работе [9], как другая возможная причина прохождения концентрации  $\text{SO}_3$  через максимум. Отметим, что в результате моделирования процесса окисления метана численными методами с учетом 43 реакций с добавлением реакций (1), (2) и реакции (5) в работе [9] для константы скорости последней получено значение  $k_5=10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$  с учетом значения максимальной концентрации  $\text{SO}_3$ , измеренной на опыте.

Результаты, полученные в данной работе, свидетельствуют в пользу протекания реакции (5), предполагая при этом, что  $\text{SO}_3$  является достаточно активным химическим образованием. Действительно, константа скорости реакции (5), оцененная в [9]  $k_5=10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$ , достаточно высокая для квадратичной реакции валентно-насыщенной молекулы, какой является  $\text{SO}_3$ . Оценка константы реакции (5) в работе [9] сделана с учетом существующих в литературе оценочных значений для константы скоростей реакций (1) и (2)  $k_1=k_2=10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$ . Отметим, однако, что эта оценка, хотя и не может претендовать на строгость, тем не менее может оказаться полезной для сравнения. Реакция (5) напоминает реакцию взаимодействия двух перекисных радикалов друг с другом с образованием двух алкоксильных радикалов и выделением молекулярного кислорода (аналогично реакции (5)):



Константа скорости этой реакции, в которой взаимодействуют частицы со свободной валентностью на кислороде, характеризуется величиной  $k_6=10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$  [10], что только на два порядка больше оцененной величины  $k_5=10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$ .

Таким образом, полученные в данной работе результаты позволяют сделать следующие выводы. Радикалы  $\text{HO}_2$  действительно окисляют диоксид серы  $\text{SO}_2$  с образованием  $\text{SO}_3$ . Последние обладают сравнительно высокой химической активностью и взаимодействуют друг с другом с образованием  $\text{SO}_2$  и молекулярного кислорода (реакция (5)). В результате максимальные концентрации накопления  $\text{SO}_3$  невысокие, и процент окисляющегося  $\text{SO}_2$  невысокий (~0,2%). В среде окисляющегося водорода других реакций расхода  $\text{SO}_3$ , очевидно, нет, поскольку исходный  $\text{SO}_2$  в реагирующей системе практически не

расходуется, а следовательно, продукт его окисления SO<sub>3</sub> также практически не расходуется по другим каналам.

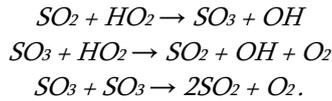
Со всей очевидностью встает вопрос о необходимости подробного изучения с применением методов математического моделирования реакции оксидов серы с различными свободными радикалами, возникающими в цепной реакции окисления водорода.

**ԾՍՄԲԻ ԵՐԿՕՔՍԻՂԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ HO<sub>2</sub> ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐՈՎ  
ՋՂԱՇՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ**

**Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Ժ. ՄԻԿԱՅԵԼՅԱՆ**

*Ուսումնասիրվել է ծծմբի երկօքսիդի (SO<sub>2</sub>) փոխարկումը ջրածնի դանդաղ օքսիդացման շղթայական ռեակցիայում, ինքնաբոցավառման երկրորդ սահմանից բարձր ճնշումների դեպքում, ջրածնով հարուստ խառնուրդի (H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=6:1:0,7:8) միջավայրում, P<sub>տ</sub>=1 մթն, T=480°C պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ այն պայմաններում, երբ շղթայական ռեակցիան ընթանում է HO<sub>2</sub> ռադիկալների մասնակցությամբ, որոնք համակարգում կուտակվում են առավել բարձր կոնցենտրացիաներով, ծծմբի երկօքսիդը օքսիդանում է SO<sub>3</sub>-ի: SO<sub>2</sub>-ի հավելումներով շղթայական պրոցեսի իրականացման շիթային պայմաններում կատարված փորձերը ցույց են տվել, որ կոնտակտի տևողության մեծացմամբ SO<sub>3</sub>-ի կուտակման կինետիկական կորը անցնում է մաքսիմումով:*

*Ստացված արդյունքները մեկնաբանվել են HO<sub>2</sub> ռադիկալներով SO<sub>2</sub>-ի օքսիդացման և միևնույն ռադիկալներով SO<sub>3</sub>-ի վերականգնման, ինչպես նաև SO<sub>3</sub>-ի միմյանց հետ փոխազդեցության ծախսի բառակուսային ռեակցիաների հավանական մրցակցության միջոցով՝*

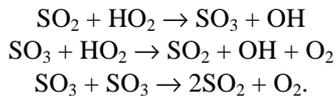


**OXIDATION OF SULFUR DIOXIDE BY HO<sub>2</sub> RADICALS  
IN THE MEDIUM OF CHAIN REACTION OF HYDROGEN OXIDATION**

**A. A. MANTASHYAN and A. G. MIKAYELYAN**

Transformation of SO<sub>2</sub> in the medium of chain reaction of hydrogen slow oxidation above the ignition second limit in hydrogen rich mixtures (H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>: SO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=6:1:0,7:8) at P<sub>mit</sub>=1 atm and T=480°C was studied. It was established that in the conditions when chain reaction take place with participation of HO<sub>2</sub> radicals, accumulating in the system in the most concentrations, sulfur dioxide is oxidized to SO<sub>3</sub>. Experiments carrying out in flow conditions of chain reaction realization, show that with increasing of the kinetic curve of SO<sub>3</sub> accumulation passes over maximum.

Obtained results have been explained by competition of SO<sub>2</sub> oxidation reactions with HO<sub>2</sub> radicals and SO<sub>3</sub> reduction reactions with the same ones, as well as SO<sub>3</sub> consumption in bimolecular reactions of interaction SO<sub>3</sub> with each other:



#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Kallend S.* // Combustion and Flame, 1972, v.19, p. 227.
- [2] *Lyon R.K., Cole J.A., Kramlich J.C., Shi L. Chen* // Combustion and Flame, 1990, v.81, p.30.
- [3] *Манташян А.А., Демирчян Р.А., Вардересян Г.Ц., Сиракян М.А., Гюльзаян А.А.* А.с. 1986, 1281510.
- [4] *Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // Химическая физика, 2002, т. 21, №11, с. 33.
- [5] *Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №3, с. 5.
- [6] *Аветисян А.М., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №1-2, с. 26.
- [7] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с.18.
- [8] *Манташян А.А., Саркисян Л.А.* // Химическая физика, 2000, т.19, №2, с.115.
- [9] *Аветисян А.М.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №3, с.5.
- [10] *Parkes D.A.* // Fifteenth Symposium on Combustion, Tokyo, 1974, p. 150.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

УДК 541.126+542. 943

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА В ПРОПИЛЕН  
В ПРИСУТСТВИИ МЕТАНА**

**М. Дж. ПОГОСЯН**

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

Поступило 15 III 2005

Изучено влияние метана на процесс высокотемпературного превращения пропана в двухсекционном реакторе из кварцевого стекла в проточных условиях. Исследованы закономерности накопления основных продуктов реакции окисления пропана в опытах без участия и с участием метана. Показано, что введение в реакционную смесь метана способствует образованию пропилена. При этом промотирующее действие существенно при высоких температурах ( $T > 853\text{K}$ ). Метан одновременно замедляет суммарный процесс окисления, т.е. приводит к снижению интенсивности превращения пропана. Аналогичные результаты получены и при термическом крекинге пропана в присутствии метана. В этой реакции также наблюдалось повышение концентрации пропилена в продуктах реакции и снижение степени превращения пропана в присутствии метана по сравнению с процессом крекинга, где метан заменен тем же количеством азота. Специальными экспериментами показано, что метан значительно способствует образованию пропилена и при окислении этилена. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод, что в целом механизм действия метана и образующихся из него радикалов одинаков при окислительном и крекингвом режимах превращения пропана, а также в процессе окисления этилена.

Рис.3, библиографические ссылки 13.

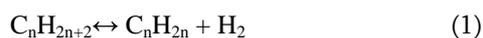
Внимание исследователей привлекли реакции окислительного дегидрирования, открывающие новые пути получения олефиновых мономеров из соответствующих насыщенных углеводородов [1,2]. В связи с этим ранее проводились эксперименты по получению пропилена, а также совместного получения этилена и пропилена из пропана в окислительном режиме, без применения катализаторов. Были найдены оптимальные условия реакции для получения с высокой селективностью пропилена из пропана [3]. Вместе с этим был

предложен также новый способ получения пропилена и этилена путем окислительного превращения пропана [4].

Известно, что на скорость превращения углеводорода в олефины существенное влияние оказывают добавки некоторых веществ, распадающихся с образованием свободных радикалов или облегчающих возникновение свободных радикалов в реакционной системе. В литературе отмечены факты ускорения реакций превращения парафинов при добавлении в реакционную смесь малых количеств кислорода [5], йода [6], окислов азота [7], а также замедления реакции теми же веществами и олефинами [8].

Как видно, добавки одних и тех же веществ в зависимости от условий протекания реакции, а также их количества и природы реагентов могут оказывать как ускоряющее, так и замедляющее действие на ход реакции. Имеющиеся данные по влиянию различных радикалообразующих добавок на превращение парафинов относятся, как правило, к разным условиям реакции, что может быть причиной наблюдавшегося противоположного действия некоторых из этих веществ.

Направление превращения углеводородов зависит от природы добавок: часть из них приводит к увеличению выхода продуктов дегидрирования, а другие – к весоному возрастанию количества продуктов крекинга. Это может быть объяснено тем, что изменение избирательности реакции связано с влиянием введенного вещества и образующихся при этом радикалов на скорости отдельных стадий суммарного процесса, ведущих к образованию тех или иных продуктов. Предполагается, что сущность окислительного дегидрирования сводится к тому, что отщепление молекулы водорода от дегидрируемой молекулы по брутто-реакции



происходит под воздействием окислителя, химически связывающего водород. В результате этой реакции образуется вода, если дегидрирование происходит по реакции углеводорода с кислородом, и йодистый водород, если дегидрирующим агентом является йод и т. д. Таким образом, окислительное дегидрирование позволяет значительно повысить выход продуктов дегидрирования, смещая равновесие реакции (1) в сторону образования олефинов, тогда как при обычном дегидрировании выход ограничивается равновесием.

В литературе отсутствуют сведения о влиянии метана на процесс высокотемпературного окислительного превращения пропана. Этот вопрос актуален с точки зрения как детализации механизма реакции, так и нахождения новых путей повышения селективного превращения

пропана в пропилен. При этом также учитывалось, что метан является доступным и сравнительно дешевым углеводородным сырьем.

Целью настоящей работы является исследование влияния метана на реакцию окислительного превращения пропана в пропилен.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эксперименты проводились в струевых условиях, в двухсекционном реакторе из кварцевого стекла [9]. Схема установки для осуществления поставленной задачи представлена на рис. 1. Длина и диаметр в первой (1) и во второй (2) секциях реактора составляли:  $l_1=25$ ,  $l_2=13$ ,  $d_1=d_2= 5,8$  см, соответственно. Секции реактора соединены друг с другом узкой перемычкой ( $l_n=1,5$ ,  $d_n=0,8$  см) с целью изолирования процесса, протекающего в первой и во второй секциях. Реактор снабжен боковым и торцевым штуцерами, через которые выводились термопарные зонды, заранее пассивированные борной кислотой. Посредством них отбирались также пробы для анализа молекулярных продуктов реакции. Герметичность реактора при этом не нарушалась. Газовая смесь подавалась в реактор из баллонов последовательно через реометры и смесители. В первой секции осуществлялась подготовка газовой смеси к реакции, которая протекала во второй секции. Обе секции подогревались раздельно. Опыты проводились со смесями следующих объемных составов:  $\text{CH}_4:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2=8:1:1$ ;  $\text{N}_2:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2=8:1:1$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=1:9$ ;  $\text{CH}_4:\text{C}_3\text{H}_8:\text{N}_2=8:1:1$  при временах контакта во второй секции  $\tau_k=18$  с. Во всех экспериментах поддерживалось атмосферное давление. Температура в первой секции реактора поддерживалась постоянной и составляла 520 К, а во второй – варьировалась в интервале 830-1070 К. До помещения в печь реактор промывался бихромовой смесью, после чего многократно дистиллированной водой и далее высушивался.

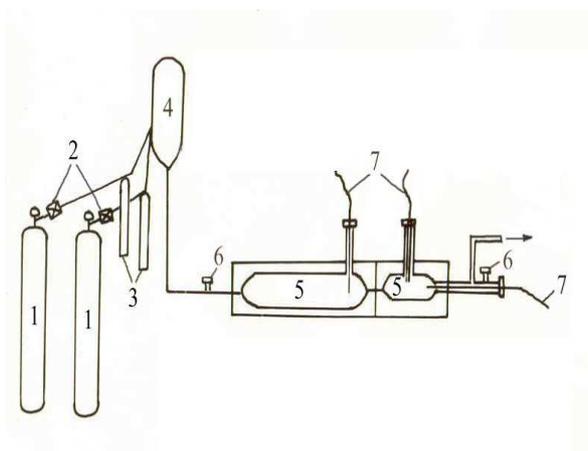


Рис. 1. Схема установки: 1 – баллоны исходных газов; 2 – металлические вентили тонкой регулировки; 3 – масляные реометры; 4 – смеситель; 5 – реактор; 6 – штуцеры для отбора газов для анализа; 7 – термопары.

Количественный анализ реагирующих веществ и продуктов реакции проводился хроматографически. Разделение метанола, ацетальдегида, оксида углерода (IV), этилена, оксида этилена осуществляли с помощью колонки, заполненной полисорбом-I. Разделение метана, кислорода и оксида углерода (II) проводилось с использованием колонки, заполненной молекулярными ситами 5А, а разделение пропана, пропилена и этана – с помощью колонки с силикагелем. Температура всех колонок составляла 365 К. В качестве детектора использовался катарометр.

Для того, чтобы выяснить, как влияет метан на реакцию окислительного превращения пропана, вначале проводился эксперимент с исходным объемным составом  $N_2:C_3H_8:O_2=8:1:1$ , а затем с составом  $CH_4:C_3H_8:O_2=8:1:1$ , где азот заменен на метан.

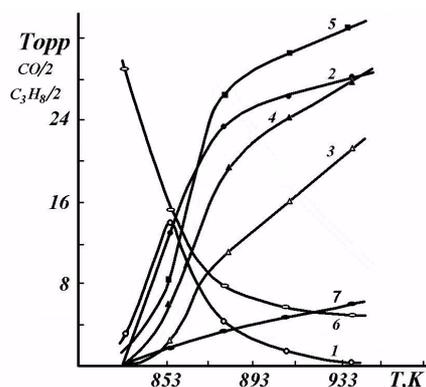


Рис. 2. Температурная зависимость расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов реакции высокотемпературного окисления смеси состава  $N_2 : C_3H_8 : O_2 = 8 : 1 : 1$ . 1 –  $C_3H_6$ ; 2 –  $C_2H_4$ ; 3 –  $H_2$ ; 4 –  $CH_4$ ; 5 –  $CO$ ; 6 –  $C_3H_8$ ; 7 –  $CO_2$ .

Было установлено, что основными продуктами превращения являются пропилен, этилен, метан, водород и оксид углерода (II). В небольших количествах образуются также оксид углерода (IV), этан, метанол и ацетальдегид. Экспериментальные данные, полученные во всех опытах без добавок и с добавками метана, приведены на рис. 2 и 3, из которых следует, что расход пропана в присутствии метана при температуре 933 К уменьшается в 1,5 раза по сравнению с экспериментами, когда вместо метана в реакционную смесь вводили азот. При этом качественный состав продукта в обоих случаях одинаков, однако введение метана существенно изменяет характер процесса. Это проявляется как в различии температурной зависимости концентрации компонентов реакции, так и в существенном отличии количественного состава продуктов. В продуктах особенно заметно повышается концентрация кислородсодержащих соединений (ацетальдегид, метанол, оксид этилена) и этана. В случае замены метана на азот в реагирующих

смесях количество вышеприведенных соединений незначительно, вследствие чего на рис. 2 они не приведены.

Из данных рис. 2 следует также, что зависимость концентрации пропилена от температуры проходит через ярко выраженный максимум (при  $T=853$  К) и достигает практически нулевого значения при температуре 938 К. При этом концентрация этилена и метана (соответственно кр. 2 и 4 рис. 2) резко возрастают до температуры 878 К, после чего темп роста с повышением температуры замедляется.

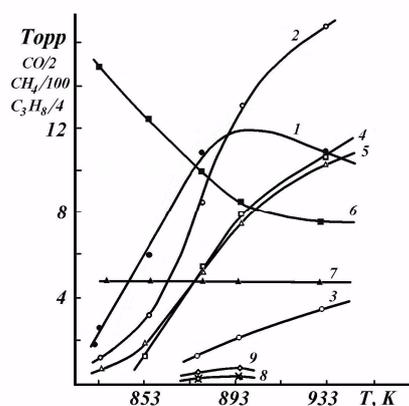


Рис. 3. Температурная зависимость расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов реакции высокотемпературного окисления смеси состава  $\text{CH}_4 : \text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 8 : 1 : 1$ . 1 –  $\text{C}_3\text{H}_6$ ; 2 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 3 –  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 4 –  $\text{CO}$ ; 5 –  $\text{H}_2$ ; 6 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 7 –  $\text{CH}_4$ ; 8 –  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ; 9 –  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ .

Иная картина наблюдается при введении метана в исходную смесь (рис. 3). Здесь зависимость концентрации пропилена в реакционной смеси от температуры характеризуется слабо выраженным максимумом (рис. 3, кр. 1) при  $T=893-903$  К. При этом положение максимума, в отличие от экспериментов со смесью, не содержащей метан, смещено в сторону более высоких температур на  $40-50^\circ$ , и с дальнейшим повышением температуры до 938 К концентрация пропилена убывает заметно медленнее, оставаясь довольно высокой.

Одним из возможных объяснений этого факта заключается в том, что метан и образующиеся из него свободные радикалы влияют на скорость отдельных стадий суммарного процесса, ведущих к образованию пропилена и изменению характера процесса окисления. Концентрация метана в зависимости от температуры реакции заметно не меняется (рис.3, кр. 7). Это, по-видимому, связано с тем, что скорости образования метана из пропана и его расхода по ходу реакции близки по значению. Как отмечалось выше, степень превращения пропана в присутствии метана уменьшается. Это может быть объяснено тем, что при добавлении метана в реакционную смесь концентрация пропилена в течение реакции остается высокой, что и приводит к торможению процесса окисления пропана [8].

Во всех случаях, как и ожидалось, концентрации промежуточных кислородсодержащих продуктов очень низки. Это связано с тем, что при высокой температуре равновесие реакции



смещено в сторону образования алкильных радикалов, т.е. концентрация  $RO_2$  уменьшается [10]. В результате концентрации кислородсодержащих промежуточных продуктов, образующихся в реакции с участием пероксидных радикалов, убывают.

Однако в продуктах реакции, в случае, когда в составе реагирующей смеси присутствует метан, концентрации кислородсодержащих продуктов и этана сравнительно высоки (рис. 2 и 3). Это может быть связано с тем, что в присутствии метана концентрация алкильных радикалов  $R$  в реакции увеличивается, тем самым смещая равновесие второй реакции в сторону образования алкилпероксидных радикалов, следовательно, и к увеличению концентрации указанных веществ. Высокая концентрация радикалов, включая  $R$ , в реакционной системе приводит также к возрастанию образования  $C_2H_6$ :



При этом действие метана более весомо при высоких температурах (870-895K), т.к. энергия связи  $C-H$  в молекуле метана превышает энергию связей  $C-H$  и  $C-C$  в молекуле пропана на 7-20 *ккал/моль* [11], что и объясняет появление вышеприведенных продуктов при указанных температурах.

Представлялось интересным также исследовать влияние метана на процесс термического крекинга пропана. С этой целью проводились опыты со смесями объемных составов  $C_3H_8:N_2=1:9$  и  $CH_4:C_3H_8:N_2=8:1:1$ . Результаты опытов без участия метана показывают, что температурная зависимость концентрации пропилена также характеризуется максимумом (при температуре 1043 K). Аналогичные результаты по влиянию метана на процесс окисления пропана получаются и при термическом крекинге пропана в присутствии метана. Действительно, из опытов следует, что во всем температурном интервале реакций крекинга максимум на кривой зависимости концентрации пропилена от температуры исчезает, концентрация метана остается почти неизменной, а интенсивность процесса ослабевает. В частности, из сравнения экспериментальных данных, полученных в опытах без участия метана, следует, что температура начала крекинга в присутствии метана на 50° выше, чем в присутствии азота. Так же, как и в случае, когда в реакционной смеси присутствует кислород, здесь при замене азота на метан характер температурной зависимости концентрации пропилена меняется. В случае наличия азота в реакционной смеси обе зависимос-

ти проходят через максимум, тогда как при наличии метана, вплоть до температуры 1070 К максимум не наблюдается. Эти результаты объясняются аналогичным образом, как и в случае окислительного превращения смеси метана и пропана. Это обстоятельство объясняется тем, что метан, являясь в смеси основным компонентом, способствует образованию пропилена. В то же время метан, являясь в смеси основным компонентом, способствует образованию пропилена. В то же время метан, являясь в смеси основным компонентом, способствует образованию пропилена.

Представлялось важным выяснить, на какую именно стадию сложной реакции влияет метан и образующиеся из него радикалы, приводящие к увеличению концентрации пропилена. С этой целью более детально проанализированы температурные зависимости концентраций компонентов реакционной смеси.

Из приведенных на рис. 2 данных видно, что на кривых температурных зависимостей концентрации этилена и метана (соответственно кр. 2 и 4) при температуре 878 К наблюдается излом, после чего идет замедление роста их концентрации с повышением температуры. Это связано с увеличением роли реакции, приводящей к их расходованию с повышением температуры. Одновременно при этой температуре наблюдается излом и на кривой температурной зависимости концентрации пропилена, где идет замедление падения текущей концентрации пропилена. Из этого можно предположить, что образование пропилена связано с расходом метана и этилена. Действительно, окисление пропана в присутствии метана приводит к увеличению концентрации пропилена. С целью доказательства образования пропилена из этилена и метана были проведены эксперименты, в которых изучалось превращение смеси  $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=4:2:1$  в пропилен в окислительном режиме. Было установлено, что количество пропилена, получаемого в опыте с участием метана, в 3-3,5 раза больше по сравнению с опытом, где метан заменен тем же количеством азота. Таким образом, можно заключить, что метан способствует образованию пропилена не только в режимах окислительного и термического превращения пропана, но и в процессе окисления этилена. Из этих данных следует, что добавлением метана в реакционную смесь можно стимулировать процесс газофазного окисления предельных углеводородов с целью получения пропилена без применения катализаторов.

Предполагаемый механизм образования пропилена при совместном превращении метана и пропана в окислительном режиме можно представить приведенными ниже уравнениями. В них роль кислорода сводится к образованию метильного радикала из метана. Этот механизм ранее был частично проанализирован в работе [12].



Последующая реакция метильного радикала с этиленом приводит к образованию пропильного радикала с дальнейшим превращением последнего в целевой продукт – пропилен.



Эта схема реакций позволяет объяснить промотирующее действие метана на выход пропилена при высоких температурах (выше 870 K) и в отсутствие такого влияния при низкой температуре (рис.3). С повышением температуры интенсифицируется реакция (4), приводящая к образованию метильного радикала. Это, в свою очередь, приводит к смещению равновесия реакции (5) в сторону образования пропильного радикала. В результате возрастают скорости реакций (6) и (7), приводящие к росту концентрации пропилена в реакционной смеси. Более детально механизм образования пропилена из пропана обсужден в работе [13].

Кроме того, в этих условиях могут протекать и побочные реакции глубокого окисления и крекинга пропилена, которые приводят к уменьшению его выхода.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: в присутствии метана скорость превращения пропана уменьшается как в окислительном режиме, так и при термическом разложении; метан способствует образованию пропилена как в режиме окисления и термического разложения пропана, так и при окислении этилена.

**ՄԵԹԱՆԻ ՄԱՍՆԱԿՅՈՒԹՅԱՄԲ ՊՐՈՊԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**  
**Մ. Զ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ**

*Հետազոտվել է մեթանի ազդեցությունը պրոպանի բարձր ջերմաստիճանային փոխարկման պրոցեսի վրա երկսեկցիոն կվարցե ռեակտորում, շիթային պայմաններում: Մեթանի առկայության ու բացակայության պայմաններում իրականացված փորձերում ուսումնասիրվել են պրոպանի օքսիդացման ռեակցիաների հիմնական արգասիքների կուտակման օրինաչափությունները: Ցույց է տրվել, որ մեթանի ռեակցիոն խառնուրդ մտցնելը նպաստում է պրոպիլենի առաջացմանը: Ընդ որում մեթանի դրական ազդեցությունը զգալի է դառնում բարձր ջերմաստիճանում (T>850 K): Մեթանը միաժամանակ դանդաղեցնում է օքսիդացման գումարային պրոցեսը, այսինքն՝ բերում է պրոպանի փոխարկման խորության փոքրացման: Նմանատիպ տվյալներ գրանցվել են նաև պրոպանի թերմիկ կրեկինգի հետազոտման ժամանակ: Այստեղ նս նկատվել է մեթանի մասնակցությամբ ռեակցիայի արգասիքներում պրոպիլենի կոնցենտրացիայի մեծացում և պրոպանի փոխարկման աստիճանի փոքրացում համեմատած կրեկինգի պրոցեսի հետ, որտեղ մեթանը փոխարինվել է նույն քանակի ազոտով: Հաստուկ փորձերով ցույց է տրվել, որ մեթանը զգալի չափով նպաստում է պրոպիլենի առաջացմանը նաև էթիլենի օքսիդացման պրոցեսում: Մտացված փորձնական տվյալների հիման վրա*

էզրակացությունն է արվել, որ մեթանի և նրանից ստացված ռադիկալների ազդեցության մեխանիզմը նույնն է ինչպես պրոպանի փոխարկման օքսիդացման ու կրեկինգային պրոցեսներում, այնպես էլ էթիլենի օքսիդացման պայմաններում:

## OXIDATIVE TRANSFORMATION OF PROPANE TO PROPYLENE IN THE PRESENCE OF METHANE

M. J. POGOSYAN

The influence of methane on the process of high-temperature transformation of propane in two-sectional reactor (made of quartz glass) in flow conditions was studied. Regularities of accumulation of propane oxidation reaction main products in experiments with and without methane were investigated. It was shown that methane introduction into the reactive mixture facilitates propylene formation. In this case methane promoting action is essential at high temperatures ( $T > 853$  K). Simultaneously methane reduces the over-all rate of oxidation process, i.e. leads to reducing the propane transformation extent. Analogous results are obtained during thermal cracking of propane in the presence of methane. In this reaction increasing of propylene concentration in reaction products was also observed and decreasing of propane transformation extent in the presence of methane in comparison with cracking process, where methane was substituted by the same quantity of nitrogen. It was shown in special experiments that methane significantly facilitates the propylene formation during ethylene oxidation. On the basis of obtained experimental data the conclusion was made that whole mechanism of action of methane and radicals, forming from it is the same both in oxidative and cracking modes of propane transformation, as well as in the process of ethylene oxidation.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Скарченко В.К.* // Успехи химии, 1968, т.37, с.3.
- [2] *Лукьянов П.И., Басистов А.К.* Окислительный пиролиз углеводородов, 1982, с.212.
- [3] *Манташян А.А., Погосян М.Дж.* // А.с. №1348329, 1987.
- [4] *Погосян М.Дж., Алхазян К.Г., Манташян А.А.* // А.с. №1768570, 1992.
- [5] *Полторац В.А., Воеводский В.В.* // Журнал физической химии, 1961, т. 35, №1, с. 176.
- [6] *Скарченко В.К., Кузмичев С.П., Красавцев И.И.* // Укр. хим. ж., 1973, т. 39, №6, с. 584.
- [7] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958, 686 с.
- [8] *Степухович А.Д.* Химическая кинетика и цепные реакции. М., Наука, 1966, с. 341.
- [9] *Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, №5, с. 789.
- [10] *Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Mantashyan A.A., Vedeneev V.I., Teidboim M.A.* // Jour. Chem. Kin., 1982, v.14, p.1231.
- [11] *Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. / Справочник, М., Изд. АН СССР, 1962.
- [12] *Погосян М.Дж.* // Сб. тезисов симпозиума “Химическая наука Армении на пороге XXI века”, Ереван, 2000, с.186.
- [13] *Davis S.G, Law C.K, Wang. H.* // Combustion and Flame, 1999, v.119, №4, p.375.

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

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

УДК 541.623. + 541.27

**ПРИНЦИПЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛАВНЫХ ТАУТОМЕРОВ ШЕСТИЧЛЕННЫХ  
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**А. В. МХИТАРЯН, Р. Ф. ПАПОЯН и А. А. АВЕТИСЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 14 X 2004

Предложены принципы определения структур главных таутомеров любых монозамещенных и большинства ди- и тризамещенных пиридинов и диазинов. В основе этих принципов лежит различие в электроотрицательности гетероатома X в одной, двух или трех группах XH ( $X = O, NH, S$ ), содержащихся в ароматической форме данного соединения. Две наиболее стабильные таутомерные формы каждого из вышеуказанных гетероциклов определяются без привлечения каких-либо результатов его экспериментальных или теоретических исследований. Применение системного подхода к исследованию таутомерии шестичленных гетероароматических соединений позволяет выделить из множества изомерных структур данного соединения те, которые могут находиться в равновесии друг с другом. Поэтому после определения всех таких структур, среди которых содержатся и главные таутомеры данного моно-, ди- и тризамещенного пиридина или диазина, легко выявляется его потенциальная реакционная способность. Достоверность вышеуказанных принципов подтверждена квантовохимическими расчетами теплот образования всех тех изомерных структур, которыми можно представить данное соединение. Такие расчеты, проведенные методом РМ-3 для достаточно большого числа различных моно- и дизамещенных шестичленных гетероциклов, полностью соответствуют принципу определения главных таутомеров данного соединения.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

При экспериментальном исследовании таутомерии гетероароматических соединений часто возникают трудности в определении их главных таутомеров. Классическим примером является барбитуровая кислота, доминирующая структура которой изображалась в разные времена различными таутомерными формами [1]. Сложность в определении главных таутомеров данного соединения заключается в том, что в зависимости от метода исследования (ИК, УФ, ПМР спектроскопии) можно получить взаимоисключающие данные, т.к. эти методы опери-

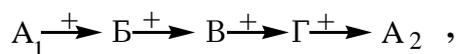
ругуют в разных областях концентраций вещества. Кроме того, исследования таутомерии гетероароматических соединений существенно ограничены их малой растворимостью в подходящих растворителях [1-3].

Более надежные, а иногда и единственные данные о структурах и энергиях главных таутомеров можно получить с помощью квантовохимических расчетов. Однако в подобных исследованиях, как правило, не учитываются все таутомерные формы, которыми можно представить данное соединение, а их выбор часто бывает произвольным [4-6].

В данной работе предложены принципы определения главных таутомеров (ОГТ) большинства шестичленных гетероциклов, содержащих в их ароматической форме А одну, две или три группы ХН (Х=О, NH, S). Принципы ОГТ некоторых ди- и тризамещенных шестичленных гетероциклов имеют свои особенности, и потому каждый из этих принципов будет рассмотрен отдельно.

При теоретическом исследовании таутомерии гетероароматических соединений применен системный подход, который упорядочивает множество изомерных структур данного соединения таким образом, чтобы из его формы А образовались одна или несколько последовательностей этих структур. Каждый последующий член данной последовательности образуется из предыдущего с помощью операции 1,3-переноса протона методом итерации. Каждая последовательность, образованная из формы А любого шестичленного гетероцикла, является конечной и ограниченной двумя ее резонансными формами А<sub>1</sub> и А<sub>2</sub>. Число последовательностей, образованных из одной и той же формы А<sub>1</sub> данного соединения, зависит от числа и положения ХН групп в его форме А. Из формы А<sub>1</sub> моно- и большинства ди- и тризамещенных шестичленных гетероциклов можно образовать соответственно одну, две и три последовательности, каждая из которых состоит из пяти членов.

Из формы А любых монозамещенных шестичленных гетероциклов можно образовать одну последовательность, которая с учетом обеих ее резонансных форм А<sub>1</sub> и А<sub>2</sub> состоит из пяти членов. Обозначим знаками (+) и (-) направления переноса протона группы ХН по часовой и против часовой стрелок, соответственно. Тогда эту последовательность можно представить в виде следующего сонаправленного вектора:



где переход двух, не различимых по структуре и энергии, форм А<sub>1</sub> и А<sub>2</sub> друг в друга происходит с изменением знака направления переноса протона.

Выбор одной из резонансных форм в качестве первого члена последовательности не существен, если группа ХН в форме А данного соединения не находится в α-положении к атому азота. В этом

случае обе формы Б и Г будут содержать группу (CH-C=X (X=O, NH,S). В противном случае перенос протона группы ХН в одном из направлений (+) или (-) приведет к образованию формы Б, которая содержит группу -NH-C=X, и выбор формы А<sub>1</sub> станет однозначным. В дальнейшем такую форму возьмем в кавычки и назовем таутомером “Б”. Таутомер “Б” может образоваться из формы А многих монозамещенных и почти всех ди- и тризамещенных гетероциклов.

Если форма Б в последовательности, образованной из формы А<sub>1</sub> данного монозамещенного соединения, является таутомером “Б”, то его главными таутомерами будут формы А и Б. Большая по сравнению с формой Г термодинамическая устойчивость таутомера “Б” обусловлена делокализацией неподеленной пары электронов азота в его группе NH-C=X. Энергия делокализации является количественной мерой степени делокализации, а следовательно, и одним из показателей степени “ароматичности” данного соединения. Степень делокализации электронов азота зависит от электроотрицательности атома Х в группе NH-C=X, которая увеличивается в ряду атомов S<N<O. Вследствие высокой степени указанной делокализации связь N-C в амидной группе является частично двоясвязанной, и поэтому такой таутомер “Б” приобретает “ароматический” характер. Из-за прочности и планарности связей NH-C=O в таутомере “Б” относительная стабильность (ΔН) форм А и Б ОН-замещенных гетероциклов должна быть незначительной. Однако форма А амино- и меркаптозамещенных гетероциклов будет значительно стабильнее, чем их форма Б, т.к. слабый эффект делокализации в группе NH-C=X таутомера “Б” не приведет к существенной стабилизации их формы Б. Если форма Б данного соединения не является таутомером “Б”, то его форма А будет доминирующей.

Из формы А большинства дизамещенных шестичленных гетероциклов можно образовать две последовательности из пяти членов. Каждая из них образуется из одной и той же формы А<sub>1</sub> данного соединения с помощью 1,3-переноса протона одной из его групп ХН или УН (Х, У = О, NH, S ). Обозначим протоны групп ХН и УН символами Н<sup>1</sup> и Н<sup>2</sup> и представим две эти последовательности в следующем виде:



где знаки направления переноса протонов Н<sup>1</sup> и Н<sup>2</sup> могут быть одинаковыми или разными.

Рассмотрим все три варианта расположения этих групп в форме А дизамещенных гетероциклов.

Вариант первый: обе группы ХН и УН в форме А данного соединения находятся в α-положении к двум разным кольцевым атомам азота. При этом переносы обеих протонов Н<sup>1</sup> и Н<sup>2</sup> из формы А<sub>1</sub> приводят к образованию таутомера “Б”, т.е. форм Б и Д, содержащих

группы  $\text{NH-C=X}$  и  $\text{NH-C=Y}$ , соответственно. Подобными соединениями являются лишь 2,3-дизамещенные пиазины и 3,6-дизамещенные пиридазины.

Если группы  $\text{XH}$  и  $\text{YH}$  в форме  $A$  указанных диазинов являются одинаковыми, то две последовательности, образованные из их формы  $A_1$ , будут идентичными из-за симметричного расположения этих групп относительно кольцевых атомов азота. Следовательно, их главными таутомерами должны быть формы  $A$  и  $B$  ( $B \equiv D$ ).

Пусть атом  $X$  в группе  $\text{XH}$  является более электроотрицательным гетероатомом, чем атом  $Y$  в группе  $\text{YH}$ . Тогда форма  $B$  такого соединения будет устойчивее, чем его форма  $D$ , т.к. стабилизирующий фактор группы  $\text{NH-C=X}$  в структуре  $B$  будет больше, чем фактор группы  $\text{NH-C=Y}$  в структуре  $D$ .

Главными таутомерами подобных соединений должны быть также их формы  $A$  и  $B$ , причем  $\Delta H$  этих форм будет незначительной лишь в том случае, когда форма  $B$  будет содержать амидную группу.

Несмотря на то, что формы  $A$  и  $B$  данного соединения всегда будут стабильнее, чем формы  $V$  и  $G$ , все они являются его истинными таутомерными формами. Вероятность образования форм  $V$  и  $G$  не равна нулю, и в некоторых случаях из этих форм могут быть получены их производные.

В отличие от структур первой последовательности структуры  $D$ ,  $E$  и  $J$ , образованные из формы  $A_1$  этого же соединения, являются его квазиформами. Вероятность их реализации равна нулю, т.к. энергии двух переходов  $A_1 \rightarrow B$  и  $A_1 \rightarrow D$  должны быть различны, а энергетически более выгодным является переход  $A_1 \rightarrow B$ . Даже в том случае, когда переходы  $A_1 \rightarrow B$  и  $A_1 \rightarrow D$  будут достаточно близки по их энергиям, форма  $D$  не может образоваться из формы  $A$  данного соединения, т.к. равновесие между этими формами будет полностью смещено в сторону формы  $A$ .

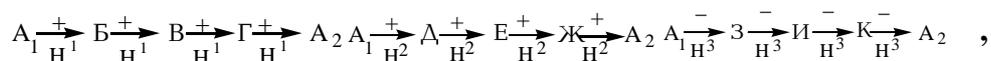
Второй вариант расположения групп  $\text{XH}$  и  $\text{YH}$  в форме  $A$  данного соединения предполагает получение таутомера "Б" только в одной из двух последовательностей, образованных из его формы  $A_1$ .

Пусть форма  $B$  является таутомером "Б", тогда форма  $D$  будет содержать группировку  $\text{CH-C=Y}$  в молекуле. Если две группы  $\text{XH}$  и  $\text{YH}$  являются одинаковыми, то их главными таутомерами будут формы  $A$  и  $B$ , а квазиформами – структуры  $D$ ,  $E$  и  $J$ . Если группы  $\text{XH}$  и  $\text{YH}$  являются разными и атом  $X$  в группе  $\text{NH-C=X}$  является более электроотрицательным, чем атом  $Y$  в группе  $>\text{CH-C=Y}$ , то задача определения структур главных таутомеров сводится к предыдущей. При этом  $\Delta H$  формы  $B$  будет незначительной лишь в том случае, если она будет содержать амидную группу. Если же  $Y$  является более электроотрицательным атомом, чем  $X$ , то их главными таутомерами будут

формы А и Д, а квазиформами – структуры Б, В и Г. Причина изменения  $\Delta\Delta\text{H}$  форм Б и Д заключается в том, что стабилизирующий фактор группы  $\text{NH-C=X}$ , содержащейся в форме Б, будет слабым, т.к X в этом случае может быть только группой NH или S. Форма Д всегда будет значительно стабильнее, чем форма Б данного соединения, если она будет содержать группировку  $>\text{CH-C=O}$ .

Наконец, при третьем варианте расположения групп XH и YH в форме А дизамещенных гетероциклов, когда ни одна из форм Б или Д не является таутомером “Б”, форма А данного соединения будет доминирующей. Однако и в этом случае можно определить вторую по стабильности структуру данного соединения. Это будет та из структур Б или Д, содержащих соответственно группировки  $\text{CH-C=X}$  и  $\text{CH-C=Y}$ , в которых один из атомов X или Y будет более электроотрицательным.

Из формы А<sub>1</sub> тризамещенных гетероциклов можно образовать три разные последовательности, каждая из которых содержит пять членов. Вид этих последовательностей, образованных с помощью 1,3-переноса протонов Н<sup>1</sup>, Н<sup>2</sup> и Н<sup>3</sup> соответствующих групп XH, YH, ZH, следующий:



где знаки направления переноса двух из трех протонов будут одинаковыми.

Принципы ОГТ рассматриваемых в данной работе ди- и тризамещенных гетероароматических соединений аналогичны. За исключением 3,4,5-тризамещенных пиридинов, одна из форм Б, Д или З, образованная из формы А<sub>1</sub> остальных тризамещенных гетероциклов будет соответствовать структуре таутомера “Б”. Пусть форма З содержит группу  $\text{NH-C=X}$  и Z в группе ZH данного тризамещенного шестичленного гетероцикла, является более электроотрицательным гетероатомом, чем X и Y в группах XH и YH. Тогда главными таутомерами таких соединений должны быть их формы А и З, а квазиформами – структуры Б-Г и Д-Ж. Если из этих трех атомов наиболее электроотрицательным является, например, атом Y, то главными таутомерами таких соединений будут их формы А и Д, а квазиформами – все другие структуры остальных двух последовательностей.

Возможность графического изображения структур рассматриваемых ди- и тризамещенных гетероциклов не ограничивается структурами, которые являются членами последовательностей, образованных из их формы А. Каждый член данной последовательности образуется из предыдущего с помощью переноса протона Н<sup>i</sup> (i=1,2,3). Если произвести перенос протона Н<sup>j</sup> (j≠i) из структур последовательностей, то из некоторых из них можно получить новые структуры с двумя экзоциклическими связями C=X в молекуле (X=O, NH, S).

Среди множества структур данного соединения можно выделить те, которые образуются непосредственно из его формы А. Структуры каждой из последовательностей, образованных из формы А<sub>1</sub> любого соединения, находятся в равновесии друг с другом, т.к. каждая из них имеет возможность переноса ее протона Н<sup>1</sup> в направлении как (+), так и (-). Очевидно, что только такие структуры могут быть таутомерными формами данного гетероароматического соединения.

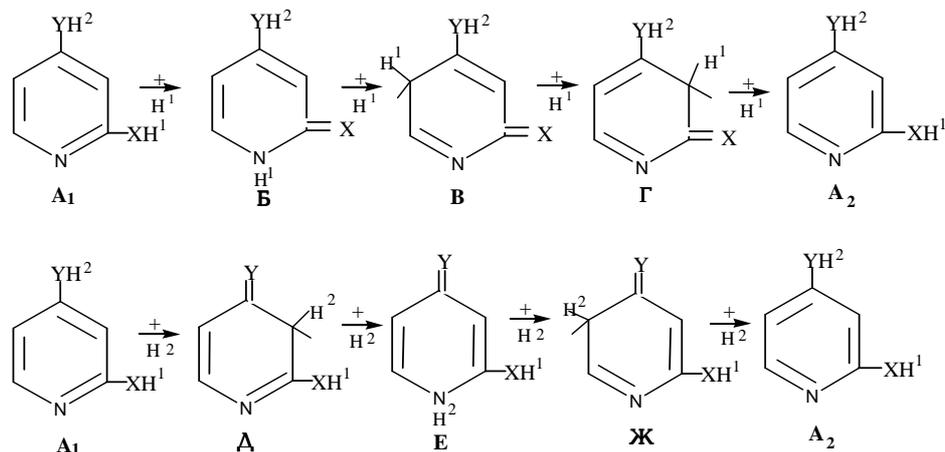
Теперь докажем следующее утверждение.

Если имеется возможность изображения каких-либо структур, которые не являются членами последовательностей, образованных из формы А данного соединения, то они не являются его таутомерными формами.

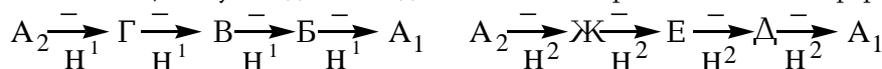
При доказательстве этого утверждения мы исходим из следующих известных или очевидных положений.

**Положение 1.** Две резонансные формы А<sub>1</sub> и А<sub>2</sub> являются одной и той же формой А данного соединения. Выбор одной из этих форм в качестве первого члена последовательностей, образованных из формы А данного соединения, обусловлен его принципом ОГТ. Согласно этому принципу, одна из структур последовательностей, образованных из формы А<sub>1</sub> данного ди- или тризамещенного шестичленного гетероцикла, должна принадлежать к числу его главных таутомеров.

Рассмотрим сначала частный случай образования двух последовательностей из формы А<sub>1</sub> 2,4-дизамещенных пиридинов.

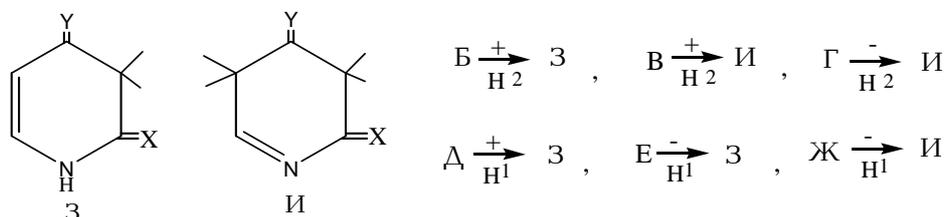


Исключив энергетический фактор образования структур из формы А<sub>1</sub> данного соединения (см. положение 1), получим две последовательности, образованные из его формы А<sub>2</sub>.



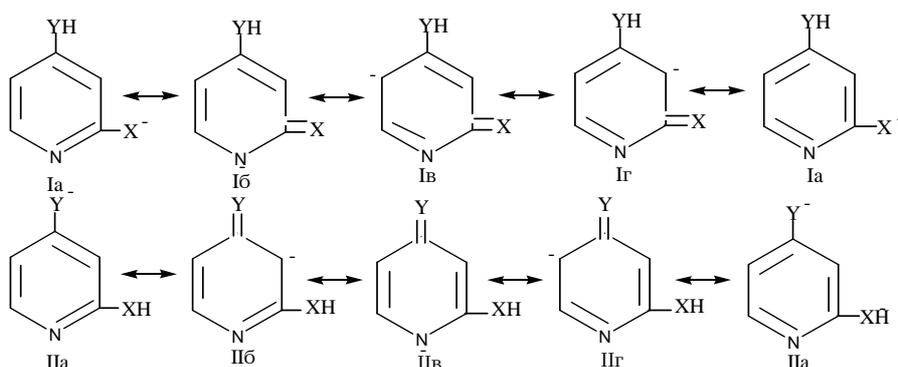
**Положение 2.** Синхронный перенос двух протонов  $H^1$  и  $H^2$  из любой структуры данного соединения невозможен, т.к. энергетическая выгодность этих процессов не может быть равнозначной.

Если исключить энергетический фактор образования структур из формы А данного соединения (см. положение 1) и произвести перенос протона  $H^j$  ( $j \neq i$ ) из структур Б-Ж, то можно получить лишь две новые структуры З и И:



**Положение 3.** При отрыве протона  $H^i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) из формы А данного соединения будет образован амбидентный ион, который можно графически изобразить в виде нескольких резонансных форм. Смысл их изображения заключается лишь в том, что с их помощью можно легко определить положения отрицательных центров в электронной структуре образовавшегося иона.

При отрыве протонов  $H^1$  и  $H^2$  из формы А 2,4-дизамещенного пиридина будут образованы амбидентные ионы I и II (см. положения 2 и 3), в структурах которых присутствуют все связи, содержащиеся в формах Б, В, Г и Д, Е, Ж, соответственно.



Присоединение протонов  $H^1$  и  $H^2$  к соответствующим резонансным формам Ia и IIa приведет к возврату исходной формы А. Формальное присоединение протона  $H^i$  к резонансным формам Ib-г и IIб-г приведет к образованию структур Б-Г и Д-Ж, соответственно. Эти структуры, являющиеся членами двух последовательностей, могут быть получены непосредственно из формы А данного соединения, и потому могут быть его таутомерными формами. В зависимости от степени вклада резонансных форм Ib и Ig в электронную структуру амбидентного иона I, из

формы А данного соединения будет образована одна из его форм В или Г. Если же из формы А образуется амбидентный ион II, то степень вклада резонансных форм IIб и IIг будет определять образование формы Д или Ж, соответственно. Переходы между структурами В и Д или Г и Ж невозможны, т. к. для всякого такого перехода требуется возврат к исходной форме А данного соединения. Следовательно, структуры одной из последовательностей будут истинными таутомерными формами данного соединения, а структуры другой – его квазиформами. Заметим, что структуры В-Ж могут быть получены непосредственно из формы А данного соединения лишь в том случае, если не учтен энергетический фактор образования одной из этих структур.

Из вышеуказанного следует, что структуры З и И не могут непосредственно образоваться из формы А данного соединения. Однако эти структуры не могут быть получены также и из остальных таутомерных форм 2,4-дизамещенных пиридинов.

В основе принципа ОГТ данного соединения лежит различие в электроотрицательностях гетероатомов в группах ХН и УН, содержащихся в его форме А. Чем выше электроотрицательность гетероатома, тем ниже электронная плотность вокруг связанного с ним протона, и тем быстрее произойдет отрыв этого протона. Если группы ХН и УН в форме А данного соединения являются одинаковыми, то, согласно его принципу ОГТ, должен произойти отрыв протона Н<sup>1</sup>, т.к. только в этом случае может быть получен таутомер “Б”. Депротонирование групп ХН и УН приведет к образованию амбидентных ионов I и II. Поэтому активационные энергии (Еакт), требующиеся для отрыва протонов Н<sup>1</sup> и Н<sup>2</sup> из формы А данного соединения, определяют относительную устойчивость его форм В и Д.

Пусть главными таутомерами данного соединения будут его формы А и Б. Тогда между формами А и Б будет установлено равновесие, положение которого будет определяться величиной  $\Delta H$  формы Б. Чем больше будет эта величина, тем сильнее будет смещено равновесие в сторону формы А и в предельном случае эта форма будет доминирующей. Если разность энергий между формами А и Б будет незначительной, то между этими формами установится устойчивое равновесие. Поэтому Еакт., требующаяся для отрыва протона Н<sup>2</sup> из формы Б, должна быть больше, чем Еакт., требующаяся для отрыва протона Н<sup>1</sup>, и структура З не может быть получена из формы Б.

Если главными таутомерами данного соединения будут его формы А и Д, то структура З не может получаться из форм Д и Е, т.к. для ее образования из этих форм необходим 1,3-перенос протона Н<sup>1</sup>, а не энергетически более выгодный перенос протона Н<sup>2</sup>.

Аналогичным образом можно показать, что структура И не может образоваться из форм В, Г и Ж данного 2,4-дизамещенного пиридина.

Так как ни одна из структур З или И не может получаться из формы А или какой-либо другой формы данного соединения, то эти структуры не могут быть его таутомерными формами.

Таким образом, таутомерными формами данного ди- или тризамещенного шестичленного гетероцикла могут быть только те его структуры, которые являются членами последовательностей, образованных из его формы А. Доказательством этого утверждения обоснован системный подход к исследованию таутомерии гетероароматических соединений.

Структуры с двумя связями  $C=X$  в молекуле, которые формально могут быть получены из таутомерных форм рассматриваемых ди- или тризамещенных гетероциклов, являются их ложными формами. Эти псевдоформы могут быть только графически изображены, но не могут быть образованы из формы А или остальных таутомерных форм данного соединения. Число псевдоформ тризамещенных гетероциклов может быть достаточно большим, т.к. из некоторых их таутомерных форм можно формально получить две разные структуры с двумя связями  $C=X$  в молекуле. Кроме того, из этих псевдоформ можно образовать новые псевдоформы с тремя связями  $C=X$  в молекуле.

Достоверность принципов ОГТ рассматриваемых гетероциклов может быть установлена с помощью экспериментальных или теоретических методов исследования их таутомерии.

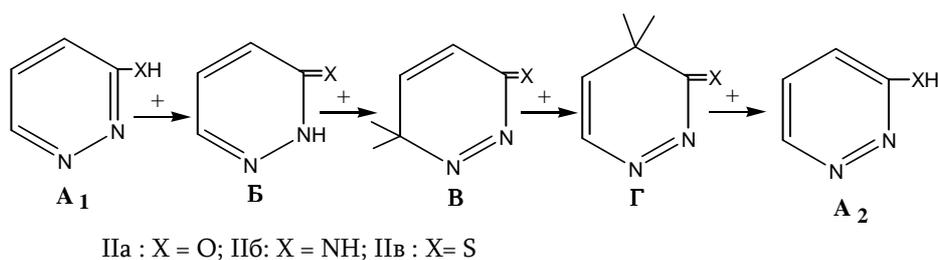
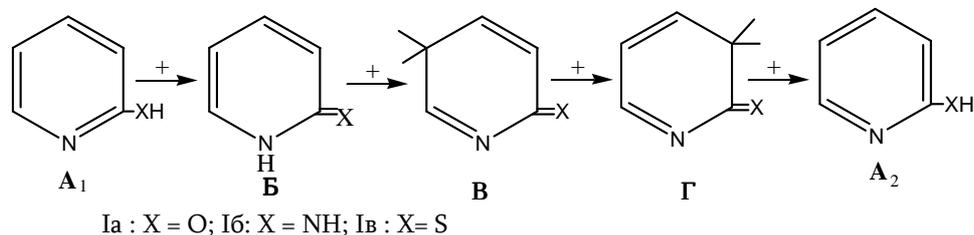
Экспериментальные данные о структурах главных таутомеров данного соединения могут приводить к неверным выводам, особенно когда они делаются исходя из его реакционной способности.

Однако хорошей проверкой достоверности принципа ОГТ рассматриваемых гетероциклов могут служить результаты расчетов теплот образования всех возможных таутомерных форм данного соединения. Если такая проверка, проведенная для достаточно большого числа различных гетероциклов, приведет к подтверждению их принципа ОГТ, то его применение к любому соединению будет вполне обоснованным. Тогда, исходя из принципа ОГТ данного соединения, можно легко выявить его наиболее стабильные формы без привлечения каких-либо дополнительных экспериментальных или расчетных данных.

Расчеты теплот образования таутомерных форм различных моно-, ди- и тризамещенных гетероциклов проведены с помощью полуэмпирического метода РМ-3. Вычисленные этим методом и экспериментально определенные величины теплот образования самых разнообразных соединений находятся в хорошем согласии друг с другом [7].

Из многочисленных примеров, подтверждающих справедливость применения принципа ОГТ рассматриваемых соединений, в данной работе приведем лишь некоторые из них.

Выбор формы А<sub>1</sub> данного соединения в качестве первого члена последовательности определяется возможностью образования из нее таутомера “Б”. Среди монозамещенных гетероциклов такую возможность имеют, например, пиридины (I) и пиридазины (II), замещенные в положениях 2 и 3, соответственно. Поэтому последовательности, образованные из их формы А<sub>1</sub>, имеют следующий вид:



Исходя из принципа ОГТ соединений I и II следует ожидать, что их наиболее стабильными структурами должны быть формы А и Б. При этом  $\Delta H$  формы Б должна быть незначительной для гидроксизамещенного аналога, тогда как форма А для amino- и меркаптозамещенных аналогов должна быть значительно стабильнее, чем их форма Б.

Рассчитанные величины относительных стабильностей таутомерных форм А-Г соединений Ia-в и II а-в полностью согласуются с предсказаниями их принципа ОГТ (табл. 1).

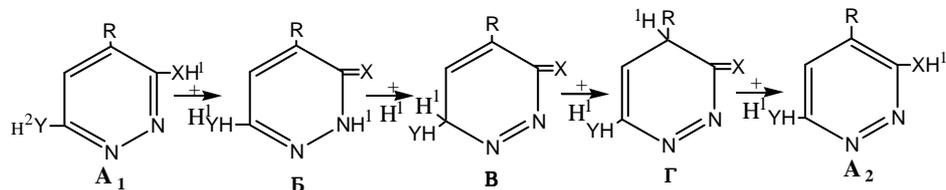
Таблица 1

Относительные стабильности таутомерных форм 2-замещенных пиридинов (I) и 3-замещенных пиридазинов (II),  $\Delta H$ , ккал/моль

Соединение	X	А	Б	В	Г
Ia	O	0	0,16	11,74	10,74
Iб	NH	0	16,46	17,53	17,35
Iв	S	0	17,29	33,77	35,56
II а	O	0	1,97	13,0	12,14
II б	NH	0	15,53	16,38	16,26
II в	S	0	18,11	33,22	35,42

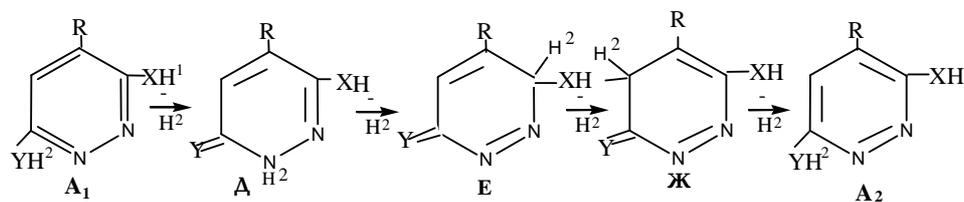
Выбор формы  $A_1$  данного дизамещенного гетероцикла в качестве первого члена двух последовательностей также определяется возможностью образования из нее таутомера “Б”.

Формы Б и Д, образованные из формы  $A_1$  3,6-дизамещенных пиридазинов (III) с помощью переноса протона  $H^1$  группы  $XH$  и протона  $H^2$  группы  $YH$ , являются таутомерами “Б”. Две последовательности, образованные из формы  $A_1$  соединений (III), имеют следующий вид:



IIIa:  $X=Y=O$ ; IIIб:  $X=Y=NH$ ; IIIв:  $X=Y=S$ ;

IIIг:  $X=O, Y=NH$ ; IIIд:  $X=O, Y=S$ ; IIIе:  $X=NH, Y=S$



При тождественности групп  $XH$  и  $YH$  ( $R=H$ ) формы Б и Д, В и Е, Г и Ж также будут одинаковы, и потому из формы  $A_1$  таких соединений III не могут быть образованы квазиформы. В соответствии с их принципом ОГТ следует ожидать, что наиболее стабильными структурами данного соединения должны быть его формы А и Б ( $B \equiv Д$ ). При этом  $\Delta\Delta H$  этих форм должна быть незначительной лишь в том случае, когда в форме Б будет содержаться амидная группа. Формы Б и Д подобных соединений III будут различаться только в том случае, когда их форма А будет содержать какой-либо заместитель в положениях 4 и (или) 5. Тогда одна из форм Б или Д будет более устойчивой.

Действительно, величины  $\Delta\Delta H$  таутомерных форм III а-в находятся в полном соответствии с их принципом ОГТ (табл. 2). Главными таутомерами соединений III а-в являются их формы А и Б, причем  $\Delta\Delta H$  этих форм для IIIа составляет лишь 2,71 ккал/моль, тогда как  $\Delta\Delta H$  форм А и Б для IIIб и IIIв равны 11,68 и 18,82 ккал/моль, соответственно. Наличие метильного заместителя в положении 4 соединения IIIа приводит к повышению стабильности таутомеров “Б”, причем из двух таких форм Б и Д более устойчивой оказалась форма Д.

Если X в группе  $XH$  является более электроотрицательным гетероатомом, чем Y в группе  $YH$ , то, согласно принципу ОГТ таких соединений III, их главными таутомерами должны быть структуры А и Б, а квазиформами – структуры Д, Е и Ж.

Результаты расчетов  $\Delta\Delta H$  таутомерных форм соединений III г-е полностью согласуются с их принципом ОГТ (табл.2).

Таблица 2

**Относительные стабильности таутомерных форм 3,6-дизамещенных пиридазинов (III а-е),  $\Delta\Delta H$ , ккал/моль**

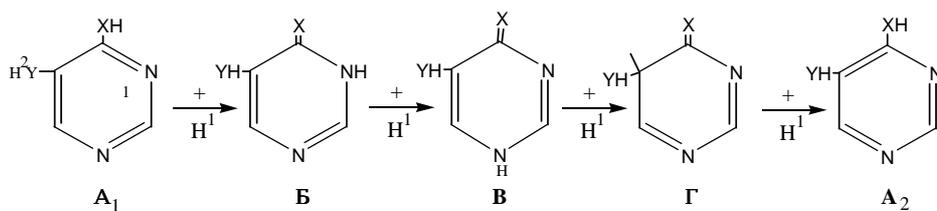
Соединение	X	Y	R	A	Б	В	Г	Д	Е	Ж
III а	O	O	H	0	2,71	20,43	12,88			
	O	O	CH <sub>3</sub>	0	1,83	18,79	15,78	0,44	16,70	9,95
III б	NH	NH	H	0	11,68	21,40	15,26			
III в	S	S	H	0	18,82	39,19	35,01			
III г	O	NH	H	0	3,23	19,61	8,61	12,92	25,27	19,07
	O	NH	CH <sub>3</sub>	0	2,54	18,53	12,51	13,13	24,10	18,64
III д	O	S	H	0	0,66	18,87	9,51	16,48	39,35	34,87
	O	S	CH <sub>3</sub>	0	1,90	17,67	15,57	15,78	37,31	27,64
III е	NH	S	H	0	16,31	24,83	16,60	18,62	41,99	33,89
	NH	S	CH <sub>3</sub>	0	16,79	24,70	20,99	18,34	40,70	33,33

Форма Б соединений IIIг и IIIд, в которой содержится амидная группа, значительно устойчивее, чем их форма Д. Формы Д, Е и Ж принадлежат к числу наименее стабильных структур данного соединения.

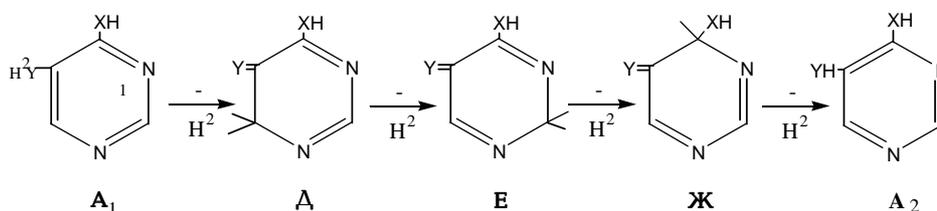
Наличие заместителя в положениях 4 и (или) 5 соединений III г-е, а также сольватационные эффекты могут привести к изменению  $\Delta\Delta H$  таутомерных форм данного соединения. Однако эти изменения не могут повлиять на принцип ОГТ любого из рассматриваемых моно-, ди- и тризамещенных гетероциклов. Действительно, наличие метильного заместителя в положении 4 соединений III г-е приводит к небольшому изменению  $\Delta\Delta H$  их таутомерных форм (табл. 2). Однако принцип ОГТ этих замещенных соединений III г-е остается неизменным.

Если ни одна из групп XH и YH не является OH-группой, то, согласно принципу ОСГТ таких соединений III, их форма А должна быть значительно стабильнее, чем форма Б. Расчеты  $\Delta\Delta H$  таутомерных форм соединения IIIе подтверждают справедливость такого вывода (табл. 2).

Возможность применения принципа ОГТ рассматриваемых соединений подтверждается также расчетами  $\Delta\Delta H$  таутомерных форм 4,5-дизамещенных пиримидинов (IV). Выбор формы А<sub>1</sub> определяется возможностью образования из нее формы Б, которая содержит группу NH-C=X в молекуле. Две последовательности, образованные из формы А<sub>1</sub> соединений IV, имеют следующий вид:



IVa: X=Y=O; IVб: X=Y= NH; IVв: X=Y= S; IVг: X =O, Y=NH;



IVд: X=O, Y=S; IVе: X=NH, Y=S; IVж: X=NH, Y=O; IVз X=S, Y=O

Если две группы XH и YH в форме А соединений IV являются одинаковыми, то их главными таутомерами должны быть формы А и Б, а квазиформами – структуры Д, Е и Ж. При этом  $\Delta H$  формы Б должна быть незначительной лишь в том случае, если эта форма Б будет содержать амидную группу в молекуле.

Действительно, расчеты  $\Delta H$  форм Б – Ж соединений IVа-в показывают, что их формы А и Б являются наиболее стабильными, а  $\Delta H$  формы Б соединения IVа составляет лишь 0,5 ккал/моль. Формы Д, Е и Ж принадлежат к числу наименее стабильных форм соединений IVа-в и они являются их квазиформами (табл. 3).

Таблица 3

**Относительная стабильность ( $\Delta H$ , ккал/моль) таутомерных форм 4,5-дизамещенных пириимидинов (IV а-з)**

Соединение	X	Y	A	Б	В	Г	Д	Е	Ж
IV а	O	O	0	0,5	9,19	18,67	8,74	11,74	18,49
IV б	NH	NH	0	16,62	21,22	27,49	20,5	21,97	27,15
IV в	S	S	0	17,78	26,89	42,09	34,60	33,93	41,22
IV г	O	NH	0	0,6	8,06	16,82	15,82	17,93	24,61
IV д	O	S	0	0,86	9,47	18,03	34,08	34,09	41,23
IV е	NH	S	0	18,47	18,95	24,72	31,74	32,61	42,85
IV ж	NH	O	0	16,94	17,59	21,90	6,28	9,87	18,78
IV з	S	O	0	17,91	27,78	38,09	10,42	12,42	18,35

Если XH и YH в форме А соединений IV являются разными и X более электроотрицателен, чем атом Y, то их главными таутомерами должны быть формы А и Б, а квазиформами – структуры Д, Е и Ж.

При этом  $\Delta H$  формы Б должна быть незначительной лишь в том случае, когда эта форма Б будет содержать амидную группу.

Действительно, расчеты  $\Delta H$  таутомерных форм А-Ж соединений IV г-е находятся в полном согласии с их принципом ОГТ (табл.3).

Если Y в группе YH является более электроотрицательным атомом, чем X в группе XH, то их главными таутомерами, согласно принципу ОГТ, должны быть формы А и Д, а квазиформами – структуры Б, В и Г. Действительно, расчеты  $\Delta H$  таутомерных форм соединений IVж,з показывают, что их форма Д значительно стабильнее, чем форма Б, а их квазиформы Б, В и Г – наименее стабильные структуры (табл.3).

Эти и другие, не приведенные в данной работе примеры расчетов  $\Delta H$  таутомерных форм различных моно-, ди- и тризамещенных гетероциклов подтверждают достоверность принципа ОГТ рассматриваемых соединений.

Таким образом, принцип ОГТ данного соединения позволяет выделить из множества его таутомерных форм наиболее стабильные структуры исходя из электроотрицательности гетероатома в группах XH, содержащихся в его форме А. Этот выбор делается без привлечения результатов каких-либо экспериментальных или теоретических исследований. Принцип ОГТ любого из рассматриваемых гетероциклов позволяет качественно оценить разность энергий между структурами главных таутомеров и тем самым выявить его потенциальную реакционную способность. Заместители кольца (алкил, галоген и т.д.) и сольватационные эффекты могут привести к изменению  $\Delta H$  главных таутомеров и, следовательно, к изменению реакционной способности данного соединения. Особый интерес представляют те соединения, для которых, согласно их принципу ОГТ, форма А должна быть значительно стабильнее, чем вторая структура главного таутомера. В этих случаях поиск второй реализуемой структуры данного гетероцикла можно осуществить с помощью квантовохимического исследования влияния заместителей на положение равновесия между структурами главных таутомеров.

## **ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈԱՐՈՄԱՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԳԼԽԱՎՈՐ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐՆԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԿՋԲՈՒՆՔՆԵՐԸ**

**Ա. Վ. ՄԻՒԹԱՐՅԱՆ, Ռ. Ֆ. ՊԱՊՈՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ**

*Առաջարկվել են ցանկացած մոնո- և դի- ու տրիտեղակաված պիրիդինների և դիազինների մեծամասնության գլխավոր տաուտոմերների որոշման սկզբունքները, որոնց հիմքում ընկած է տվյալ միացության արոմատիկ ձևում պարունակվող մեկ, երկու կամ երեք XH խմբերի (X=O, NH, S) X հետերոատոմի էլեկտրաբացասականության տարբերությունը: Վերը նշված հետերոցիկլերից յուրաքանչյուրի երկու ամենից ավելի կայուն տաուտոմերային ձևերը որոշվում են առանց նրա որևէ փորձարարական կամ տեսական հետազոտությունների արդյունքների ներգրավման: Համակարգված մոտեցման կիրառումը վեցանդամանի հետերոարոմատիկ միացությունների տաուտոմերիայի*

հետազոտումը թույլ է տալիս տվյալ միացության իզոմերային կառուցվածքների բազմությունից առանձնացնել նրանք, որոնք կարող են գտնվել մեկը մյուսի հետ հավասարակշռության մեջ: Ուստի բոլոր այդպիսի կառուցվածքների որոշումից հետո, որոնց մեջ պարունակվում են նաև տվյալ մոնո-, դի- և եռտեղակալված պիրիդինի կամ դիազինի գլխավոր տաուտոմերները, հեշտ բացահայտվում է նրա պոտենցիալ ռեակցիոնունակությունը: Վերը նշված սկզբունքների ճշտությունը հաստատվել է տվյալ միացության բոլոր իզոմերային կառուցվածքների գոյացման ջերմությունների քվանտաքիմիական հաշվարկներով: Այդպիսի հաշվարկները, կատարված տարբեր մոնո- և դիտեղակալված վեցանդամանի հետերոցիկլների բավական մեծ թվի համար, լիովին համապատասխանում են տվյալ միացության գլխավոր տաուտոմերների որոշման սկզբունքին:

## THE PRINCIPLES OF DETERMINATION OF THE MAIN TAUTOMERS OF SIX-MEMBER HETEROAROMATIC COMPOUNDS

A. V. MKHITARYAN, R. Ph. PAPOYAN and A. A. AVETISSYAN

The principles of determination of the main tautomers of any mono- and majority of di- and trisubstituted pyridines and diazines have been suggested in the present work. A difference in the electronegativity of the heteroatom X (X = O, NH, S) in the single, two or three XH groups contained in the aromatic form of the present compound is taken in the base of these principles. The two most stable tautomeric forms of each above mentioned heterocycle are determined without drawing in any results of its experimental or theoretical investigations. An application of the system approach to the investigation of the tautomerism of six-member heteroaromatic compounds permits to isolate among great number of isomeric structures of the present compounds those which may be in the equilibrium one with another. Therefore, the potential reaction ability of the present mono-, di- and trisubstituted pyridine or diazine may be easily revealed after the determining of the whole number of such structures among which its main tautomers contain also. The trustworthiness of the principles indicated above has been confirmed by means of quantum-chemical calculations of the heats of formation for all those isomeric structures by means of which the present compound may be represented. Such calculations carried by means of PM-3 method correspond completely to the principles of determination of the main tautomers of the present compound for sufficiently great number of different mono-, di- and trisubstituted six-member heterocycles.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Катрицкий А.Р. // Успехи химии, 1972, т.41, №4, с. 700.
- [2] Advances in Heterocyclic Chemistry. Suppl. 1 (Eds A.R.Katritzky, A.J.Boulton), Academic Press, New York, 1976.
- [3] Шейкнер Ю.Н. // Изв. СО АН СССР, сер.хим (2), 1980, вып.1, №2, с. 37.
- [4] Bodor N., Dewar M.J.S., Harget A.J. // J.Am.Chem.Soc., 1970, v.92, №10, p.2299.
- [5] Katritzky A.R., Szafran M. // J.Chem.Soc., Perkin Trans 2, 1990, p.871.
- [6] Мамарахмонов М.Х., Аширматов М.А., Шахидоятов Х.М. // Химия гетероциклических соединений, 2001, N8, с. 1082.
- [7] Stewart James J.P. // Comput. Chem., 1989, v. 10, №2, p. 221.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.183 + 543.544

**ИЗУЧЕНИЕ ДЕКАТИОНИЗИРОВАНИЯ ШИРАКСКОГО МОРДЕНИТА  
МЕТОДАМИ ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОГО  
И ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗОВ**

**Փ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԿԱԼՓԱԿՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅՅՅԱՆ և Ա. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 27 V 2005

В работе исследовано влияние декатионизирования в результате обработки ширакского морденита Армении соляной кислотой в течение 2 и 6 ч на его дериватографические и газохроматографические свойства при адсорбции легких предельных углеводородов  $C_1$  ч  $C_4$ . Установлено, что наиболее благоприятные условия разделения указанных углеводородов наблюдаются на адсорбенте, обработанном в течение 6 ч при температуре колонки 160 и 240 °С.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 8.

В литературе известен ряд работ, посвященных адсорбционным и газохроматографическим свойствам цеолитов [1-6]. В работе [3] показана возможность разделения смеси  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  и  $CO_2$  на цеолитах типа X, Y, L и M.

В настоящей работе исследовано влияние декатионизирования при кислотной обработке ширакского морденита Армении на дериватографические и газохроматографические свойства при адсорбции легких предельных углеводородов  $C_1$  ÷  $C_4$ .

**Экспериментальная часть**

При помощи дериватографического анализа выявлены изменения ширакского морденита при нагреве до 1000 °С со скоростью 10°/мин (рис. 1).

На рис. 1 представлены кривые дериватографического анализа морденита, обработанного соляной кислотой в течение 2 ч. При этом потеря массы

адсорбента составила 10% (TG). При 145÷175 °С начинается удаление основной воды из пор, удаление остальной воды происходит при более высоких температурах. Приблизительно с 450°

С начинается удаление влаги глины. Однако из хода кривой дифференциально-термического анализа ДТА следует, что химически связанная вода не полностью удалена. Около 840°С наблюдается спад кривой ДТА, что может быть связано с дегидроксилизацией морденита.

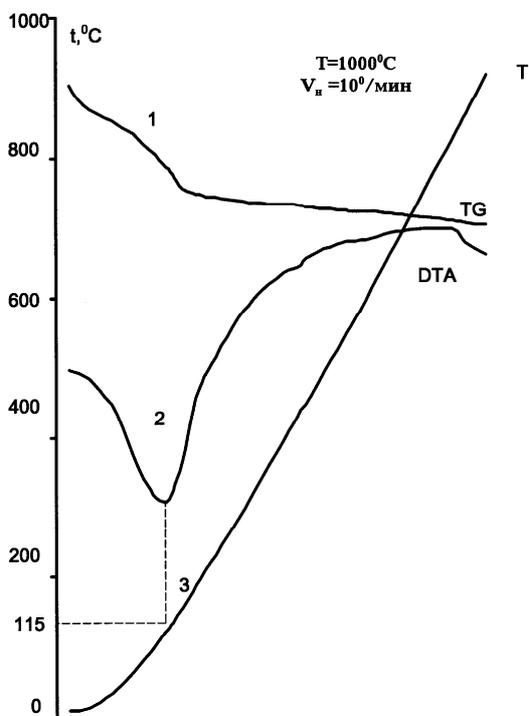


Рис. 1. Картина дериватографического анализа морденита, обработанного в кипящем растворе HCl в течение 2 ч.

Дериватографический анализ морденита, обработанного в течение 6 ч соляной кислотой, показывает, что при температурах 115÷140°С начинается удаление воды из пор, а начиная с 220(С удаляется остаточная вода. Полное удаление воды происходит при 680(С.

### Обсуждение результатов

Сопоставление данных дериватографического анализа в настоящей работе с данными по природному цеолиту из работы [8] показывает, что температура удаления максимального количества воды смещается в сторону более низких температур с увеличением времени обработки морденита соляной кислотой (табл. 1).

Таблица 1

Морденит	Интервал температур удаления основного количества воды из морденита, °С
природный	260÷ 270
обработанный соляной кислотой в течение 2 ч	145÷ 170
обработанный соляной кислотой в течение 6 ч	115÷ 140

я

Это можно объяснить тем, что в результате декатионизирования морденита при его обработке соляной кислотой вследствие удаления катионов ослабевают взаимодействия катион-дипольная молекула воды, облегчается дегидратация гидратированных катионов. Таким образом, ослабевает адсорбция полярных молекул, таких, как например  $H_2O$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  и т.д. [6]. Однако адсорбция неполярных молекул насыщенных углеводородов  $C_1$ - $C_4$ , обусловленная дисперсионными силами взаимодействия, значительно усиливается.

Это подтверждается газохроматографическими исследованиями ширакского морденита: зависимостями теплот адсорбции углеводородов  $C_1$ - $C_4$  от их поляризуемости (табл. 2), а также хроматограммами разделения этих смесей на морденитах предварительно обработанных соляной кислотой.

Таблица 2

Адсорбат	$\alpha$ , Å <sup>3</sup>	Теплоты адсорбции, $\Delta H_{адс}$ , кДж/моль	
		морденит, обработанный в р-ре HCl, 2 ч	морденит, обработанный в р-ре HCl, 6 ч
$CH_4$	1,6	11,61	13,43
$C_2H_6$	3,9	17,84	20,17
$C_3H_8$	5	30,65	33,64
$C_4H_{10}$	6,3	41,77	48,91

я

По методу Баррера [7] из прямолинейных зависимостей  $\lg \frac{V_R}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (рис. 2) определены величины изостерических теплот адсорбции легких нормальных углеводородов от поляризуемостей их молекул (табл. 2). Как видно из данных таблицы, теплоты адсорбции увеличиваются при возрастании числа атомов C в молекулах углеводородов и значений поляризуемостей этих молекул, что можно объяснить увеличением сил межмолекулярных притяжений молекул углеводородов адсорбентом. Теплота адсорбции больше на образце, обработанном соляной кислотой в течение 6 ч.

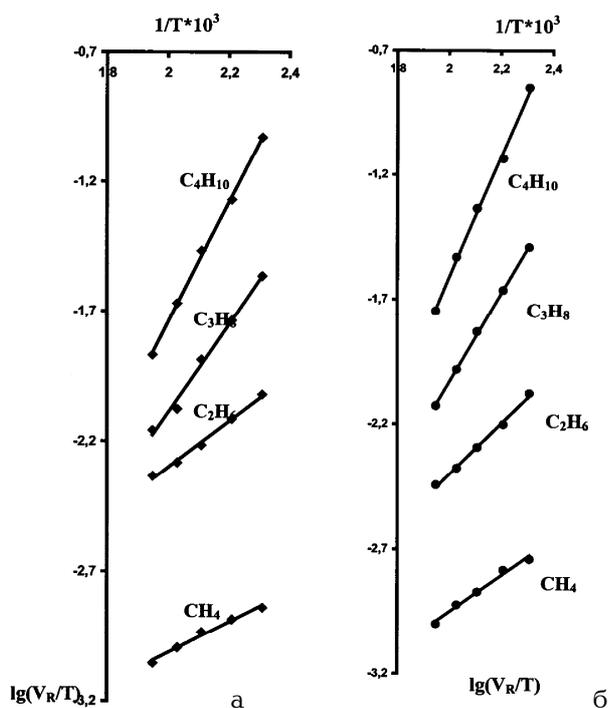


Рис. 2. Зависимости  $\lg \frac{V_R}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  для насыщенных углеводородов  $C_1$  ч  $C_4$  на ширакском мордените, обработанном соляной кислотой в течение 2 (а) и 6 (б) ч.

Газохроматографические измерения проводились на хроматографе “LXM” с катарометром. Хроматографические колонки были наполнены фракцией морденита размерами  $0,3 \div 0,6$  мм. Объемная скорость газа-носителя (гелия) составила 30-32 мл/мин. Из хроматограмм (рис. 3.) видно, что разделение углеводородов  $C_1$  ч  $C_4$  лучше и сравнительно быстрее происходит на мордените, обработанном в среде HCl в течение 6 ч (б) и (г), чем в течение 2 ч (а) и (в). По всей вероятности, на мордените, обработанном соляной кислотой, в декатионизированных глубинных открытых порах и каналах создаются более благоприятные условия для быстрого установления равновесий адсорбции-десорбции, а следовательно, и разделения указанных углеводородов.

Из вышесказанного следует, что адсорбционные и газохроматографические свойства морденита, обработанного соляной кислотой в течение более длительного времени, изменяются вследствие углубления и увеличения пор и каналов в результате удаления катионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  и частично  $Al^{3+}$  (ситовой эффект), а также увеличения дисперсионных и поляризационных сил взаимодействия адсорбат-адсорбент. Следует отметить, что на природном мордените не удалось разделить смесь легких насыщенных углеводородов  $C_1 \div C_4$ .

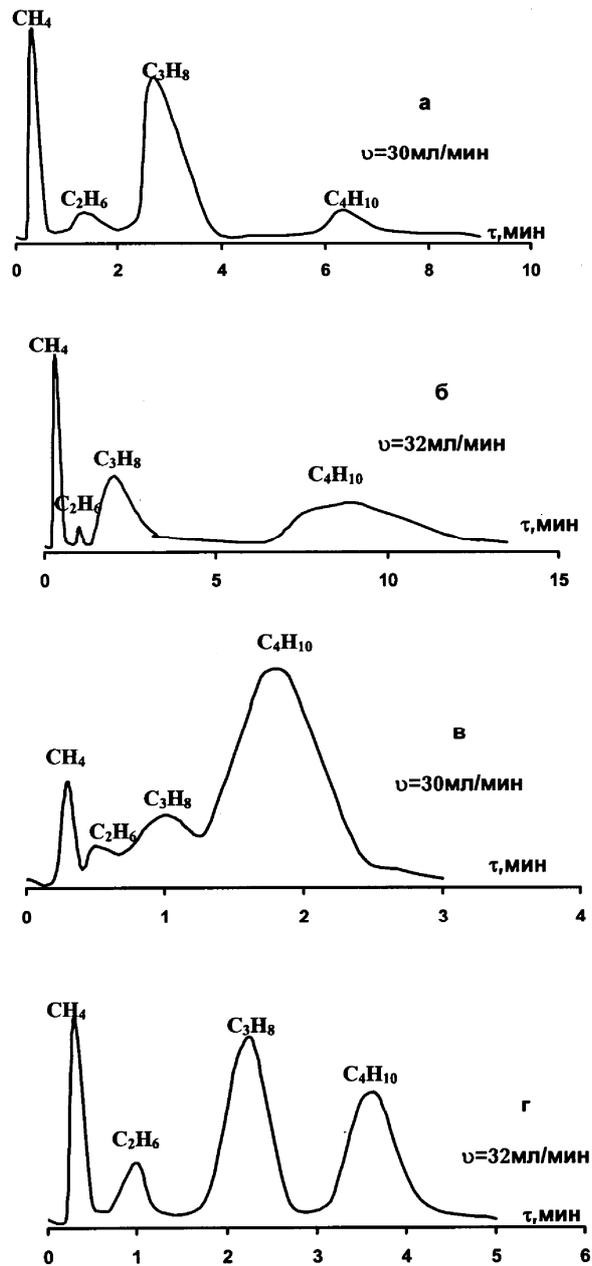


Рис. 3. Хроматограммы разделения легких предельных углеводородов на chromatографической колонке с  $l=2$  м на мордените, обработанном HCl в течение 2 ч (а - 160, в - 240 °C) при скорости газа-носителя  $\nu=30$  мл/мин и 6 ч (б - 160, г - 240 °C) при скорости газа-носителя  $\nu = 32$  мл/мин.

**ՇԻՐԱԿԻ ՍՈՐԴԵՆԻՏԻ ԱՊԱԿԱՏԻՈՆԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԴԵՐԻՎԱՏՈԳՐԱՖԻԿ ԵՎ ԳԱԶԱՔՐՈՄՍԱՏՈԳՐԱՖԻԿ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ**

**Ֆ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԿԱԼՊԱԿՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ և Հ. Հ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ**

Աշխատանքում հետազոտված է ապակատիոնացման ազդեցությունը 2 և 6 ժ տևողությամբ աղաթթվով մշակված Շիրակի մորդենիտի հատկությունների վրա՝ թեթև սահմանային ածխաջրածինների ադսորբցիայի դեպքում: Պարզվել է, որ  $C_1-C_4$  ածխաջրածինների առավել հարմար բաժանման պայմաններ դիտվում են երկրորդ ադսորբենտի վրա քրոմատոգրաֆիկ սյան 160 և 240°C պայմաններում:

**GAS-CHROMATOGRAPHIC AND DTGA DECACTIONIZATION  
INVESTIGATION OF NATURAL MORDENITE OF ARMENIA**

**F. H. GRIGORYAN, A. M. KALPAKYAN, N. B. KNJAZYAN and H. H. MARGARYAN**

The influence of decationization and dehydration of Shirak natural mordenite (Armenia), being pretreated by hydrochloric acid 2 and 6 h, as depended upon the adsorption of the normal-light-carbon-hydrides of  $C_1-C_4$  is investigated by DTGA and gaz-chromatographic methods. Water starts to remove from the pores of mordenite at 115÷240° C, as Gas-Chromatographic and DTGA studies of mordenite shows, treated 6 h by hydrochloric acid. The rest of the water fully leaves at 680° C. The water maximal removal temperature tends to decrease upon increasing the mordenite treatment duration by HCl. Cation-water dipole molecule interaction weakens thus easing dehydration thanks to decationization of mordenite. Normal-light-carbon-hydrides  $C_1-C_4$  are adsorbed on the decationized and water-free surface of mordenite by the Van der Waales interaction forces. The optimal conditions of separation of on pretreated adsorbent were established for 160 and 240° C column temperatures and rate of gas-carrier 32 ml per min.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Пат. 5158152 США, МКН, В01Д53/08 Onitrukas // Corp... N689089, заявл. 22.4.91. опубли. 27.10.92; НКН 55/68.
- [2] *Jasra R. V., Bhats. G. T.* // Adsorp. sci and Technol., 1991, v. 8, №4, p. 174.
- [3] *Choudhary V.R., Mayadevis* // Spear Sci and Technol., 1993, v. 28, №6, p. 1595.
- [4] *Цицишвили Г.В., Схиртладзе Н.И., Чубуридзе Т.А., Андрианишвили Т. Г.* // ДАН СССР, 1975, т. 225, №3, с. 587.
- [5] *Григорян Ф.А., Амбарцумян А.Ф., Карапетян А.Д., Ароян А.Р.* // Информационные технологии и управление, Ереван, Ноян Тапан, 1998, т. 4, с. 73.
- [6] *Ароян А.Р., Григорян Ф.А.* // Կառավարում, Գիտամատչելի վերլուծական ամսագիր, հատուկ թողարկում, Երևան, 2001, էջ 111:
- [7] *Barrer R.H., Coffoid J.* // Interface Sci., 1966, v. 21, p. 415.
- [8] *Анакчийн Э.Х., Дубинин М.М., Исирикян А.А.* // Природные цеолиты, Тбилиси, Мицниреба, 1979.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

УДК 541.095

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ  
ДЕТОНАЦИОННЫЕ РЕАКЦИИ

А. А. МХИТАРЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 6 VIII 2004

Обобщаются результаты исследований в области взрывных превращений на установке высокого давления типа наковален Бриджмена. Обнаружено и изучено новое явление – низкотемпературная твердофазная детонация. Предлагается вероятный механизм этого явления, заключающийся в том, что инициатором и движущей силой сверхбыстрых низкотемпературных химических превращений в твердых телах является упругая волна.

Библ. ссылок 33.

Известно, что истинно твердофазные реакции протекают чрезвычайно медленно из-за крайне малого коэффициента диффузии частиц реагентов друг к другу. Однако исследования Н.С. Ениколопяна и сотр. по изучению поведения твердых веществ под высоким давлением (ВД) в сочетании с деформацией сдвига (ДС) (ВД+ДС) привели к открытию ряда новых физических и химических явлений, имеющих принципиальное значение для интерпретации механизма протекания химических реакций в твердых телах. Доказано, что "коэффициенты" диффузии атомов и молекул имеют значения на 10-12 десятичных порядков больше, чем обычно наблюдается в твердых телах [1,2]. Эффективная константа скорости химических реакций в указанных условиях на 3-8 десятичных порядков больше, чем в жидкой фазе [3]. Исследование температурной зависимости всех изученных процессов показало, что они протекают практически без энергии активации ( $E_{эф} = 4,2-6,3$  кДж/моль, т.е. порядка кТ [4]).

Однако эти экспериментальные данные были получены Н.С. Ениколопяном при проведении химических процессов в сравнительно «мягких» условиях – малой скорости деформации при ВД+ДС, когда значительная часть деформации пластическая, а упругая часть составляет

ничтожную долю. Между тем, увеличение скорости воздействия на твердое тело приводит к противоположному эффекту – деформация в основном носит упругий характер и пластическая деформация до самого разрушения может не наступить.

С другой стороны, известно, что почти все исследователи, работающие в области высоких давлений на установках типа наковален Бриджмена, при проведении опытов в условиях высокого давления с деформацией сдвига (ВД+ДС) встречаются со взрывными явлениями [5-12], заключающимися в том, что иногда часть испытуемого образца, находящегося под высоким давлением, внезапно с большой скоростью выбрасывается из под наковален. Эти эффекты считались помехой в исследованиях по влиянию ВД+ДС на процессы, протекающие на наковальнях Бриджмена, и всячески старались избежать этого “нежелательного” явления, или изучалась только механическая и физическая стороны вопроса. О природе взрыва среди исследователей нет единодушного мнения: хрупкое разрушение, реологический взрыв, электрический пробой и т. п.

Нами было установлено, что взрыв таблеток исследуемых веществ имеет чисто механическую природу и в условиях взрыва на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре с детонационной скоростью протекают многие необычные химические превращения, не замеченные или не протекающие в «мягких» условиях ВД+ДС. Изучение этого эффекта позволило обнаружить новые, ранее не известные явления и закономерности, [13-24].

## Основные экспериментальные данные

Исследованы сильноэзотермические реакции типа металлотермических [16,17,20], протекающие без образования газообразных продуктов, а также реакции разложения бихромата аммония [17,23] и аммиачной селитры [22], разлагающиеся с образованием большого объема газообразных продуктов. Отметим, что слабоэзотермические реакции типа  $\text{RCOOH} + \text{MeOH} \rightarrow \text{RCOOMe} + \text{H}_2\text{O}$  параллельно изучались в лаборатории высокого давления ИСПМ АН СССР [25,26].

Эксперименты показали, что реакции инициируются механическим взрывом таблеток при одноосном сжатии их наковальнями Бриджмена до критических значений давлений взрыва ( $\sim 0,5-1,5 \text{ ГПа}$ ). Начавшись, реакции протекают с огромной скоростью ( $\sim \text{км/с}$ ), доходят, как правило, до конца (100%) и не зависят от диаметра и высоты исследуемой таблетки. При этом температура продуктов реакции ненамного превышает комнатную, и совершенно не имеет значения, данная эзотермическая реакция протекает с образованием газообразных продуктов или без них.

Прежде всего остановимся на металлотермических реакциях



где в качестве восстановителей брали активные металлы Mg, Al и др. а также Si и C.

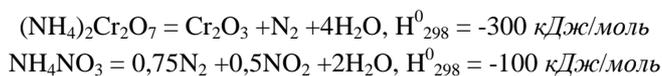
Известно, что скорость распространения указанных реакций, инициированных тепловым механизмом, даже при высоких температурах (1500-2000°C) составляет лишь несколько мм/с, т.е. характеристическое время реакции – порядка секунд. Температура инициирования этих процессов, как правило, превышает 1000°C [27]. Между тем, в наших экспериментах реакции протекают при комнатной температуре, за время меньшее, чем  $10^{-6}$  с, и нередко сопровождается разрушением наковален Бриджмена. Отметим, что в работах [28,29] также описываются взрывные превращения некоторых термитных смесей, активированных механической обработкой в вибрационной мельнице. Следовательно, механические воздействия нельзя свести к тепловым.

С другой стороны, известно, что сверхбыстрые реакции можно возбудить во взрывчатых веществах (ВВ) детонацией. Однако необходимо учитывать, что, согласно классической теории детонации, сверхбыстрые превращения осуществляет ударная волна, для формирования которой необходимо наличие газа в системе, или она должна образоваться в результате химической реакции. Ударная волна сжимает, а что еще более важно, сильно нагревает последующий слой непрореагировавшего вещества, вызывая в ней сверхбыстрые превращения.

Согласно принципу Харитона [30], всякая экзотермическая реакция в зависимости от условий способна к детонации, но для этого наличие газа в системе обязательно. Беляев [31] приводит данные по влиянию давления на термитные реакции. Согласно его расчетам, в развиваемых высоких температурах реакционной смеси некоторые реагенты переходят в парообразное состояние, что может в некоторых условиях привести к переходу горения к детонации. Горение переходит в детонацию, когда газоприток превалирует над газооттоком в системе, в результате чего возникает ударная волна. Поэтому Беляев называет термитные смеси не безгазовыми, а малогазовыми. Как указывает он, ни ему, ни другим исследователям не удалось вызвать детонацию в действительно безгазовых системах.

Между тем, в наших экспериментах детонация является безгазовой, т.к. реакция протекает практически при комнатной температуре и испарение реагентов исключается. Следовательно, существует другой вариант детонации, который протекает по твердофазному механизму.

В этих условиях интересно было исследовать экзотермические реакции, протекающие с образованием газообразных продуктов, поэтому были изучены реакции разложения бихромата аммония (БА)[23] и аммиачной селитры (АС) [22]:



Об их детонационной способности в литературе есть сведения лишь для аммиачной селитры. В работе [31], отмечается, что установившееся мнение о том, что вызвать детонацию в чистой селитре. относительно трудно и эта детонация склонна к затуханию, неправильно. Показано, что аммиачная селитра устойчиво детонирует ( $\sim 1100$  м/с), если критический диаметр заряда ее не меньше 80 мм.

Что же касается бихромата аммония, то известно лишь, что реакция его разложения инициируется при температуре 170-180°C и протекает самопроизвольно в форме горения. Нами показано, что фронт его горения составляет около 2 мм/с и не переходит в детонацию.

Исследование вышеуказанных реакций в условиях взрыва на наковальнях Бриджмена показало, что они легко разлагаются с детонационной скоростью (1,1-1,3 км/с) со 100% выходом независимо от диаметра и высоты исследуемого образца [22,23]. Существенным отличием указанных реакций от термитных является то, что их взрывное превращение не приводит к разрушительным эффектам установки. Это говорит о том, что наличие газа не способствует формированию ударной волны в системе.

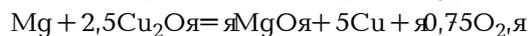
Таким образом, наличие или отсутствие газовой фазы при химических превращениях не играет никакой роли для осуществления сверхбыстрых превращений в условиях наших опытов. Другой важной особенностью является то, что выход реакций не зависит от размеров частиц (от десятков микронов до 0,2-0,5 мм) [17,24]. Это не укладывается в обычные рамки теории диффузии и массопереноса. Надо полагать, что в твердых телах существует некий, до сих пор не известный механизм сильного массопереноса. Дело в том, что существующие механизмы диффузии и массопереноса [32] не могут объяснить столь высокие выходы продуктов реакций при взаимодействии сравнительно крупных частиц друг с другом.

Нами было также обнаружено, что в условиях взрыва на наковальнях Бриджмена могут протекать сверхбыстрые (детонационные) эндотермические реакции практически при комнатной температуре [24]. Отметим, что осуществление чисто эндотермических реакций в условиях взрыва на наковальнях Бриджмена маловероятно, поскольку передаваемая образцу усилием пресса энергия незначительна и не может вызвать сколь-нибудь заметных выходов реакции. Так, например, нам не удалось в указанных условиях вызвать эндотермическую реакцию разложения оксидов  $MeO = Me + 0,5O_2$ , однако другая картина наблюдается, когда к оксиду добавляется активный металл. Тогда энергия термитной реакции  $Me + MeO^I = Me^I + MeO$  способствует эндотермическому разложению оксида при комнатной температуре, поэтому стехиометрию реакции в указанных условиях можно выразить уравнением:



где  $x$  — число молей дополнительно эндотермически разложившегося оксида.

Количественные определения для ряда термических реакций показали, что их можно выразить уравнением, являющимся:



Несложные расчеты [32] показывают, что коэффициенты полезного использования энергии экзотермических реакций довольно высоки и лежат в интервале 0,4-0,6.

Таким образом, показано, что энергия экзотермической реакции в условиях наших опытов способствует осуществлению эндотермических реакций при комнатной температуре с детонационной скоростью. Подобный эффект, на наш взгляд, нельзя осуществить другими существующими методами. Очевидно, что из-за чрезвычайно быстрого осуществления сдвиговых деформации волновым процессом в наших опытах наблюдаются новые эффекты, не замеченные или не протекающие в «мягких» условиях ВД+ДС и других методах воздействия на твердое тело.

### **Общая картина механизма твердофазных низкотемпературных детонационных реакций**

Совокупность полученных нами экспериментальных данных и фактов нельзя объяснить в рамках классических представлений химической кинетики.

К этим фактам прежде всего относятся:

а) Независимость детонационной скорости превращения экзотермических реакций от температуры и наличия или отсутствия газовой фазы в системе, полностью противоречащих классической гидродинамической теории детонации.

б) Довольно высокие выходы продуктов реакции (нередко 100%) за очень короткое время ( $10^{-6}$  с) независимо от размеров реагирующих частиц, что не укладывается в обычные теории диффузии и массопереноса.

в) Сверхбыстрые эндотермические реакции, осуществимые практически при комнатной температуре.

Отмеченные факты получают объяснение с единой точки зрения, если предположить, что инициатором и движущей силой химических реакций являются упругие волны.

Действительно, при взрыве таблеток испытуемого вещества запасенная сжатием энергия волновым процессом распространяется в системе [21]. Как известно, упругие волны в твердом теле бывают двух видов — продольные и поперечные. Первые создают в системе деформации сжатия и растяжения, вторые — деформации сдвига, причем скорости распространения поперечных

упругих волн значительно (почти вдвое) уступают таковым для продольных волн.

В работах [22,23] показано, что скорости химических реакций хотя и огромны ( $\sim 1 \text{ км/с}$ ), но значительно уступают (почти вдвое) скорости звука в данном теле. Следовательно, в наших экспериментах реализуется детонация с малой скоростью, и можно предположить, что за эту детонацию ответственны поперечные упругие волны, порождающие деформации сдвига в системе, а деформации сдвига значительно реакционноспособнее других видов деформаций.

Изучение поведения твердофазовых экзотермических реакций показало, что реакция, начавшись, идет до глубоких стадий превращения (нередко 100%) и не зависит от диаметра и высоты столба испытуемого вещества. Учитывая, что первоначально передаваемая системе сжатием таблетки механическая энергия незначительна [33] и не может активировать весь реакционный объем, а также принимая во внимание, что упругая волна при прохождении через тело быстро теряет энергию (по экспоненциальному закону), надо предположить, что начальная упругая волна достаточной мощности может инициировать химическое превращение лишь в некоторых микрообъектах твердого тела и не может доводить реакцию до глубоких стадий превращения. Поэтому естественно предположить, что реакция сама создает собственную упругую волну. Энергия экзотермической реакции поддерживает, не дает затухать упругой волне, в результате чего реакция самораспространяется во всем объеме реакционной смеси.

Значит, энергия химической реакции переходит не в тепло, а в основном в механическую энергию в виде упругих напряжений. Данный процесс нам представляется следующим образом. Предположим, протекает экзотермическая твердофазная реакция  $A \rightarrow B + Q$ , где  $Q$  – тепловой эффект реакции. Если удельный объем полученного продукта  $B$  больше, чем исходного вещества  $A$ , то, очевидно, что в соседнем слое появится упругое напряжение сжатия, приводящее к деформациям сжатия и соответственно сдвига в этом слое. Но если удельные объемы исходного вещества и продуктов реакции равны или даже у последнего удельный объем меньше, то в сильноэкзотермических реакциях также появится напряжение сжатия за счет термоупругости. Это связано с линейным расширением твердых тел в результате разогрева (даже небольшого), а твердое тело практически несжимаемо, тем более, известно, что повышение температуры даже на 2 градуса приводит к значительным упругим напряжениям (термоупругость).

Что же касается реакций, протекающих с выделением большого объема газов, то в соседних слоях появляются упругие напряжения растяжения, приводящие к деформациям растяжения и сдвига. Не исключено, что определенную роль в данном случае будет играть кавитационный механизм

захлопывания пузырьков газа, в результате чего создаются импульсы давления, вызывающие упругие напряжения в прилегающем слое.

Безусловно, такая картина образования упругих напряжений будет наблюдаться и при проведении реакции термическим механизмом. Однако за счет медленности процессов энергопередачи эти напряжения успевают релаксировать с переходом энергии в тепло. При быстрых же процессах энергопередачи, осуществляемых упругой волной, подавляющая часть химической энергии переходит в механическую, поддерживающую волновой процесс.

Предложенный механизм сверхбыстрых твердофазных реакций довольно просто объясняет, почему температура реакционной смеси существенно не повышается, и при образовании газообразных продуктов в системе не реализуется ударная волна. Несложные расчеты показывают, что значительная часть энергии экзотермической реакции переходит не в тепло, а в энергию упругих напряжений.

Как нами было показано [17,20,23], температура продуктов реакции не превышает 100°C, т.е. основная часть химической энергии выделяется не по тепловому механизму, а переходит в энергию упругих напряжений. Часть этой энергии затрачивается на работу вывода газообразных продуктов из зоны реакции. Несложные расчеты [20] показали, что средняя скорость вылета газообразных молекул из зоны реакций составляет ~2000 м/с. Между тем, скорость химических реакций в наших опытах [22,23] составляет ~1000 м/с. Полученные результаты объясняют, почему при осуществлении экзотермических реакций, протекающих с образованием газов, в системе не образуется ударная волна. Известно [31], что горение переходит в детонацию, когда газоприход в системе превалирует над газоотводом из системы, в результате чего образуется ударная волна, способствующая детонации. Между тем, в наших опытах скорость вылета газообразных молекул из зоны реакции (газоотвод) почти вдвое превышает скорости химической реакции (газоприход), поэтому в системе не реализуется ударная волна.

Обобщив вышесказанное, приходим к следующим выводам.

1. Обнаружено и изучено ранее не известное явление – низкотемпературная твердофазная детонация, заключающаяся в том, что инициатором данной детонации в твердом теле является упругая волна определенной интенсивности, возникающая за счет механического взрыва таблетки вещества, сжимаемой наковальнями Бриджмена.

2. Начавшись, реакция сама далее создает собственную упругую волну, т.е. энергия экзотермической химической реакции непосредственно переходит не в тепло, а в основном в упругие напряжения, которые поддерживают волновой процесс, не давая ей затухать. При этом наличие или отсутствие газа в системе не играет определяющей роли для поддержания волнового процесса, и реакции

протекают в детонационном режиме без существенного повышения температуры.

3. В сильном механическом поле, порождаемом прохождением упругих волн, твердое тело за счет деформации сжатия, растяжения и сдвига в некоторое время находится в особом состоянии, отличном от общеизвестных. В момент релаксации этих напряжений в некоторых микрообъектах твердое тело становится сильно проницаемым, кристаллическая решетка становится «рыхлой», и атомы одной частицы «свободно» проникают в другую частицу, создавая благоприятные условия для молекулярного перемешивания, и все процессы протекают почти без энергии активации.

4. Показано, что из комбинации деформации сжатия, растяжения и сдвига, порожденных прохождением упругих волн через твердое тело, более эффективными является сдвиговые деформации, которые в первую очередь ответственны за сверхбыстрые превращения в системе (детонация с малой скоростью), протекающие нередко со 100% выходом.

5. Обнаружено также упруговолновое сопряжение экзо- и эндотермических реакций, заключающееся в том, что упруговолновой процесс, поддерживаемый энергией экзотермической реакции, обеспечивает разнообразные сверхбыстрые низкотемпературные эндотермические превращения в твердом теле.

6. Коэффициент полезного использования энергии экзотермической реакции при осуществлении эндотермических превращений упруговолновым механизмом значительно больше, чем при других существующих способах осуществления эндотермических процессов.

7. Обнаруженное явление упруговолнового сопряжения экзо- и эндотермических реакций может коренным образом изменить технологические процессы получения различных химических продуктов, без использования катализаторов и растворителей, за весьма короткое время, тем самым упрощая технологию и отстраняя вредное экологическое воздействие некоторых жидкостей и растворов. Выявленным механизмом можно получить продукты, которые существующими методами не получаются, или получаются с большими затратами. Это могут быть самые разнообразные металлические и неметаллические сплавы, сополимеры несовместимых мономеров и т. д.

8. Упруговолновое воздействие за счет высокого коэффициента использования энергии экзотермической реакции может также эффективно применяться при процессах дробления и измельчения твердых тел, которые ныне осуществляются в различных мельницах с довольно высокой энергоемкостью.

9. При надлежащей организации эксперимента можно упруговолновым механизмом осуществить реакции и в жидкой среде, при больших скоростях воздействия жидкости приобретают упругость формы (особенность твердых

тел), и в них возможно распространение поперечных сдвиговых волн, вызывающих химические превращения.

## **ՑԱԾԸ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԴԵՏՈՆԱՑԻՈՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ**

### **Հ. Հ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ**

Ամփոփված են Բրիջմենի սալիկների վրա պայթյունով ընթացող ռեակցիաների հետազոտությունների արդյունքները: Ցույց է տրված, որ հայտնաբերված է գիտությանը նախապես անհայտ երևույթ՝ ցածրջերմաստիճանային պինդֆազային դետոնացիա: Հայտնաբերված է պինդֆազային քիմիական ռեակցիաների հարուցման և իրականացման նոր մեխանիզմ՝ փոխարկում առաձգական ալիքի ազդեցության ներքո դետոնացիոն արագությամբ:

Նշված պայմաններում հայտնաբերված է էֆեկտիվ համակցում էկզո- և էնդոթերմ ռեակցիաների համար, էկզոթերմիկ ռեակցիայի էներգիայի բավականին մեծ օգտակար օգտագործման գործակցով:

## **LOW-TEMPERATURE DETONATION REACTIONS**

### **H. H. MKHITARYAN**

This article represents common results of author investigations, which had been carried in the field of explosive solid phase reactions on Bridgmen's anvils. In articles published earlier, it was established new effect "low temperature detonation reactions", which has not been known earlier. New mechanism of initiation and realization of solid phase chemical reactions under influence of elastic wave spreads with detonation speed was established. It was shown that the temperature of reactions front and presence of gaseous phase are not necessary for reaction realization. The energy of exothermal reactions are transfer to mechanical stress, which by means of elastic wave are spreads in system and initiate various reactions by great yields independent of systems particle size. In mentioned conditions the energy of exothermal reactions can realize numerous endothermal reactions in system, which are unrealizable in normal conditions or go to very hard. That is were established effective compatible method for realization of exothermal and endothermal reactions, having great coefficient of energy transformation. The established mechanisms give possibility to create new chemical technologies, the essence of which are evident – high speed, the simplicity of used device, minimal cost of energy, the absence of liquid and gaseous phase, ecological purity. It's possible that the new methods will give a possibility for synthesis of new materials, which will be used in various productions.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1985, т.283, №4, с. 897.
- [2] Жорин В.А., Макарова И.Ф., Ген М.Я., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1981, т. 261, №2, с. 405.
- [3] Жаров А.А., Казакевич А.Г., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1976, т. 230, 12, с. 354.
- [4] Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Соловьева А.Б., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соединения, 1982, т Б. 24, №11, с. 866.
- [5] Бриджмен П.В. Новейшие работы в области высоких давлений, М., ИЛ, 1948, с.300.
- [6] Larsen H.A., Dricamer H.G. // J. Phys. Chem., 1957, v.61, p.1643.
- [7] Воларович М.П., Пархоменко Э.И. // Изв.АН СССР, сер. геофиз., 1957, №2 с. 190.
- [8] Петров А.А., Гоникберг М.Г., Анели Дж.Н. // Высокомолекулярные соединения, 1968, т.10(А), №4, с. 875.
- [9] Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В., Бурдина К.Л., Апарников Г.Л. // ДАН СССР, 1971, т.196, №4, с. 817.
- [10] Ярославский М.А. Реологический взрыв. М., Наука, 1982, с.193.
- [11] Буров В.Н., Житников П.П., Неверов В.В., Суппес В.Г. // ПМТФ, №4, 1986, с.110.
- [12] Айвазян Х.Г. Автореф. дисс. "Кинетика квазистационарных и катастрофических структурных превращений в гибкоцепных полимерах" доктора хим. наук. Ереван, 1992.
- [13] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. // ДАН СССР, 1986, т.288, №3, с. 657.
- [14] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С., Хзарджян С.М. // ДАН СССР, 1986, т. 228, №4, с. 911.
- [15] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С., Хзарджян А.А. // ДАН СССР, 1987, т. 292, №4, с. 887.
- [16] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. // ДАН СССР, 1987, т.294, №4, с. 912.
- [17] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А. // ДАН СССР, 1989, т.309, №2, с.384.
- [18] Бейлерян Н.М., Григорян Г.Г., Товмасын М.Р., Мхитарян А.А. // ЕГУ, 1999, №2. с. 129.
- [19] Григорян Г.Г., Бейлерян Н.М., Товмасын М.Р., Мхитарян А.А. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с. 79.
- [20] Мхитарян А.А. // ДНАН Армении, 2000, т. 101, №3, с.258.
- [21] Мхитарян А.А. // ДНАН Армении, 2000, т. 101, №4, с.326.
- [22] Мхитарян А.А. // Хим. ж. Армении, 2000, т 53, №3-4, с.3.
- [23] Մխիթարյան Հ.Հ. // Ազգայնագիտություն, 2000, (№505), 7,8 էջ 366.
- [24] Мхитарян А.А. // Хим. ж. Армении, 2000, т 53, № 3-4, с.10
- [25] Ениколопян Н.С., Вольева В.Б., Хзарджян А.А., Ершов В.В. // ДАН СССР, 1987, т.292, №5, с.1165
- [26] Ениколопян Н.С., Хзарджян А.А., Гаспарян Э.Э., Вольева В.Б. // ДАН СССР, 1987, т.294, №5, с.1151
- [27] Лякишев И.П., Плинер Ю.П., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Аллюминотермия. М., Металлургия, 1988, с.423.
- [28] Торосян А.Р. Автореф. дисс. "Поведение некоторых систем под воздействием высокого давления сочетаемого с деформацией сдвига" канд. ф.-м. наук. Ереван, ИППФ НАН РА, 1996.
- [29] Костаян Т.А. Автореф. дисс. "Исследование механохимических окислительно-восстановительных реакций" канд. хим. наук. Ереван, ИХФ им. Налбандяна НАН РА, 1999.

- [30] Харитон Ю.Б., Ратнер С.Б. // ЖФХ, 1946, т. 20, с. 221.
- [31] Беляев А.Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., Наука, 1968, с.255.
- [32] Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М., Мир, 1983, с.360.
- [33] Шагинян А.А. // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №3, с.115.

ЦИНК-СИЛИКАТНЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МАТЕРИАЛ,  
ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ СООСЖДЕНИЯ

Д. П. ЕГИАЗАРЯН и А. П. ГЮНАШЯН

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

Поступило 26 V 2005

Методом соосаждения получен цинк-силикатный люминесцентный материал из смеси щелочно-силикатных растворов с различным кремневым модулем ( $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ ) и водных растворов хлорида цинка с одновременной активацией.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Разработка силикатных люминофоров актуальна для создания высокоэффективных люминесцентных ламп, газоразрядных знаковинтезирующих индикаторов, используемых в производстве телевизионных экранов.

Традиционная технология производства этих материалов заключается в спекании шихты из предварительно подготовленных люминофорно-чистых солей (или оксидов) и диоксида кремния при температурах 1200-1350°C. Продолжительность одной термообработки составляет несколько часов при неоднократном повторении процесса термообработки с использованием минерализирующих добавок [1-3]. Недостатками традиционного метода получения силикатных люминофоров являются высокая температура и большая продолжительность термической обработки шихты, неравномерное распределение активаторов, а также создание восстановительной атмосферы. Кроме того, большая вязкость и малая реакционная способность силикатов чрезвычайно мешают получению гомогенного химического состава образующихся силикатов. Известны способы образования силикатных люминофоров золь-гель методом [4,5]. Однако они применяются для получения небольших количеств продукта из-за сложности технологического режима и высокой себестоимости полученных люминофоров.

Ортосиликат цинка, активированный марганцем  $\text{Mn}^{2+}$ (виллемит), рассматривается как наиболее перспективный люминесцентный материал

зеленого цвета свечения благодаря высокому квантовому выходу при возбуждении, высокой насыщенности цвета, стабильности технологических свойств, устойчивости к химическим и тепловым воздействиям.

Целью данной работы является получение цинк-силикатного люминесцентного материала (люминофора) методом соосаждения [6-8] из смеси щелочно-силикатных растворов с различным кремневым модулем ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ). Получение люминофоров указанным способом отличается простотой, а процесс формирования структуры люминофора протекает при низких температурах.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве исходных растворов для получения цинк-силикатного люминофора были использованы: щелочно-силикатные растворы с кремневым модулем  $N=(\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) = 0,5-2,0$ ; одномолярный раствор  $\text{ZnCl}_2$ ; водный раствор  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Опыты проводились при температуре  $25^\circ\text{C}$  в реакторе емкостью 0,5 л, снабженном мешалкой (240 об/мин<sup>1</sup>).

Расчетные количества исходных растворов сливались в реактор при непрерывном перемешивании. Образовавшаяся пульпа перемешивалась в течение 0,5 ч, после чего фильтровалась. Осадок на фильтре промывался дистиллированной водой ( $20-25^\circ\text{C}$ ) при масс.отн. ж:т = 6:1 до отсутствия  $\text{Cl}^-$  иона в промывных водах. Промытый и высушенный при температуре  $110-115^\circ\text{C}$  осадок подвергался термической обработке при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Полученные образцы исследовались рентгенографическим методом на дифрактометре «ДРОН-3» с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением [9] и ИК спектроскопическим методом на спектрофотометре «SPECORD», регистрирующем спектры поглощения в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  [10].

Для идентификации фазового состава продуктов термической дегидратации силикатов, отличающихся соотношением компонентов  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ , была приготовлена серия осадков, в которых соотношение компонентов  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  составляло 1:2, 1:1, 2:1.

Дифрактограммы и ИК спектры всех дегидратированных образцов идентичны и соответствуют ортосиликату цинка  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ .

На наличие мономерного аниона  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  указывают полосы поглощения в области частот  $800-1000 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть приписаны асимметричным валентным колебаниям –  $\nu_{\text{as}}(-\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ , полоса с частотой  $520 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям углов  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  в тетраэдре  $\text{SiO}_4$ . Отсутствие полос поглощения в области  $550-800 \text{ см}^{-1}$  указывает на отсутствие мостиковых связей  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ . Некоторое перераспределение интенсивностей полос поглощения обусловлено присутствием аморфного  $\text{SiO}_2$  в исследуемых образцах (рис. 1).

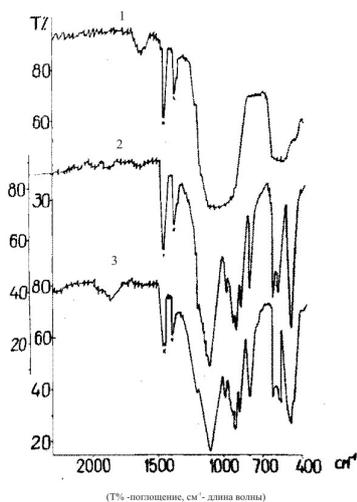


Рис. 1 ИК спектры поглощения цинк-силикатов: 1 –  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2=2:1$ ; 2 –  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2=1:1$ ; 3 –  $\text{ZnO}:\text{SiO}_2=1:2$

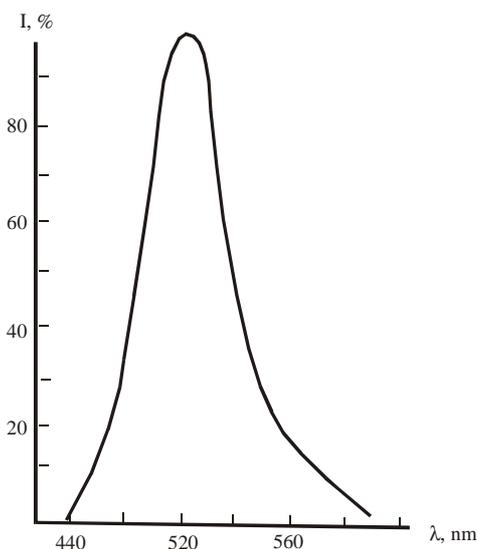


Рис. 2. Спектр излучения люминофора  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Mn}$ .

Рассчитанные параметры исследуемых образцов силиката цинка близки к параметрам гексагональной элементарной ячейки ортосиликата цинка (виллемита), для которого  $a=9,34 \text{ \AA}$ ,  $b=13,95 \text{ \AA}$  (рис. 2). Проведенные рентгенографические и ИК спектроскопические исследования полученных осадков показали, что при взаимодействии хлористого цинка с щелочно-кремнеземистым раствором, независимо от кремневого модуля исходного раствора (в данном случае в пределах 0,5-2,0), после термической обработки при  $1100^\circ\text{C}$  и дегидратации цинк находится только в виде ортосиликата, что соответствует фазовой диаграмме [11].

Ортосиликат цинка, активированный марганцем, имеет спектр излучения с максимумом при  $525 \text{ нм}$  (рис. 2), люминесцирует зеленым светом при фотовозбуждении.

Измерения световых и электрических параметров экспериментальных образцов люминофоров марки К-35 в лампах мощностью  $15 \text{ Вт}$ , а также яркости их свечения при возбуждении вакуумным ультрафиолетовым излучением, проведенные в измерительной лаборатории электролампового завода (г. Ереван) и НИИ «Люминофор» (г. Ставрополь), показали пригодность и эффективность использования синтезированного люминофора (табл. 1,2, рис. 2).

Таблица 1

**Световые и электрические параметры люминофорных ламп,  
изготовленных на опытных образцах люминофоров**

N ламп	Проверка после 0,25 ч				Проверка после 100 ч				Марка люминофора, (типы ламп)
	напряжение, В	ток, Е	световой поток, лм/Вт	мощность, Вт	напряжение, В	ток, А	световой поток, лм/Вт	мощность, Вт	
1	58	0,30	572	14	60	0,20	466	14	К – 35 (ЛЗ – 15)
2	54	0,30	572	14	54	0,31	413	13	
3	54	0,31	572	13,5	58	0,30	424	14	
4	57	0,30	551	14	57	0,30	414	13,5	
5	57	0,30	572	14	58	0,30	431	14	
6	58	0,30	572	14	60	0,29	432	13,7	
ср.зн.	56,3	0,30	566	13,9	58	0,30	432	13,7	

Таблица 2

**Параметры люминесцентных характеристик люминофоров  
в зависимости от способа получения**

Марка люминофора	Химический состав	Способ получения	Относит. яркость свечения, %	Координаты цветности		Цвет свечения
				X	Y	
типовой образец, К-35	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Mn	твердофазный	100	0,185	0,745	зеленый
опытный образец, К-35	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Mn	соосаждение	102	0,170	0,745	зеленый

Из вышеизложенного следует, что использование метода соосаждения позволяет снизить температуру термообработки и уменьшить продолжительность процесса получения цинк-силикатного люминофора. Полученные люминофоры удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к этому классу материалов.

**ՀԱՄԱՆՍՏԵՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՑԻՆԿ-ՍԻԼԻԿԱՏՍՅՐՆ  
ԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՏՍՅՐՆ ՆՅՈՒԹԻ ՍՏՅՈՒՄԸ**

**Ջ. Պ. ԵՂԻՍԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ**

Հիմնա-սիլիկատային և ցինկի բյուրեղի լուծույթներից համանստեցման եղանակով սինթեզված է ցինկ-սիլիկատային լյումինաֆոր համապատասխան ակտիվատորով: Ստացված լյումինաֆոր նյութը իր հատկություններով չի զիջում արդյունաբերական նմուշներին:

## ZINK-SILIKATE LUMINESCENT MATERIAL OBTAINED BY THE METOD OF CO -PRECIPITATION

D. P. EGIAZARYAN and A. P. GYUNASHYAN

Silicate crystal luminophores are widely used in different branches of industry, in particular, in luminescent lamps and in color displays. Traditional technology of their production is done from prepared in advance luminophore – clean sodium (or oxides) and silica dioxides. Production of silicate luminophores using traditional technology has some difficulties due to a necessity of long time baking for completing of its synthesis. This work is devoted to a possibility of luminophores production(zinc –silicate ) on a base of silicate using method of precipitation of water solutions using alkaline-silica solutions of module of silicon  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  with different sodium's and aqueous solutions of the zinc's salts with any activation. The light and electrical measurements of synthesized experimental samples of silicate luminophores in the lamps with the power of 15 watts, as well as testing of their luminescence brightness at vacuum ultra-violet radiation performed in industrial environment have shown their suitability and high efficiency.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А.* Неорганические люминофоры. Л., Химия, 1975, с. 184.
- [2] *Новикова А.И., Девятых Э.В., Бендерская Л.П.* // Сб. науч. трудов “Методы получения и исследования люминофоров и особо чистых веществ”. ВНИИЛ, Ставрополь, 1979, вып. 18, с. 33.
- [3] *Головкин А.Г., Греков Ф.Ф., Черновец Б.В.* // Журнал прикладной химии, 2004, т. 77, вып. 10, с. 1605.
- [4] *Попович Н.В., Христов Ц.И., Галактионов С.С.* // Стекло и керамика, 1993, №9-10, с. 19.
- [5] *Христов Ц.И., Попович Н.П., Галактионов С.С., Сосцин Н.П.* // Неорганические материалы, 1996, т.32, №1, с.89.
- [6] А.с. 15774622 СССР, МПК С 09 К 11/54,11/59 // Б.и. 1990, №24.
- [7] *Егiazарян Д.П., Гюнашян А.П., Караханян С.С.* // Тезисы докл. VII Межд. конф. по высокотемп. химии силикатов и оксидов. Санкт-Петербург, 1998, с. 37.
- [8] *Егiazарян Д.П., Гюнашян А.П., Караханян С.С.* // Тезисы докл. VIII Межд. конф. по высокотемп. химии силикатов и оксидов. Санкт-Петербург, 2002, с. 214.
- [9] *Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М., Госхимиздат, 1957, с. 867.
- [10] *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. М., Наука, 1968, с.163.
- [11] *Торопов А.А., Барзаковский В.П., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. М.-Л., Наука, 1965, с. 535.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК.546.98+543.25+668.6

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II)  
АЛЛИЛТИОМОЧЕВИНОЙ

А. Р. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 VI 2005

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие палладия(II) с аллилтиомочевинной. Определены оптимальные концентрации серной и хлористоводородной кислот. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале содержаний  $5,0 \cdot 10^{-6}$  -  $1,4 \cdot 10^{-4}$  М Pd(II) (2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и  $1,0 \cdot 10^{-5}$  -  $1,2 \cdot 10^{-4}$  М Pd(II) (2 М HCl). Методами молярных отношений, изомолярных серий и сдвига равновесия определены составы образующихся комплексных соединений. Разработанный метод фотометрического определения палладия(II) аллилтиомочевинной применен для его определения в электролите палладирования.

Рис. 3, библи. ссылок 8.

Для спектрофотометрического определения палладия(II) широко применяются органические реактивы. Предложен высокочувствительный спектрофотометрический метод одновременного определения палладия и кобальта. В качестве реагента применен 5-(5-нитро-2-пиридилазо)-2-4-диаминотолуол. Палладий реагирует в сильноокислой среде ( $\lambda_{\max} = 592$  нм), а кобальт – при pH 5,0-6,5 ( $\lambda_{\max} = 586$  нм). Градуировочный график линеен в интервале 0-1,5 мг/л [1].

Определение микроколичеств палладия(II) в катализаторах каталитическим кинетическим спектрофотометрическим методом основано на реакции восстановления кристаллического фиолетового гипофосфитом натрия, катализируемой палладием в среде ацетатного буфера (pH 5,5). Градуировочный график линеен от 0 до 0,8 мкг/25 мл палладия [2].

Установлено, что палладий реагирует с диэтазонгидрохлоридом с образованием комплексов состава 1:1 и 1:2. Количественная экстракция

диэтазинтетрайодопалладия в хлороформе может быть применена для спектрофотометрического определения палладия [3]. Чувствительный каталитический фотометрический метод определения следов палладия с использованием компьютеризованного фотометра зондового типа описан в работе [4]. Фотометрическое определение палладия в гальванических ваннах может быть проведено в присутствии золота и меди [5].

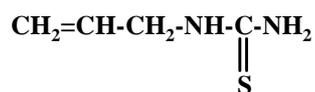
Применение S-ундецилтиуроний хлорида положено в основу определения палладия в рудах экстракционным методом. Экстракция проходит быстро по типу ионнообменных реакций. Высказано предположение об образовании комплексного соединения палладия с возможным участием серы [6].

Тиомочевина и ее производные – фенилтиомочевина [7], N-N-дифенил- и N-N<sup>1</sup>-дифенилтиомочевины [8], предложены в качестве реактивов для фотометрического определения палладия.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия палладия(II) с производным тиомочевины – аллилтиомочевиной, разработке метода его фотометрического определения, а также имеет целью сравнение метрологических характеристик вышеуказанных производных тиомочевины.

### Экспериментальная часть

Стандартный раствор палладия(II) готовили растворением металлического палладия в азотной кислоте с последующей денитрацией. Раствор аллилтиомочевины (АТМ)



готовили растворением точно взятой навески в дистиллированной воде. Рабочие растворы серной и хлористоводородной кислот готовили разбавлением концентрированных растворов. Оптические плотности измеряли на спектрофотометре “СФ-4А”.

Предварительными опытами было установлено, что при добавлении АТМ к раствору палладия(II) образуются прозрачные растворы желтого цвета. Спектры реагирующих компонентов и продукта химической реакции представлены на рис. 1.

Как следует из приведенных данных, образуется новое индивидуальное соединение комплексного характера. Максимальное и постоянное значение оптической плотности достигается при соотношении Pd(II):АТМ = 1:3 и Pd(II):АТМ = 1:4 соответственно в солянокислой и сернокислой средах. В широком диапазоне концентраций (рН 1-7 *М* HCl и рН 1-5 *М* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) наблюдается постоянство значений оптической плотности.

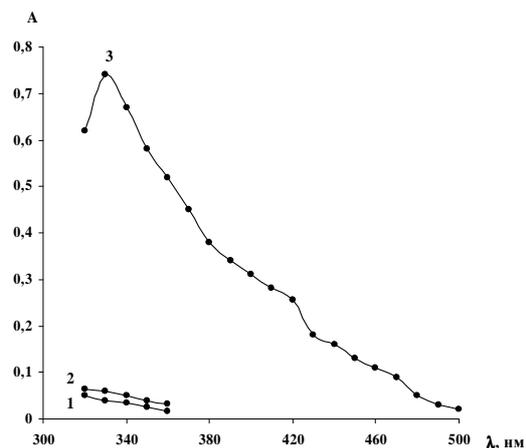


Рис.1. Спектры поглощения ( $l = 1 \text{ см}$ ): 1)  $0,2 \text{ мл } 7,572 \cdot 10^{-3} \text{ М Pd(II)}$ ; 2)  $0,2 \text{ мл } 7,572 \cdot 10^{-2} \text{ М АТМ}$ ; 3)  $0,2 \text{ мл } 7,572 \cdot 10^{-3} \text{ М Pd(II)} + 0,2 \text{ мл } 7,572 \cdot 10^{-2} \text{ М АТМ} + 2 \text{ М HCl}$ .

В дальнейшем измерения проводили при средних значениях, а именно, в  $2 \text{ М}$  растворах кислот. Максимальное значение оптической плотности достигается через  $5 \text{ мин}$  после добавления реагента и остается неизменным в течение  $30 \text{ мин}$ .

Градуировочный график ( $2 \text{ М}$  соляная кислота) линеен в области в  $2,0 \cdot 10^{-5}$ - $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  палладия ( $1,06$ - $13,0 \text{ мкг/мл}$ ). Мольный коэффициент поглощения, рассчитанный по данным градуировочного графика,  $\epsilon_{320} \sim 5000 \text{ л } \epsilon \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Градуировочный график для сернокислых растворов линеен в интервале  $5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ - $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  ( $0,53$ - $14,9 \text{ мкг/мл}$ ). Мольный коэффициент поглощения комплексного соединения палладия с аллилтиомочевинной равен  $\epsilon_{320} = 6040 \text{ л } \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Чувствительность определения палладия в сернокислой среде несколько выше, чем в солянокислой. Состав комплекса палладия(II) с АТМ был определен методами сдвига равновесия и изомолярных серий (рис. 2 и 3).

Как следует из приведенных данных, результаты в солянокислых растворах ( $\text{Pd(II)}:\text{АТМ}=1:3$ ) отличаются от результатов в сернокислых растворах ( $\text{Pd(II)}:\text{АТМ}=1:4$ ).

Составы комплексов палладия(II) с АТМ были определены также методом изомолярных серий (рис. 3). Метод изомолярных серий подтверждает данные, полученные как методом мольных отношений, так и сдвига равновесия – в зависимости от природы кислот образуются комплексы различного состава  $\text{Pd(II)}:\text{АТМ}=1:3$  и  $\text{Pd(II)}:\text{АТМ}= 1:4$ . Образование последнего регистрируется также и методом амперометрического титрования.

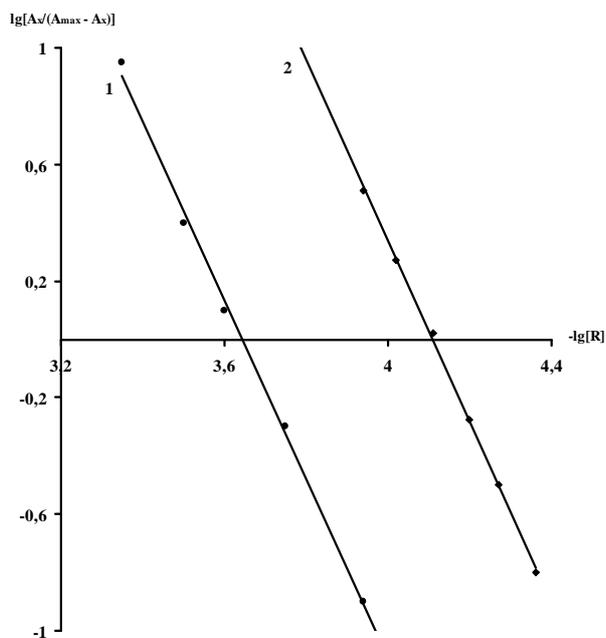


Рис. 2. Определение состава комплекса Pd(II) с АТМ методом сдвига равновесия; 1 –  $[\text{HCl}] = 2 \text{ M}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ ,  $\lambda = 330 \text{ нм}$ ; 2 –  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ M}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ ,  $\lambda = 330 \text{ нм}$ .

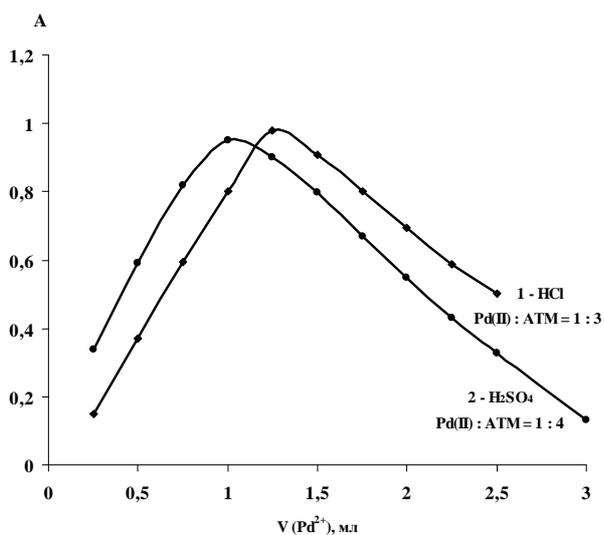


Рис. 3. Определение состава комплекса Pd(II) с АТМ методом изомолярных серий:  $[\text{Pd(II)}] = [\text{ATM}] = 7.572 \cdot 10^{-2}$ , ( $V_{\text{сумм.}} = 5.0 \text{ мл}$ ). 1)  $[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ ,  $\lambda = 320 \text{ нм}$ . 2)  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ M}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ ,  $\lambda = 330 \text{ нм}$ .

По-видимому, состав образующихся комплексов можно представить в виде  $[\text{Pd(ATM)}_3\text{Cl}]\text{Cl}$  и  $[\text{Pd(ATM)}_4]\text{SO}_4$ . В отличие от аквакомплекса палладия в сернокислой среде, в солянокислых растворах палладий(II) находится в виде

прочного хлоридного комплекса, что затрудняет образование координационно-насыщенного соединения с АТМ.

Полученные данные позволили разработать метод спектрофотометрического определения палладия(II) в электролите палладирования. С этой целью к аликвотной части анализируемого электролита добавляли концентрированную серную кислоту для получения 2,0 М раствора, затем 1,0 мл 0.5% АТМ, доводили объем дистиллированной водой до 25,0 мл и измеряли оптическую плотность растворов по отношению к “холостому” раствору ( $l = 1$  см,  $\lambda = 330$  нм). Методом добавок получено содержание 2.89 мкг/мл Pd(II). Погрешность определения (2,78%) вполне допустима, что позволяет рекомендовать аллилтиомочевину в качестве реактива для спектрофотометрического определения палладия.

Молярные коэффициенты поглощения окрашенных комплексов, образующихся при взаимодействии палладия(II) с ТМ, АТМ, ФТМ, а также N,N- и N,N<sup>1</sup>-ДФТМ, имеют следующие значения, соответственно:  $\epsilon(\text{ТМ}) = 4 \cdot 10^3$ ;  $\epsilon(\text{АТМ}) = 5 \cdot 10^3$ ;  $\epsilon(\text{ФТМ}) = 6 \cdot 10^3$ ;  $\epsilon(\text{N,N-ФТМ}) = 1,4 \cdot 10^4$ .

Ароматические производные ТМ обеспечивают несколько большие значения молярного коэффициента светопоглощения, однако работать с ними неудобно, поскольку они не растворимы в воде (растворяются в смеси ацетона и этанола). Использование аллилтиомочевины более целесообразно, поскольку она водорастворима, а также более доступна с точки зрения стоимости и простоты синтеза.

## ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ(II)-Ի ՍՊԵԿՏՐՈՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱԼԻԼԹԻՈՄՄԻՉԱՆՅՈՒԹՈՎ

Ա. Ռ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Սպեկտրաչափական եղանակով ուսումնասիրվել է պալադիումի փոխազդեցությունը ալիլթիոմիզանյութի հետ: Որոշվել են ծծմբական թթվի և աղաթթվի օպտիմալ կոնցենտրացիաները: Ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկումը նկատվում է  $5,0 \cdot 10^{-6} - 1,4 \cdot 10^{-4}$  М Pd(II) (2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) և  $1,0 \cdot 10^{-5} - 1,2(10^{-4}$  М Pd(II) (2 М HCl) տիրույթում: Մոլային հարաբերությունների, իզոմոլյար սերիաների և հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակներով որոշվել է առաջացած կոմպլեքսային միացությունների բաղադրությունը: Ալիլթիոմիզանյութով պալադիում(II)-ի սպեկտրաչափական որոշման եղանակը կիրառվել է պալադիումապատման էլեկտրոլիտում նրա որոշման համար:

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM(II) BY ALLYLTHIOUREA

A. R. MKRTCHYAN

An interaction between allylthiourea and palladium(II) has been studied by means of spectrophotometric method. Optimal concentrations of hydrochloric and sulfuric acids have been determined. Subjecting of the data obtained to the photometry's main law is observed within  $5.0 \cdot 10^{-6} - 1.4 \cdot 10^{-4}$  M Pd(II) ( $2$  M  $H_2SO_4$ ) and  $1.0 \cdot 10^{-5} - 1.2 \cdot 10^{-4}$  M Pd(II) ( $2$  M HCl) concentration range. Compositions of the forming complex compounds have been determined by means of molar ratio, isomolar series and equilibrium shift methods. The method of spectrophotometric determination of palladium(II) by allylthiourea has been applied for analysis of palladium-plating electrolytes.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Lin Gen-Gi, Cheng Yong-Ging* // Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, v. 23, №5, p. 1021 // РЖХ 04.05-19Г.135.
- [2] *Dong Hui-Ru, Lio Li-Na* // Chinese Journal of Spectroscopy, 2003, v. 20, №1, p. 39 // РЖХ 04.02-19Г.166.
- [3] *Miciuk W., Regulska E., Puzanowska H.* // Journal of Trace and Microprobe Technique, 2003, v. 21, №4, с. 583 // РЖХ 04.08-19Г.130.
- [4] *Моусави М.Ф., Рахмани А., Барзегар М.* // ЖАХ, 2004, т.59, №1, с.80.
- [5] *Qiu Shan, Qiu Xiang-Chu, Huang Shu-Ming* // Plating and Surface Finishing, 2003, v. 25, №1, p.26 // РЖХ 04.10-19Г.166.
- [6] *Миргород Ю.А., Егорова Г.А., Аникин В.Ю.* // Сб. статей по материалам Первой всероссийской конференции, Орел, изд. «Орлик», 2003, с. 74 // РЖХ 04.11.-19Г.164.
- [7] *Мкртчян А.Р., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2004, №3, с. 65.
- [8] *Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 26.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

УДК 543.4+547.94+547.972

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНАЛЬГИНА  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ  
В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ**

**Ж. М. АРСТАМЯН и М. А. МКРТЧЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VI 2005

Исследовано взаимодействие анальгина с основным красителем трифенилметанового ряда – кристаллическим фиолетовым. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией смесью дихлорэтана с толуолом (2:1).

Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии и т. д. Разработанная методика применена для определения анальгина в спазмалгоне, баралгетесе и пенталгине-Н.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

В последние годы в медицине часто обращают внимание на всевозможные побочные эффекты, связанные с применением различных лекарственных препаратов. Так, при длительном применении анальгина (1-фенил,2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-N-метансульфонат натрия) возможно угнетение процессов кроветворения (гранулоцитопения и др.) [1]. Поэтому требуется разработка чувствительных методов определения малых количеств анальгина. С этой точки зрения применение основных красителей в качестве реагента для определения анальгина представляет большой интерес.

Ранее нами была разработана методика определения анальгина основным красителем диазинового ряда – сафранином Т [2].

Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения основного красителя трифенилметанового ряда – кристаллического фиолетового (КФ) в качестве реагента для экстракционно-фотометрического определения анальгина.

## Экспериментальная часть

Раствор анальгина готовили из лекарственного препарата серии 220104 (содержащего 95,8% анальгина) согласно прописи[3]. Рабочие растворы получили разбавлением запасного раствора водой. Раствор красителя готовили растворением навески препарата марки "для микроскопии" в воде и отфильтровали. Оптическую плотность (ОП) измеряли на спектрофотометре "СФ-16", рН растворов – на потенциометре "ЛПУ-01" со стеклянным электродом.

Предварительными опытами было установлено, что анальгин с катионом красителя КФ образует ионный ассоциат фиолетового цвета.

Исследованы оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата. Так, в качестве растворителя испытаны хлорпроизводные насыщенных углеводов, ароматические углеводороды, сложные эфиры уксусной кислоты, а также их бинарные смеси. Наиболее эффективной оказалась смесь дихлорэтана<sup>1</sup> с толуолом (2:1), при которой извлечение ионного ассоциата максимально, а "холостого опыта" – минимально. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны 585-590 нм.

Анальгин практически полностью извлекается однократной экстракцией из 1,0 М по HCl растворов в присутствии  $1,849 \cdot 10^{-4} - 2,45 \cdot 10^{-4}$  М красителя. Экстракционное равновесие достигается за минуту. Методом повторной экстракции был определен фактор извлечения ( $R=0,96$ ). Окрашенные экстракты устойчивы в течении 12 ч. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации анальгина  $4,63 - 27,76$  мкг/мл ( $1,39 \cdot 10^{-5} - 8,36 \cdot 10^{-5}$  М). На основании данных калибровочного графика было рассчитано среднее значение молярного коэффициента погашения  $\epsilon_{590} = 5,7 \cdot 10^5 \pm 500$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение катиона красителя к аниону анальгина в ионном ассоциате равно 1:1.

Разработанная нами методика применена для определения анальгина в лекарственных препаратах – спазмалгоне, баралгетасе и пенталгине-Н.

В мерную колбу емкостью 50 мл помещают точную навеску порошка растертых таблеток (1 шт) перечисленных выше лекарственных препаратов, растворяют в небольшом количестве воды, энергично встряхивают, объем мерной колбы доводят водой до метки, фильтруют через сухой фильтр в другую колбу (раствор А). 1 мл раствора А переносят в мерную колбу на 50 мл, снова доводят до метки водой (раствор Б).

В делительной воронке к аликвотной части раствора Б (0,3-0,6 мл) приливают 2 мл 1,0 М HCl, 0,4 мл 0,0025% раствора КФ, 2 мл смеси дихлорэтана с толуолом (2:1). После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта на спектрофотометре "СФ-16" при длине волны 590 нм,  $b=0,1$  см.

---

<sup>1</sup> Приянеоб. одимостияпроводятядополнительнуюочисткуяперегонкой.я

Так как лекарственные препараты по ГОСТ-у содержат также другие органические вещества, влияние которых не установлено, и нет метода для установления количества анальгина в этих объектах, правильность результатов анализа проверена методом добавок. Результаты приведены в таблице.

Таблица

**Определение анальгина в лекарственных препаратах**

( $p=0,95$ ,  $n=5$ ,  $t_{\alpha}=2,78$ )

Лекарственный препарат, серия	А (оптическая плотность)		$\Delta A$	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\Delta A \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$
	введено	найдено			
спазмалгон 670504	– 0,30	0,32 0,63	0,31	1,10	$0,31 \pm 0,004$
баралгетас 3883	– 0,30	0,32 0,60	0,28	1,98	$0,28 \pm 0,006$
пенталгин-Н 270804	– 0,30	0,26 0,54	0,28	2,15	$0,28 \pm 0,01$

Из таблицы следует, что сопутствующие анальгину органические вещества практически не мешают определению анальгина в вышеуказанных лекарственных препаратах. Содержание анальгина в лекарственных препаратах находят по калибровочному графику, построенному по фармакопейному анальгину. Содержание анальгина в одной таблетке определяют по формуле

$$X = \frac{aV}{V_1 g_1}, \text{ где } a - \text{ количество анальгина, найденного по калибровочному}$$

графику,  $V$  - общий объем лекарственного препарата (с учетом разбавления).  $V_1$  - аликвотная часть раствора,  $g_1$  - навеска одной таблетки.

Разработанный нами метод отличается чувствительностью, простотой и доступен для применения в лабораториях.

ԱՆԱԼԳԻՆԻ ԷՔՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ  
ՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆՈՎ ԴԵՂԱՆՑՈՒԹԵՐՈՒՄ

Ճ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ և Մ. Ա. ՄԿՐՏՅԱՆ

Հետազոտված է անալգինի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ՝ բյուրեղային մանուշակագույնի հետ: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն: Մեթոդիկան կիրառվել է անալգինը սպազմալգոնում, բառալգետասում և պենտալգին-Ի-ում որոշելու համար:

**EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ANALGINUM  
BY CRYSTAL VIOLET IN PHARMACEUTICALS**

**Zh. M. ARSTAMYAN and M. A. MKRTCHYAN**

In interaction of analginum anion with dye of triphenylmethane raw crystal violet has been studied. Formed ionic association could be extracted once through by dichloroethane-toluene (2:1) binary mixture. Under optimal acidity conditions (1M HCl) analginum in extracted practically quantitative ( $R=0,96$ ) during 1 min shaking. Maximal extinction for dye aqueous solutions and for extracts of compound at the some value of wavelength  $\lambda=585-590$  nm. The range of determined concentration of analginum is 4,63-27,76 mg/ml ( $1,39 \cdot 10^{-5}-8,36 \cdot 10^{-5}$  M). The molar coefficient of extinction  $\epsilon_{590}=5,7 \cdot 10^5 \pm 500$  l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>. The method was used for the determination of small amounts of analginum in spazmalgonum, baralgetase and pentalgine-H.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Машковский М. Д.* Лекарственные средства. Харьков, Торсинг, 1997, ч.1, с. 144, 159.
- [2] *Арстамян Ж. М.* // Хим. ж. Армении, 2004, т.57, №4, с.53.
- [3] Государственная фармакопея СССР. М., Медицина, 1968, с. 94.

О Р Г А Н И Ч Е С К А Я Х И М И Я

УДК 615.778.25 + 547

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРОПАНОЛОВ-2 С РАЗНЫМИ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Э. Г. МЕСРОПЯН, А. А. АВЕТИСЯН А. С. ГАЛСТЯН,  
И. Р. АРУТЮНОВА и Г. А. ШАХНАЗАРЯН

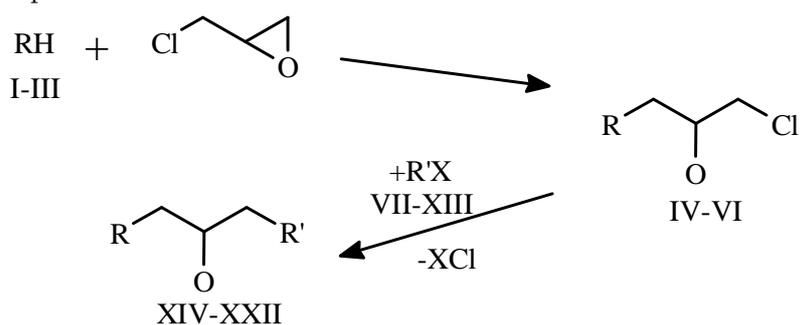
Ереванский государственный университет

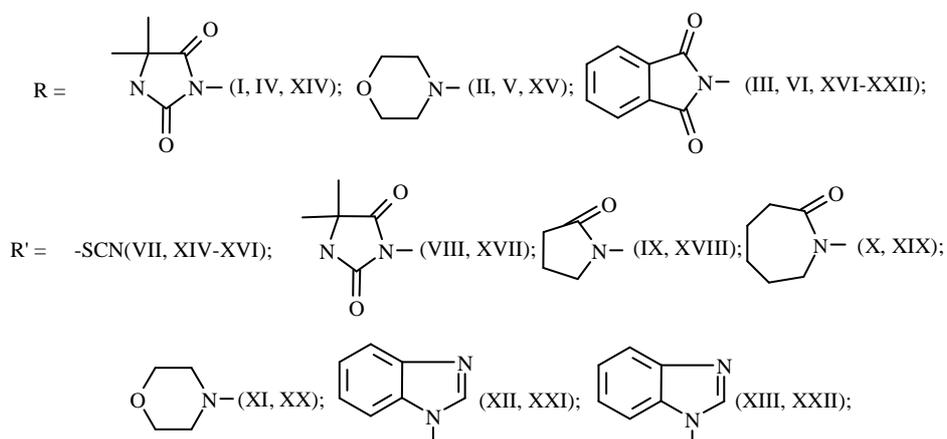
Поступило 9 XII 2003

На базе синтезированных 1-замещенных-3-хлорпропанолов-2 взаимодействием 1-замещенных-3-хлорпропанолов-2 с некоторыми N-нуклеофилами и тиоцианатом калия получены новые производные пропанолов-2 с разными гетероциклическими заместителями.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Разработка путей синтеза соединений с гетероциклическими фрагментами и поиск в этом ряду новых биологически активных веществ являются актуальной проблемой современной органической химии [1-5]. Нами разработан метод синтеза пропанолов-2 с различными гетероциклическими фрагментами. Взаимодействием эпихлоргидрина с 5,5-диметилгидантоином I, морфолином II, фталимидом III синтезированы соответствующие производные 3-хлор-пропанола-2 IV-VI по схеме:





X = K(VII); Na(VIII-X); H(XI-XIII)

Установлено, что под действием гетероциклов I-III раскрытие оксидного кольца происходит по правилу Красуского, т. е. гидроксильная группа образуется у наименее гидрогенизированного атома углерода, чему способствуют также и стерические факторы [6,7]. Взаимодействием соединений IV-VI с тиоцианатом калия получены новые 1-N-замещенные-3-тиоцианпропанола-2 (XIV-XVI).

Изучено также взаимодействие соединения IV с натриевыми производными 5,5-диметилгидантоина, капролактама, пирролидона, а также с морфолином, бензотриазолом и бензимидазолом в присутствии едкого кали. Для выявления оптимальных условий синтеза исследовано влияние среды, температуры, продолжительность реакции и соотношение исходных компонентов.

## Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на спектрометре "Mercury-300 (фирмы Varian)" с рабочей частотой 300 МГц, растворитель – ДМСО- $d_6$ ; T=30°. ИК спектры сняты на спектрофотометре "Specord IR-75".

Индивидуальность и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках "Silufol UV-254"; элюент – хлороформ-этанол-гексан для XIV-XVI, XX-XXII, хлороформ-этанол-ксилол для XVII-XIX, проявление – параами йода.

**1-(5<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-Диметил-3<sup>1</sup>-N-гидантоино)-3-тиоцианпропанол-2(XIV).** Смесь 9,32 г (0,1 моля) эпихлоргидрина и 12,8 г (0,1 моля) 5,5-диметилгидантоина нагревают 10 ч при 150°C, затем растворяют в 25 мл ацетона и по каплям добавляют к 10,7 г (0,11 моля) тиоцианата калия в 25 мл ацетона. Смесь нагревают 30 ч на водяной бане. После отгонки ацетона добавляют 50 мл воды, полученные кристаллы фильтруют, промывают эфиром и сушат (табл. 1,2).

Таблица 1

**Данные элементного анализа и физико-химические характеристики соединений XIV-XXII**

Соединение	Т.кип., °C/ <i>мм рт ст</i> (пD <sup>20</sup> )	Т.пл., °C	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %			R <sub>f</sub> (соотношение элюентов)	Выход, %
				C	H	N	C	H	N		
XIV	–	150	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	44,19	5,65	17,56	44,43	5,39	17,27	0,58 (1 : 0,2 : 0,4)	62,90
XV	–	134	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	47,65	7,16	13,99	47,50	6,98	13,85	0,54 (1 : 0,8 : 0,2)	78,70
XVI	–	160	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	54,86	3,63	10,36	54,95	3,84	10,68	0,54 (1 : 0,2 : 1,3)	76,30
XVII	–	190	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	57,76	4,89	12,96	58,00	5,17	12,68	0,56 (0,4 : 0,3 : 1)	78,55
XVIII	–	35	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	64,64	6,12	8,59	64,54	6,37	8,85	0,56 (0,4 : 0,4 : 1)	69,30
XIX	–	89	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	62,55	5,68	9,56	62,49	5,59	9,72	0,58 (0,4 : 0,4 : 1)	75,65
XX	130/0,5 (1,4772)	–	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	62,34	6,39	9,26	62,06	6,25	9,65	0,52 (1 : 0,5 : 0,5)	82,76
XXI	–	146	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	63,61	4,31	17,66	63,35	4,38	17,38	0,56 (1 : 0,3 : 0,8)	77,64
XXII	–	185	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	67,41	4,63	12,86	67,28	4,71	13,08	0,54 (1 : 0,2 : 0,3)	81,00

Таблица 2

Спектры ИК и ЯМР <sup>1</sup>H соединений XIV- XXII

Соединение	ИК спектр, $\nu$ , $cm^{-1}$	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, $\delta$ , м.д.
XIV	3500-3200ш.с.(OH, NH); 2060(-SCN); 1760, 1680(C=O)	9,50с(Н, NH); 6,20 ш.с.(Н, OH); 4,75д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -SCN); 3,80м(Н, CH); 3,25д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -N); 1,02с(6H, CH <sub>3</sub> )
XV	3160(OH); 2080(-SCN); 1290(C-N); 1050(C-O)	6,19ш.с.(Н, OH); 4,75д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -SCN); 3,82т(4H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O); 3,65м(Н, CH); 3,60м(6H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -N)
XVI	3160(OH); 2090(-SCN); 1780, 1700(C=O)	7,80м(4H, Ar); 5,60ш.с.(Н, OH); 4,75д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -SCN); 4,20м(Н, CH); 3,70д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -N)
XVII	3500-3200ш.с.(OH, NH); 1780-1670г.п.(C=O); 1605(Ar)	9,53с(Н, NH); 7,80м(4H, Ar); 5,62ш.с.(Н, OH); 4,23м(Н, CH); 3,70д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -фталимид); 3,54д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -гидантоин); 1,05с(6H, CH <sub>3</sub> )
XVIII	3450(OH); 1760-1680г.п.(C=O); 1610(Ar)	7,76м(4H, Ar); 4,60ш.с.(Н, OH); 4,03м(Н, CH); 3,68д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -фталимид); 3,53д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -капролактама); 3,30т(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -N в цикле); 2,20т(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> CO в цикле); 2,10м(6H, <u>CH</u> <sub>2</sub> в цикле)
XIX	3370(OH); 1760-1680г.п.(C=O); 1610(Ar)	7,78м(4H, Ar); 4,9ш.с.(Н, OH); 4,35м(Н, CH); 3,65д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -фталимид); 3,56д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -пирролидон); 3,36т(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -N в цикле); 2,25т(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> CO в цикле); 2,00м(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> в цикле)
XX	3170(OH); 1760,1690(C=O); 1610(Ar)	7,78м(4H, Ar); 4,5ш.с.(Н, OH); 4,60м(Н, CH); 3,45д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -фталимид); 3,30м(6H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -N); 3,6т(4H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -O)
XXI	3200(OH); 1760,1690(C=O); 1620(Ar)	7,0-8,0м(8H, Ar); 4,7ш.с.(Н, OH); 4,65м(Н, CH); 3,50д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -фталимид); 3,42д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -бензотриазол)
XXII	3330(OH); 1760,1680(C=O); 1610(Ar)	8,19с(Н, CH в цикле); 7,0-8,0м(8H, Ar); 4,6ш.с.(Н, OH); 4,55м(Н, CH); 3,50д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -фталимид); 3,46д(2H, <u>CH</u> <sub>2</sub> -бензимидазол)

**1-N-Морфолино-3-тиоцианпропанол-2(XV).** К 9,3 г (0,1 моля) эпихлор-гидрина при 0°C добавляют 8,7 г (0,1 моля) морфолина. Так как реакция экзотермическая, смесь оставляют на 1 ч при 50°C, затем при комнатной температуре оставляют на 17 ч, после чего нагревают 1 ч при 75°C. Смесь растворяют в 35 мл абс. этанола и по каплям добавляют к 10,7 г (0,11 моля) тиоцианата калия в 25 мл абс. этанола, затем нагревают 4 ч при 50-55°C. После фильтрации отгоняют растворитель и добавляют эфир-диоксан (1:1). Осажденные кристаллы отделяют, промывают эфиром и сушат (табл. 1,2).

**1-N-Фталимидо-3-хлорпропанол-2(VI).** Смесь 15 г (0,1 моля) фталимида и 15 г (0,16 моля) эпихлоргидрина нагревают 3 ч при 140-150°C. После отгонки избытка эпихлоргидрина из полученной массы с помощью горячего петролейного эфира извлекают соединение VI. Т.пл. 84°C.

**1-N-Фталимидо-3-тиоцианпропанол-2(XVI).** К 3,4 г (0,035 моля) тиоцианата калия в 15 мл ацетона по каплям добавляют 8,4 г (0,035 моля) соединения VI в 35 мл ацетона, затем смесь нагревают 12 ч при 50-55°C. После фильтрации отгоняют растворитель и добавляют этанол. Осажденные кристаллы отделяют, промывают этанолом и сушат (табл.1,2).

**1-N-Фталимидо-3-(5<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-диметил-3<sup>1</sup>-N-гидантоино)пропанол-2(XVII).** К 2,55 г (0,02 моля) 5,5-диметилгидантоина в 40 мл ксилола добавляют 0,55 г (0,02 моля) металлического натрия и нагревают в течение 3 ч. Затем удаляют растворитель и добавляют 4,8 г (0,02 моля) соединения VI в 40 мл абс. этанола. Смесь нагревают 2 ч при 75-80°C. После удаления спирта добавляют 20 мл воды и нагревают 1 ч при 96-99°C. Осажденные кристаллы отделяют, промывают водой, затем эфиром и сушат (табл. 1,2).

**1-N-Фталимидо-3-N-капролактилпропанол-2(XVIII).** Опыт проведен аналогично XVII. После удаления спирта из реакционной смеси соединение XVIII извлекают горячим гексаном (табл. 1,2).

**1-N-Фталимидо-3-N-пирролидопропанол-2(XIX).** Опыт проведен аналогично XVIII (табл.1,2).

**1-N-Фталимидо-3-N-морфолинопропанол-2(XX).** К 0,55 г (0,01 моля) едкого кали в 11 мл абс. этанола по каплям добавляют 1,5 г (0,011 моля) морфолина. Через 30 мин добавляют 2,4 г (0,01 моля) соединения VI в 25 мл абс. этанола. Смесь нагревают 2 ч, затем отгоняют растворитель и подвергают фракционной перегонке (табл. 1,2).

**1-N-Фталимидо-3-N-бензотриазолопропанол-2(XXI).** Опыт проведен аналогично XX. После удаления спирта к реакционной смеси добавляют 75 мл воды и охлаждают. Через 5 ч при 0°C выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой и сушат (табл. 1,2).

1-N-Фталимидо-3-N-бензимидазолопропанол-2(XXII). Опыт проведен аналогично XXI (табл.1,2).

**SUNԲԵՐ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐՈՎ 2-ՊՐՈՊԱՆՈԼՆԵՐԻ  
ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ**

**Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ,  
Ի. Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՈՎԱ և Գ. Ա. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ**

Մինթեզված 1-տեղակալված-3-քլորպանոլ-2-ի բազայի վրա ստացվել են տարբեր հետերոցիկլիկ տեղակալիչներով 2-պրոպանոլների նոր ածանցյալներ՝ փոխազդեցության մեջ դնելով 1-տեղակալված-3-քլորպանոլ-2 որոշ N-նուկլեոֆիլների և կալիումի թիոցիանատի հետ:

**SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF PROPANOLS-2  
WITH DIFFERENT HETEROCYCLIC SUBSTITUTES**

**E. G. MESROPYAN, A. A. AVETISSYAN, A. S. GALSTYAN,  
I. R. HARUTYUNOVA and G. A. SHAHNAZARYAN**

By the interaction of synthesized 1-substituted-3-chloropropanol-2 with some N-nucleophiles and potassium rodanate new derivatives of propanol-2 with different heterocyclic substitutes were obtained.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М., Новая волна, 2002, т. 1,2.
- [2] *Мелентьева Г.А.* Фармацевтическая химия. М., Медицина, вып. 1, 1976, с. 312.
- [3] *Ушаков С.Н., Богомолова Л.Г., Давиденков В.В.* Актуальные вопросы переливания крови. М., Медгиз, 1954, с. 107.
- [4] *Швайка Ол.* Основи синтезу лікарських речовин. Східний видавничий дім. 2002, с. 300.
- [5] *Лукевиц Э.Я., Либерт Л.И., Воронков М.Г.* // Усп. хим., 1970, т. 29, 2005.
- [6] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 2000, т. 36, с. 462.
- [7] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Мартиросян Э.В., Бояджян Ж.Г., Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 38, №4, с. 252.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

УДК 547.1 +547.26+547.37 +547.42

**ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ДИХЛОРКАРБЕНИРОВАНИЯ СПИРТОВ КАК  
ФУНКЦИЯ ИОННОГО ХАРАКТЕРА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ**

**А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и К. А. ПЕТРОСЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Ереванский государственный университет

Поступило 20 V 2005

Выявлена закономерность в хемоселективности реакции спиртов с дихлоркарбеном, генерированным под влиянием едкого натрия в присутствии и в отсутствие аммониевой соли. Получены доказательства, согласно которым, направление превращения находится в прямой зависимости от ионного характера связей реагента (дихлоркарбена) и субстрата, атомы которых контактируют между собой в переходных состояниях.

Табл. 1, библи. ссылок 23.

Орто-алкилформиаты – реагенты, широко применяющиеся в органическом синтезе [1,2]. Существует множество методов их синтеза. Как правило, они получают взаимодействием цианистого водорода, спирта и хлористого водорода или реакцией хлороформа с алкоголятами спиртов. Хотя первый из этих методов обеспечивает высокие выходы орто-эфиров (до 95%), но из-за токсичности цианистого водорода он не находит применения в лабораторной практике. Поэтому более практичным считается путь, основанный на использовании хлороформа [1]. Главный его недостаток – низкие выходы, колеблющиеся в пределах 30%. Проблему повышения выхода продуктов реакции не удалось решить также методом межфазного катализа [3-5]. Так, Макоша и сотр. [6] описали получение орто-этилформиата и орто-трифторэтилформиата с выходами соответственно 36 и 33% и невозможность осуществления аналогичной реакции с другими низкомолекулярными спиртами (метанол, пропанол, изопропанол и т.д.). Следовательно, межфазно-каталитический метод получения орто-алкилформиатов из хлороформа и спиртов, частично решив одну проблему (замена менее доступного натрия на более доступный едкий натр), породил новую.

Возможной причиной неудачи могло быть то, что в сходных условиях (даже при низкой температуре) межфазный катализатор способствует замене

гидроксильной группы спиртов на хлор и образованию хлоралканов с высокими выходами [7]. Однако, оказывается, такое объяснение в данном случае не совсем корректно, поскольку реакция замены гидроксила на хлор характерна только для спиртов, в молекулах которых имеется семь и более атомов углерода.

Проблема многоликости поведения спиртов с дихлоркарбеном привлекла наше внимание потому, что она напоминала задачи [8-18], решение которых стало возможным на основе новой ионно-парной версии механизмов органических реакций [8-13]. Это чисто электронная версия оценки взаимовлияния атомов и реакционной способности, в которой учитываются два действующих в противоположных направлениях фактора. Один из них – стремление реагента (инициатора реакции) к растяжению и разрыву связи в субстрате, а другой – противодействие, оказываемое самим субстратом процессу разрушения и образования новой химической связи.

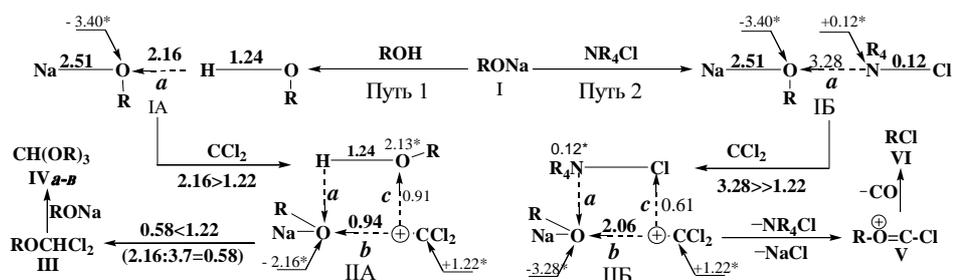
В соответствии с этой версией реакция происходит лишь при условии, что сила сродства реагента превосходит силу противодействия субстрата. Иначе реакция останавливается на стадии зарождения донорно-акцепторного комплекса, находящегося в равновесии с исходными реагентами. Другая особенность версии заключается в том, что в ней как регио-, так и стереохимия молекулы обуславливается степенью растяжения связи C-нуклеофуг субстрата, а не степенью или формой сольватации зарождающихся частиц. Но с практической точки зрения принципиально важно то, что в качестве меры конкурирующих сил реагента и субстрата (зарядов атомов) используются электроотрицательности атомов [11-13].

Мы надеялись, что на основе этих представлений удастся выяснить также причину двойственного поведения дихлоркарбена в реакции со спиртами, а следовательно, и попытаться осуществить контроль за направлением и выходами продуктов реакции в целом.

Ключом для решения проблемы стало наше наблюдение о том, что лучшие выходы орто-эфиров получаются не при применении водных растворов едкого натра, а гранул основания в соответствующем спирте, и не в присутствии, а в отсутствие катализаторов межфазного переноса, хотя и при более высокой температуре (табл.).

Например, при проведении взаимодействия смеси этанола, бутанола или гексанола с едким натром в температурном интервале 40-45°C орто-формиаты образуются с выходами 40,3; 48,7 и 38%, соответственно (опыты 4,6,8). В аналогичных условиях, но в присутствии аммониевых солей выходы этих орто-эфиров в лучшем случае колеблются в пределах 30-33% (см. например, опыт 5). И это при том, что в классических условиях межфазного катализа из первых членов алканолов (кроме этанола) получить орто эфиры вообще не удается [6].

Таким образом, применение межфазного катализатора приводит не просто к ускорению реакции, но и к изменению ее направления. Поэтому предстояло выяснить причину и условия, при которых применение межфазного катализатора приводит к изменению направления превращения.



где R=Et, (IVa), Bu (IVб), гексил (IVв).

Ионные характеры связей, оцененные по разнице электроотрицательности атомов связей [19]: O-Na (2,51=3,44-0,93); O-C (0,89=3,44-2,55); O-H (1,24=3,44-2,20); Cl-N (0,12=3,16-3,04). Ионные характеры временных связей a, b и c определены (оценены) по разности ионных характеров связей, атомы которых принимают участие в данном взаимодействии: O...H в IB (a=3,44-0,12=3,28); O...C в IIA (b=2,16-1,22=0,94); O...C в IIB (b=3,28-1,22=2,06); 11:30=3,7, где 116 и 30 пм – ионные радиусы натрия и углерода; 2,16:3,7=0,58. \* Суммарная электрофильность или электронодонорность атома.

Схема 1

Нам удалось внести некоторую ясность в эту проблему. Сделали это путем учета одного из принципов указанной выше ионно-парной версии. Это положение о том, что между величиной заряда (см. ниже) индукторного атома реагента и степенью гетеролиза связи C-нуклеофуг субстрата имеется прямая связь. Более конкретно, параллельно с ростом величины заряда реагента происходит рост продукта реакции, предшественником которого могла быть ионная пара, зарождающаяся в результате большего, а не меньшего растяжения связи C-нуклеофуг субстрата, и наоборот. Приложение этой концепции к взаимодействию алколюатов спиртов I с дихлоркарбеном в присутствии и в отсутствие аммониевой соли продемонстрировано на схеме 1. Из схемы следует, что для оценки этого влияния учитывается, что алкоксиды I (т.е. молекулы-субстраты будущей реакции) с реагентом (дихлоркарбеном) взаимодействуют не как таковые, а лишь после образования донорно-акцепторных комплексов IA и IB с присутствующими в реакционной среде растворителями (алканолами) и катализаторами (аммониевой солью). Затем оценивается изменение (снижение) электродонорной силы контактов (взаимодействий b) субстратного атома кислорода в аддуктах IA и IB по описанной ранее схеме [11-13]. Выбор компонентов комплексов IA и IB проводили с учетом данных [10-13], согласно которым, поиск реакционных центров осуществляется не по случайному признаку (хотя и полностью исключить это обстоятельство невозможно), а только самим реагентом и по принципу максимального погашения заряженных центров реагента и субстрата.

По этой причине центром первоначальной атаки реагента всегда становится атом связи субстрата, который имеет наибольший ионный характер, а следовательно, и наибольшую электронную плотность. Лишь после того, как при таком контакте обнаруживается, что сила сродства реагента недостаточно велика для замены заместителя субстрата новым, возникает необходимость поиска другого пути погашения этого заряда (сродства) реагента. В таких случаях новый выбор падает на другой электронодонорный центр (той же или другой молекулы),

наделенный меньшим противодействием реакции. Очевидно, что этот процесс сопоставления противоборствующих сил реагента и субстрата продолжается до тех пор, пока не обнаружится вариант превосходства сил реагента и не произойдет образование устойчивого продукта реакции.

Оценку величин взаимодействующих сил (зарядов атомов) реагента и субстрата проводили путем алгебраического сложения величин зарядов атомов реагента и субстрата, контактирующих между собой в переходных состояниях. Величину этих зарядов оценили в единицах ионного характера химической связи (е.и.х.с.), как это было сделано ранее [11-13]. Но можно достичь тех же результатов, учитывая только ионные характеры связей реагента и субстрата, из-за различия полярностей которых происходят эти межмолекулярные контакты атомов. В данном случае это ионные характеры связи O-H (1.24) алканола и связи N-Cl (0,12) аммониевого азота.

Такой метод оценки влияния протона алканола и аммониевого азота показывает, что в аддукте IA снижение электродонорности алкоксидного кислорода происходит в существенно большей степени, чем в аддукте IB аммониевого азота (2,16 и 3,28 е.и.х.с. против исходного значения 3,40 е.и.х.с.). Следовательно, еще до контакта с дихлоркарбеном алкоксидные атомы кислорода комплексов IA и IB имеют отличающиеся друг от друга электродонорные свойства (2,16 и 3,28 е.и.х.с.), что и (по всей вероятности) отражается на дальнейшей судьбе комплекса. Мотивируется это тем, что в аддуктах дихлоркарбена IIА и IIБ сохраняется то же различие противодействующих сил, которое возникает в исходных аддуктах ( $3,28 - 2,16 = 1,12$  и  $2,06 - 0,94 = 1,12$  е.и.х.с.). Оказывается в этом различии характеристик комплексов (IIА) и (IIБ) имеется информация, из которой можно понять (с учетом данных [10-13]) причину образования орто-эфиров IV именно из аддуктов IIА и хлоралканов VI – из IIБ, а не наоборот.

В этом можно убедиться, если допустить, что с зарождением аддуктов IIА и IIБ начинается конкуренция сил электрофильных центров реагента и субстрата за электроны алкоксидных атомов кислорода, т.е. атомов, наделенных наибольшей электронодонорной силой (2,16 и 3,28 е.и.х.с. против первоначального их значения 3,40 е.и.х.с.). Проясним следствие этого противоборства сил сначала на примере аддукта IIА. Очевидно, что в таком аддукте в конкуренции принимают участие, с одной стороны, протон алканола ROH (взаимодействие а) и углерод дихлоркарбена (взаимодействие б), а с другой – углерод алкильной группы и атом натрия субстрата. Казалось, из-за того, что электронодонорность алкоксидного кислорода (2,16 е.и.х.с.) не может быть преодолена реагентом, электрофильная сила которого достигает всего 1,22 е.и.х.с., такое взаимодействие не должно привести к реакции. Между тем реакция происходит и приводит к образованию дихлоридов III, а затем и орто-эфиров IV.

Как это могло произойти? Обоснованный ответ удастся найти, если учитывать не только величины зарядов конкурирующих атомов-электрофилов, но и расстояния, с которых это влияние достигает внешней электронной оболочки атома-донора электронов. Поэтому легко показать, что влияние атома натрия на

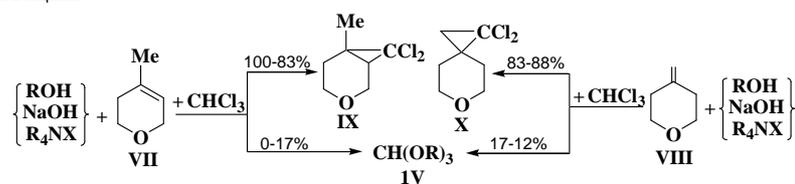
кислород по сравнению с влиянием углерода дихлоркарбена уменьшается на величину, равную (по крайней мере) соотношению ионных радиусов конкурирующих атомов (116 и 30 пм, т.е. на величину  $116:30=3,7$  [19]). Следовательно, из-за неравенства  $2,16:3,7=0,58 < 1,22$  атому углерода дихлоркарбена под силу преодоление не только противодействия натрия, но и создание значительного задела для закрепления вновь зарождающейся связи O-CCl<sub>2</sub>. Однако может показаться, что в этой конкуренции электронных сил еще более важную роль в состоянии сыграть гидроксильный водород, хотя и сила его контакта с тем же алкоксидным кислородом заметно меньше ( $2,16:0,94=2,3$ ). Но то обстоятельство, что сила первичной атаки достаточно велика для перекрывания противодействующей силы субстрата (1,22 против 0,58), приводит к реализации именно варианта получения дихлорида III с участием алколят-иона (взаимодействие б), а не спирта (взаимодействие с).

Относительно низкий выход эфиров IV также можно было предсказать, поскольку дихлориды III даже в идеализированных условиях (взаимодействие с самими алколятами натрия) дают продукты замещения с выходами не более 36-58% [20]. Причина – легкая фрагментация катионоидных ионных пар дихлоридов III [21].

Аналогичная ситуация возникает в “аммониевом комплексе” ПБ, но с некоторыми особенностями. Во-первых, в этом комплексе электронодонорная сила алкоксидного кислорода еще более существенно отличается от электрофильной силы реагента (3,28 против 1,22 е.и.х.с.), чем в предыдущем. Во-вторых, в отличие от гидроксильного протона алканолов аддукта ПА, аммониевый азот аддукта ПБ не в состоянии конкурировать ни по величине исходного заряда (он всего 0,12 е.и.х.с.), ни по величине ионного радиуса (он больше, чем у углерода [19]). Поэтому предполагается, что с ростом взаимовлияния атомов временной связи O...CCl<sub>2</sub> сначала происходит отторжение молекулы аммониевой соли, а затем и хлористого натрия с зарождением иона V, фрагментация которого приводит к образованию хлоралкана VI (т.е. осуществляется превращение ПБ→V→VI) [7].

Оказывается, указанная выше зависимость хемоселективности дихлоркарбена от старшинства донорных свойств субстрата сохраняется также при обычном дихлоркарбенировании алиловых спиртов. Иными словами, несмотря на наличие у этих молекул более электронодонорных центров (алкоксидный и алканольный атомы кислорода), в предполагаемой конкуренции превалирующей становится (до 90% и более) именно реакция π-электронов двойной связи C=C, а не р-электронов алкоксидного или гидроксильного кислорода этих соединений [22]. В дополнение к этому нами показано, что хемоселективность дихлоркарбена не меняется при создании условий межмолекулярной конкуренции между π-электронами двойной связи C=C и гидроксильного кислорода. Например, при взаимодействии эквимольных количеств бутанола и 4-метил-3,6-дигидро(2H)-пирана VII или 4-метилтетрагидропирана VIII, доля циклопропановых аддуктов IX и X достигает 83-100%, а орто-эфира IV – не более 17% (схема 2 и табл., опыты 10,12-14,16,17).

Картина селективности сохраняется также при проведении реакции в отсутствие аммониевой соли (опыты 9,15). Но наряду с этим обращает на себя внимание и тот факт (опыты 13,14), что при понижении температуры реакционной среды (до 20-25°C) происходит рост доли орто-эфира (65:35 и 54:46 против, например, 83:17 при 40-45°C). Этот эффект особенно сильно сказывается при увеличении количества спирта (опыт 14). Видимо, обусловлено это тем, что при низкой температуре превращение промежуточно образующегося дихлоркарбена в орто-эфир происходит в большей степени, чем при высокой, когда зарождающиеся из этих дихлоридов катионоидные частицы обнаруживают большую склонность к фрагментации.



**Схема 2**

Это также признак того, что дихлоркарбену переходного комплекса IIА с трудом удается преодоление противодействия заместителей не только алкоксидного и алканольного кислорода (взаимодействия а и с), но и двойной связи МДГП или МТГП. Очевидно, что для осуществления такой реакции возникает необходимость либо снижения электронодонорной силы субстрата (а следовательно, и силы его противодействия), либо повышения электрофильности реагента (например, повышением температуры). Такое доказательство мы обнаружили, проводя реакцию метанола в присутствии и в отсутствие диэтилового эфира. Выяснилось, что хотя при температуре 31-32°C наблюдается расход хлороформа (выделение хлористого натрия и улавливание дихлоркарбена МДГП), но образования орто-метилового эфира не происходит. Повышение же температуры до 38-45°C приводит к образованию орто-метилового эфира, хотя и с довольно низкими выходами (10-15%). Такая же картина повторяется в реакции с бутанолом. Например, при 20-25°C выход орто-бутилового эфира составляет всего 9,4% (опыт 7), а при 40-45°C – до 48,7% (опыт 6).

Из всего изложенного следует, что хемоселективность дихлоркарбенирования действительно находится в предсказуемой зависимости от ионных характеров связей реагента и субстрата, атомы которых соприкасаются между собой в переходных состояниях и ведут к образованию продуктов реакции.

## Экспериментальная часть

**Орто-алкилформиат IV.** К реакционной смеси, состоящей из 16 г (0,4 моля) едкого натра, 0,3 моля спирта, 25 мл четыреххлористого углерода, по каплям добавляли 18 г (0,15 моля) хлороформа с такой скоростью, чтобы температура реакционной среды поддерживалась при 20-25°C (или 40-45°C). При этой температуре реакционную массу перемешивали еще 3 ч, охлаждали до комнатной

температуры, добавляли воду, органический слой отделяли, водный экстрагировали четыреххлористым углеродом (3x25 мл) и добавляли к органическому. Отгоняли растворитель и непрореагировавший спирт и перегонкой выделяли орто-формиат. В реакциях метанола в качестве растворителя использовали диэтиловый эфир (табл.), а эфирные экстракты разгоняли с дефлегматором (высота 35 см), снабженным насадкой принудительного охлаждения флегмы “пальчиковым” холодильником. Выходы орто-эфиров и другие подробности эксперимента приведены в таблице. Синтезированные соединения идентичны с известными образцами [1].

Реакцию спиртов в присутствии аммониевых солей (3-5% от веса спирта) проводили аналогично. В этих условиях выходы орто-эфиров колеблются в пределах 30-32%.

Таблица

**Зависимость выходов орто-бутилового эфира и аддуктов IX и X, наблюдающаяся при взаимодействии 0,15 моля хлороформа с 0,4 молями едкого натра в присутствии и в отсутствие аммониевой соли**

Спирт, моли	VII (VIII), моли	Катализатор	Тем- пера- тура, °C	CCl <sub>4</sub> (Et <sub>2</sub> O) мл	Выход, %		Соотно- шение IX: IV (X:IV)
					дихло- рид IX* <sup>1</sup> (X)* <sup>2</sup>	орто- эфир IV	
1. MeOH (0,3)	–	–	31-32	(30)	–	0,0	–
2. MeOH (0,3)	–	–	37-38	(20)	–	10-15	–
3. MeOH (0,8)	–	–	40-45	–	–	13	–
4. EtOH (0,3) 3	– <sup>3</sup>	– <sup>3</sup>	40-45 <sup>3</sup>	25 <sup>3</sup>	– <sup>3</sup>	40,3 <sup>3</sup>	– <sup>3</sup>
5. BuOH (0,1)	–	PhCH <sub>2</sub> NEt <sub>3</sub> Cl	40-45	25	–	~32	–
6. BuOH (0,3)	–	–	40-45	25	–	48,7	–
7. BuOH (0,3)	–	–	20-25	25	–	9,4	–
8. C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH(0,1)	–	–	40-45	25	–	38	–
9. BuOH (0,1)	0,1	–	40-45	25	36	8,7	80:20
10. BuOH (0,1)	0,1	PhCH <sub>2</sub> NEt <sub>3</sub> C	40-45	25	76	15,5	83:17
11. –	0,1	l	40-45	25	57,6 [23]	–	–
12. BuOH (0,1)	0,1	PhCH <sub>2</sub> NEt <sub>3</sub> C	40-45	25	78,5	9,6	89:11
13. BuOH (0,1)	0,1	l	20-25	25	54	30	65: 35
14. BuOH (0,3)	0,1	Катамин-АБ	20-25	25	29,3	24,6	54:46
15. BuOH (0,1)	(0,1)	PhCH <sub>2</sub> NEt <sub>3</sub> C	40-45	25	(29,8)	(3,9)	(88:12)
16. BuOH (0,1)	(0,1)	l	40-45	25	(77,3)	(14,4)	(84:16)
17. BuOH (0,1)	(0,1)	PhCH <sub>2</sub> NEt <sub>3</sub> C	40-45	25	(82,8)	(16,6)	(83:17)
		l					
		–					
		PhCH <sub>2</sub> NEt <sub>3</sub> C					
		l					
		Катамин-АБ					

\*<sup>1</sup> – Т. кип. 60-61°C/1 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5013, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2674 [23]; \*<sup>2</sup> – Т. кип. 90-91°C/11 мм, т. пл. 27°C [23]. \*<sup>3</sup> – 92%.

**4-Метил-3,4-(дихлорметилен)тетрагидропиран IX и орто-бутиловый эфир IVб.** К смеси 16 г (0,4 моля) едкого натра, 0,1 моля бутанола, 0,1 моля 4-метил-3,6-дигидро-2Н-пирана (МДГП) и 25 мл четыреххлористого углерода при 45-50°C (или 20-25°C) при перемешивании по каплям добавляли 0,15 моля хлороформа (в присутствии аммониевой соли (5% от веса МДГП) реакция экзотермична). После окончания прибавления хлороформа при этой температуре перемешивание продолжали еще 3 ч. Затем реакционную массу обрабатывали, как описано выше. После удаления растворителя и непрореагировавших реагентов перегонкой выделяли 4-метил-3,4-(дихлорметилен)тетрагидропиран и орто-бутиловый эфир (табл.).

**4,4-Дихлорэтилететрагидропиран X и орто-бутиловый эфир** получены аналогично предыдущему эксперименту (табл.).

**ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԴԻՔԼՈՐԿԱՐԲԵՆԱՑՄԱՆ ՔԵՄՈՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՈՐՊԵՍ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՊԻ ԻՈՆԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅԹԻ ՀԵՏԵՎԱՆՔ**

**Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ**

Բացահայտվել է այն շարժիչ ուժերի բնույթը, որոնց ազդեցության տակ քլորոֆորմից սերվող դիքլորկարբենը սպիրտների հետ ռեակցելիս գոյացնում է օրթո-էթերներ, իսկ ռեակցիան չորրորդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ տանելիս՝ քլորալկաններ: Ըստ այդ մեկնաբանության ռեակցիայի ուղղության շեղման պատճառը սուբստրատի (ալկոհոլատ-իոնի) դոնորային հատկությունների այն տարբերությունն է, որն առաջանում է, երբ ալկոհոլատային թթվածինը հանդիպում է սպիրտի պրոտոնի կամ ամոնիումային ազոտի հետ: Նրա էլեկտրոդոնորությունը առաջին դեպքում մարում է շատ ավելի, քան երկրորդ դեպքում: Առաջին դեպքում դիքլորկարբենը հանդիպում է ավելի մեծ հակազդեցության, քան երկրորդ: Դրա շնորհիվ էլ սպիրտային լուծույթներում գոյանում են օրթո-էթերներ, իսկ ամոնիումային աղերի ներկայությամբ՝ քլորալկաններ: Երկու դեպքերում էլ դիքլորկարբենը հաղթահարում է ռեակցիայի այն ուղղությունները, որոնցում նրա էլեկտրոֆիլ ուժը գերազանցում է սուբստրատի ռեակցիային հակազդող ուժին: Նույնպիսի տրամաբանական մեկնաբանություն է ստանում նաև այն փաստը, որ թույլ էլեկտրոֆիլ դիքլորկարբենը ռեակցիայի մեջ մտնելով մոլեկուլների մի խառնուրդի հետ, որում առկա են ալկոհոլատ-իոն, սպիրտ, կրկնակի կապավոր միացություն և այլն, ռեզիո- և քեմոսելեկտիվորեն առաջացնում է հատկապես դիքլորցիկլոպրոպանի ածանցյալներ:

**ALCOHOLS DICHLOROCARBENEATION CHEMOSELECTIVITY  
AS A FUNCTION OF THE CHEMICAL BOND PARTIAL IONIC CHARACTER**

**A. A. GEVORKYAN, A. S. ARAKELYAN and K. A. PETROSYAN**

It is known, that dichlorocarbene reacts with basic alcoholic solutions leading to the formation of ortho-ethers or chloroalkanes depending on the tertiary ammonium salt presence or absence. Taking into consideration the recent progress in the organic reactions driving force characterization the relation was ruled out, according to which the reaction direction (the chemoselectivity) depends on the electron donating behavior of substrate. This relation was revealed as far as it becomes possible to show, that the sizes of the "residual" affinity forces of reagent and substrate atoms can be predicted and estimated, if as a criterion of reactivity to use the chemical bonds ionic characters, atoms of which are involved in the intermolecular interactions. In other words the actual chemical affinity of atoms, incorporated into molecules are considered equal to charge values, estimated in the units of partial ionic characters of the bonds (u.i.c.), the atoms of which participate in the given interaction. For example, in this particular case it becomes possible to estimate the electron-donating force alteration (reduction) if sodium alcoholate (substrate) is coordinated with alcohol molecule or tertiary ammonium salts.

Therefore one can see, that the mentioned partial reduction of the electron donating properties of substrate oxygen in the first case (transition state IA) occurs in much more higher level (by 1.24 u.i.c., from -3.40 up to -2.16 u.i.c.), than in the later one (only by 0.12 u.i.c., from -3.40 up to 3.28 u.i.c.). On this reason the reagent reaction selectivity (chemoselectivity) is observed, which may be formulated as follows: the reagent attack initially is directed to electron donor center of substrate, which has higher electron density;

the reagent re-orientation to electron donating center of less electron density occurs if only the reagent affinity has less value, than for the substrate bond breaking is necessary. On this reason in the reaction mixture consisting of IA and IB type adducts, the reagent attack is directed namely to oxygen atom of adduct IB, rather than IA, leading to the formation of the chloroalkanes VI. Subsequently if in the reaction mixture the quarternary ammonium salt is absent, dichlorocarbene reacts via transition state IIА, and predominantly the ortho-ethers are produced. In all probability the fastening of the O...CCl<sub>2</sub> interaction in the transition state IIА occurs in less extent due to fewer interaction force value (of 0.94 u.i.c.), than in the transition state IIВ, when the same indication value is 2.06 u.i.c. and facilitates the fragmentation and formation of the chlorides VI.

Similarly may be explained the behavior (chemo- and regioselectivity) of electrophiles in the reaction mixture consisting of alcohols, alcoholates and the double bond containing compounds. On this reason in the interaction of poor electrophile (dichlocarbene) with hydroxyalkenes leads predominantly to the dichlocyclopropane generation, rather than the ortho-ethers or chloroalkanes.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Межерецкий В.В., Олехнович Е.П., Лукьянов С.М., Дорофеенко Г.Н.* Орто-эфиры в органическом синтезе. Ростов-на-Дону, Изд. РГУ, 1976, с. 13.
- [2] *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза, т. III, с. 33; т. V, с. 342; т. VII, с. 395.
- [3] *Демлов Э., Демлов Э.* Межфазный катализ, М., Мир, 1987, 328.
- [4] *Вебер В., Гокель Г.* Межфазный катализ в органическом синтезе, М., Мир, 1980, с. 67.
- [5] *Яновская Л.А., Юфит С.С.* Органический синтез в двухфазных системах, М., Химия, 1982, с. 77.
- [6] *Makosza M., Jerzak B., Fedorynski M.* // *Rocz. Chem.*, 1975, v. 49, p.1783.
- [7] *Tabushi, Yoshida Z., Takahashi N.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p.1820.
- [8] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // *Tetrahedron.*, 1977, v. 53, p. 7947.
- [9] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А.* // *ЖОХ*, 2000, т. 70, с. 1757.
- [10] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х.* // *ЖОХ*, 2001, т. 71, с. 776.
- [11] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // *Хим. ж. Армении*, 2003, т. 56, N1-2, т. 136.
- [12] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // *ЖОХ*, 2002, т. 72, с. 821.
- [13] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // *ЖОрХ*, 2005, т. 41, вып. 1, с. 134.
- [14] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А.* // *ЖОХ*, 1997, т. 67, с. 1050.
- [15] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А.* // *ЖОрХ*, 2000, т. 36, с. 315.
- [16] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Авакян О.В., Обосян Н.Г.* // *ЖОрХ*, 1998, т.34, с. 315.
- [17] *Геворкян А.А., Саргсян М.С.* // *ЖОрХ*, 1990, т. 26, с. 1810.
- [18] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А., Торосян Г.О.* // *ЖОХ*, 2001, т. 71, с. 1405.
- [19] *Хьюн Дж.* Неорганическая химия, М., Химия, 1987, с. 116.
- [20] *Gross H., Rieche A.* // *Ver.*, 1961, Bd 94, p. 544.
- [21] *Gross H., Rieche A.* // *Ver.*, 1961, Bd 94, p. 538.
- [22] *Зефилов Н.С., Казимрчик И.В., Лукин К.А.* Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М., Наука, 1985, с. 66.
- [23] *Геворкян А.А., Хизанцян Н.М., Казарян П.И., Паносян Г.А.* // *ХГС*, 1981, с. 167.

## ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:537.3;422.27

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ, КОНЦЕНТРАЦИИ И СВОЙСТВ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ СОПРЯЖЕННЫХ И НЕСОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

А. А. ДУРГАРЯН, Н.А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, С. Г. ВАНЯН,  
Р.А. АСАТУРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 X 2004

Исследована зависимость электропроводности от сопряженности основной цепи полимера. Установлено, что электропроводность допированных йодом сопряженных полимеров (поли(*m*-фенилендиамин) и поли(*o*-фенилендиамин)) выше, чем у несопряженных, нет четкой зависимости концентрации спинов, ширины сигнала ЭПР и *g*-факторов от наличия сопряжения в основной цепи полимера. Установлено, что на молекулярном уровне электропроводящие центры почти не отличаются друг от друга, и электропроводность сопряженных полимеров выше электропроводности несопряженных полимеров вследствие более компактной упаковки макромолекул.

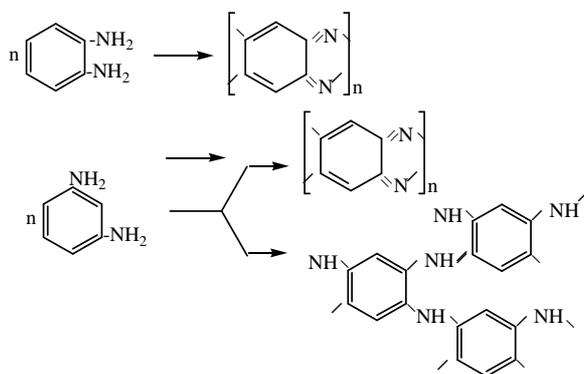
Рис. 4, библиографических ссылок 11.

В качестве электроактивных полимеров используются полимеры с сопряженной и несопряженной основными цепями, содержащие электронодонорные группы. Благодаря различным свойствам они находят широкое применение в технике [1,2]. Установление зависимости свойств полимеров от их химической структуры весьма сложно, особенно в случае электроактивных полимеров, т. к. электропроводность полимера зависит от многих факторов [1]. При допировании неполисопряженных полимеров получены полимеры, обладающие в основном полупроводниковыми свойствами, но не получены полимеры с металлической проводимостью [3].

Нами была исследована зависимость электропроводности от структуры полимеров, содержащих *m*- и *l*-аминофениламино- и хиноксалиновые группы,

т.е. полимеры, содержащие 95 мол. % 1,2-ди-*m*-аминофениламино-1-бутен-1,4-диильные (ПМАФ), 1,2-ди-*l*-аминофениламино-1-бутен-1,4-диильные (ППАФ) и хиноксалин-2,3-диилэтиленовые (ПХЭ) группы, полученные взаимодействием *o*-, *m*- и *l*-фенилендиаминов с эпоксициклопропаном [4-7].

Цель данной работы – сравнение электрических свойств несопряженных в основной цепи полимеров с сопряженными, полученными из *o*- и *m*-фенилендиаминов, исследованными в одинаковых условиях [8-10].



## Экспериментальная часть

Использовали 1,3- и 1,2-фенилендиамины марки "ч." после перегонки и "х.ч." калий пероксидисульфат. Электропроводность образцов в виде прессованных таблеток измеряли на приборе "Тераомметр Е6-137" двухконтактным методом. Спектры ЭПР регистрировали на приборе "SE/X – 2543" фирмы "Radiopan".

**Окисление *m*-фенилендиамина калий пероксидисульфатом. а) в соотношении 1:3,1.** В колбе Эрленмеера 2 г (18,5 ммоль) *m*-фенилендиамина растворили в 23,8 мл воды, затем добавили 29,7 мл 5 М HCl и 15,9 г (59 ммоль) сухого пероксидисульфата калия. Перемешивали магнитной мешалкой. За ходом реакции следили по расходу пероксидисульфата йодометрическим титрованием. После полного расхода пероксидисульфата раствор отфильтровали, а осадок промыли дистиллированной водой до нейтральной реакции. Затем осадок разделили на 2 части. К 1/3 части осадка добавили 5,9 мл 5 М соляной кислоты, оставили на некоторое время, затем отфильтровали, высушивали сначала под вакуумом при 60° в течение 24 ч, после чего в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до постоянного веса. К 2/3 части осадка добавили избыток 10% раствора NaOH. Через некоторое время осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушили в вакуум-эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до постоянного веса. Выход 1,69 г (87%).

**б) в соотношении 1:2.** Реакцию проводили аналогично предыдущему: взяли 1 г (9,2 ммоль) м-фенилендиамин и 4,9 г (18,2 ммоль) калий пероксидисульфата. Выход 0,9 г (88%).

**Окисление о-фенилендиамина йодом. а) в соотношении 1:2,7.** К 0,57 г (5,31 ммоль) о-фенилендиамина добавили 6 мл спирта, 3,74 г (15 ммоль) йода, 3 г (30 ммоль)  $\text{KHSO}_3$  и оставили при комнатной температуре на 1 день, после чего нагревали на водяной бане с обратным холодильником 24 ч, отфильтровали, осадок промыли дистиллированной водой до нейтральной реакции и пересадили из диметилформамидного раствора водой. Выход 0,49 г (84%).

**б) в соотношении 1:3,1.** Реакцию проводили аналогично предыдущему: из 0,54 г (5 ммоль) о-фенилендиамина, 4,8 мл спирта, 3,51 г (35 ммоль)  $\text{KHSO}_3$ , 3,95 г (16 ммоль) йода получали 0,48 г полимера. Выход (87%).

**Окисление м-фенилендиамина йодом.** Реакцию проводили аналогично предыдущему: из 0,22 г (2 ммоль) м-фенилендиамина, 4 мл спирта, 1,34 г (5,3 ммоль) йода и 2,2 г (22 ммоль)  $\text{KHSO}_3$  после нагревания в течение 55 ч получили 0,2 г полимера. Выход 96,2%.

**Допирование полимеров.** К определенной навеске хорошо измельченного полимера добавили на 1 моль фенилендиаминных единиц 0,3; 0,5; 1 и 2 моля 0,19 н раствора йода в  $\text{CCl}_4$ , оставили на 2-3 дня при комнатной температуре, отфильтровали и осадок два раза промыли небольшим количеством  $\text{CCl}_4$ . Фильтрат оттитровали 0,1 н раствором тиосульфата натрия, а фильтр высушили до постоянного веса под вакуумом в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Количество йода в полимере рассчитали по расходу йода и увеличению веса полимера.

## Результаты и их обсуждение

Нами исследована электропроводность следующих полимеров: поли(м-фенилендиамина) (ПмФД), полученного окислением м-фенилендиамина калий пероксидисульфатом в мольном соотношении 1:2 – (ПмФД(2)) и 1:3,1 – (ПмФД(3,1)), а также йодом – ПмФД (()) и поли(о-фенилендиамина) (ПоФД), который получен окислением о-фенилендиамина йодом в мольном соотношении 1:2,7 – ПоФД(2,7) и 1:3,1-ПоФД(3,1).

Сравнение электропроводности вышеприведенных недопированных полимеров с электропроводностью ПпАФ, ПмАФ и ПХЭ показывает, что они по этим свойствам располагаются в следующий ряд: ПмФД(3,1) >> ПоФД(3,1) > ПмФД(2) > ПмФД(()) > ПпАФ > ПоФД(2,7) > ПмАФ > ПХЭ (рис.1). Полисопряженные полимеры, полученные окислением о- и м-фенилендиаминов, имеют более высокую электропроводность, чем другие, кроме ПоФД(2,7); концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) наибольшая у ПмФД, а у остальных почти одинаковая (рис.2). Ширина линий спектров ЭПР наибольшая у ПоФД(3,1) и наименьшая у ПмФД(3,1). Таким образом, нет четкого различия между полисопряженными и непалиспряженными полимерами по концентрации ПМЦ и ширине сигналов ЭПР.

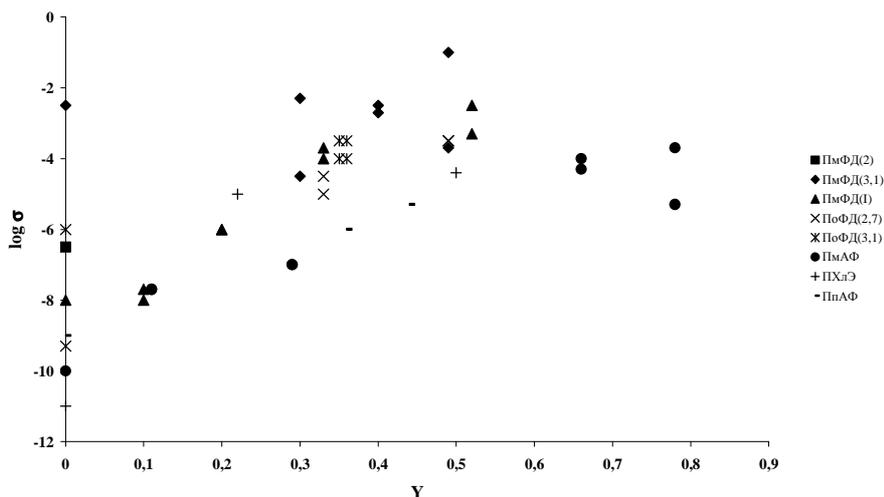


Рис. 1. Зависимость логарифма электропроводности ( $C_m/m$ ) от глубины допирования ( $Y$ ).  $Y = \text{моль йода} / \text{моль фенилендиаминовых единиц в полимере}$ .

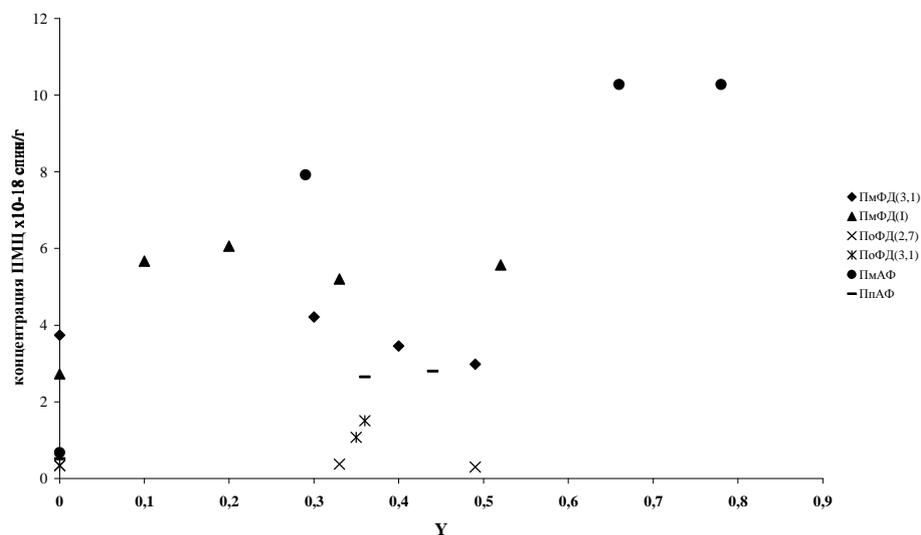


Рис. 2. Зависимость концентрации ПМЦ ( $\text{спин}/\text{г}$ ) от глубины допирования ( $Y$ ).  $Y = \text{моль йода} / \text{моль фенилендиаминовых единиц в полимере}$ .

При допировании полимеров йодом электропроводность и концентрация ПМЦ в основном увеличиваются (рис. 1, 2). Среди них самую высокую электропроводность имеют сопряженные полимеры (ПмФД(3,1), ПмФД(1<sub>2</sub>) и ПоФД), а у несопряженных электропроводность низкая. Концентрация ПМЦ уменьшается в ряду: ПмАФ, ПмФД и ПпАФ и самая низкая из всех у ПоФД. Ширина сигналов ЭПР уменьшается в ряду: ПоФД > ПпАФ > ПмФД(1<sub>2</sub>) > ПмАФ >> ПмФД(3,1) (рис. 3).

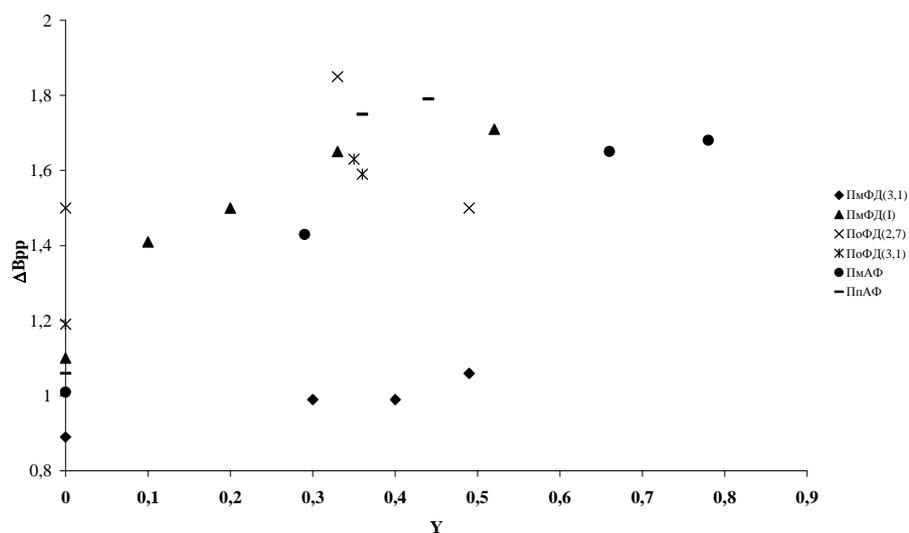


Рис. 3. Зависимость ширины линий ЭПР ( $mT$ ) от глубины допирования ( $Y$ ).  $Y = \text{моль йода/моль фенилендиаминовых единиц в полимере}$ .

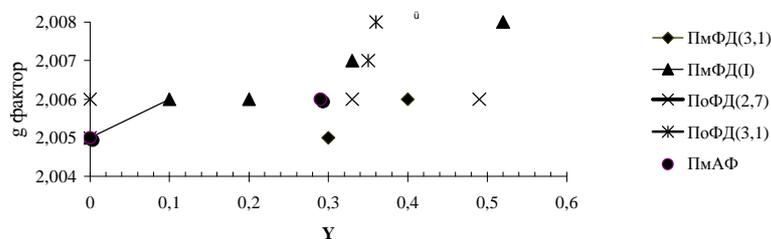


Рис. 4. Зависимость  $g$  фактора от глубины допирования ( $Y$ ).  $Y = \text{моль йода/моль фенилендиаминовых единиц в полимере}$ .

Если принять, что ПМЦ – это катион-радикалы, полученные в результате образования комплекса с переносом заряда с йодом (а при допировании йодом образуется комплекс с переносом заряда [3]), то тогда увеличение их концентрации будет способствовать увеличению электропроводности. Известно, что влияние ширины сигнала ЭПР на электропроводность неоднозначно [11]. Согласно нашим данным, эти параметры у несопряженных полимеров не отличаются от сопряженных, в то же время электропроводность первых ниже (рис.1-3). Так, концентрация ПМЦ в допированных ПоФД ниже, а ( $V_{pp}$  выше, чем у ПмАФ и ПпАФ, но их электропроводность выше, чем у последних. Эти данные, по-видимому, можно объяснить тем, что электропроводность определяется не только параметрами молекулярного уровня, но также и надмолекулярной структурой полимеров, их морфологией – упаковкой молекулы в твердой фазе. Последними характеристиками несопряженных полимеры, вероятно, уступают полифенилендиаминам.

Следует отметить некоторые разногласия с литературными данными: электропроводность соли полимера, полученного нами окислением *m*-фенилендиамин калий пероксидисульфатом в соотношении 1:2 – ПмФД(2) ( $\sigma=5,10^{-7} - 2,10^{-6} \text{ См/м}$ ) на 6 порядков ниже литературного значения ( $\sigma=6,4 \text{ См/м}$ ) [8] и почти не отличается от электропроводности этого соединения, полученного методом электрополимеризации ( $\sigma=10^{-7} \text{ См/м}$ ) [9]. Кроме того, согласно работе [8], продукт реакции окисления *m*-ФД с натрий пероксидисульфатом промывают водой до нейтральной реакции, затем 5 М раствором соляной кислоты и получают соль хлорида водорода. После подобной обработки в полученном нами полимере, кроме Cl<sup>-</sup>-ионов, были обнаружены ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. На основе определенного общего количества кислоты и хлорид ионов в соли полимера рассчитано соотношение [экв SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/ [экв Cl<sup>-</sup>] = 0,63. По количественному определению SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионов в виде BaSO<sub>4</sub> получено значение 0,59. В случае полимера, полученного окислением *m*-фенилендиамин калий пероксидисульфатом в мольном соотношении 1:3,1, определено соотношение [экв SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]/[экв Cl<sup>-</sup>]=0,77, т.е. образуется смешанная соль ПмФД с хлоридом водорода и серной кислотой. Этого следовало ожидать, т.к. в реакционном растворе имеются и Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионы, и при промывании соли полимера соль не превращается в основание.

**ԶՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ԵՎ ԶԶՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ  
ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ, ՊԱՐԱՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԻ  
ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻՍՅԻ ՀԱՐԱՔԵՐԱԿԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ս. Գ. ՎԱՆՅԱՆ,  
Ռ. Ա. ԱՍՏՏՈՒՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել են ֆենիլենդիամիններից ստացված հիմնական շղթայում զուգորդված և չզուգորդված որոշ պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունը, պարամագնիսական կենտրոնների հատկությունները և կոնցենտրացիան: Պարզվել է, որ զուգորդված շղթայով պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունը ավելի բարձր է չզուգորդված շղթայով պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունից: Սակայն այլ հատկությունների - պարամագնիսական կենտրոնների կոնցենտրացիայի, ԷՊՌ զծերի լայնության, g- ֆակտորի և պոլիմերի շղթայի զուգորդումից կախվածություն չի նկատվել: Եզրակացվել է, որ մոլեկուլային մակարդակում և զուգորդված, և չզուգորդված պոլիմերների էլեկտրահաղորդիչ կենտրոնները համարյա իրարից չեն տարբերվում և զուգորդված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության բարձր լինելը պայմանավորված է վերջիններիս մակրոմոլեկուլների շղթաների ավելի կոմպակտ դասավորությամբ:

## COMPARATIVE INVESTIGATION OF ELECTRIC CONDUCTIVITY, SPINE PROPERTIES AND CONCENTRATION CONJUGATED AND NONCONJUGATED POLYMERS

A. H. DURGARYAN, N.A. DURGARYAN, R. H. ARAKELYAN, S. G. VANYAN,  
R.A. ASATURIAN and A.A. AVETISSYAN

The electric conductivity, spin properties and concentration of nonconjugated and conjugated polymers obtained from phenylenediamines have been investigated. Conjugated polymers (poly(m-phenylenediamine) and poly(o-phenylenediamine)) have been synthesized by chemical oxidative polymerization and non-conjugated polymers – by the interaction of polychloroprene epoxide with o-, p- and m-phenylenediamines. Comparison of the properties of conjugated and non conjugated polymers reveal that iodine doped conjugated polymers exhibit higher electric conductivity, but there is no dependence of other properties – spin concentrations, EPR signal widths and g-factors, from the conjugation of polymers. It have been concluded, that on the molecular level conducting centers responsible for conductivity of both type polymers do not differ and conjugated polymers exhibit relatively higher levels of conductivity because of chain compactness.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] *Wessling B.* Handbook of Conducting Polymers/ Ed. by T.A. Shoteim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynold, New York Basel, Hong-Kong 1998, v. 2, p. 469.
- [2] *Ramanujam P.S., Hvilsted S., Ujhelyi F., Koppa P., Lorincz E., Erdei E.G., Szarvas G.* // Synthetic Metals, 2001, v.124, №1, p. 145.
- [3] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Асатуриян Р.А., Бегинян Р.М.* // Высокомолекулярные соединения, сер. А, 2000, т. 42, №8, с. 1361.
- [4] *Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Асатуриян Р. А., Аветисян А.А.*// Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 108.
- [5] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е.* // Арм. хим. ж.,1988, т. 41, №5, 304.
- [6] *Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Аветисян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с 109.
- [7] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Шагинян К.С.* // Высокомолекулярные соединения, сер. А, 1990, т. 32, №7, с. 1925.
- [8] *Chan H.S.O., Ng S.C., Hor T.S.A., Sun J., Tan K.L., Tan B.T.G.* // Eur. Polym.J., 1991, v. 27, №11, p. 1303.
- [9] *Si-hui, Xu Yunu-Jin, Nie Li-Hue, Yao Shou Zhuo* // Talanta, 1995, v. 42, №3, p. 469.
- [10] *Qin Wei, Zhao Xu, Li Fumian* // Gaifenzi Xlebao, 1993, 14, p. 502 // Chem.Abs., 121, 281373.
- [11] *Nechtschein M.* Handbook of conducting polymers, Skoteim TA. Elsenbaumer RL. Reynolds JR., New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker,Inc.,1998. p.141.

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК. 548.737;541.124+547.314

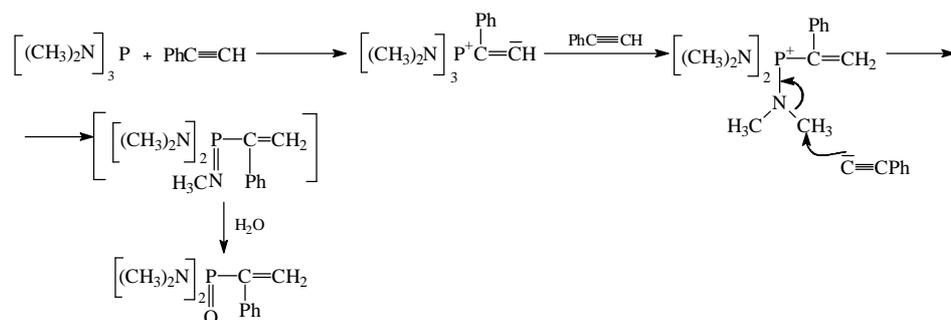
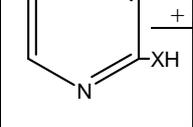
### РЕАКЦИЯ ТРИС(ДИМЕТИЛАМИНО)ФОСФИНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

Из литературных данных известно, что трифенил- и трибутилфосфины реагируют с фенилацетиленом в присутствии протонодонорных реагентов (спирт, вода) с образованием фосфобетаинов с отрицательным зарядом на  $\beta$ -углеродном атоме стирильной группы. Последующее взаимодействие полученных интермедиатов с молекулами растворителя приводит к соответствующим гидроксидам или алкоксидам, подвергающимся расщеплению с образованием наряду с продуктами "щелочного восстановления" продуктов аниотропной бутильной или фенильной миграции [1, 2].

С целью выявления возможности аниотропной миграции диметиламиногруппы изучено взаимодействие трис(диметиламино)фосфина с фенилацетиленом. Умеренное нагревание компонентов при 70-80°C в отсутствие растворителя привело к образованию бис(диметиламино)- $\alpha$ -фенилстирилфосфиноксида с выходом ~15%. В основном непрореагировавшие реагенты вернулись обратно.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  полученного соединения наблюдаются д.метильных групп ( $\text{CH}_3\text{-N-P}$ ) при 2,62 м.д.  $^3\text{J}_{\text{PH}}$  9,50 Гц; д.д. цис- и транс- метиленовых протонов при 5,97 и 6,04 м.д. с  $\text{J}_{\text{PH}}$  20,0 и 40,70 Гц, соответственно, и мультиплет фенильных протонов при 7,20-7,50 м.д. спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 29,70 м.д.

Реакция представляется нам протекающей по схеме, включающей в себя первоначальную атаку фосфина по наиболее электрофильному  $\text{sp}^2$ -гибризованному углеродному атому фенилацетилена с образованием  $\beta$ -фосфобетаина, стабилизирующегося депротонированием второй молекулы фенилацетилена и деметилированием.



Исходя из легкой гидролизуемости алкилиминопроизводных пятивалентного фосфора нам кажется возможной реализация последней стадии реакции в присутствии следов влаги, по-видимому, присутствующих в реакционной среде.

Таким образом, на основании проведенного исследования найден еще один путь стабилизации  $\beta$ -фосфобетаина.

### ՏՐԻՍ(ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ)ՖՈՍՖԻՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ՖԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԵՏ

Մ. ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ս. Կ. ԲԱՐՍԵԳՅԱՆ, Ս. Լ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ տրիս(դիմեթիլամին)ֆոսֆինը փոխազդում է ֆենիլացետիլենի հետ քիս(դիմեթիլամին)- $\alpha$ -ֆենիլստիրիլֆոսֆինի օքսիդի առաջացմամբ:

### REACTION OF TRIS(DIMETHYLAMINO)PHOSPHINE WITH PHENYLACETYLENE

M. Zh. HOVAKIMYAN, S. K. BARSEGHYAN, S. L. DAVTYAN and M. H. INJIKYAN

It is established that tris(dimethylamino)phosphine reacts with phenylacetylene in the formation of bis(dimethylamino)- $\alpha$ -phenylstyrylphosphine oxide.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Allen d.w., Tebby J.C.* // Tetrahedron, 1967, v. 23, № 6, p. 2795.  
 [2] *Овакимян М.Ж., Барсегян С.К., Гаспарян Г.Ц., Петровский П.В., Инджикян М.Г.* // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, №3, с. 176.

Институт органической химии  
 НАН Республики Армения, Ереван

**Մ.Ջ. ՕՎԱԿԻՄՅԱՆ**  
**Տ.Կ.ԲԱՐՍԵԳՅԱՆ**  
**Տ.Լ.ԴԱՎԹՅԱՆ**  
**Մ.Գ.ԻՆԺԻԿՅԱՆ**

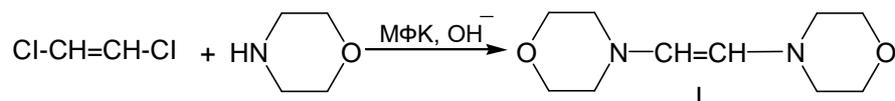
Поступило 9 XII 2005

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОРФОЛИНА С 1,2-ДИХЛОРЭТИЛЕНОМ

Согласно литературным данным, арил- и винилгалогениды реагируют с нуклеофилами в условиях межфазного катализа лишь в присутствии металлокомплексов.

Ранее нами было найдено, что дифенилфосфин и дифенилфосфиноксид в системе жидкость – твердая фаза в присутствии катализаторов межфазного переноса гладко реагируют с 1,1- и 1,2-дихлорэтиленами с образованием 1,2-бис(дифенилфосфино)этилена и 1,1,2-трис(дифенилфосфиноксидо)этана с высокими выходами [1]. Полученные данные были объяснены высокой нуклеофильностью фосфорных анионов.

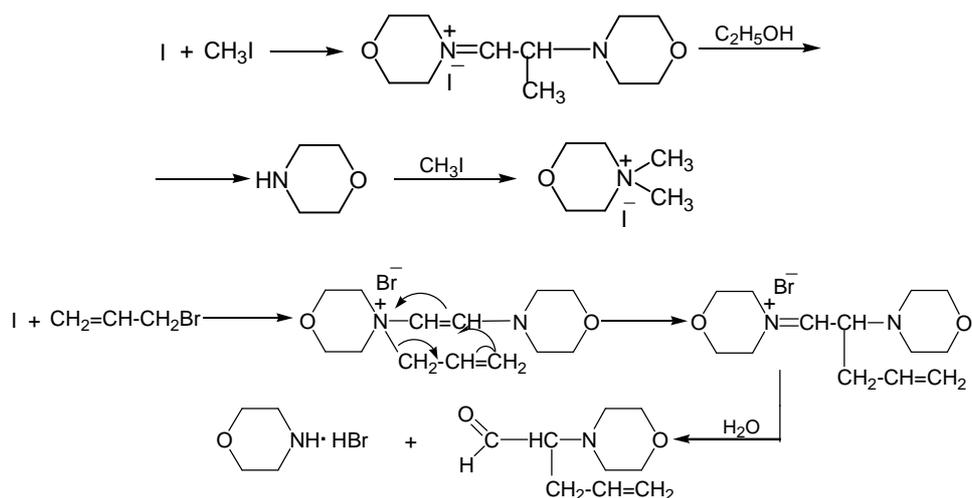
В настоящей работе нами осуществлена реакция 1,2-дихлорэтилена с морфолином в водно-щелочной среде в присутствии ТЭБАХ, приведшая к 1,2-бисморфолиноэтилену (I) с выходом 65,5% и т. пл. 85-86°C.



Строение полученного соединения установлено на основании данных ИК, масс- и ЯМР  $^1\text{H}$  спектров. В ИК спектре имеется поглощение при  $1630\text{ см}^{-1}$  (двойная связь), в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  – дублет протонов  $\text{CH}=\text{CH}$ -группы при 5,3  $\delta$ , м.д. и мультиплеты морфолинового кольца при 2,5-2,6 и 3,6-3,8  $\delta$ , м.д.  $M^+$  198, выч.  $M$  198.

Реакция I с избытком  $\text{CH}_3\text{I}$  в спирте привела к йодметилату метилморфолина. С эквимольным количеством  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$  фильтрованием был получен гидробромид морфолина, фильтрат представил собой смесь продуктов, в которой, по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектров, удалось идентифицировать  $\alpha$ -морфолинопентен-4-аль.

Полученные данные свидетельствуют о протекании в случае йодистого метила C-алкилирования с последующим алкоголизом. В случае же аллилбромида, по всей вероятности, имеет место сигматропная перегруппировка, присущая винилаллиламмониевым солям, с последующим гидролизом с участием влаги растворителя или воздуха.



### ՄՈՐՖՈԼԻՆԻ ՓՈՒՍԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,2-ԴԻՔԼՈՐԵԹԻԼԵՆԻ ՀԵՏ

Ռ. Ջ. ԽԱՇԻԿՅԱՆ, Ս. Լ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Մ. Զ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Իրականացվել է մորֆոլինի փոխազդեցությունը 1,2-դիքլորէթիլենի հետ միջֆազ կատալիզի պայմաններում, որի արդյունքում ստացվել է 1,2-բիսմորֆոլինէթիլեն:

### INTERACTION OF MORPHOLINE WITH 1,2-DICHLOROETHYLENE

R. J. KHACHIKYAN, S. L. DAVTYAN and M. H. INJIKYAN

The interaction of morpholine with 1,2-dichloroethylene in the interphase catalysis conditions is realized. In the result of this reaction 1,2-bis(morpholino)ethane is obtained.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачатрян Р.А., Григорян Н.Ю., Инджикян М.Г.* // Арм. хим. ж., 1992, т. 45, №1-2, с. 43.

Институт органической химии НАН  
Республики Армения, Ереван

Ր. ԺՋ. ԽԱՇԻԿՅԱՆ  
Ս. Լ. ԴԱՎԹՅԱՆ  
Մ. Զ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Поступило 2 XII 2005

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

УДК 547.0+547.26

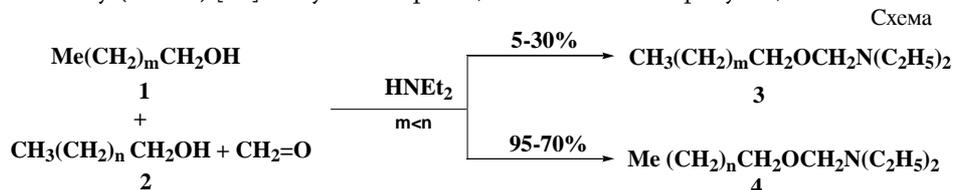
**СВЕРХДАЛЬНИЙ ИНДУКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП**

Принято считать, что основные закономерности влияния электронных эффектов заместителей на поведение молекул давно и хорошо установлены. В частности считается, что индукционный эффект заместителя распространяется вдоль цепи атомов не дальше, чем на несколько (как правило, на 2-3)  $\sigma$ -связей молекулы [1-6]. Наглядным примером тому – резкое снижение кислотных свойств галогеналкановых кислот по мере отдаления галогена от углерода карбоксильной группы. На этом основании считается возможным без особого ущерба для точности пренебрежение той “небольшой” полярностью, которая порождается заместителем, отстоящим от реакционного центра (функциональной группы) дальше 2-3 связей С-С. Хотя отсутствует специальная оговорка, но аналогичное ограничение дальности действия приписывается и алкильным заместителям молекул типа галогеналканов, алканолов, алкановых кислот и т.д. [7-9]. Иначе говоря, и в гомологическом ряду алкильных групп наступает предел, после которого влияние вновь вступающего алкильного заместителя не отражается на поведении молекулы. Например, об этом говорит тот факт, что почти во всех руководствах по органической химии ряд изменения индукционных эффектов групп ограничивается всего лишь трехуглеродной системой атомов (Me<Et<i-Pr<tert-Bu) [1-9]. Казалось, ничего необычного в этом допущении нет, поскольку гомологизация – всего лишь замена гетероатомного заместителя углеводородной цепи молекулы на метильную (алкильную) группу. Однако, рассматривая такие данные литературы в свете новых представлений о природе движущих сил органических реакций [10-15], мы обнаружили, что представление о нивелировании эффектов групп приводит не к упрощению, а к запутыванию проблемы. Согласно этой версии, адекватную информацию о природе движущих сил реакции дает только электроотрицательность атома; иные способы оценки поведения молекулы, не учитывающие сродства атомов, могут привести (и часто приводят) к искажению реальной картины реакционной способности молекул.

Поэтому, если удастся найти экспериментальные доказательства в пользу коррекции традиционных представлений и в этом вопросе, то это создаст новые предпосылки для предсказания поведения молекул и планирования синтезов.

Отметим лишь, что на основании литературных данных сделать однозначный вывод о наличии или отсутствии ограничения дальности влияния эффектов алкильных групп невозможно; по одним данным такое ограничение имеется, а по другим – нет.

По нашему мнению, нам удалось внести некоторую ясность в эту проблему. Такие данные удалось обнаружить при аминотетилировании алканолов по Манниху (схема ) [16]. Результаты реакции оказались интригующими.



Выяснилось, что при взаимодействии смеси формальдегида и пар предельных спиртов 1 и 2 (этанола и бутанола, этанола и октанола, бутанола и октанола, этанола и деканола) с диэтиламино всегда с более высокими выходами (порядка 70-80%) и селективностью (3:4=30:70 до 5:95 и более) образуется именно аминэфир 4 спирта 2, имеющего большее число связей С-Н.

Из этих данных следует, что наблюдаемое влияние алкильных заместителей со столь больших расстояний не может быть приписано пространственному затруднению подходу реагента по простой причине: эффект растет параллельно увеличению пространственных затруднений подходу реагента. Поэтому надо полагать, что он (этот эффект) обусловлен именно передачей той полярности, которая индуцируется атомами водорода на атомах углерода алкильного заместителя. Следовательно, вопреки общепринятому мнению [1-9], полярность связи С-Н не настолько мала (0,35 единиц ионного характера), чтобы можно было бы ею пренебречь даже после 8-10 простых связей С-С; на самом деле, она достаточно велика для того, чтобы отразиться на хемоселективности функциональной группы гомологического ряда молекул даже со столь больших расстояний.

### Экспериментальная часть

Смесь по 0,1 моля каждого из спиртов и 3,0 г (0,1 моля) параформальдегида нагревают с обратным холодильником (70-90°C) до полного растворения альдегида, реакционную массу охлаждают до 25-30°C и несколькими порциями к ней приливают 7,3 г (около 10 мл) диэтиламина. Смесь реагентов оставляют стоять при комнатной температуре на ночь, на следующий день нагревают при 80-120°C в течение 1-2 ч, отгоняют не вступившие в реакцию спирты и разгонкой выделяют продукты реакции. Общий выход аминов 75-85 %. Соотношения последних определены разгонкой аминэфиров 3 и 4. Соотношение выходов эфиров 3 и 4 для пары спиртов Et-OH+Bu-OH составляет 30:70, Bu-OH+C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-OH – 10:90, EtOH+C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-OH – 5:95 и доходит почти до нуля при взаимодействии EtOH+C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-OH. Аналогичные результаты наблюдаются

при смешении компонентов реакции и выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре (3-4 дня) без какого-либо дополнительного нагревания.

Для сравнения физико-химических характеристик аминоэфир 3 и 4 синтезированы по известной схеме [17]. Их идентичность доказана данными физико-химических характеристик и ПМР спектров.

Причина обнаруженной закономерности выясняется.

## **ԱԼԿԻԼ ԽՄԲԵՐԻ ԻՆԴՈՒԿՑԻՈՆ ԷՖԵԿՏԻ ԳԵՐՀԵՌԱՀԱՐ ԱԶՐԵՑՈՒԹՅՈՒՆ**

**Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ա.Թ. ԳԱՓՈՅԱՆ**

Համաձայն համընդհանուր ճանաչում գտած պատկերացումների ալկիլ խմբերի ինդուկցիոն էֆեկտները անդրադառնում են ֆունկցիոնալ խմբերի հատկությունների վրա (և հակառակը) ոչ ավելի մեծ հեռավորության վրա, քան մի քանի (որպես կանոն՝ 2-3) պարզ կապերն են: Այդ պատճառով ընդունված է կարծել, թե ավելի մեծ հեռավորությունների վրա գտնվող տեղակալիչների ազդեցությունները կարելի է անտեսել իրենց չնչինության պատճառով:

Սույն հաղորդման մեջ բացահայտվել են փորձնական ապացույցներ, որոնք ցույց են տալիս, որ գրականության այդ պատկերացումները կամ իրատես չեն, կամ կարիք ունեն սկզբունքային վերանայման: Ապացույցները գտնվել են ուսումնասիրելով ալկանոլների մրցակցային ամինոմեթիլացումը Մաննիխի ռեակցիայով: Պարզվել է, որ այդ պարագայում ֆորմալդեհիդի, դիէթիլամինի և սպիրտների ռեակցիան հանգեցնում է գերազանցապես Մաննիխի այն հիմքի գոյացմանը, որի սպիրտային բեկորն ունի ավելի շատ և ոչ թե քիչ ածխածնի ատոմներ: Ստորև բերվող սպիրտների զույգերը և նրանցից ստացվող ամինների խառնուրդների հարաբերությունները (տես ստորև) ցույց են տալիս, որ ալկիլ խմբերի էլեկտրոնային էֆեկտները անդրադառնում են սպիրտային խմբի վարքի վրա անգամ 10 (գուցե և ավել) պարզ կապային հեռավորությունից: Այսպես, էթանոլ-բուտանոլ, բուտանոլ-օկտանոլ, էթանոլ-օկտանոլ և էթանոլ-դեկանոլ սպիրտային զույգերի համար վերոհիշյալ առավելությունը համապատասխանում է հետևյալ թվային արժեքներին՝ 30:70, 10:90, 5:95 և ~0:100: Այս տվյալները կարող էին վերագրվել տարածական էֆեկտների, եթե միայն աճեին հակառակ ուղղությամբ: Հետևապես՝ նկատված էֆեկտը կարող է ունենալ միմիայն էլեկտրոնային ծագում:

## **THE SUPER LONG-RANGE ALKYL GROUP INDUCTION EFFECT**

**A. A. GEVORKYAN, A.S. ARAKELYAN, K. A. PETROSYAN and A. T. GAPOYAN**

It is believed that the regularities of the substituent induction effect reflection on the functional group behavior is well known. In particular it is assumed that the induction effect influence aptitude is not longer than several (commonly 2-3) simple bonds. The spectacular example on the subject is the acidity lessening in the going from alpha-chlorobutyric acids to the omega chlorinated ones. On this reason it is believed that the alkyl group reflection on the functional group in the distances more than 3-4 bonds may be ignored due to its very negligible value. In other words in the alkyl group the

threshold exists, after which its effect may be ignored almost completely. In all probability on this reason in organic chemistry textbooks and manuals the range of the induction effect alteration is limited mainly by three carbon atom systems: Me<Et<i>i-Pr<tert-Bu.

However the problem examination in the light of the recent view on the chemical reaction driving forces brings us to the conclusion, according to which the well recognized version on the subject may disorientate investigator rather serve as the guidance for predictions. This point of view is conditioned by the fact that more important information on the chemical reaction driving forces may be revealed by the molecules chemical reactivity, rather than by physical method data comparisons, as it was done up today.

The proper evidences on the validity of this view we could reveal in the Mannich aminomethylation reaction of a range of alkanols. It was shown that in reaction of the reactant mixture consisting of equimolar amounts of paraformaldehyde and diethylamine and each of two alkanols, the intriguing data are observed. Mainly the higher but not the lower alcohol is consumed into reaction. Correspondingly the mixture of Mannich bases (alkoxymethyl-diethylamines) are detected mainly (95-70%) consisting of higher boiling amines. This relation was observed in the case of the following couples of alkanols (in the parenthesis the proportion of corresponding Mannich bases are given): ethanol-butanol (30:70), butanol-oktanol (10:90), ethanol-oktanol (5:95), ethanol-decanol (~0:100). The similar proportions of amines are observed in the reaction mixture refluxing, as well as if it stands at room temperature during several days.

Therefore one can come to the conclusion, that contrary to the well recognized literature point of view alkyl group induction (electronic) effect is reflected on the hydroxyl group reactivity even from the 10 (may be over) single bond distances.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973, с. 1056.
- [2] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, с. 688.
- [3] *Марч Дж.* Органическая химия, М., Мир, 1987-1988, т. 1-4.
- [4] *Lowry T.H., Richardson K.S.* Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper and Row, 1981, p. 991.
- [5] *Днепроvский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические принципы органической химии, Л., 1979, с.520.
- [6] *Жданов Ю.А., Минкин В.И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону, 1966, с. 470.
- [7] *Общая органическая химия.* М., Химия, 1982, т. 2, с. 13
- [8] *Общая органическая химия.* М., Химия, 1982, т. 4, 11.
- [9] *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. М., Изд. МГУ, 2005, т. 1-4.
- [10] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // Tetrahedron, 1997, v.53, p.7947.
- [11] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А. Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, с. 776.
- [12] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2002, т.72, с. 767.
- [13] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №1-2, с. 136.
- [14] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Авакян О.В. Обосян Н.П.* //ЖОрХ, 1998, т.34, с. 315.
- [15] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с.137.

[16] Органические реакции. М., ИЛ, 1948, Сб. 1, с. 399.

[17] *Stewart T.D., Bradley W.E.* // J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 4172.

Институт органической химии  
НАН Республики Армения. Ереван  
Ереванский государственный университет

**А.А. ГЕВОРКЯН**  
**А.С. АРАКЕЛЯН**  
**К. А. ПЕТРОСЯН**  
**А. Т. ГАПОЯН**

Поступило 8 VII 2005

## НЕКРОЛОГ

### ВРАМ ВАГИНАКОВИЧ ДОВЛЯТЯН

Не стало академика НАН РА, доктора химических наук, профессора, заведующего проблемной лабораторией по синтезу и испытаниям пестицидов Государственного аграрного университета Армении, заслуженного деятеля науки Врама Вагинаковича Довлятяна.

Вдохновение... Вот слово, которое как нельзя лучше характеризует жизнь и творчество этой неординарной личности. Совсем недавно мы чествовали талантливого ученого, полного новых идей, молодого задора, безудержной трудоспособности, отмечая его 80-летие.

Врам Довлятян принадлежал к категории той научной интеллигенции, которая работает неистово, целеустремленно, не за звания, не за награды, а потому что это их жизнь. Стержнем его научных интересов стала химия гетероциклических соединений – *симм*-триазинов, пиримидинов. Он по праву считается основателем химии цианамино-*симм*-триазинов. Новый эффективный способ их получения запатентован в ряде зарубежных стран. Он открыл реакцию хлорметоксиметилирования ацетоуксусного эфира, что впоследствии было использовано для получения многоатомных гетероциклических соединений путем межмолекулярных реакций гетероциклизации. Им открыта также своеобразная перегруппировка хлоралкокси(тио,амино)-*симм*-триазинов в конденсированные гетеро-*симм*-триазины. Еще до появления и утверждения в химии понятия “межфазный катализ” он опубликовал серию работ по синтезу сложных эфиров с применением в качестве катализатора четвертичных аммониевых солей.

В последнее время академиком Довлятяном успешно осуществлялись синтезы новых производных гетерилсульфонилмочевин, которые найдут применение для борьбы с сорняками в посевах зерновых культур в чрезвычайно малых дозах расхода (10-50 г/га). Являясь высокоэффективными активаторами, они могут быть применены и в виде гербицидных смесей, что приведет к резкому снижению гектарных доз известных гербицидов, например, фенагона, и тем самым обеспечит их более безопасное применение в сельском хозяйстве.

У Врама Вагинаковича было очень богатое воображение. А воображение – это горячее перемен, прогресса, обновления. Создав в Армении новое направление синтетической органической химии – разработку химических средств защиты растений, имеющее исключительно важное значение для современного сельского хозяйства, Врам Довлятян выполнил обширные исследования в области изучения

строения, реакционной способности и биологической активности органических соединений.

В свое время ему удалось блестяще разрешить проблему эффективной утилизации отхода хлоропренового каучука – 1,3-дихлорбутена-2, на основе которого им был получен гербицид кротилин, получивший широкое применение. Многие его препараты превосходят аналогичные зарубежные высокой эффективностью и экологической чистотой. Его энергии и знаний было достаточно для принятия непосредственного участия как при биологических испытаниях своих препаратов, так и при их внедрении.

Академик Довлатян оставил после себя благодарных учеников, свою школу. Минувшее – это не инертное, застывшее нечто. Оно продолжает жить в душах людей, в их памяти, оставляя след в сознании, психологии, поведении.

В.В.Довлатян – автор около 450 научных работ, в числе которых 130 авторских свидетельств. На основе его разработок защищены 4 докторские и 50 кандидатских диссертаций. 40 лет он заведовал кафедрой общей химии Арм СХИ, ныне Государственного аграрного университета Армении. Там же он основал проблемную лабораторию по синтезу и испытаниям пестицидов, которой руководил до конца жизни. Он был членом многих Ученых Советов и редакционных коллегий научных журналов.

Врам Довлатян был участником Великой Отечественной войны, но с удивительной скромностью говорил об этом. И хотя он не принимал участия в военных действиях, но был шифровальщиком, чья малейшая ошибка могла быть судьбоносной. Он был награжден многочисленными орденами и медалями.

Он являл собой интересный синтез эмоциональности и сдержанности, искрящего юмора и умения сострадать, принципиальности и уступчивости. Он с возрастом не терял своего безграничного обаяния.

Прекрасный, талантливый химик, он имел энциклопедические знания в области литературы, истории, спорта. Поражала его фантастическая увлеченность классической музыкой.

У его гроба склоняли голову его бывшие и нынешние студенты. Казалось, выпускники всех лет прощались с легендой Армянского сельскохозяйственного института, любимым профессором, оставившим яркий след в каждом из них.

Был, был... Острой болью отзывается это слово в сердцах тех, кто знал, любил, уважал эту светлую личность и бесконечно дорожил им.

*Таира Папоян*

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. "Химический журнал Армении" публикует на русском, армянском и английском языках оригинальные статьи, письма в редакцию, 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

фактов, выявление новых характеристик и закономерностей на их основе, а также обобщение и выводы.

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

### **Примерные образцы библиографических описаний**

#### **Книги, монографии**

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

#### **Статьи из журналов**

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

#### **Авторские свидетельства и патенты**

[1] Лукьянова Р.С., Панасевич-Коляда В.И., А.с. 371220 (1972) //Б.И. 1973, №11.

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

#### **Авторефераты диссертаций**

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

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

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

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

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

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

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

15. Сокращения названий журналов проводить в соответствии с принятыми в "Реферативном журнале".

**Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն**

**Հնդհանուր և ֆիզիկական քիմիա**

Մանթաշյան Ա.Հ., Միքայելյան Ա.Ժ. Ծծմբի երկօքսիդի օքսիդացումը  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ռադիկալներով ջրածնի օքսիդացման շղթայական  
ռեակցիայի միջավայրում..... 3

Պողոսյան Մ.Ջ. Մեթանի մասնակցությամբ պրոպանի փոխարկումը  
պրոպիլենի օքսիդացման պայմաններում..... 12

Մխիթարյան Ա.Վ., Պապոյան Ռ.Ֆ., Ավետիսյան Ա.Ա. Վեցանդամանի  
հետերոարոմատիկ միացությունների գլխավոր  
տատուտոմերների որոշման սկզբունքները..... 21

**Անօրգանական քիմիա**

Գրիգորյան Ֆ.Հ., Կալպակյան Ա.Մ., Կնյազյան Ն.Բ., Մարգարյան Հ.Հ.  
Շիրակի մորդենիտի ապակատիոնացման  
ուսումնասիրությունը դերիվատոգրաֆիկ և  
գազաքրոմատոգրաֆիկ եղանակներով..... 36

Մխիթարյան Հ.Հ. Ցածր ջերմաստիճանային դետոնացիոն ռեակցիաներ  
Եղիազարյան Ջ.Պ., Գյունաշյան Ա.Պ. Համանստեցման եղանակով ցինկ-  
սիլիկատային լյումինեսցենտային նյութի ստացումը..... 53

**Անալիտիկ քիմիա**

Սկրտչյան Ա.Ռ. Պալադիում(II)-ի սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշումը  
ալիլթիոմիզանյութով..... 58

Առստամյան Ժ.Մ., Սկրտչյան Մ.Ա. Անալգինի էքստրակցիոն-  
ֆոտոմետրիկ որոշումը բյուրեղային մանուշակագույնով  
դեղանյութերում..... 64

**Օրգանական քիմիա**

Մեսրոպյան Է.Գ., Ավետիսյան Ա.Ա., Գալստյան Ա.Ս., Հարությունովա  
Ի.Ռ., Շահնազարյան Գ.Ա. Տարբեր հետերոցիկլիկ  
տեղակալիչներով 2-պրոպանոլների նոր ածանցյալների սինթեզ 68

Գևորգյան Ա.Հ., Առաքելյան Ա.Ս., Պետրոսյան Կ.Հ. Սպիրտների  
դիքլորկարբենացման քեմոսելեկտիվությունը որպես  
քիմիական կապի իոնական բնույթի հետևանք..... 74

**Պոլիմերների քիմիա**

Դուրգարյան Ա.Հ., Դուրգարյան Ն.Ա., Առաքելյան Ռ.Հ., Վանյան Ս.Գ.,  
Ասատուրյան Ռ.Ա., Ավետիսյան Ա.Ա. Զուգորդված և չզուգորդված  
պոլիմերների էլեկտրահաղորդականության,  
պարամագնիսական կենտրոնների հատկությունների և  
կոնցենտրացիայի հարաբերական ուսումնասիրությունը..... 84

**Նամակներ խմբագրությանը**

Հովակիմյան Մ.Ժ., Բարսեղյան Ս.Կ., Դավթյան Ս.Լ., Ինճիկյան Մ.Հ.  
Տրիս(դիմեթիլամին)ֆոսֆինի ռեակցիան ֆենիլացետիլենի հետ 91

Խաչիկյան Ռ.Ջ., Դավթյան Ս.Լ., Ինճիկյան Մ.Հ. Մորֆոլինի  
փոխազդեցությունը 1,2-դիքլորէթիլենի հետ..... 93

Գևորգյան Ա.Հ., Առաքելյան Ա.Ս., Պետրոսյան Կ.Հ., Գափոյան Ա.Թ. Ալկիլ  
խմբերի ինդուկցիոն էֆեկտի գերհեռահար ազդեցություն..... 95

**Մահախոսական**

*Դովլաթյան Վ.Վ.* ..... 100

**Կանոններ հեղինակների համար** ..... 102

## СОДЕРЖАНИЕ

### Общая и физическая химия

<i>Манташян А.А., Микаелян А.Ж.</i> Окисление двуоксида серы радикалами $\text{HO}_2$ в среде цепной реакции окисления водорода .....	3
<i>Погосян М.Дж.</i> Окислительное превращение пропана в пропилен в присутствии метана .....	12
<i>Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А.</i> Принципы определения главных таутомеров шестичленных гетероароматических соединений.....	21

### Неорганическая химия

<i>Григорян Ф.А., Калпакян А.М., Князян Н.Б., Маргарян А.А.</i> Изучение декатионизирования ширакского морденита методами дериватографического и газохроматографического анализов .....	36
<i>Мхитарян А.А.</i> Низкотемпературные твердофазные детонационные реакции .....	42
<i>Егизарян Д.П., Гюнашян А.П.</i> Цинк-силикатный люминесцентный материал, полученный методом соосаждения.....	53

### Аналитическая химия

<i>Мкртчян А.Р.</i> Спектрофотометрическое определение палладия(II) аллилглиомочевинной.....	58
<i>Арстамян Ж.М., Мкртчян М.А.</i> Экстракционно-фотометрическое определение анальгина кристаллическим фиолетовым в лекарственных препаратах.....	64

### Органическая химия

<i>Месропян Э.Г., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р., Шахназарян Г.А.</i> Синтез новых производных пропанолов-2 с разными гетероциклическими заместителями .....	68
<i>Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.</i> Хемоселективность дихлоркарбенирования спиртов как функция ионного характера химической связи .....	74

### Химия полимеров

<i>Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Ванян С.Г., Асатурян Р.А., Аветисян А.А.</i> Сравнительное исследование электропроводности, концентрации и свойств парамагнитных центров сопряженных и несопряженных полимеров .....	84
--	----

**Письма в редакцию**

<i>Овакимян М.Ж., Барсебян С.К., Давтян С.Л., Инджикян М.Г.</i> Реакция трис(диметиламино)фосфина с фенилацетиленом.....	91
<i>Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Инджикян М.Г.</i> Взаимодействие морфолина с 1,2-дихлорэтиленом.....	93
<i>Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Гапоян А.Т.</i> Сверхдальний индукционный эффект алкильных групп.....	95

**Некролог**

<i>Довлатян В.В.</i> .....	100
----------------------------	-----

<b>Правила для авторов</b> .....	102
----------------------------------	-----

## CONTENTS

### General and Physical Chemistry

- Mantashyan A.A., Mikayelyan A.G.* Oxidation of sulfur dioxide by HO<sub>2</sub> radicals in the medium of chain reaction of hydrogen oxidation ..... 3
- Pogosyan M.J.* Oxidative transformation of propane to propylene in the presence of methane ..... 12
- Mkhitaryan A.V., Papoyan R.Ph., Avetissyan A.A.* The principles of determination of the main tautomers of six-member heteroaromatic compounds ..... 21

### Anorganic Chemistry

- Grigoryan F.H., Kalpakyan A.M., Knjazyan N.B., Margaryan H.H.* Gas-chromatographic and DTGA decationization investigation of natural mordenite of Armenia ..... 36
- Mkhitaryan H.H.* Low-temperature detonation reactions ..... 42
- Egiazaryan D.P., Gyunashyan A.P.* Zink-silikate luminescent material obtained by the metod of co-precipitation ..... 53

### Analytic Chemistry

- Mkrtchyan A.R.* Spectrophotometric determination of palladium(II) by allylthiourea ..... 58
- Arstamyany Zh.M., Mkrtchyan M.A.* Extraction-photometric determination of analginum by crystal violet in pharmaceuticals ..... 64

### Organic Chemistry

- Mesropyan E.G., Avetissyan A.A., Galstyan A.S., Harutyunova I.R., Shahnazaryan G.A.* Synthesis of new derivatives of propanols-2 with different heterocyclic substitutes ..... 68
- Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.* Alcohols dichlorocarbeneation chemoselectivity as a function of the chemical bond partial ionic character.. 74

### Polymeric Chemistry

- Durgaryan A.H., Durgaryan N.A., Arakelyan R.H., Vanyan S.G., Asaturian R.A., Avetissyan A.A.* Comparative investigation of electric conductivity, spine properties and concentration conjugated and nonconjugated polymers ..... 84

### Letters to Editors

- Hovakimyan M.Zh., Barseghyan S.K., Davtyan S.L., Injikyan M.H.* Reaction of tris(dimethylamino)phosphine with phenylacetylene ..... 91
- Khachikyan R.J., Davtyan S.L., Injikyan M.H.* Interaction of morpholine with 1,2-dichloroethylene ..... 93
- Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A., Gapoyan A.T.* The super long-range alkyl group induction effect ..... 95

**Obituary**

*Dovlatyan V.V.* ..... 100

**Rules for Authors** ..... 102