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

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ի.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՋԱՎԱԴՅԱՆ Վ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ Տ.Ս., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՄԻՐԶՈՅԱՆ Ֆ.Վ., ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ Ս.Ա., ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ Մ.Ժ. (պատասխանատու խմբագիր), ՓԱՆՈՍՅԱՆ Գ.Ա., ՍԱՂՅԱՆ Ա.Ս., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ. (պատասխանատու խմբագիր)

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԲԵԼԵՑԿԱՅԱ Ի.Պ. (Ռուսաստան), ԲԵՌԼԻՆ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԲՈՐԻՍՈՎ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Ա.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԴԱՎԹՅԱՆ Ս.Պ., ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ Գ.Վ., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍԱՐԳԻՍՈՎ Օ.Մ. (Ռուսաստան), ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТЯН С.М., ВАРДАНЯН И.А. (ответств. редактор), ДЖАВАДЯН В.Г., КОСТАНЯН 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., САГИЯН А.С., ХАЧАТРЯН А.Г. (ответств. редактор)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВЕТИСЯН А.А., АСРАТЯН Г.В., БАБАЯН Г.Г, БАБАЯН С.Г., БЕЛЕЦКАЯ И.П. (Россия), БЕРЛИН А.А. (Россия), БОРИСОВ А.А. (Россия), ГЕВОРКЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ГЮЛЬНАЗАРЯН А.Х., ДАВТЯН С.П., НОРАВЯН А.С., САРКИСОВ О.М. (Россия), ТАВАДЯН Л.А.

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

ЮБИЛЕИ

К 100-ЛЕТИЮ АРАКСИ ТОВМАСОВНЫ БАБАЯН

Исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося ученого в области органической химии, академика Академии наук АрмССР Аракси Товмасовны Бабаян.

Аракси Бабаян жила полнокровной жизнью обаятельной и сильной женщины. Но у нее была и другая страсть – химия. Она увлекалась этим предметом со школьной скамьи. Будучи студенткой Ереванского государственного университета, Аракси Товмасовна работала в химической лаборатории, выполняя показательные эксперименты своего учителя Степана Павловича Гамбаряна – основателя школы органической химии в Армении. Учитель любил повторять: “У Аракси есть химическая звезда”. Бабаян осталась до конца жизни верной своему учителю. Даже в жестоком 37-ом, когда “врага народа” Гамбаряна не признавали многие его ученики, она сделала все возможное для возвращения любимого учителя. Бабаян в 1928 г. закончила сельскохозяйственный факультет Ереванского государственного университета, а для получения инженерного образования в 1937 г. поступила на химический факультет Ереванского политехнического института. Кандидатскую диссертацию она защитила в 1937 г., а докторскую – в 1945 г. С 1956 г. она являлась член-корреспондентом, а с 1966 г. – академиком АН Армянской ССР.

Бабаян создала уникальное научное подразделение в составе Института органической химии АН АрмССР – лабораторию аминосоединений. Долгие годы она руководила кафедрой органической химии в Ереванском зооветеринарном институте, преподавала в Медицинском, Политехническом институтах, в Ереванском государственном университете. Но главной своей работой она считала руководство химическим кружком Ереванского дворца пионеров.

Исследования Бабаян в основном посвящены химии аминов и аммониевых соединений. Необходимо отметить, что ее первые научные работы осуществлены в области ацетиленовых гликолей. Венцом этих исследований стала единственная именная реакция в органической химии – реакция “Фаворского-Бабаян”.

В послевоенные годы исследования Бабаян были направлены на изучение органических соединений азота, аминов и аммониевых соединений. Начались целенаправленные исследования в области Гофмановского расщепления ЧАС, что привело к установлению новых свойств аминов и их солей.

В начале 50-х годов Бабаян обнаружила каталитическое влияние четвертичных аммониевых солей на реакцию алкилирования органических кислот. К этому времени А.Т.Бабаян и М.Г.Инджикян с сотр. было найдено интересное превращение в ряду ЧАС с ненасыщенными группами, названная реакцией “перегруппировки-расщепления”, которая, по мнению академика АН СССР И.Л.Кнунянца, “может быть смело поставлена в один ряд с такими известными аммонийными перегруппировками, как перегруппировки Стивенса и Соммеле”. До конца своих дней ее мысли постоянно обращались к этому интереснейшему, практически важному явлению, имеющему место в синтезе особо важных оксосоединений с ненасыщенными группами. Каталитическая активность ЧАС в органическом синтезе продолжала интересовать ученых. К началу 70-х этому явлению было присвоено название “межфазного катализа”, которое имело действительно огромное значение для развития теоретических основ органического синтеза и практических результатов. Приятно отметить, что на международных форумах по межфазному катализу звучит фамилия нашего учителя А.Бабаян. Работы по межфазному катализу были возобновлены в 70-е годы и в дальнейшем имели большое практическое значение для развития тонкого органического синтеза как в Армении, так и в СССР.

60-70-е годы были самыми плодотворными для Аракси Товмасовны. Защищались кандидатские, подготавливались докторские диссертации, внедрялись в производство научные разработки. В эти годы была найдена реакция внутримолекулярной циклизации в ряду ненасыщенных ЧАС как в условиях щелочного катализа, так и при определенных температурах. Одновременно продолжались исследования в области Гофмановского расщепления ЧАС.

Особую ценность имели работы Аракси Товмасовны, получившие практическое применение. Ряд ЧАС был предложен в качестве ингибиторов кислотной коррозии, для извлечения йода и брома из морской воды. Найденные перегруппировки были использованы в технологии тонкого органического синтеза, что получило применение на Ереванском заводе химических реактивов.

Страна высоко оценила работы и достижения академика А.Т.Бабаян. Жизнь стала чрезвычайно насыщенной – почетные звания, степени, награды, депутатство, встречи, обсуждения, лекции, доклады. К своему славному 70-летию она издала уникальную книгу в области аминов и аммониевых соединений, которая явилась значительным вкладом в науку.

Неоценим вклад Бабаян в дело воспитания кадров – 6 докторов наук, более 50 кандидатов, тысячи студентов. Она выполняла большой объем общественной работы, будучи председателем Совета женщин Армении и членом Совета женщин СССР при Комитете по культурным связям с зарубежными странами. Эти работы выполняла с присущей ей добросовестностью и высокой ответственностью. Долгие годы Аракси Товмасовна была редактором “Армянского химического журнала”.

Научная жизнь, педагогическая и общественная работы не затмили в ней женщину. Она была чрезвычайно женственной, привлекательной и обаятельной. В конце 60-х годов во время путешествия по Средиземному морю капитан лайнера в “День Нептуна” выбрал 63-летнюю женщину как “Мисс корабля” среди 500 женщин всех возрастов, присутствующих на корабле.

Будучи академиком, депутатом Верховного Совета Республики, она помогала своим сотрудникам не только советами, но и материально.

Каждый год 5 мая был праздником для родных, учеников, коллег Аракси Товмасовны. Все приходили в ИОХ или собирались у нее дома день ее рождения. Последние 14 лет ее благодарные ученики отмечают этот день без нее в полдень у могилы академика в Пантеоне Нубарашенского кладбища, затем проводят “чтения” за круглым столом, вспоминая любимого и несравненного УЧИТЕЛЯ.

Гагик Торосян

К 100-ЛЕТИЮ ГУРГЕНА ТИГРАНОВИЧА ТАТЕВОСЯНА

Исполнилось 100 лет со дня рождения видного ученого в области органической химии, доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки Армении, члена-корреспондента Академии наук АрмССР Гургена Тиграновича Татевосяна.

Окончив учебу в школе, Г.Т.Татевосян переехал из Тифлиса в Ереван, учился на юридическом факультете Ереванского государственного университета, затем на химическом факультете Политехнического института. После окончания учебы в вузах он начал работать лаборантом, а затем лекционным ассистентом на кафедре органической химии Ереванского политехнического института под руководством основоположника органической химии в Армении С.П.Гамбаряна.

В годы аспирантуры в ИОХ АН СССР Гурген Тигранович под руководством академика Б.А.Казанского занимался изучением закономерностей каталитической гидрогенизации непредельных природных фульвенов. Уже в первых работах Г.Т.Татевосяна видна целенаправленность и последовательность прирожденного химика.

После тяжелого ранения на фронтах Великой Отечественной войны Г.Т.Татевосян в 1943 г. был демобилизован и приступил к работе в Химическом институте АН АрмССР, где он работал до 1955 г на разных должностях.

К этому периоду его научной деятельности относятся глубокие исследования в области сернокислотного гидролиза непредельных соединений, содержащих атом хлора при двойной связи, приведшие к установлению механизма этой реакции и выявлению ее большого синтетического значения. Эти исследования и легли в основу докторской диссертации Г.Т.Татевосяна, защищенной в 1956 г. С этого года и до конца своей жизни Г.Т.Татевосян работал в Институте тонкой органической химии АН АрмССР заведующим сектором.

За эти годы им проведены многочисленные исследования по синтезу и изучению соединений индольного ряда с целью изыскания новых лекарственных препаратов, в частности, биогенных аминов группы триптамина, некоторых алкалоидов группы рутекарпина, а также их структурных аналогов.

Г.Т.Татевосян является автором свыше ста научных работ, в том числе монографии "Ангидрониевые основания β-карбонилового ряда".

Ведя огромную научную работу, Гурген Тигранович в то же время отдавал много сил и энергии организационной работе в системе АН АрмССР, в том числе на посту ученого секретаря Отделения физико-математических, естественных и технических наук.

Трудно переоценить заслуги Г.Т.Татевосяна как главного редактора "Армянского химического журнала". Благодаря его исключительному трудолюбию, требовательности, широкой эрудиции и энциклопедическим знаниям журнал занял достойное место в ряду периодических научных изданий.

Г.Т.Татевосян всегда считал своим первоочередным долгом ученого подготовку научных кадров. Он много лет преподавал в вузах, возглавлял Государственную комиссию по приему выпускных экзаменов, являлся членом Ученого совета по присуждению ученых степеней химического факультета Ереванского государственного университета. Г.Т.Татевосян вырастил и воспитал целую плеяду теоретически подготовленных специалистов, работающих во многих научных учреждениях и на производственных предприятиях республики.

Заслуги Г.Т.Татевосяна высоко оценены правительством – он награжден орденом "Знак Почета" и тремя медалями.

Гургена Тиграновича Татевосяна – ученого с широкой эрудицией, отличала безграничная преданность идеалам науки. Он являл собой образец кристально честного человека с высокой культурой, гражданина своей Родины, истинного подвижника в науке.

Будучи ученым с высоким авторитетом и высокими моральными качествами, Гурген Тигранович всюду привносил атмосферу благожелательности, снискав уважение химической общественности республики.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

СТАБИЛЬНЫЕ И "ПРЕРЫВИСТЫЕ" НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЦЕПНЫЕ ПЛАМЕНА ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК SO_2

А. А. МАНТАШЯН и А. Ж. МИКАЕЛЯН

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

Поступило 17 XII 2005

Осуществлен сопряженный процесс восстановительного превращения неорганического соединения –SO_2 с образованием элементарной серы и сероводорода в среде цепной реакции окисления водорода. Показано, что в области цепного самовоспламенения богатых водород-кислородных смесей, содержащих добавки диоксида серы, в проточных условиях осуществления процесса, устанавливаются два режима пламенного превращения: стабильных и "прерывистых" пламен (последовательных вспышек с высокой частотой).

Пламена возникают при временах пребывания газового потока в реакторе $\tau_к$=0,7÷1,4 с. Основные результаты получены в интервале T=470˚510˚C для смесей H_2:O_2=8:1; 10:1; 12:1, содержащих добавки SO_2 в количестве 2,5; 5 и 10%. Выше первого предела самовоспламенения при давлениях до P=25÷30 *Торр* процесс протекает в режиме стабильного пламени со слабо выраженным желтым оттенком. Выше этих давлений и до давлений второго предела самовоспламенения процесс переходит в режим "прерывистых" пламен с голубым оттенком. Во всех случаях наблюдается значительный расход SO_2, достигающий при давлении реагирующей смеси P=60 *Торр* приблизительно 67%.

Рис. 6, библ. ссылок 14.

Сопряженные процессы химического превращения неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций [1, 2] представляют

интерес не только с точки зрения возможности осуществления новых эффективных гомо- и гетерофазных процессов, имеющих практическую значимость, но и изучения элементарных реакций свободных радикалов различного строения с неорганическими соединениями.

Вместе с тем, как показывают экспериментальные данные, сопряженный процесс проявляет свои новые феноменологические и кинетические характеристики как результат влияния химических превращений неорганического соединения на механизм и динамику основной цепной реакции. Так, например, добавки SO_2 ускоряют процесс цепного окислительного превращения метан-кислородных смесей: сокращают период индукции и ускоряют процесс на всем протяжении его развития – сокращается время полного превращения [3÷6]. При этом предусматривается, что SO_2 окисляется в SO_3 пероксидными радикалами CH_3O_2 и HO_2, переводя их в более активные радикалы CH_3O и OH, оказывая ускоряющее воздействие на процесс.

В случае цепной реакции окисления водорода добавки SO_2 также приводят к многообразию феноменологических и кинетических проявлений: снижают второй предел самовоспламенения [5], очевидно, выступая в роли эффективной третьей частицы при стабилизации радикалов HO_2; в то же время активизируют превращение водород-кислородных смесей в области медленной реакции [5, 6], взаимодействуя с радикалами HO_2, окисляясь в SO_3 и переводя их в более активные радикалы OH:

$$SO_2 + HO_2 \rightarrow SO_3 + OH \qquad (1)$$

Эксперименты, проведенные в проточных условиях [6], показывают, что действительно SO_2 окисляется в SO_3, но накапливается в низких концентрациях ($[SO_3]_{max}(7{,}2\cdot10^{14}$ *част/см*^{3}), и поэтому заметного расхода SO_2 при этом не наблюдается. Исходя из того факта, что SO_2 практически не расходуется, а SO_3 накапливается в низких концентрациях, было сделано предположение об одновременном протекании реакций восстановления SO_3 с участием того же радикала HO_2 и в результате квадратичных реакций взаимодействия молекул SO_3 друг с другом:

$$SO_3 + HO_2 \rightarrow SO_2 + OH + O_2 \qquad (2)$$

$$SO_3 + SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2. \qquad (3)$$

Эти реакции, как и реакция (1), будут способствовать ускорению процесса, регенерируя исходный сернистый газ.

В указанных выше работах была предпринята попытка окислить SO_2 в легкоулавливаемый серный ангидрид, осуществляя сопряженные цепные процессы окисления углеводородов и водорода. Следует отметить, что в литературе есть работы, в которых изучалось влияние добавок SO_2 на высокотемпературные пламена газов [7] и, в частности, водорода [8(10] с целью изучения кинетических особенностей горения в присутствии этого газа, но не

направленного осуществления сопряженных процессов превращения оксида серы. При этом производилась также идентификация промежуточно образующихся в пламени продуктов, что использовалось авторами для построения модели горения водорода в присутствии SO_2 и провидения численного анализа процесса горения методом математического моделирования [8].

В настоящей работе изучалось влияние добавок SO_2 на цепную реакцию окисления водорода при параметрах T=470÷510˚C, P=25(60 *Торр*, соответствующих области самовоспламенения, когда ведущими активными центрами являются H, O и OH, в отличие от медленной реакции, когда превалировали радикалы HO_2.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на вакуумной проточной установке. Газовые смеси готовились и хранились в стеклянных баллонах, соединенных общим стеклянным коллектором, откуда они подавались в реактор. Реактором служил цилиндрический кварцевый сосуд (V=1120 *см³*, d=8 *см*), помещенный в терморегулируемую электрическую печь. Внутренние стенки реактора предварительно были промыты водным раствором плавиковой кислоты. Перед началом систематических опытов реактор тренировался проведением многократных последовательных холостых опытов до получения воспроизводимых данных.

Опыты проводились для разных водород-кислородных смесей (H_2:O_2=8:1, 10:1, 12:1) с добавками SO_2=2,5; 5 и 10% (от водород-кислородной смеси) в температурном диапазоне 470÷510˚C, при давлении $P_{исх}$=25, 40, 60 *Торр*.

Сернистый газ анализировали на газожидкостном хроматографе с катарометром в качестве детектора (ток накала нити 100 *(А*). Параметры колонки: длина 3 *м*, внутренний диаметр 3 *мм*, адсорбент – “Reoplex-400”. Газом-носителем служил гелий (Q = 25 *мл/мин*).

Результаты и их обсуждение

Основные экспериментальные данные получены для смесей H_2:O_2=12:1, 10:1 и 8:1.

Опыты показали, что в зависимости от скорости газового потока и давления в реакторе (времени пребывания реагирующей смеси в реакторе τ_k) наблюдаются различные режимы протекания цепной реакции во всей области самовоспламенения при $\tau_k = 0{,}7 \div 1{,}4$ *с*. Для всех смесей в реакторе реализуется стабильный или “прерывистый” (условное название) пламенный режим.

На рис. 1 представлены данные по расходу SO_2, полученные для смеси H_2:O_2=8:1 при разных температурах (470, 495, 510(С) и различных давлениях в реакторе. Первое и главное отличие этих результатов от полученных

заключается в том, что если в режиме медленной реакции, согласно данным [6], заметного расхода SO_2 не наблюдается, несмотря на то, что добавки SO_2 ускоряют реакцию, то в области самовоспламенения наблюдается существенный расход, превышающий 20%, например, при давлении в реакторе 60 *Торр*. При всех температурах процент превращения возрастает с повышением давления в реакторе. Важно отметить также, что основными продуктами превращения в пламенном режиме являются элементарная сера и сероводород (в меньших количествах). Сера накапливается в коммуникациях и в ловушке, установленной на выходе из реактора.

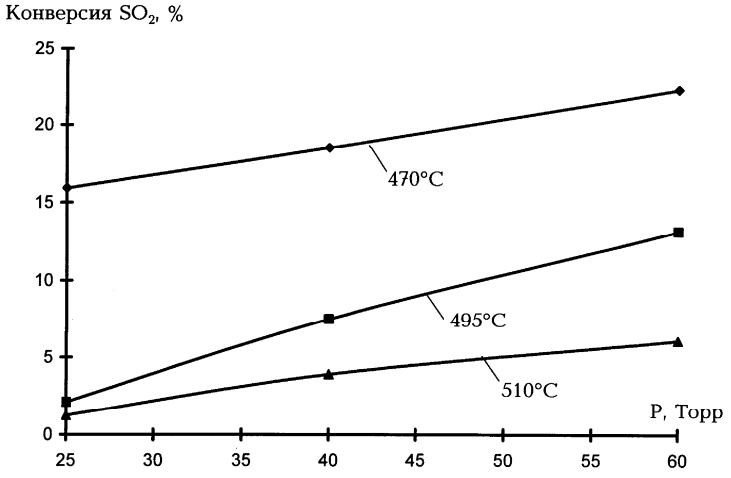


Рис. 1. Зависимость глубины превращения SO_2 от давления при различных температурах для смеси H_2:O_2:SO_2=8:1:0.9; $\tau_k = 1,4$ *с.*

Таким образом, в режиме пламени (в области самовоспламенения), когда процесс характеризуется высокими концентрациями атомов водорода, кислорода и радикалов ОН, превалируют восстановительные процессы. Ранее было наблюдено, что в ВЦР (воздействие цепными реакциями) процессах оксиды металлов восстанавливаются в среде цепных реакций окисления углеводородов и водорода [1]. В данном случае в сопряженном процессе превращения смесей $H_2/O_2/SO_2$ окисленная форма серы восстанавливается до серы и сероводорода. Специальные опыты, поставленные при тех же условиях (Т=480(С, Р=40 *Торр*), показали, что водород в отсутствие кислорода (т.е. когда нет цепной реакции) не восстанавливает SO_2 и расхода SO_2 не наблюдается. Интересно, что наиболее интенсивное превращение SO_2 наблюдается при наиболее низкой температуре – 470(С (рис.1). Однако при всех температурах с повышением давления реагирующей смеси процент превращения SO_2 увеличивается. Во всех случаях процесс превращения протекает с премущественным образованием серы.

Опыты, поставленные с более богатыми водородом смесями в области самовоспламенения, позволили выявить новые режимы протекания процесса

(рис.2). Для смеси H_2:O_2:SO_2=10:1:1,1 при τ_k=0,7 *с* было установлено, что стабильный пламенный режим наблюдается при давлениях 20÷30 *Торр* в зависимости от температуры. Пламя имеет слабо выраженный желтоватый оттенок.

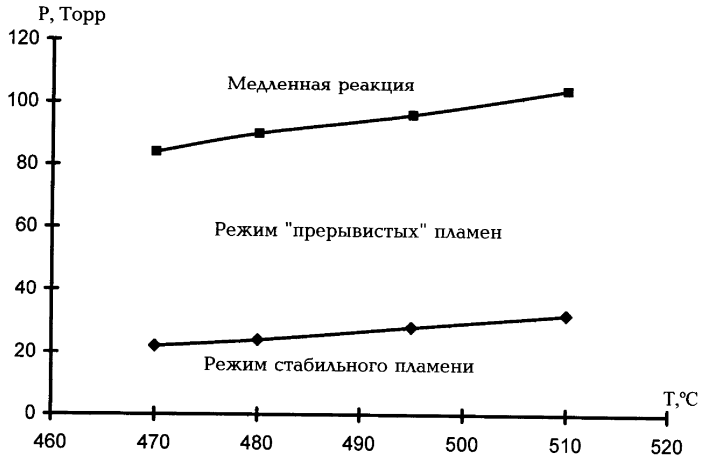


Рис. 2. Области возникновения стабильных и “прерывистых” пламен в координатах давление-температура, состав реагирующей смеси H_2:O_2:SO_2=10:1:1,1, (τ_k=0,7 *с*.

Выше некоторого критического давления ($P_{исх}$>30 *Торр*) над первым пределом самовоспламенения ($P_{исх}$<2÷3 *Торр*) стабильный пламенный режим переходит в режим “прерывистых” пламен. С дальнейшим повышением давления (в более широком интервале давлений) до верхнего предела самовоспламенения процесс протекает в данном режиме. Наблюдаются частые вспышки (несколько вспышек в секунду), имеющие голубоватый оттенок. Частота вспышек не меняется при фиксированных параметрах и зависит от давления, уменьшаясь с повышением давления. При этом интенсивность вспышки увеличивается с повышением давления.

Увеличение соотношения водород-кислород в исходной смеси несколько повышает пределы по давлению для области существования режима непрерывного пламени. Зависимость глубины превращения SO_2 при различных температурах и давлениях в реакторе для смесей с различным содержанием сернистого газа в исходной смеси более подробно изучалась при соотношении H_2:O_2=12:1 в исходной смеси. Опыты проводились для трех реагируюших смесей с различным содержанием SO_2: 10, 5 и 2,5% при постоянном времени τ_k=0,7 *с*.

Экспериментальные данные, полученные при температурах в реакторе 470, 480 и 510(С, приводятся на рис. 3–5. Минимальное давление в реакторе во всех опытах составляло 25 *Торр*. При этом для всех смесей с различным содержанием SO_2 наблюдается режим стабильного непрерывного пламени. При

более высоких давлениях во всех случаях процесс переходит в режим “прерывистых” пламен.

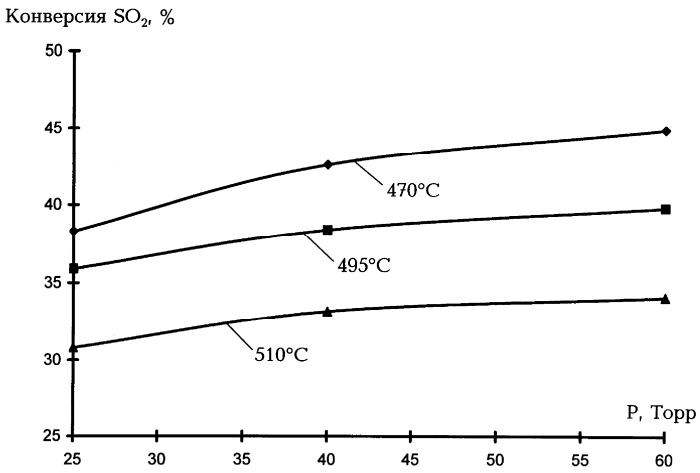


Рис. 3. Зависимость глубины превращения SO_2 от давления при различных температурах для смеси H_2:O_2:SO_2=12:1:1,3; $\tau_к$=0,7 *с.*

При всех температурах и для этих смесей наибольший процент превращения наблюдается при наиболее низкой температуре – 470˚С. Наивысший процент превращения SO_2 достигает (67% при P=60 *Торр*. Зависимость степени превращения SO_2 от его содержания в исходной смеси приводится на рис. 6, из которого видно, что глубина превращения меняется нелинейно, увеличиваясь с уменьшением содержания SO_2 в исходной смеси. Этот результат может оказаться определяющим при разработоке процессов утилизации сернистого газа, содержащегося в отходящих газах тепловых станций и металлургических комбинатов, что может иметь важную экологическую значимость. В работе [4] такая резко выраженная зависимость наблюдалась для соотношения (SO_3)/(SO_2) в реакции окисления метана с добавками SO_2. Хотя абсолютная концентрация образующегося в данной среде триоксида серы мала и практически не меняется с изменением содержания SO_2 в исходной метан-кислородной смеси, тем не менее при малых содержаниях диоксида серы это отношение может достигать значительных величин. В работе [4] приводится максимальная величина (29%, зафиксированная в изученных условиях.

Сопоставляя результаты, полученные в данной работе по превращению SO_2 в быстро развивающейся цепной реакции окисления водорода в области самовоспламенения, и в медленной реакции [5,6], можно отметить следующее. В медленной реакции, когда превалируют радикалы HO_2, сернистый газ окисляется в SO_3. Однако SO_3 накапливается в небольших концентрациях в силу протекания реакции обратного восстановления SO_3 до SO_2.

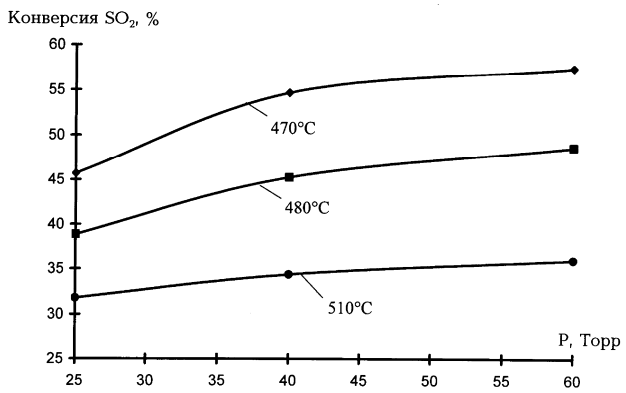


Рис. 4. Зависимость глубины превращения SO_2 от давления при различных температурах для смеси H_2:O_2:SO_2=12:1:0,65; ($_k$=0,7 *с.*

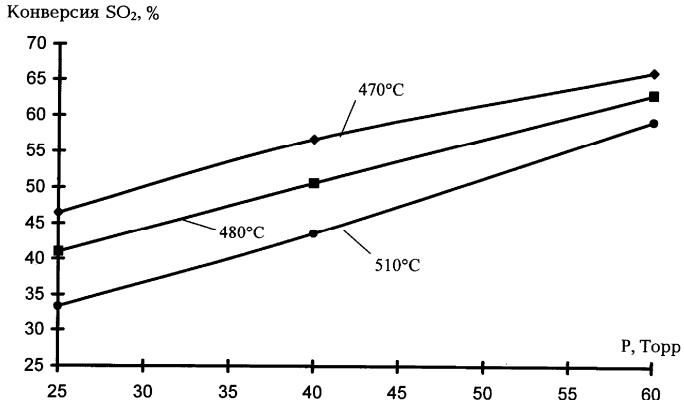


Рис. 5. Зависимость глубины превращения SO_2 от давления при различных температурах для смеси H_2:O_2:SO_2=12:1:0,325; τ_k=0,7 *с.*

При тех же температурах иные закономерности наблюдаются в области быстрой реакции цепного окисления водорода (в области самовоспламенения), когда в процессе определяющую роль играют реакции атомов водорода, кислорода и радикалов ОН.

Как известно, наиболее высоких концентраций в этих условиях достигают атомы водорода. В сопряженном процессе превращения смесей $H_2/O_2/SO_2$ сернистый ангидрид восстанавливается до элементарной серы.

В литературе рассматриваются различные реакции свободных радикалов и атомов с оксидами серы и промежуточно образующимися частицами. Однако отсутствуют надежные количественные данные для кинетического анализа механизма превращений оксидов серы в среде цепной реакции, генерирующей эти атомы и радикалы. Наличие их необходимо как для обоснованных кинетических оценок и анализа, так и моделирования численными методами сложного цепного процесса с участием реакций серусодержащих соединений с радикалами.

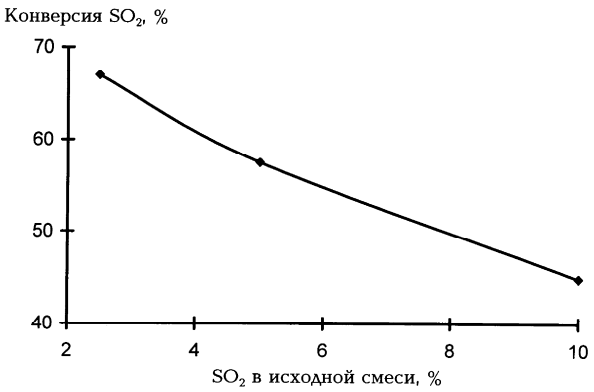


Рис. 6. Зависимость степени превращения SO_2 (в процентах) от содержания SO_2 в исходной смеси (H_2:O_2=12:1) при 470(С, давлении реагирующей смеси Р=60 *Торр*, $\tau_к$=0,7 *с*.

Тем не менее, в качестве иллюстрации можно привести элементарные реакции с участием серусодержащих частиц, которые могут иметь место в среде цепной реакции окисления водорода. В литературе приводятся, например, такие реакции [8]:

$$H + SO_2 + M \rightarrow HSO_2 + M,$$
$$H + SO + M \rightarrow HSO + M,$$
$$H + HSO \rightarrow H_2S + O,$$
$$H + HSO \rightarrow SH + OH,$$
$$H + H_2S \rightarrow SH + H_2,$$
$$O + H_2S \rightarrow SH + OH,$$
$$OH + H_2S \rightarrow H_2O + SH,$$
$$H + SH \rightarrow H_2 + S,$$
$$O + SH \rightarrow SO + H,$$
$$2\ SH \rightarrow H_2S + S,$$

для которых константы скоростей реакций даны в работах [8, 11(14]. Однако, как уже отмечалось, они недостаточно надежны для обоснованных кинетических анализов.

Таким образом, осуществлен сопряженный процесс восстановительного превращения неорганического соединения SO_2 с образованием элементарной серы и сероводорода в среде цепной реакции окисления водорода в области самовоспламенения.

ՋՐԱԾՆԻ ՑԱԾՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱՅՈՒՆ ԵՎ “ԸՆԴՀԱՏՎՈՂ” ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ԲՈՑԵՐԸ SO_2-Ի ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Ժ. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի միջավայրում իրականացվել է SO_2-ի զուգորդված վերականգնման պրոցես՝ տարրական ծծմբի և ծծմբաջրածնի առաջացմամբ: Ցույց է տրվել, որ ծծմբի հավելումներ պարունակող ջրածին-թթվածնային խառնուրդների շղթայական

ինքնաբոցավառման տիրույթում պրոցեսը հոսքային պայմաններում իրականացնելիս հաստատվում է բոցային փոխարկման երկու ռեժիմ՝ կայուն և “ընդհատվող”: Բոցերը առաջանում են գազային հոսքի ռեակտորով գտնվելու ժամանակի՝ τ=0.7÷1.4 վրկ արժեքների դեպքում: Հիմնական արդյունքները ստացվել են H_2:O_2=8:1; 10:1; 12:1 բաղադրությամբ խառնուրդների համար, 470÷510˚C ջերմաստիճանային տիրույթի և ծծմբային գազի 2,5; 5 և 10% պարունակության պայմաններում: Ինքնաբոցավառման ներքին սահմանի ճնշումից բարձր ճնշման պայմաններում (P=25÷30 մմ ս.ս.) պրոցեսը ընթանում է թույլ արտահայտված դեղնավուն գույն ունեցող կայուն բոցերի ռեժիմում: Այդ ճնշումից բարձր, ինքնաբոցավառման երկրորդ սահմանը չգերազանցող, ճնշումների դեպքում պրոցեսը ընթանում է կապույտ գույնով արտահայտված “ընդհատվող” բոցերի ռեժիմում: Բոլոր դեպքերում նկատվում է SO_2-ի զգալի ծախս, որը փոխազդող խառնուրդի P=60 մմ ս.ս. ճնշման դեպքում հասնում է 67%-ի:

THE STABLE AND “PULSATING” LOW TEMPERATURE CHAIN FLAMES OF HYDROGEN IN THE PRESENCE OF SO_2 ADDITIONS

A. A. MANTASHYAN and A. G. MIKAYELYAN

In the method of the chain reaction of hydrogen oxidation was realized attended reducing process of SO_2 by generating elementary sulfur and hydrogen sulphide. It was shown, thah when the process realized in flow conditions in the chain selfignation range of hydrogen-oxygen mixtures in presence of SO_2 additions two regimes of flame conversion: stable and “interrupted” could be established. The flames are generating at the τ_k=0.7÷1.4 *sec* (mixtura staying time in the reactor). The main results are obtained forthe mixtures H_2:O_2=8:1; 10:1; 2:1, at the temperature range T=470÷510^{o}C at the presence of 2,5; 5 and 10% additions of sulfur dioxide. Above the first limit of selfignation (P=25÷30 *Torr*) the process is passing in the regime of stable flames with poor yellow tint luminescence. At the high pressures under the second limit of selfignation the process is passing in the regime of “interrupted” flames with blue tint luminescence. In all cases was observed considerable consumption of SO_2, witch achieved about 67% at the pressure of reacted mixture P=60 *Torr*.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1997, т.38, №5, с.671.
[2] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 2000, т.19, №11, с.83.
[3] *Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №3, с.5.
[4] *Аветисян А.М., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с.26.
[5] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №1-2, с.18.
[6] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №1, с.3.
[7] *Hedley A.* //Journal of the Institute of Fuel, 1967, v.40, p.142.
[8] *Zachariah M.R., Smith O.I.* // Combustion and flame, 1987, v.69, p.125.
[9] *Kallend A.S.* //Combustion and Flame, 1972, v.19, p.227.
[10] *Halstead C.J., Jenkins D.R.* // Transaction of the Faraday Society, 1969, v.65, p.3013.
[11] *Wendt J.O.L., Wortan E.C., Corley T.L.* // Combustion and Flame, 1983, v.49, p.261.

[12] *Muller C.H., Schoefield K., Steinberg M., Broida H.P.* // 17th International Combustion Symposium, 1979, p.867.
[13] *Schoefield K.* // Journal of Phys. Chem. Ref. Data, 1973, v.2, p.25.
[14] *Westenberg A.A., deHaas N.* // Journal Chem. Phys., 1978, v.59, p.6685.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

УДК 366.46

ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЕ ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ B-TiN И СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ BN-TiB_2

Х. В. МАНУКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 X 2005

Изучено взаимодействие в системе B-TiN в режиме горения. Выявлены закономерности горения в условиях термической активации процесса. Показано, что параметры горения, фазовый состав и микроструктра конечных продуктов находятся в сильной зависимости от состава исходной смеси и газовой атмосферы, давления реагирующего газа и плотности исходных образцов. Выявлены оптимальные условия синтеза композиционных порошков BN-TiB_2 с различным содержанием нитрида бора.

Рис. 6, библ. ссылок 3.

За последние годы внимание исследователей все больше привлекает новый тип безгазового горения (например, СВС в системах TiO_2-Al, Ti-BN, Ti-Si_3N_4) [1-3], одна из основных особенностей которого заключается в следующем: хотя исходные реагенты и конечные продукты присутствуют в зоне горения в твердом или жидком состояниях, однако по ходу горения происходит обмен газовым реагентом (кислород или азот) между твердыми компонентами. Это представляет особый интерес также с точки зрения образования передовой керамики (например, TiAl-Al_2O_3, TiB_2-TiN, Ti_5Si_3-TiN) в одностадийной реакции.

Взаимодействие между порошками бора и TiN также можно отнести к описанному типу безгазового горения. Термодинамический анализ показал, что реакция между бором и TiN в среде аргона приводит к образованию продукта, содержащего TiB_2 и BN. Однако данная реакция способна развивать адиабатическую температуру всего около 1600°C, что значительно ниже температуры плавления бора (2090°C) или температуры диссоциации нитрида титана (3180°C). Очевидно, что твердофазная реакция между бором и нитридом титана не может быть реализована в режиме СВС из-за недостаточной экзотермичности процесса.

Для интенсификации массопереноса в системе B-TiN в данной работе рассматривалась возможность термической активации процесса. Один из подходов к решению указанной проблемы – это использование параллельной реакции, приводящей к образованию тех же целевых продуктов. При выборе такой реакции должны учитываться два критерия: а) величина теплового эффекта и б) отсутствие какого-либо твердого побочного продукта. С этой точки зрения была выбрана реакция $B+0{,}5N_2$ (ΔH=-250,5 *кДж/моль*).

Настоящая работа посвящена выявлению возможности одностадийного синтеза композиционных порошков BN-TiB_2 при взаимодействии в системе B-TiN-N_2 в режиме горения, изучению зависимости основных параметров горения (температура и скорость) от плотности и состава исходной смеси и газовой среды, давления азота и т. п.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в реакторе постоянного давления в среде аргона или азота (чистота 99,5%). В качестве исходных реагентов использовались следующие порошки: аморфный бор марки “B-99” с размером частиц менее 5 *мкм* и TiN, синтезированный методом СВС, со средним размером частиц менее 50 *мкм*. Из порошков изготавливались цилиндрические образцы диаметром 30 *мм* и относительной плотностью (Δ) от 0,12 до 0,6 от теоретической плотности. Динамические температурные профили и максимальная температура горения (Тг) были измерены с помощью вольфрам-рениевых термопар диаметром 200 *мкм*. Скорость фронта горения (Uг) определялась по сигналам нескольких термопар, введенных в образец в различных аксиальных направлениях. Для определения фазового состава продукты горения подвергались рентгенофазовому анализу на дифрактометре “ДРОН 3”. Содержание азота в твердых продуктах определялось химическим анализом. Морфология продуктов сгорания определялась с помощью сканирующего электронного микроскопа “BS-300”.

Результаты и обсуждение

Горение в системе kB-TiN-N_2. Для изучения влияния содержания бора (*k, моль*) на параметры горения рассматривалась система *k*B-TiN-N_2. Установлено, что для k=1,5 исходная смесь не поджигается при давлении азота 3 *МПа*. При увеличении величины k (в интервале $1{,}5 \le k \le 4$) скорость фронта горения и максимальная температура горения увеличиваются (рис.1). Скорость горения возрастает в 2,5 раза, а максимальная температура горения с 2200 до 2300°C. Такое поведение можно связать с азотированием бора. Дальнейшее увеличение величины k приводит к росту температуры горения до 2420°C, а скорость горения уменьшается в 1,3 раза. Такой неадекватный характер изменения $U_г$ можно объяснить ухудшением условий фильтрации азота.

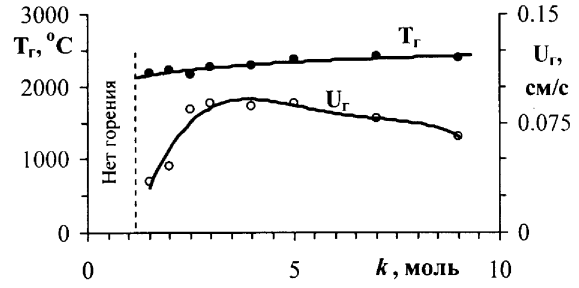


Рис. 1. Зависимости параметров горения ($T_г$, $U_г$) от величины *k* для системы *k*B-TiN-N_2 при давлении азота 3 *МПа*.

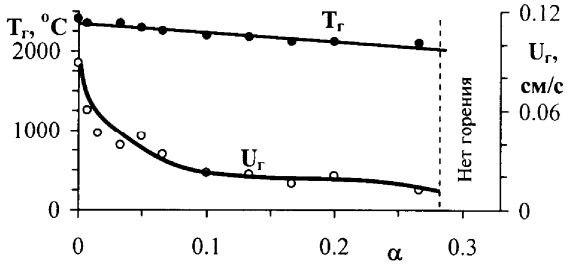


Рис. 2. Зависимости параметров горения ($T_г$, $U_г$) от величины α для системы 5B-TiN-αAr/N_2) при суммарном давлении газов 3 *МПа.*

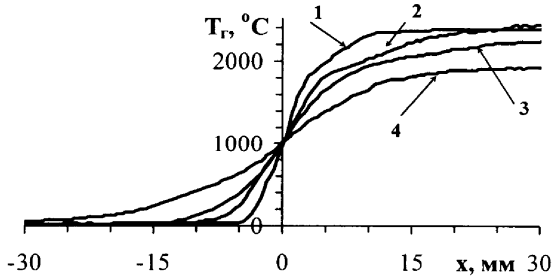


Рис. 3. Температурные профили по координате (x) фронта горения для системы 5B-TiN-(Ar/N_2) при суммарном давлении газов 3 *МПа*: 1) α = 0; 2) α = 0,033; 3) α = 0,1; 4) α = 0,2

Согласно данным рентгенофазового анализа, продукт горения содержит нитриды бора и титана (со следами TiB_2), при содержании в исходной смеси 1,5 *моля* бора. С увеличением содержания бора в исходной смеси на рентгенограммах интенсивности пиков, характерных для TiB_2 и BN, возрастают. В то же время регистрировалось уменьшение интенсивности пиков, характерных для нитрида титана. Визуальные наблюдения поперечных изломов реагировавших образцов выявили, что продукт, полученный в случае k>5, имеет темные поверхностные участки толщиной приблизительно 5 *мм*, которые содержат значительные количества непрореагировавшего TiN. При этом сердцевина образца была белой с незначительным содержанием непрореагировавшего TiN.

Кроме вышеуказанных исследований, была проведена серия экспериментов по выявлению влияния состава газовой атмосферы на параметры горения и

состав продуктов. На рис. 2 представлена зависимость параметров горения смеси 5B-TiN от отношения давления газов ($\alpha=P_{Ar}/P_{N2}$) при суммарном давлении 3 *МПа*. Установлено, что рост величины α вызывает уменьшение значений обоих параметров горения. В частности, температура горения уменьшается на 300°C, а скорость горения – в 7,5 раза. Был также зарегистрирован верхний предел горения по величине α (рис. 2). Кроме того, подробный анализ температурных профилей для данной системы показал (рис. 3), что скорость нагрева исходных реагентов в зоне реакции достаточно мала, что не характерно для СВС процессов (40-600°C/s). При этом рост отношения аргон-азот приводит к уменьшению скорости нагрева до 15 раз. Рентгенофазовый и химические анализы показали, что с ростом величины α в продуктах сгорания уменьшается доля непрореагировавшего TiN. Предполагается, что с ростом α азот проникает в зону реакции более медленно в связи с возникновением диффузионных затруднений в газовой фазе.

Влияние давления азота и плотности образца на закономерности горения смеси 5B-TiN. Для того, чтобы объяснять влияние давления азота и плотности образца на основные параметры распространения фронта реакции и фазовый состав продуктов, изучалось горение образцов состава 5B-TiN в среде азота. Установлено, что значения параметров горения уменьшаются по мере роста плотности исходных реагентов и это вызвано затруднением фильтрации азота в реакционную зону. Интересно подчеркнуть, что при определенных значениях относительной плотности исходных таблеток (например, при Δ=0,25 и выше) горение сопровождается их разрушением. Предполагается, что такое разрушение вызвано удалением азота в результате разложения TiN в волне горения.

Что касается влияния давления азота, то согласно приведенным на рис. 4 результатам, как температура горения, так и скорость фронта горения с ростом давления азота значительно увеличиваются. В частности, температура горения возрастает на 250°C, а скорость фронта горения – в 4 раза. При давлении азота 0,2 *МПа* и ниже начальная смесь не горит даже при низких значениях относительной плотности (Δ=0,16). С помощью химического анализа выявлено, что рост давления азота приводит к увеличению содержания азота в продуктах сгорания от 25,4 до 31,3 масс.%.

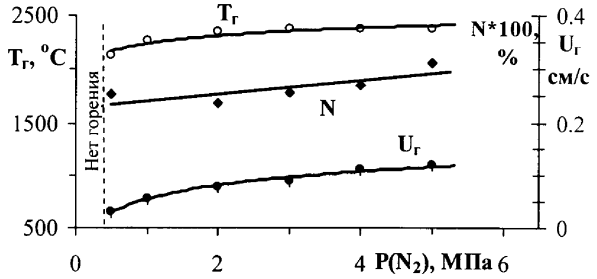


Рис. 4. Зависимость параметров горения ($T_г$, $U_г$) и содержания азота (N) от давления азота для системы 5B-TiN при относительной плотности образца Δ=0,16.

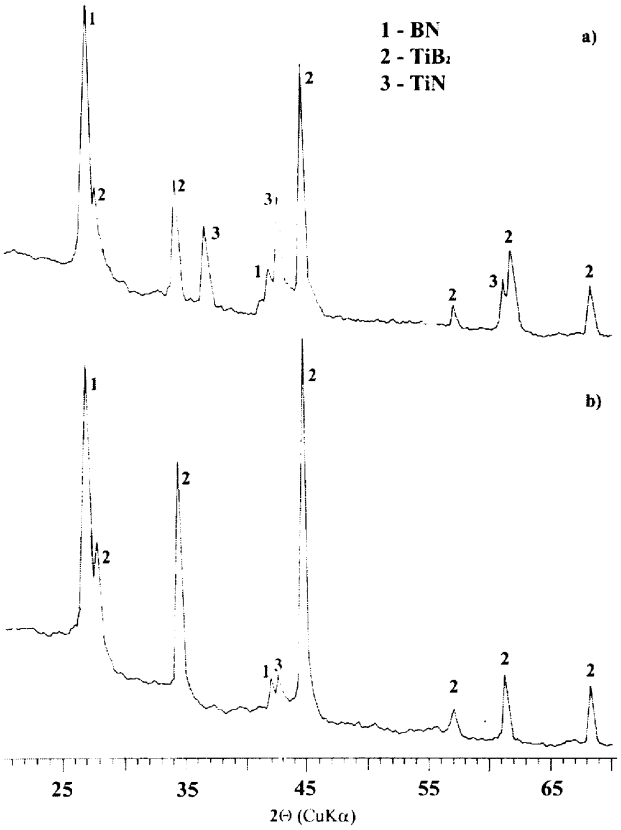


Рис. 5. Рентгенограммы образцов, сгоревших при давлениях азота 5 (а) and 0,5 (б) *МПа*

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 5) свидетельствуют о том, что образцы, сгоревшие при высоких давлениях, содержат TiB_2, BN и значительные количества непрореагировавшего TiN. Наличие TiN можно объяснить более благоприятными условиями для азотирования бора при высоких давлениях азота (3 *МПа* и более), в результате чего часть TiN остается в продукте из-за нехватки бора. С другой стороны, при более низких давлениях азота (0,5-3 *МПа*) количество TiN в сгоревших образцах существенно уменьшается. Очевидно, что в этом случае роль фильтрации азота из газовой среды менее существенна и

присутствующий в исходной смеси TiN практически полностью взаимодействует с бором.

Характерные микрофотографии продуктов, полученных при сгорании смеси 5B-TiN в среде азота, приведены на рис. 6. Можно заметить, что продукты сгорания, полученные в оптимальных условиях, имеют зернистую структуру с размером частиц менее 3 *мкм*.

Основываясь на полученных данных можно заключить, что горение системы *k*B-TiN-N_2 при низких давлениях азота (ниже 3 *МПа*) сопровождается формированием композита BN-TiB_2, содержащего 45-65 масс.% BN.

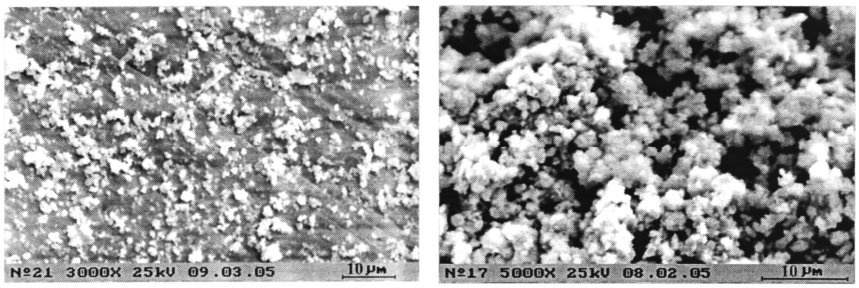


Рис. 6. Микроструктура продуктов сгорания системы 5B-TiN в азоте при $P(N_2)$=0,5 *МПа*; Δ=0,16.

Исходя из вышеизложенного мы приходим к следующим выводам. Самораспространяющийся режим взаимодействия в системе B-TiN возможен в случае термической активации исходной смеси. Скорость распространения фронта реакции и максимальная температура горения, а также фазовый состав и микроструктура продуктов в системе *k*B-TiN-N находятся в тесной зависимости от состава исходной смеси и газовой атмосферы, плотности исходных таблеток и давления газа. В изученных условиях возможен синтез композиционных порошков BN-TiB_2. Определены оптимальные условия синтеза этих порошков с различным содержанием нитрида бора.

Работа выполнена при частичной поддержке двухстороннего гранта CRDF#12047/NFSAT#123-02.

ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ B-TiN ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՅՐՈՒՄԸ ԵՎ $BN-TiB_2$ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՓՈՇԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Խ. Վ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Այրման ռեժիմում հետազոտվել է ջերմային ակտիվացման պայմաններում բորի և տիտանի նիտրիդի փոխազդեցությունը: Բացահայտվել են $B-TiN-N_2$ համակարգի այրման օրինաչափությունները: Ցույց է տրվել, որ այրման պարամետրերը, վերջանյութերի ֆազային բաղադրությունը և միկրոկառուցվածքը կարելի է կարգավորել փոփոխելով ելային խառնուրդի և գազային միջավայրի բաղադրությունը, հետազոտվող նմուշների խտությունը և ռեակցիոն գազի ճնշումը: Հետազոտման արդյունքում գտնվել են այրման ռեժիմում բորի նիտրիդի տարբեր պարունակությամբ $BN-TiB_2$ կոմպոզիցոն նյութերի ստացման օպտիմալ պայմանները:

THERMALLY ACTIVATED COMBUSTION OF B-TIN SYSTEM AND SYNTHESIS OF $BN-TIB_2$ COMPOSITE POWDERS

Kh.V. MANUKYAN

Interaction in the B-TiN system under the thermally activated combustion mode was investigated. Combustion laws for the $B-TiN-N_2$ system were revealed. It was shown that combustion parameters, phase composition and microstructure of final products are strongly dependent on composition of initial mixture and gas atmosphere, density of the initial samples and reactive gas pressure. Optimum conditions for synthesizing $BN-TiB_2$ composite powders with various content of BN were revealed.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Olevsky F., Mogilevsky P., Gutmanas E.Y., Gotman I.* // *Metall. Mater. Trans.,* 1996, v. 27A, p. 2071.

[2] *Gotman I., Gutmanas E.Y.* // Intern. J. of SHS, 2000, v. 9, №1, p.23.

[3] *Cao W.B., Shen W.P., Ge C.C., Grigoryan E.H., Sytschev A.E., Rogachev A.S.* // Intern. J. of SHS, 2000, v. 9, №1, p. 105.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

УДК 541.124.7:518.5

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДОВ СЕРЫ – SO_2 И SO_3 В СРЕДЕ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. Ж. МИКАЕЛЯН

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

Поступило 22 XII 2005

Методом математического моделирования проанализированы кинетические закономерности образования серного ангидрида в сопряженном радикально-цепном превращении сернистого газа в среде реакции медленного окисления водорода. Проанализирована модель цепной реакции, описанная 13 элементарными реакциями окисления водорода и дополненная реакциями оксидов серы с радикалами. Показано, что кинетика накопления серного ангидрида, единственного продукта окисления сернистого газа, определяется конкуренцией элементарных реакций оксидов серы с радикалами и реакцией квадратичного взаимодействия SO_3 друг с другом:

$$SO_2 + HO_2 \rightarrow SO_3 + OH,$$
$$SO_3 + HO_2 \rightarrow SO_2 + OH + O_2,$$
$$SO_3 + SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2.$$

Расчеты проведены с учетом количественных экспериментальных данных.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 10.

Исследования сопряженных процессов химического превращения неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций, в частности диоксида серы, позволили установить, что алкилпероксидные радикалы и радикалы HO_2 могут окислять SO_2 в SO_3 [1÷4]. Так, в реакции медленного окисления метана в области температур 450÷510°C, когда в наибольших концентрациях возникают радикалы CH_3O_2 и HO_2, диоксид серы окисляется в серный ангидрид и ускоряет окислительный процесс в целом [3, 4]. Однако концентрации SO_3 при этом невысокие и не превышают порядок величины 10^{15} *част/см*^{3}; по ходу развития процесса концентрация проходит через максимум, существенно уменьшаясь в конце процесса.

Вместе с тем в работах [5÷7] были поставлены опыты по сопряженному превращению SO_2 под воздействием цепной реакции окисления водорода. Было установлено, что SO_2 в этом случае превращается по разным направлениям в зависимости от режима протекания цепной реакции окисления водорода: в условиях медленной реакции (над вторым пределом самовоспламенения) SO_2 оказывает ускоряющее воздействие на окислительный процесс, окисляясь в SO_3, как и в случае медленной реакции окисления метана, а при параметрах T=470÷510˚C, P=25-60 *Торр* внутри полуострова самовоспламенения добавки SO_2 в проточных условиях могут перевести процесс в режим стабильных и "прерывистых" пламен, превращаясь в основном в серу и сероводород [7].

Если в медленной реакции окисления метана одновременно возникают два пероксидных радикала – CH_3O_2 и HO_2, то при медленном окислении водорода образуется только один – радикал HO_2. Это обстоятельство позволяет установить вклад радикалов HO_2 в окисление SO_2. С этой целью окисление SO_2 изучалось в среде цепной реакции медленного окисления водорода. Как показали результаты этих исследований, в проточном режиме осуществления процесса сопряженного окисления SO_2, как и в случае метана, концентрация SO_3 проходит через максимум по ходу развития процесса [6]. При этом максимальная концентрация SO_3, как и в случае окисления метана, низкая и составляет $7{,}2\cdot10^{14}$ *част/см*^{3}.

В настоящей работе сделана попытка проанализировать кинетические особенности протекания сопряженного цепного процесса окисления смеси $H_2/O_2/SO_2/N_2$ методом математического моделирования, предполагая при этом, что SO_2 окисляется SO_3 в результате взаимодействия с радикалом HO_2:

$$SO_2 + HO_2 \rightarrow SO_3 + OH. \qquad (1)$$

Расчеты проводились с учетом того, что максимальная концентрация SO_3 может достичь величин, наблюдаемых в эксперименте ($7{,}2\cdot10^{14}$ *част/см*^{3}), при тех же параметрах, что и в эксперименте (P=1 *атм*, T=480˚C, $H_2:O_2:SO_2:N_2$=6:1:0.7:8).

В основе расчетов была взята модель окисления водорода, состоящая из 13 реакций (табл.). Модель хорошо объясняла наблюдаемое в работе [5] снижение верхнего предела самовоспламенения богатых водородом смесей в присутствии SO_2 в предположении, что в этой области на феноменологию цепного процесса окисления водорода важное влияние оказывает реакция:

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M \qquad (2)$$

с участием SO_2 в качестве третьей частицы "M".

В работах [3, 4], исходя из факта, что по ходу превращения метана SO_2 практически не расходуется, было сделано предположение, что SO_2 окисляется в SO_3 и восстанавливается вновь до SO_2 в реакциях с теми же пероксидными радикалами:

$$SO_3 + CH_3O_2 \rightarrow SO_2 + CH_3O + O_2, \qquad (3)$$

$$SO_3 + HO_2 \rightarrow SO_2 + OH + O_2, \quad (4)$$

Отметим, что моделирование процесса окисления метана с добавками SO_2 [8] в предположении, что SO_2 окисляется пероксидными радикалами по реакции (1) и по реакции

$$SO2 + CH3O2 \rightarrow SO3 + CH3O \quad (5)$$

и в то же время восстанавливается по реакциям (3) и (4), позволило показать, что кинетическая кривая накопления SO_3 действительно может проходить через максимум при значениях $[SO_3]_{max}$, наблюденных в опыте [4]. При этом, как было установлено в работе [8], константы скоростей реакций (1) и (5) должны отличаться от констант скоростей реакций (3) и (4) на два порядка.

Таблица

Модель окисления водорода
(константы скоростей взяты из работ [9, 10])

N.	Реакция	lg(A)	n	E, *ккал/моль*
1	$H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H$	13,3	0,3	54,0
2	$H + O_2 \rightarrow OH + O$	16,8	-0,8	18,5
3	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	4,6	2,7	6,3
4	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	13,6	0,0	5,1
5	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	16,8	0,0	-1,0
6	$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	7,5	0,7	19,8
7	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	12,5	0,0	1,4
8	$H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	17,1	0,0	45,5
9	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	16,4	0,0	40,0
10	$H \rightarrow W$	1,8	0,0	0,0
11	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	17,8	-1,0	0,0
12	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	13,8	0,0	2,1
13	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	14,2	0,0	0,0

Моделирование медленного окисления водорода с включением в схему окисления только реакций (1) и (4) показывает, что кинетическая кривая не проходит через максимум. Концентрация SO_3 при различных вариациях констант скоростей реакций (1) и (4) в пределах их отличия даже на 4 порядка приводит лишь к достижению максимального значения концентрации SO_3, принятого в расчетах (равной экспериментально наблюденной), и далее во времени не меняется. Результаты расчета приводятся на рис. (кр. 2) наряду с экспериментально установленной кинетической кривой накопления SO_3, (кр. 1). В расчетах варьировалась константа скорости реакции (4) при постоянном значении константы скорости реакции (1) – $K_1=1{,}34\cdot10^{-17}$ *см*^{3}·ч*аст*$^{-1}\cdot$*с*$^{-1}$. Вариации проводились в диапазоне от $5\cdot10^{-17}$ до $5\cdot10^{-13}$ *см*^{3}·ч*аст*$^{-1}\cdot$*с*$^{-1}$. В расчетах использовалось экспериментально установленное значение максимальной концентрации $[SO_3]_{max}=7{,}2\cdot10^{14}$ *част*/*см*^{3}. Вариации константы скорости реакции

(4) проводились с целью нахождения ее значения, при котором наблюдается адекватность величины максимальной концентрации SO_3 с экспериментально установленной.

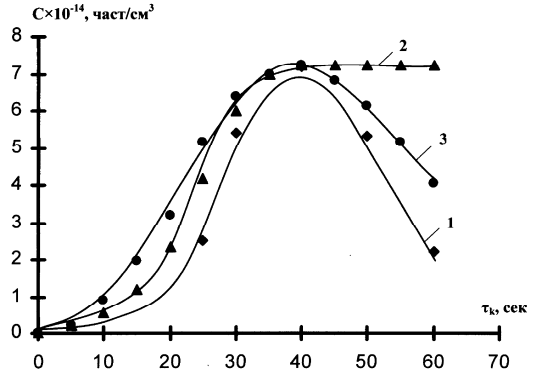


Рис. Кинетические кривые накопления SO_3: 1 – полученная в эксперименте; 2 – при моделировании процесса с учетом реакций (2) и (4); 3 – при моделировании с учетом реакций (2), (4) и (6). T=480(C, P=1 *атм*, H_2:O_2:SO_2:N_2=6:1:0.7:8.

В работе [8] по моделированию реакции окисления метана в присутствии добавок SO_2 была проанализирована также возможность прохождения концентрации SO_3 через максимум в предположении другой возможной реакции восстановления SO_3:

$$SO_3 + SO_3 \rightarrow 2\ SO_2 + O_2\ . \qquad (6)$$

Эта реакция также приводит к экспериментально наблюденной зависимости при значениях $K_6=10^{-15}$ *см*^{3}·ч*аст*$^{-1}$·*с*$^{-1}$ при тех же значениях $K_1=K_5=10^{-18}$ *см*^{3}·ч*аст*$^{-1}$·*с*$^{-1}$ и при $[SO_3]_{max}=4{,}8\cdot10^{15}$ *част*/*см*^{3}.

В наших расчетах принималось значение константы скорости реакции $K_1=1{,}34\cdot10^{-17}$ *см*^{3}·ч*аст*$^{-1}$·*с*$^{-1}$. Наряду с константой скорости реакции (4) варьировалась также константа скорости реакции (6) и были выбраны их значения: $K_4=5{,}31\cdot10^{-15}$ *см*^{3}·ч*аст*$^{-1}$·*с*$^{-1}$, $K_6=3{,}32\cdot10^{-17}$ *см*^{3}·ч*аст*$^{-1}$·*с*$^{-1}$, при которых расчетная кинетическая кривая проходит через максимум и адекватна экспериментальной. Результаты расчетов приводятся на рис. (кр. 3). Однако при этом константа скорости реакции (6) оказывается на два порядка ниже константы скорости этой реакции, оцененной в работе [8].

Таким образом, моделирование сопряженного процесса окисления водорода с добавками SO_2 показывает справедливость выдвинутых представлений о химических реакциях оксидов серы с радикалом HO_2.

ՋՐԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԾԾՄԲԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ՝ SO_2 ԵՎ SO_3, ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ա. Ժ. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Ջրածնի դանդաղ օքսիդացման ռեակցիայի միջավայրում, մաթեմատիկական մոդելավորման եղանակով վերլուծության է ենթարկվել ծծմբային գազի զուգորդված ռադիկալաշղթայական փոխարկմամբ ծծմբական անհիդրիդի ստացման կինետիկական օրինաչափությունները: Վերլուծության է ենթարկվել 13 տարրական ակտերից կազմված ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիան՝ լրացված ռադիկալների հետ ծծմբի օքսիդների փոխազդեցության ռեակցիաներով: Ցույց է տրվել, որ ծծմբային գազի միակ արգասիք հանդիսացող ծծմբական անհիդրիդի կուտակման կինետիկան որոշվում է ռադիկալների հետ ծծմբի օքսիդների և SO_3-ի միմյանց հետ քառակուսային փոխազդեցության ռեակցիաների մրցակցությամբ՝

$$SO_2 + HO_2 \rightarrow SO_3 + OH,$$
$$SO_3 + HO_2 \rightarrow SO_2 + OH + O_2,$$
$$SO_3 + SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2.$$

Հաշվարկները իրականացվել են հաշվի առնելով քանակական փորձնական տվյալները:

KINETIC ANALYSIS OF SULPHUR OXIDES-SO_2 AND SO_3 TRANSFORMATION IN THE MEDIUM OF HYDROGEN OXIDATION CHAIN REACTION BY THE MATHEMATICAL SIMULATION

A. G. MIKAYELYAN

Kinetic peculiarities of sulfurous anhydride formation in conjugated radical-chain transformation of sulfurous gas in the medium of chain reaction of hydrogen slow oxidation were analyzed by the methods of mathematical simulation. The chain reaction model, describing by 13 elementary steps of hydrogen oxidation, added by sulfur oxides reactions with peroxy radicals has been analyzed. It was shown that the kinetics of sulfurous anhydride (only product of sulfurous gas oxidation) accumulation is determined by competition of elementary reactions of sulfur oxides with radicals and the reaction of SO_3 bimolecular interaction also:

$$SO_2 + HO_2 \rightarrow SO_3 + OH,$$
$$SO_3 + HO_2 \rightarrow SO_2 + OH + O_2.$$
$$SO_3 + SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2.$$

Simulation was carried out taking into account quantitative experimental data.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Манташян А.А., Демирчян Р.А., Вардересян Г.Ц.* А. с. 1281510 СССР, Б. И., 1986.
[2] *Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // Химическая физика, 2002, т.21, с.33.
[3] *Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, ¹3, с.5.
[4] *Аветисян А.М., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с.26.
[5] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №1-2, с.18.
[6] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №1, с.3.
[7] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №2, с. 8.
[8] *Аветисян А.М.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №3, с.5.
[9] *Кондратьев В.Н.* Константы скорости газофазных реакций. М., Наука, 1971.
[10] Zachariah M.R., Smith O.I. // Combustion and flame, 1987, v.69, p.125.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862:541.182.023.4

ОБРАЗОВАНИЕ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОРУНДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМОРФНЫХ ГИДРОКСИДОВ И ОСНОВНЫХ ОКСОКАРБОНАТОВ АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ

А. А. ХАНАМИРОВА, А. Р. АДИМОСЯН, А. П. АПРЕСЯН и Л. А. ЧИЛИНГАРЯН

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

Поступило 24 VI 2005

Разработан способ получения активного субмикрокристаллического корунда из аморфных гидроксидов и основных оксокарбонатов алюминия, полученных конденсационным и диспергационным методами золь-гель технологии с применением термолиза и механической активации в присутствии веществ, придающих образующемуся корунду необходимые свойства.

Библ. ссылок 37.

Традиционный способ получения корундовой керамики обжигом глинозема имеет ряд существенных недостатков. Промышленный глинозем полидисперсен и очень агрегирован, поэтому из него без применения длительного помола, специальных добавок и особых технологических приемов невозможно изготовить корунд с оптимальными свойствами[1]. Процесс твердофазного спекания корундовой керамики можно интенсифицировать повышением стабильности состава и свойств корунда, увеличением дисперсности его частиц до нанометровых размеров и дефектности их кристаллической решетки, а следовательно, ростом избыточной свободной энергии и активности [2,3]. Кроме того, необходимо принимать во внимание явление “топохимической памяти” [4], т. е. воспроизводимости активности, дисперсности и других свойств химических предшественников (прекурсоров) корунда при химических превращениях в последующих топохимических реакциях. Исходя из этого положения становится очевидным, что для изготовления прогрессивной корундовой керамики определенные свойства корунда необходимо задавать на

промежуточных стадиях его образования, создавая условия как для получения дисперсных прекурсоров корунда, так и для наследования их структуры при дальнейшей обработке.

Ультрадисперсные монофракционные порошки корунда получают различными методами – химическими, физико-химическими, физическими, механохимическими [3,5-7]. Широко распространены методы химического осаждения гидроксидов металлов из растворов их солей и золь-гель синтез [7-10], позволяющие получать гомогенные оксидные системы с улучшенными функциональными свойствами, благодаря контролю состава и структуры промежуточных продуктов.

Золи по размеру частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между истинными растворами и суспензиями, поэтому они могут быть получены либо путем соединения отдельных молекул или ионов растворенного вещества в агрегаты коллоидных размеров, либо в результате диспергирования сравнительно больших частиц материалов до частиц коллоидных размеров в любых аппаратах истирающего действия. В соответствии с этим все методы синтеза коллоидных систем подразделяются на конденсационные и диспергационные [11]. Конденсационные способы осуществляются взаимодействием химических реагентов, взятых в виде раствора или в твердом виде, с осадителями в подобранных условиях [5]. Диспергационные методы реализуются при воздействии на химические реагенты механических сил. Способ диспергационного получения аморфных веществ путем совместного кратковременного растирания твердых химических реагентов в ступках хорошо известен по работам [12-17], в которых показано, что сухое растирание в ступках вызывает различные изменения в их кристаллической решетке вплоть до ее полного разрушения.

Ранее нами были разработаны условия получения аморфного гидроксида алюминия при взаимодействии растворов нитрата алюминия с раствором аммиака [18]. Однако применение для получения аморфных осадков гидроксида алюминия буферного раствора (NH_4OH+NH_4Cl) более целесообразно, чем раствора NH_4OH, pH которого (11,4) существенно превышает pH, необходимый для полного осаждения ионов Al^{3+} (6,0-9,2) [19]. При взаимодействии раствора соли алюминия с раствором карбоната или бикарбоната аммония происходит растворение соли, сопровождающееся ее диссоциацией и активацией катиона Al^{3+}. Ионы NH_4^+- и CO_3^{2-} реагируют с ионами Al^{3+} в растворе, образуя, по данным одних исследователей [20], гидроксокарбонат аммония-алюминия, содержащий значительные количества ионов NH_4^+- и CO_3^{2-}, а по данным других авторов [21, 22], – аморфный основной оксокарбонат алюминия.

Технологии керамических порошков, альтернативные традиционному методу, такие, как золь-гель, термохимическая, механохимическая, наряду с общими и специфическими недостатками имеют ряд преимуществ.

Комбинация различных методов позволяет использовать их лучшие стороны, устраняя негативные.

На основании результатов наших работ и анализа литературных данных в настоящей работе проведено исследование возможности получения субмикрокристаллического корунда путем последовательного применения конденсационных и диспергационных методов золь-гель технологии (для получения аморфных прекурсоров), термического разложения (для синтеза высокодисперсного оксида алюминия) и механоактивации (для образования субмикрокристаллического активного корунда).

Экспериментальная часть

Для проведения исследований применялись химические реактивы квалификаций “х.ч.” и “ч.д.а.”, а также неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ). Получение аморфных порошков по конденсационному золь-гель методу проводилось взаимодействием раствора или твердой соли $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с раствором осадителя. Учитывалось, что аморфные малоагрегированные вещества с небольшим содержанием примесей ионов солей образуются при “обратном” способе осаждения путем быстрого приливания холодного концентрированного раствора соли к разбавленному раствору осадителя, быстрого фильтрования, промывания и сушки гидрогеля. При этом скорость образования зародышей выше скорости их роста [5,9,23,24].

Получение аморфных прекурсоров корунда по диспергационному золь-гель методу осуществлялось путем совместного кратковременного растирания кристаллогидратов $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ до образования геля. За неимением в нашем распоряжении аппаратов истирающего действия опыты проводили в крупной корундовой ступке. Аморфные прекурсоры корунда, полученные конденсационными и диспергационным способами золь-гель технологии, подвергали термической обработке в электрической печи с силитовыми нагревателями, а образовавшийся в оптимальных условиях корунд обрабатывали в планетарной центробежной мельнице.

Исследование и интерпретация промежуточных и конечных проб, получаемых при образовании аморфных прекурсоров, их термической обработки и механической активации оксида алюминия, осуществляли известными методами химического, кристаллооптического[25,26] и рентгенографического [27-29] анализов. Размеры кристаллитов определяли по уширению рентгеновских интерференционных линий 1,601 и 2,08 Е корунда. Вклад в уширение линии, связанный с изменением размера кристаллитов, отделяли от вклада, вызванного микроискажениями кристаллической решетки, по методике [29].

1. Осаждение из раствора $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ буферным раствором. Концентрированный раствор $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, к которому добавляли 0,5 масс.% ПАВ, при комнатной температуре при перемешивании приливали к эквимолекулярному

буферному раствору (0,1 *моль*$\cdot л^{-1}$ NH_4OH + 0,1 *моль*$\cdot л^{-1}$ NH_4Cl) при постоянном pH 9,1-9,2. Образовавшуюся пульпу для полной гомогенизации 2 *ч* перемешивали и отстаивали. Осадок отделяли от маточного раствора сначала декантацией, а затем фильтрованием под вакуумом, промывали буферным раствором (NH_4OH + NH_4Cl) с концентрацией по NH_4OH 0,02 *моль*$\cdot л^{-1}$ (к которому добавляли 0,1 масс.% ПАВ) при масс. отн. Ж:Т=5 до остаточного содержания в геле ориентировочно 30-40% водорастворимых солей маточного раствора. Промытый гель сушили при температуре 110°С до образования крупнопористого твердого ксерогеля, который перемешивали с небольшим количеством холодной дистиллированной воды. При этом в результате вымывания из него остаточных солей маточного раствора он самопроизвольно рассыпался на мелкие части – происходило его "химическое диспергирование" [30]. Диспергированный ксерогель промывали на фильтре холодной дистиллированной водой при масс. отн. Ж:Т=(3-5) до отсутствия в промывных водах NO_3^- - и Cl^- -ионов. Сухой ксерогель представлял собой непылящий сыпучий порошок аморфного гидроксида алюминия псевдобемитового типа.

2. Осаждение из раствора $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ раствором карбоната аммония. Концентрированный раствор $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, к которому добавляли 0,5 масс.% ПАВ, при температуре 5°С при перемешивании приливали к насыщенному раствору $(NH_4)_2CO_3$, взятому в количестве, обеспечивающем оптимальные значения в реакционной смеси pH, аммиака и угольной кислоты. Образовавшуюся суспензию при pH 9,2 и мол. отн. CO_2:Al =1,1-1,2 отстаивали 1 *ч*, маточный раствор декантировали, а гидрогель насыщали CO_2-газом для сохранения аморфного состояния и предохранения от агрегирования. Гидрогель промывали дистиллированной водой, насыщенной CO_2-газом, при температурах 50-60°С. При промывании из геля удалялись NH_4^+- и NO_3^-- ионы. Промытый гель смачивали 0,1% раствором ПАВ и высушивали при 110°С. Исходя из результатов химического анализа и имеющихся литературных данных [21] можно заключить, что ксерогель является аморфным основным оксокарбонатом алюминия.

3. Взаимодействие твердой соли $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с раствором карбоната аммония. Кристаллическую соль $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ при комнатной температуре 2 *ч* перемешивали с насыщенным раствором $(NH_4)_2CO_3$, взятом в количестве, обеспечивающем оптимальное значение в реакционной смеси pH (9,1-9,2) и необходимые концентрации аммиака и угольной кислоты. Осадок отделяли от маточного раствора декантацией и 1 *ч* без перемешивания выдерживали в разбавленном растворе аммиака для растворения большей части ионов NO_3^-. Осадок обрабатывали так же, как в способе 2. Ксерогель представлял собой аморфный основной оксокарбонат алюминия.

4. Взаимодействие твердых солей $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и NH_4HCO_3 в растворе. Кристаллические соли $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и NH_4HCO_3 перемешивали при мол. отн. 1:4 при постепенном добавлении холодной (2-3°С) дистиллированной воды для разжижения смеси. К разжиженной смеси приливали дистиллированную воду

при масс.отн. 1:3 и выдерживали пульпу 3 *ч* при температуре 2-3°С. Маточный раствор декантировали, а осадок на фильтре обрабатывали так же, как в способе 2, и выделяли аморфный гидроксид алюминия псевдобемитового типа.

5. Взаимодействие твердых кристаллогидратов $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ под влиянием истирающих механических сил. Кристаллогидраты, взятые в соотношении, обеспечивающем получение основного оксокарбоната алюминия, перемешивали в корундовой ступке шпателем до получения визуально гомогенной смеси в присутствии 0,5 масс.% ПАВ. Смесь энергично растирали в ступке пестиком несколько минут, в течение которых происходило активное взаимодействие между солями, проходящее через следующие стадии: смесь разжижалась, пузырилась с выделением углекислого газа, образовывался золь, который через несколько минут превращался в густой гидрогель. Гидрогель без промывания сушили при температуре 110°С до образования крупнопористого аморфного ксерогеля, содержащего примесь NO_3^- - и Na^+-ионов. Ксерогель подвергали "химическому диспергированию", промывали холодной дистиллированной водой до полного удаления из него NO_3^- -ионов и высушивали при 110°С. Полученный аморфный порошок, по результатам химического анализа и литературным данным, представляет собой аморфный основной оксокарбонат алюминия.

Аморфные гидроксиды и основные оксокарбонаты алюминия, полученные конденсационными (1-4) и диспергационным (5) способами золь-гель технологии, нагревали в присутствии 0,2-0,6 масс.% фторида алюминия в качестве минерализатора с промежуточным отбором проб до конечной температуры 1200°С. Отбирали пробы при температурах 200-900°С (с интервалом в 100°С) и 1000-1200°С (с интервалом в 50°С). Исследуемая проба нагревалась до температуры 900°С со скоростью 7 *град*·*мин*$^{-1}$, после чего ее переносили в другую силитовую печь, предварительно нагретую до температуры 1300°С, в результате чего скорость нагрева пробы увеличилась в несколько раз. Образующийся в оптимальных условиях термической обработки α-Al_2O_3 подвергали механической активации в планетарной центробежной мельнице при скорости вращения барабанов (W) 160-350 *об*·*мин*$^{-1}$, продолжительности обработки (т) 1-10 *мин*, центробежной нагрузке 7-13 *g*, количестве добавляемого ПАВ 0,01-0,07 масс.%.

Исследования показали, что, несмотря на различные способы получения аморфных прекурсоров, в условиях термического разложения и механической активации они ведут себя аналогично. При 220-350°С из них удалялись вода и CO_3^{2-} -ионы и они превращались в рентгеноаморфный $Al_2O_3 \cdot (0,3\text{-}0,5)H_2O$, который оставался аморфным до 750°С. При температурах 800-900°С начиналась кристаллизация γ-Al_2O_3, а при 1025-1050°С образовывался высокодисперсный кристаллический α-Al_2O_3. Корунд, полученный в оптимальных условиях термической обработки прекурсоров (температура – 1025°С, продолжительность – 3 *ч*, добавка – 0,5 масс% AlF_3), представлен отдельными монокристаллами размером 0,10-0,15 *мкм* и небольшим количеством непрочных агрегатов. После

механической активации корунда в оптимальных условиях (W – 320 *об*□*мин*$^{-1}$, τ – 5 *мин*, 12g, добавка – 0,07 масс.% ПАВ) размер его монокристаллов уменьшился до 0,05-0,07 *мкм*.

Обсуждение результатов

Использованный в качестве осадителя в способе 1 эквимолекулярный буферный раствор имеет pH 9,2, соответствующий изоэлектрической точке, в которой Al^{3+}-ион в водном растворе полностью переходит в осадок, а скорость агрегирования частиц гидроксида алюминия и содержание в нем примесей анионов из маточного раствора минимальны [31].

Осадки, получаемые при взаимодействии раствора $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с растворами осадителей, имеют развитую поверхность и большое поверхностное натяжение. ПАВ, добавляемое в реакционную смесь, в воду для промывания гидрогеля или к гелю перед сушкой, понижает поверхностное натяжение на границах раздела и свободную поверхностную энергию дисперсных частиц осадка. Соли аммония и ПАВ создают в растворе и в геле пространственный барьер, мешающий непосредственному контакту между частицами [32]. Применение для промывания гидрогеля буферного раствора или дистиллированной воды, насыщенной CO_2 или содержащей ПАВ, позволило осуществлять фильтрование аморфных гелей в ускоренном режиме и тем самым сохранять аморфное состояние осадка.

Метод “химического диспергирования” [30] основан на свойствах ксерогелей. Аморфный гель имеет коагуляционную структуру, образующую пространственную сетку, в частях которой находится дисперсионная среда. При высушивании гель под действием коагуляционных сил уплотняется с выделением из пор дисперсионной среды и преобразованием в пористый неорганический полимер – твердый аморфный ксерогель. Ксерогель, образовавшийся из геля, содержащего в качестве дисперсионной среды не воду, а водный раствор исходной соли, представляет собой твердое тело, разделенное на блоки с прослойками соли, отложившейся в процессе испарения воды при сушке. Обработка водой нагретого солесодержащего ксерогеля приводит к заполнению его пустот, которое сопровождается растворением соли, раздвижением элементов структуры ксерогеля вследствие возникающего расклинивающего давления и рассыпанием блоков на частицы меньшего размера.

Кристаллогидраты по физической структуре относятся к твердым веществам, но ведут себя как затвердевшие насыщенные водные растворы. Механоактивационное воздействие перетиранием способствовало деформационному перемешиванию реагентов на молекулярном уровне, инициировало дегидратацию кристаллогидратов и химические реакции между ними. При этом в зоне контакта двух солей действуют и механические, и химические силы. После накопления воды, выделяющейся в ходе реакции, взаимодействие между реагентами в ее присутствии осуществляется аналогично гидротермальным

процессам – образуются частицы золя, при полимеризации которых выделяется CO_2-газ. Когда полимеризация достигает необходимой критической степени, происходит быстрое массовое гелирование золя, образование гидрогеля. При добавлении ПАВ в смесь солей затраты работы на преодоление межмолекулярных сил, диспергирование и аморфизацию реагирующих солей уменьшаются благодаря адсорбционному понижению их прочности [32].

Наблюдаемая аномальная термическая стабильность аморфного оксида алюминия в пределах температур 250-750°С может быть объяснена его морфологическим и дисперсным составом. Согласно теории пересыщения Рогинского [33], в образовавшемся при низких температурах аморфном Al_2O_3 медленно накапливаются различные дефекты и лишь тогда, когда в нем пересыщение дисперсностью и избыточная энергия достигнут определенных пределов, начинает формироваться кристаллическая решетка γ-Al_2O_3. Температура 1025°С, при которой происходит образование α-Al_2O_3, является критической и соответствует температуре Таммана ($T_т \approx 0{,}5\ T_{пл}$). При этой температуре подвижность частиц в кристаллической решетке γ-Al_2O_3 активизируется, происходит снижение кажущейся энергии активации и увеличение скорости перехода γ- в α-Al_2O_3 [34]. Снижению температуры и повышению скорости фазовых превращений способствует добавляемый к аморфным прекурсорам фторид алюминия. Механизмы воздействия AlF_3 на процесс перекристаллизации гидроксидов алюминия в □-Al_2O_3 обсуждены в работе [35]. Большая скорость нагрева γ-Al_2O_3 от 800-900 до 1000-1050°С связана с необходимостью подавления процесса роста кристаллов □-Al_2O_3, активизирующегося при температурах 1000°С и выше [36].

Чтобы предотвратить образование химических связей между частицами □-Al_2O_3 и, следовательно, их укрупнение и дезактивацию, корунд подвергался механической активации в присутствии небольших количеств ПАВ. Положительный технологический эффект механической активации корунда достигается за счет происходящих при этом изменений его физико-химических свойств под действием механической энергии [37]. Для формирования безагрегатного α-Al_2O_3 важную роль играют также поверхностные физико-химические явления, от которых зависит сцепление частиц в агрегаты и которые создаются введением ПАВ [32]. Механическая активация корунда в присутствии ПАВ способствовала не только диспергированию и дезагрегированию частиц α-Al_2O_3, но и переводу его в неравновесное состояние, характеризующееся повышенной реакционной способностью и улучшенными пластическими свойствами. Механоактивированный субмикрокристаллический корунд обладает большой спекательной активностью, т. к. накопленная энергия активации освобождается при последующем нагревании корунда и реализуется в торможении роста его зерен, понижении температуры и повышении скорости спекания.

Таким образом, разработанные способы позволили частично или полностью исключить некоторые недостатки традиционных химических методов, а именно, заменить концентрированные растворы аммиака на

буферный раствор или растворы карбоната аммония и проводить осаждение гидрогеля при значениях pH, соответствующих точке нулевого заряда ионов алюминия; исключить отдельные операции приготовления растворов солей алюминия и осадителя благодаря применению их в твердом виде; проводить промывание аморфных осадков быстро и с небольшим количеством сточных вод, используя дистиллированную воду, содержащую ПАВ или CO_2, или буферный раствор; повысить дисперсность и уменьшить возможность агрегирования частиц ксерогеля, применяя метод “химического диспергирования”; получать гидроксиды и основные оксокарбонаты алюминия в виде аморфного сыпучего порошка, являющегося прекурсором при получении корунда. Разработан способ получения субмикрокристаллического активного корунда из аморфных прекурсоров путем их низкотемпературной термической обработки и кратковременной механической активации.

ԵՆԹԱՄԱՆՐԱԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ԿՈՐՈՒՆԴԻ ԳՈՅԱՑՈՒՄ, ՈՐՊԵՍ ՊՐԵԿՈՒՐՍՈՐՆԵՐ ԱՄՈՐՖ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕԿՍՈԿԱՐԲՈՆԱՏՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Հ. Ռ. ՀԱԴԻՄՈՍՅԱՆ, Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ և Լ. Ա. ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ

Մշակված է զոլ-ժել տեխնոլոգիայի քիմիական և մեխանաակտիվացման մեթոդներով պատրաստված ամորֆ ալյումինի հիդրօքսիդներից և հիմնային օքսոկարբոնատներից բարձր ակտիվության, խտության, հոսքաբանական և եռակալման հատկության ցուցանիշներով ենթամանրաբյուրեղային կորունդի ստացման եղանակը: Ամորֆ պրեկուրսորների ցածրաջերմաստիճան ջերմային մշակումը և ալյումինի օքսիդի կարճատև մեխանիկական ակտիվացումը իրականացվում են այնպիսի նյութերի ներկայությամբ, որոնք հաղորդում են գոյացող կորունդին անհրաժեշտ հատկություններ:

FORMATION OF SUBMICROCRYSTALLINE CORUNDUM BY USING OF AMORPHOUS ALUMINIUM HYDROXIDES AND BASIS ALUMINIUM OXOCARBONATES AS PRECURSORS

A. A. KHANAMIROVA, H. R. HADIMOSYAN, L. P. APRESYAN and L. A. CHILINGARYAN

Some methods for the preparation of amorphous aluminium hydroxides and basis aluminium oxocarbonates obtained by chemical and mechanoactivation methods of sol-gel technology are described. If was worked out method of receiving submicrocrystalline (in size of crystals 50-70 nm) non aggregated pure with enhanced reactivity, higher indications of density, rheological and caking properties corundum for ultradispers compact advanced corundum ceramics of amorphous precursors. The low-temperature of thermal decomposition of amorphous precursors and transient mechanical activation of Al_2O_3 was carried out in presence of materials, which import necessary properties to the forming corundum. The method is based on prevention from formation large crystal and aggregates α-Al_2O_3 at all the stages of its synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.Г.* Корундовые огнеупоры и керамика.М., Металлургия, 1981, с.167.
[2] Керамика из огнеупорных оксидов / под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. М., Металлургия, 1977, с.303.
[3] *Гусев А.И.* // Успехи физических наук, 1998, т.168, №1, с.55.
[4] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, с.360.
[5] *Вассерман И.М.* Химическое осаждение из растворов. Л., Химия, 1980, с.208.
[6] *Андриевский Р.А.* // Успехи химии, 1994, т.63, №5, с.431.
[7] *Власов А.С.* // Российский хим. журнал,1998, т.42, №6, с.152.
[8] *Андрианов Н.Т.* // Стекло и керамика, 2003, №10, с.17.
[9] *Ламберов А.А., Левин О.В., Егорова С.Р.* // ЖПХ,2003, т.76, №1, с.50.
[10] *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии, 2004, т.73, №9, с.974.
[11] *Сведберг Т.* Образование коллоидов. Л., НХТИ, 1927, с. 404.

[12] *Флавицкий Ф.М.* // Журн. Русского физ.-хим. общества, 1902, т.34, №1, с.8.
[13] *Kelley W.P., Jonny H.* // Soil. Sci., 1936, v.41, № 3, p.367.
[14] *Percins A.T.* // Soil. Sci., 1948, v.65, № 1, p.185.
[15] *Ковалев В.А.* // Записки Всесоюзного минерал. общества, 1957, т.86, №3, с.401.
[16] *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.* Реакции твердых тел. М., Мир, 1983, с.360
[17] *Полежаев Ю. М., Дариенко И.Е.* // ЖПХ, 1993, т.66, №7, с.1618.
[18] *Ханамирова А.А., Апресян Л.П., Согомонян К.Ж., Адимосян А.Р.* // ЖПХ, 1996, т.69, №6, с.889.
[19] *Блок Н.И.* Качественный химический анализ. М.-Л., Госхимиздат, 1952, с.667
[20] *Кузнецова Т.Ф., Баркатина Е.Н.* // ЖПХ, 1994, т.67, №9, с.1419.
[21] *Лепинь Л.В., Вайваде А.Я.* //ЖФХ,1953, т.27, №2, с.217.
[22] *Спиридонов Ф.М., Зимина Г.В., Смирнова И.Н.* // ЖНХ, 1996, т.41, №6, с. 927.
[23] *Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск, Наука, 1978, с.384.
[24] *Комаров В.С.* Структура и пористость адсорбентов и катализаторов. Минск, Наука и техника, 1988, с.288.
[25] Метод кристаллооптического определения α-Al_2O_3. ГОСТ 25733-94.
[26] Метод кристаллооптического определения монозерен менее 5 *мкм.* ГОСТ 25734-94.
[27] *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М., Металлургия, 1982, с. 632.
[28] *Зевин Л.С., Хейкер Д.М.* Рентгеновские методы исследования строительных материалов. М., Стройиздат, 1965, с.362.
[29] *Русаков А.А.* Рентгенография металлов. М., Атомиздат, 1977, с.317.
[30] *Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Полежаев Ю.М.* / в кн.: Научные основы материаловедения. М., Наука, 1981, с.27.
[31] *Лайнер А.И.* Производство глинозема. М., Металлургия, 1961, с.344.
[32] *Ребиндер П.А.* // Коллоидный. журнал, 1958, т.20, №5, с.527.
[33] *Рогинский С.З.* // ЖФХ, 1941, т.15, №1, с.1.
[34] *Tamman G.* Lehrbuch der Metallkunde.Berlin, 1929, s.250.
[35] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1983, с.243.
[36] *Нортон Ф.* / В кн.: Кинетика высокотемпературных процессов. М., Металлургия, 1965, с.167.
[37] *Хайнике Г.* Трибохимия. М., Мир, 1987, с. 582.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК46.23+547.496.3

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕЛЕНА(IV) С АЛЛИЛТИОМОЧЕВИНОЙ И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Г. Г. ДАРБИНЯН, Ш. С. ЗАКАРЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Институт геологических наук НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 VI 2005

Методами потенциометрии и амперометрии изучено взаимодействие селена(IV) с аллилтиомочевиной. Выявлены оптимальные условия электродной и химической реакций на фонах соляной и серной кислот. Метод амперометрического титрования применен для определения микроколичеств селена в пищевой добавке «Селен-ВЭЛ».

Рис. 4, табл. 2, библ. ссылок 11.

«Классические» методы определения селена неприменимы при его низких содержаниях, особенно, если селен находится в органической форме. В связи с этим необходимо сочетание различных методов анализа, которые известны под названием «гибридных». Так, например, метод газовой хроматографии с индуктивно связанной плазмой позволяет проводить мониторинг летучего селена и селена, аккумулированного дикорастущими и генетически модифицированными растениями [1]. Описано атомно-абсорбционное определение селена, основанное на генерации гидридов. Метод применен для определения селена в крови [2]. Существует связь между содержанием селена в организме и здоровьем детей, а информация о концентрации селена в моче сопоставима с его содержанием в крови. В связи с этим требуется высокоселективный метод, позволяющий проводить анализ с минимальной пробоподготовкой. Метод атомной абсорбции с электротермической атомизацией позволяет выполнить эту задачу [3]. Атомно-абсорбционное определение селена в биологических материалах основано на образовании

гидрида селена, его термическом разложении и измерении интенсивности поглощения характеристической линии селена [4].

Инверсионная вольтамперометрия позволяет определять малые концентрации селена. При времени накопления 300 *с* предел обнаружения равен $1 \cdot 10^{-4}$ *мг/л* [5].

Определение селена может быть проведено методом вольтамперометрии с использованием толстопленочного графитсодержащего сенсора в среде разбавленной соляной кислоты в присутствии 2,3-диаминонафталина. Концентрирование образующегося комплекса происходит при 0,2-0,3 *В* [6]. Для вольтамперометрического определения селена предложен угольный пастовый электрод. В щелочной среде при 0,45 *В* наблюдаются пики анодного тока [7].

Инверсионно-вольтамперометрическое определение селена проводят на ртутном индикаторном электроде. Концентрирование селена осуществляется при +0,35-0,40 *В* [8].

Для определения селена в пищевых добавках описан способ пробоподготовки, заключающийся в разложении пробы в микроволновой печи. Для концентрирования применяется полиуретан, конечное определение селена проводят методом твердофазной люминесценции [9].

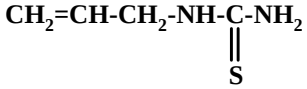
В качестве реагентов для амперометрического определения селена предложены N,N-дифенил- и N,N^{1}-дифенилтиомочевины. Метод отличается от вышеописанных простотой выполнения и применим для определения органических форм селена, содержащихся в пищевых добавках «Селен-Актив» и «Селен-ВЭЛ» [10].

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия селена с производным тиомочевины – аллилтиомочевиной и разработка амперометрического метода определения селена в селенорганических соединениях.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор селена(IV) готовили согласно прописи [11].

Стандартный раствор аллилтиомочевины



готовили растворением в дистиллированной воде точной навески реагента.

Потенциометрическое титрование проводили на pH-метре милливольтметре “pH-121”. Индикаторный электрод – платина (S = 1 *см*^{2}). Электрод сравнения – хлорсеребряный.

Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической схеме. В качестве индикаторных электродов использовали платиновый (l = 4 *мм*) и графитовый, приготовленный из спектрально-чистого графита. Электрод сравнения – меркуриодидный (E=+0,02 *В*). Потенциометрическое титрование селена(IV) при помощи АТМ показало, что в

присутствии серной кислоты отмечается четко выраженный скачок потенциала, соответствующий мольному соотношению Se(IV) : ATM = 1 : 4 (рис. 1).

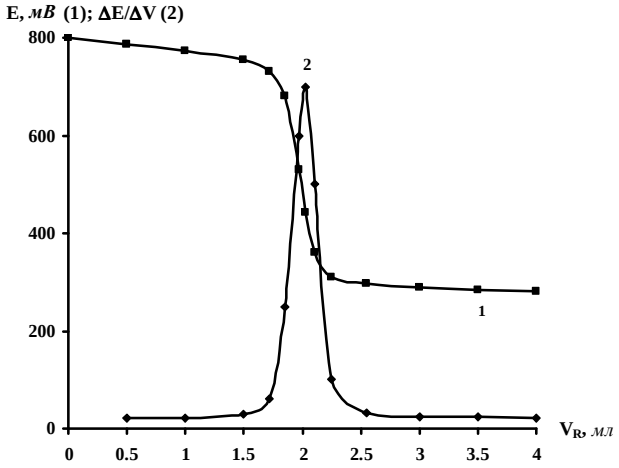


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования: 0,5 *мл* $1{,}0\cdot10^{-1}$ *М* Se(IV), [ATM] = $1{,}0\cdot10^{-1}$ *М* в присутствии 2,5 *М* H_2SO_4.

Тот факт, что скачок потенциала отмечается с применением платинового индикаторного электрода, свидетельствует об окислительно-восстановительном характере взаимодействия. При титровании в солянокислой среде первоначальное значение потенциала резко снижается вследствие образования хлоридного комплекса селена, что делает титрование невозможным. Изучение вольтамперных характеристик показало, что на фоне серной кислоты ATM окисляется на платиновом электроде в области потенциалов +0,8-1,4 *В* (рис. 2).

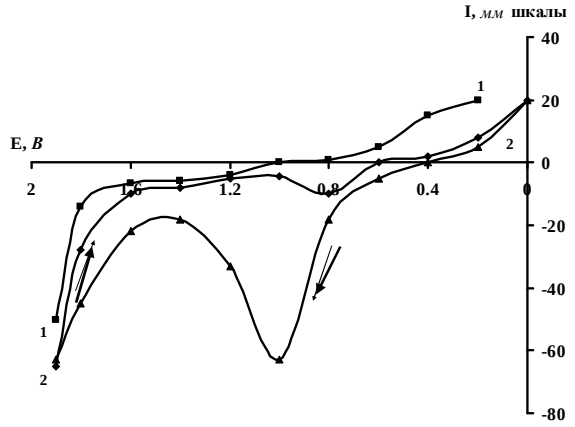


Рис. 2. Вольт-амперные кривые (платиновый электрод): 1) фон 0,1 *М* H_2SO_4, 2) 0,5 *мл* $1\cdot10^{-1}$ *М* ATM на фоне 0,1 *М* H_2SO_4.

Высота анодной волны зависит от кислотности раствора, а появление «петли» гистерезиса свидетельствует об адсорбции кислорода на платине. Тиомочевина и ее производные (фенилтиомочевина, N,N-дифенил- и N,N^{I}-дифенилтиомочевины) также окисляются на платине, и анодные токи

применяются в аналитических целях. Однако наличие аллильной группы в АТМ усложняет окисление, данные плохо воспроизводимы, вследствие чего титрование селена(IV) АТМ с применением платинового электрода становится невозможным.

Известно, что при амперометрическом титровании широко применяется графитовый электрод. В отличие от платинового он имеет ряд преимуществ: вследствие перенапряжения водорода создается возможность работы в отрицательной области потенциалов, отсутствуют адсорбционные процессы, увеличивается чувствительность определения и т.д.

Вольт-амперные кривые АТМ и селена(IV), полученные на графитовом электроде, представлены на рис. 3 и 4.

Таким образом, амперометрическое титрование селена(IV) АТМ может быть проведено двумя вариантами: 1) E = const = -0,3 *В*, по току восстановления селена(IV); 2) E = const =+1,2 *В*, используя анодный ток АТМ (соответственно _— или _/— образные кривые титрования).

Титрование селена(IV) АТМ проводили в широком интервале кислотности по серной (1 *М* - 6 *М*) или соляной (1 *М* – 5 *М*) кислотам. В дальнейшем титрование проводили при средних значениях концентраций кислот, а именно, 2 *М*. Перегиб на кривых амперометри-ческого титрования соответствует мольному отношению Se(IV) : АТМ = 1 : 4, что подтверждает данные потенциометрического титрования.

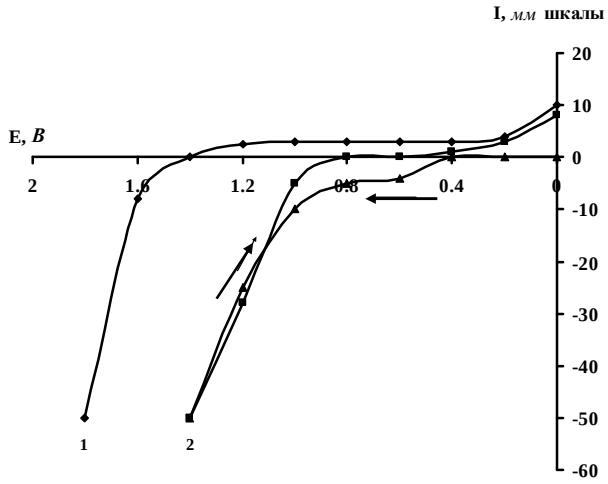


Рис. 3. Вольт-амперные кривые (графитовый электрод): 1) фон 2 *М* HCl, 2) 0,3 *мл* $1 \cdot 10^{-1}$ *М* АТМ на фоне 2 *М* HCl.

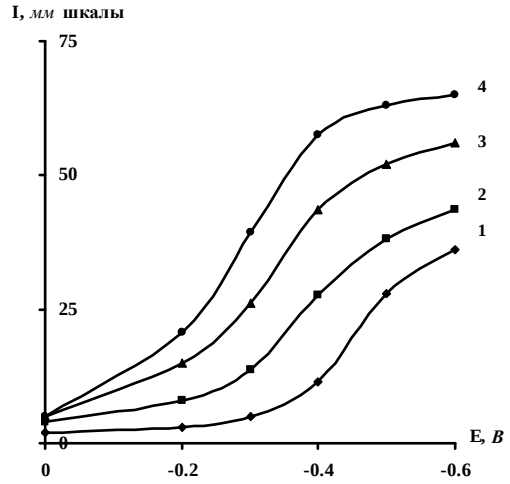


Рис. 4. Вольт-амперные кривые (графитовый электрод): 1) фон 2 *М* HCl, 2), 3), 4) – 0.2; 0,4; 0,6 *мл* $1 \cdot 10^{-1}$ *М* Se(IV) фоне 2 *М* HCl.

Для определения интервала концентраций селена(IV), подчиняющихся основному закону амперометрии, проводили титрование его различных количеств (табл. 1).

Таблица 1

Подчиняемость основному закону амперометрии

Среда	E, *В*	Интервал определяемых концентраций селена(IV)
2,0 *М* HCl	-0,6	$2 \cdot 10^{-3} – 4 \cdot 10^{-5}$
	+1,2	$2 \cdot 10^{-3} – 2 \cdot 10^{-4}$
2,0 *М* H_2SO_4	-0,6	$2 \cdot 10^{-3} – 8 \cdot 10^{-5}$
	+1,2	$4 \cdot 10^{-3} – 4 \cdot 10^{-5}$

Полученные данные подвергнуты математической обработке и представлены в табл. 2.

Таблица 2

Правильность результатов анализа (n = 5; P = 0,95; V = 25,0 мл; t_α = 2,78)

Se, *мг/табл.*	$\overline{C}$	$S = \sqrt{\frac{\Sigma(C_i - \overline{C})}{n - 1}}$	$S_r = \frac{S}{\overline{C}} \cdot 100\%$	$S_{\overline{C}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$	$\Delta = \frac{t_\alpha \cdot S_{\overline{C}}}{\overline{C}} \cdot 100\%$
0,105 0,108 0,110 0,114 0,118	0,111	$5,1 \cdot 10^{-3}$	4,59	0.0023	5,7

Нами разработан метод амперометрического определения селена(IV) в пищевой добавке «Селен-ВЭЛ». С этой целью исследуемый образец обрабатывали смесью азотной и хлорной кислот, после полного растворения добавляли избыток пероксида водорода.

К аликвотной части (10,0 *мл*) прибавляли 5,0 *мл* концентрированной серной кислоты, доводили объем дистиллированной водой до 25,0 *мл* и титровали $1{,}0\cdot10^{-1}$ М раствором АТМ при E = +1,2 *В* (графитовый электрод). При содержании селена 0,10 *мг/табл.* найдено 0,11 *мг/табл.* Погрешность определения селена находится в допустимых пределах. Таким образом, аллилтиомочевина может быть предложена в качестве реагента для амперометрического определения органических форм селена.

ՍԵԼԵՆ(IV)-Ի ԵՎ ԱԼԼԻԼԹԻՈՄԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Շ. Ս. ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Պոտենցիո- և ամպերաչափական տիտրման եղանակներով ուսումնասիրվել է սելեն(IV)-ի փոխազդեցությունը ալլիլթիոմիզանյութի հետ: Բացահայտվել են էլեկտ-րաքիմիական և քիմիական ռեակցիաների ընթացքի օպտիմալ պայմանները, ամպերաչա-փության հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները: Մշակվել է “Селен-ВЭЛ” սննդային հավելուկում սելեն(IV)-ի որոշման ամպերաչափական տիտրման եղանակ:

A STUDY OF THE INTERACTION OF SELENIUM(IV) WITH ALLYLTHIOUREA AND ITS DETERMINATION BY MEANS OF AMPEROMETRIC TITRATION METHOD

H.H.DARBINYAN, SH.S.ZAQARYAN, G.N.SHAPOSHNIKOVA and H.G.KHACHATRYAN

An interaction of selenium(IV) with thiourea has been studied by means of potentiometry and amperometric titration methods. Optimal parameters for carrying electrode and chemical reactions have been revealed on the hydrochloric and sulfuric acids’ backgrounds. Amperometric titration method has been applied for determination of selenium(IV) micro-quantities in the «Селен-ВЭЛ» food additive.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Meija J., Montes-Bayon M.* // Anal. Chem., 2002, v. 74, №22, p. 5837. РЖХ 04.05-19Г.191.

[2] *Васильева Л.А., Гринштейн И.Л.* // Тезисы докладов V Всероссийской конференции “Экоаналитика”, СПБ, 2003, с. 310. РЖХ 04.08-19Г.189.

[3] *Ганеев А.А., Иваненко Н.Б., Яковлева Е.М.* // Тезисы докладов V Всероссийской конференции “Экоаналитика”, СПБ, 2003, с. 314. РЖХ 04.08-19Г.192.

[4] *Ипполитова В.П., Машкова И.А.* // Медицина труда и промышленная экология, 2003, №12, с.36. РЖХ 04.10-19Г.191.
[5] *Рубинская Т.Б.* // Тезисы докладов II Всероссийской научной конференции, Томск, 2002, с. 153. РЖХ 04.03-19Г.131.
[6] *Малахова Н.А., Шалыгина Ж.А., Стожко Н.Ю.* // Тезисы докладов V Всероссийской конференции "Экоаналитика", СПБ, 2003, с. 239. РЖХ 04.08-19Г.128.
[7] *Фунтиков В.А., Румянцева В.А.* // Тезисы докладов V Всероссийской конференции "Экоаналитика", СПБ, 2003, с.355. РЖХ 04.09-19Г.144.
[8] *Рубинская Т.Б., Кулагин Е.М., Ковалева С.В.* // Патент 22234820, Россия МПК[7] д 01 №27/48. Томский государственный педагогический университет. РЖХ 04.10-19Г.149П.
[9] *Рубинская Т.Б.* // Тезисы докладов II Всероссийской научной конференции, Томск, 2002, с. 153. РЖХ 04.03-19Г.131.
[10] *Закарян Ш.С., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 52.
[11] *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 142.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

542.61+546.562+549.6+543.3

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Ж. М. АРСТАМЯН и С. Г. МАНГАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VI 2005

Исследовано взаимодействие хлоридного анионного комплекса меди (II) с основным красителем трифенилметанового ряда – кристаллическим фиолетовым. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата, избирательность экстракции и т.д. В качестве восстановителя использована аскорбиновая кислота. Разработанная методика применена для определения меди в промстоках и природных водах.

Табл. 1, библ. ссылок 11.

Медь – сильный окислитель, разрушает в пищевых продуктах витамины С и А, ухудшает органолептические свойства [1]. Поэтому аналитический контроль за содержанием меди в объектах окружающей среды, в частности, в водах, нужно проводить достаточно надежными методами. Приведенные в литературе данные немногочисленны. Так, для текущих исследований применяется колориметрический метод с диэтилдитиокарбаматом свинца [2]. Метод позволяет определить медь в водах любой минерализации. Однако метод малочувствителен (ε=13000). Дитизоновый метод, отличающийся чувствительностью (ε=35000) и селективностью, применен для определения меди в питьевой и хозяйственной водах [3]. Предложены тест-методы, которые позволяют быстро оценить качество природных, сточных и питьевых вод [4,5]. Для определения меди в природных водах предложен метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии с предварительным концентрированием меди на мини-колонке, заполненной модифицированным лигандом силикагелем, и элюирования с поверхности сорбента меди азотной кислотой [6,7]. Для определения меди в сульфатных растворах сорбцию ионов меди (II) проводят полимерным сорбентом с фосфорнокислотной группой [8].

В настоящее время для определения микрограммовых количеств элементов применяются экстракционно-фотометрические методы с основными красителями. Однако литературные данные по определению меди почти отсутствуют [9].

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения красителя трифенилметанового ряда кристаллического фиолетового (КФ) для определения микрограммовых количеств меди.

Экспериментальная часть

Раствор меди (II) готовили растворением навески $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ марки ''ч.д.а.'' в дистиллированной воде с добавлением по каплям разбавленного раствора серной кислоты для подавления гидролиза (pH~1,0). Титр запасного раствора устанавливали комплексонометрическим методом.

Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой.

Растворы красителя КФ марки ''для микроскопии'', аскорбиновой кислоты и хлорида калия готовили растворением навески препаратов в воде и отфильтровали (кроме KCl). Уксуснокислый буфер готовили из CH_3COOH и CH_3COONa.

Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”, а pH растворов – на потенциометре “ЛПУ-01” со стеклянным электродом.

Известно, что при взаимодействии ионов меди (II) и хлора образуются комплексы состава $CuCl_n^{2-n}$, где *n* может принимать значения от 1 до 4 [10]. Поэтому предварительные опыты проводили в ~1,0 *н* по HCl растворах в присутствии ионов меди (II). Однако хлоридные комплексы меди (II) оказались нереакционноспособными. Добавление KCl также не дало положительных результатов. Для изучения возможности применения хлоридного комплекса меди (I) в качестве восстановителя была применена аскорбиновая кислота [11]. Опыты показали, что восстановление протекает в среде уксуснокислого буфера (pH~5). Для образования хлоридного анионного комплекса добавляли 0,5 *мл* 0,5М раствора KCl. Для установления оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата опыты проводили в зависимости от основных факторов. Так, для выбора экстрагента-растворителя были испытаны хлорпроизводные предельных углеводородов, ароматические углеводороды, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Наиболее подходящим оказался толуол. ОП ‘‘холостого опыта’’ равна нулю. Поэтому далее в качестве раствора сравнения использован толуол. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны 600-610 *нм*.

Основным фактором является также концентрация водородных ионов в растворе. Для образования ионного ассоциата уксуснокислая среда оказалась недостаточной, поэтому экстракцию проводили в присутствии соляной кислоты. Опыты показали, что медь (I) практически полностью извлекается из

1,0-2,0 *н* по HCl растворов. Применение соляной кислоты одновременно обеспечивает концентрацию хлор-иона для образования хлоридного анионного комплекса меди(I). Поэтому далее опыты проводили без добавления хлорида калия.

Оптимальная концентрация красителя составляет $1{,}22\cdot10^{-3}$-$1{,}96\cdot10^{-3}$М, а аскорбиновой кислоты – $2{,}27\cdot10^{-2}$-$6{,}8\cdot10^{-2}$М. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: R=0,98. Медь (I) извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается за 1 *мин*. ОП экстрактов сохраняется постоянной в течение 1,5 *ч*.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации меди 0,125-5,0 *мкг*/*мл*. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент погашения: $\overline{\varepsilon}=84000\pm500$ *л·моль*$^{-1}$·*см*^{1}. Методом прямой линии Асмуса установлено, что мольное отношение меди (I) к катиону красителя в ионном ассоциате равно 1:1.

Исследовано также влияние ионов, сопутствующих меди, в водах различной минерализации. Определению 2,0 *мкг* меди ($1{,}04\cdot10^{-5}$М) не мешают: $5{,}0\cdot10^{4}$ кратные количества Ca, Mg; $4{,}8\cdot10^{4}$-кратные Al; $4{,}1\cdot10^{4}$-кратные Ni; $3{,}7\cdot10^{4}$-кратные Zn; $2{,}4\cdot10^{4}$-кратные Co; $1{,}9\cdot10^{4}$-кратные Mn; $9{,}6\cdot10^{3}$-кратные Fe. Мешают Pb, Cd, Sn.

Разработанная методика применена для определения меди в промстоках и подземной воде.

Определение меди в промстоках и подземной воде

После отстаивания и фильтрования пробу воды (25 *мл*) в фарфоровой чашке выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе и в 25 *мл* мерной колбе доливают до метки тем же раствором. В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 *мл*) приливают 0,5 *мл* 0,05М раствора аскорбиновой кислоты, через 1-2 *мин* приливают 2 *мл* 1,0М раствора HCl, 0,6 *мл* 0,01% раствора КФ, 4 *мл* толуола, встряхивают 1,0 *мин*. После разделения фаз измеряют ОП на спектрофотометре “СФ-16”, b=0,1 *см*. Результаты приведены в таблице.

Определение меди в осадке промстоков

После отфильтрования исходного раствора пробы осадок растворяют в азотной кислоте, раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе, фильтруют[1]. Раствор переносят в 25 *мл* мерную колбу, доливают до метки буферным раствором. В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 *мл*) приливают 0,5 *мл* 0,05 М раствора аскорбиновой кислоты, далее продолжают определение меди по вышеуказанной методике. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок (P=0,95; *n*=6)

Объект	Cu, *мкг*		$\Delta\overline{C_x}$	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\Delta\overline{C_x} \pm t_\alpha \frac{S}{\sqrt{n}}$ мкг
	введено	найдено			
промстоки (фильтрат)	– 10	2,0 11,96	9,96	1,25	9,96±0,15 (10,11-9,81)
промстоки (осадок)	– 10	8,0 18,20	10,20	1,02	10,2±0,11 (10,31-10,09)
подземная вода	– 15	0,8 16,10	15,15	0,83	15,15±0,13 (15,28-15,02)

Разработанный нами метод определения микрограммовых количеств меди более чувствителен, чем известные в литературе методы.

ՊՂՆՁԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՀՈՍՔԱՋՐԵՐՈՒՄ

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է պղնձի (II) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փողազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ՝ բյուրեղային մանուշակագույնի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է տոլուոլով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը, լուծահանման ընտրողականությունը և այլն: Որպես վերականգնիչ կիրառվել է ասկորբինաթթուն: Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է պղնձի միկրոգրամային քանակները բնական և հոսքաջրերում որոշելու համար:

[1] На фильтре остается черный осадок.

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF COPPER BY CRYSTAL VIOLET IN NATURAL AND WASTE WATERS

Zh. M. ARSTAMYAN and S. H. MANGASARYAN

In interaction of cupric chloride anionic complex with threephenylmethane basic dye – crystal violet has been studied. The colored ionic associate could be extracted by toluene, in 1,0 - 2,0 N hydrochloric acid solution. The method is based on the reduction of copper (II) to copper (I) with ascorbic acid. The calibration graph obeyed Beer's law over the range 0,125-5,0 mkg copper and the apparent molar absorptivity of the extract at 606 nm was $8{,}4\cdot10^4 \pm 500$ $l\cdot mol^{-1}cm^{-1}$. The molar ratio betveen copper (I) chloride complex and crystal violet in ionic associate has been determined by method Asmuse wich (1:1). The influence of interfering elements on the determination of copper has been studied.

Methods elaborated have been applied for determination of copper in natural and waste waters.

The proposed method is wery sensitive and simple than those reported earlies.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Методы анализа пищевых продуктов М., Наука, 1988, с. 245.
[2] *Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 249.
[3] *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. М., ИЛ, 1961, с.196.
[4] *Дедкова В.Т., Швоева О.П.,Савван С.Б.* // ЖАХ, 2001, т. 56, №8, с. 851.
[5] *Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В.* // ЖАХ, 2004, т.59, №10, с.1101.
[6] *Шемирани Ф.,Миррошандел А.А., Ниасари М.С., Козани Р.Р.* // ЖАХ, 2004, т. 59, №3, с. 261.
[7] *Цизин Г.И., Седых Э.М., Банных Л.Н., Сорокина Н.М., Золотов Ю.А.* // ЖАХ,1995, т. 50, №1, с. 76.
[8] *Азизов А.А., Алосманов Р.М., Меликова А.Я.* / Химия и хим. техн., 2003, т.46, вып.1, с. 103.
[9] *Блюм И.А.* Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970.
[10] *Кирпичникова И.П., Налбандян Р.М.* // Журнал физической химии, 1969, т. 43, №9, с. 2256.
[11] *Motomizu S., Toei K.* // Bunseki kagaku, 1978, v. 27, p. 213.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

УДК 628.343.541.128.547.56

УДАЛЕНИЕ ФЕНОЛА ИЗ РАСТВОРОВ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ И ЕГО ДАЛЬНЕЙШЕЕ ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ

Г. О. ТОРОСЯН, А. А. ИСАКОВ, А. Р. АЛЕКСАНЯН и Д. Н. ОГАНЕСЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Ереванский архитектурно-строительный университет

Поступило 12 VII 2005

Представлены результаты исследования в области очистки фенолсодержащих сточных вод алюмосиликатами и дальнейшего химического превращения адсорбированного фенола. В качестве алюмосиликатов использованы природные и модифицированные цеолиты, а также силикагель КСК. Целью химического преобразования фенола является регенерация адсорбента. Установлено, что цеолиты являются хорошим материалом для адсорбции фенола из органических и водных растворов. Показано, что адсорбированный на цеолитах фенол алкилируется метанолом и этанолом с образованием метил- или этилпроизводных фенола - важных промышленных полупродуктов. Осуществлено также озонирование осажденного на силикагели фенола.

Табл. 2, библ. ссылок 10.

Фенол – сильно ядовитое вещество. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воде составляет 0,001-0,002, а в воздухе – 0,005 *мг/л* [1,2]. Удаление фенола из сточных вод – актуальная проблема, поскольку фенол содержится во многих промышленных стоках. Для удаления фенола предложено много методов, например, выпаривание через диафрагму [6], сорбция немодифицированными и модифицированными углями [7] или пористыми материалами, пропитанными смесью нонана, трибутилфосфата и додецилсебацината [8].

Одним из методов очистки сточных вод от органических загрязнителей, в особенности, от соединений ароматического ряда, является применение неорганических и органических адсорбентов [1,3].

Процессы очистки воды обычно вовлекают в себя также биологическую деградацию или химическое окисление органических отходов. Окислением разрушается почти вся органическая среда, в том числе и органические (полимерные) адсорбенты. Это препятствует использованию органических

сорбентов в качестве средств для удаления органических отходов из загрязненной воды.

А неорганические адсорбенты (алюмосиликаты, цеолиты, силикагель и т.д.) удаляют из сточных вод органические соединения и, в отличие от органических, не разлагаются при дальнейшей обработке.

Природные цеолиты – это полезные ископаемые, содержащие в своей структуре катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na, K, Ca, Mg), а также воду. В Армении распространены цеолиты осадочного происхождения, в основном, клиноптилолит (Иджеван) и морденит (Ширак). В настоящее время природные цеолиты применяются для очистки сточных вод [4,5]. Однако применение цеолитов для очистки сточных вод от органических примесей ограничено из-за их меньшей адсорбционной активности по отношению к органическим веществам [4,5]. Поэтому нахождение эффективных адсорбентов из этого ряда является актуальной задачей.

Нами представлены результаты исследований в области применения природных и синтетических цеолитов, а также силикагеля КСК в качестве сорбентов фенола.

Экспериментальная часть

УФ спектры сняты на спектрофотометре “Specord-50”. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе “ЛХМ-80”, детектор по теплопроводности, температура колонки 200-250°С, длина колонки 2000×3 *мм*, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 *мм*), скорость газа-носителя (гелий) 60 *мл/мин.*

Подготовка алюмосиликатов. Натуральный цеолит (клиноптилолит и морденит) и силикагель-КСК были высушены в течение нескольких часов для удаления остатков воды. Н-морденит, Ва-клиноптилолит и ZSM-5 с солью аммония приготовлены согласно методике [9].

Удаление фенола цеолитами. Точно взвешенные порции сорбентов вносили в определенные объемы фенола в воде, начальные концентрации которых варьировались. Смесь тщательно взбалтывали в течение 6 *ч*, пробу отстаивали в течение 24-60 *ч*. Адсорбция практически завершается в первые 48 *ч*. Количество осажденного фенола определено УФ спектрофотометрическим, а также рефрактометрическим методами [9].

Преобразование фенола на цеолитах в присутствии спирта. Спирт (метанол или этанол) вносили в колбу вакуумно осушенного комплекса фенол – сорбент-2. Температуру реакционной среды поднимали до 250°С для метанола и до 350°С для этанола. Молярное соотношение фенол : спирт=1:1. Реакционную смесь после нагревания охлаждали в течение 1 *ч*, продукты реакции выделяли диэтиловым эфиром и высушивали над $MgSO_4$. Получаются смеси крезолов (*о, м* и *п*-изомеров, в случае метанола с выходом 35-37%, т.кип. 195-205°С) и смеси этилфенолов (в случае этанола с выходом 15-18% и т.кип. 215-225°С). За ходом реакции следили методом ГЖХ.

Превращение анизола (метилфенола) на сорбенте-2 при 200 °С. 1,1 *г* анизола нагревали в течение 1 *ч* на сорбенте-2. После охлаждения реакционной смеси продукты реакции выделяли диэтиловым эфиром и высушивали на

$MgSO_4$. После удаления эфира перегонкой при 195-197°С получено 0,2 *г п*-крезола (выход 18 %).

Озонирование органической молекулы. В колбу помещали силикагель и добавляли раствор фенола в тетрахлорметане при интенсивном перемешивании для обеспечения смачивания адсорбента. После удаления растворителя озонирование проводили при охлаждении до -75°С продуванием смеси озона с кислородом. Температура реакции повышалась до -60°С. Озонирование продолжали до темной окраски силикагеля.

Обсуждение результатов

Исследованы адсорбционные свойства цеолитов при удалении фенола из раствора в тетрахлорметане. Оказалось, что фенол лучше всего поглощается Н-морденитом (табл 1). Проведены также измерения для водных растворов фенола в концентрациях 0,1-0,45 *моль/л*. Ранее было установлено, что адсорбция в этих пределах возрастает и имеет линейную зависимость от коэффициента преломления [9]. Количество фенола было определено на основании калибровочного графика и скорректировано данными УФ спектрального анализа для раствора фенола в CCl_4. Количество поглощенного фенола возрастает с увеличением концентрации растворов. Наиболее активным адсорбентом является сорбент-2. Силикагель КСК – активный адсорбент фенола, также оказался неэффективным при удалении фенола из водных растворов вследствие поглощения большого количества воды. Количество адсорбируемого фенола в случае водных растворов было определено УФ спектрофотометрией. Количество адсорбированного загрязнителя рассчитывалось как разница между общим количеством загрязнителя, добавленного в исходный раствор, и его остатком в конечном растворе.

Как видно из данных табл. 2, лучшим адсорбентом фенола из водных растворов оказалась Н-форма морденита. Молекулы фенола не могут проникать в поры природных цеолитов, имеющих размеры меньше 5 А°. По всей вероятности, адсорбция проходит на поверхности цеолита.

Далее было осуществлено алкилирование осажденного на сорбенте-2 фенола алканолами – метанолом и этанолом. Известно, что метил- (крезолы) и этилфенолы являются промышленными полупродуктами. В промышленности основным источником их получения является коксохимическое производство [10]. Промышленный способ синтеза этилфенолов технологически сложен, т.к. проводится в среде серной кислоты. Такая сильная агрессивная среда требует использования антикоррозийной, дорогостоящей аппаратуры, а сам процесс приводит к образованию кислотных сточных вод [10].

Таблица 1

Поглощение фенола различными сорбентами из раствора CCl_4 (1 *г* фенола в 10мл CCl_4 при 20°С)

Сорбент	Максимальная поглощаемость, 1 *г* фенола /1 *г* сорбента
сорбент-1 – натуральный армянский цеолит – морденит	0,16
сорбент-2 – Н-форма морденита	0,39
сорбент-3 - натуральный армянский цеолит – клиноптилолит	0,21
сорбент-4 – клиноптилолит, модифицированный солями Ba	0,27
сорбент-5 – ZSM-5, модифицированный Et_4N+Br [a]	0,31
силикагель КСК	0,23

[a]/ цеолит семейства ZSM-5 с гидрофобными характеристиками

Таблица 2

Поглощение фенола различными сорбентами из водных растворов (продолжительность 48 *ч* при температуре 20°С)

Концентрация фенола в растворе, *моль/л*	Количество поглощенного фенола 1 *г* фенола/1 *г* сорбента				
	сорбент-1	сорбент-2	сорбент-3	сорбент-4	сорбент-5
0,10	–	0,0752	0,0019	0,045	–
0,15	0,0019	0,0846	0,0270	–	0,0568
0,20	0,0047	0,1034	0,0310	0,047	–
0,30	0,0063	0,1175	0,0380	0,047	0,0750
0,45	0,0092	0,2350	0,0530	0,084	0,160

Ранее нами предполагалось [9], что в описанном процессе имеет место либо О-алкилирование фенола с образованием алкилфениловых эфиров, которые далее, например, в случае анизола при высокой температуре, перегруппируются в крезол (реакция Курсанова), либо имеет прямое высокотемпературное С-алкилирование в бензольное ядро фенола.

$$C_6H_5OH + C_nH_{2n+1}n\,H \rightarrow C_6H_5n\,C_nH_{2n+1} \rightarrow C_nH_{2n+1}-C_6H_4n\,H$$

$$C_nH_{2n+1}-C_6H_4n\,H$$

$$n = 1,2$$

Нагревание анизола в условиях алкилирования приводит к образованию *п*-крезола, правда, с невысоким выходом. Нагревание в тех же условиях этилового эфира фенола не приводит к аналогичным результатам, т.е. к образованию этилфенолов. Более того, в продуктах алкилирования фенола алканолами не обнаружены продукты кислород-алкилирования – алкилфениловые эфиры. Выходы продуктов углерод-алкилирования фенола увеличиваются в присутствии воды. На основании этих наблюдений можно предположить, что

имеет место С-алкилрование в ядро. Изменение соотношения фенол:этанол = 1:2 увеличивает выход продуктов этилирования до 20-22%.

Нам представлялось интересным изучить возможность окисления фенола, поглощенного природными цеолитами, смесью озона с кислородом. На наш взгляд, это приведет к очистке фенолсодержащих сточных вод при осуществлении процессов адсорбции и озонирования одновременно в одном реакторе. Оказалось, что окисление проходит до полного разложения фенола. Нами в воде не обнаружены даже следы фенола. На наш взгляд, здесь имеют место процессы разложения фенола, которые можно описать следующей схемой:

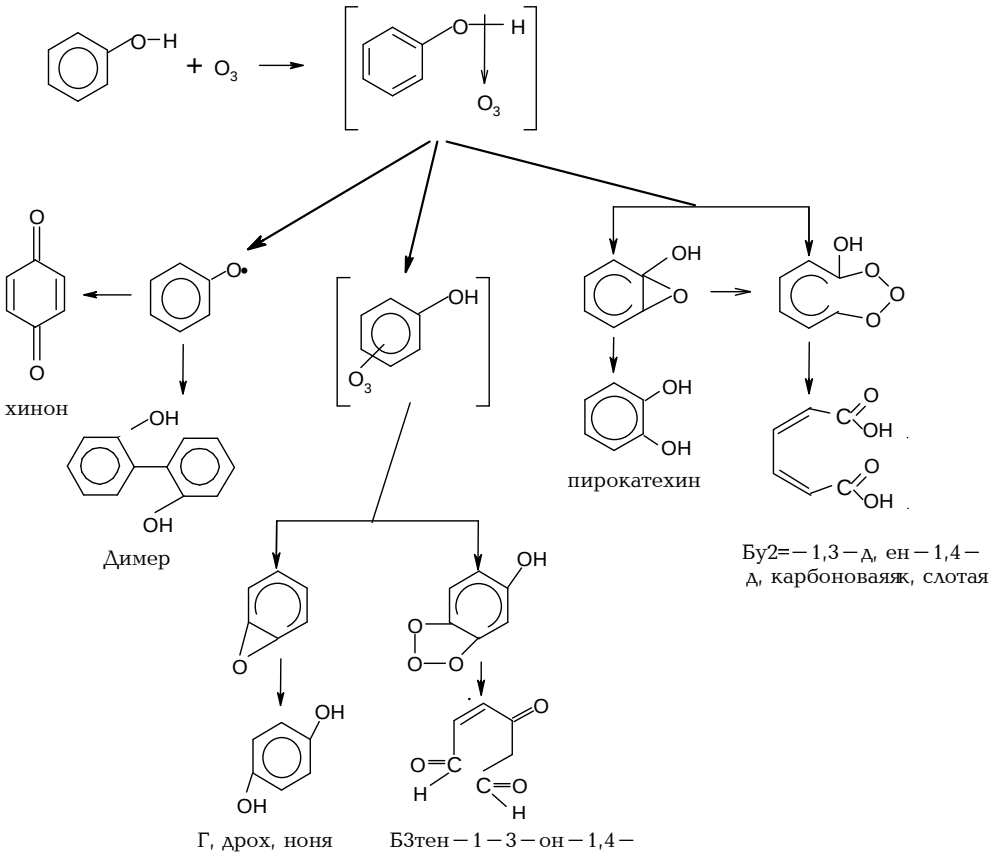


Схема озонирования

Озонид бензола под воздействием воды разлагается, образуя глиоксаль и его производные.

Таким образом, нами установлена возможность поглощения фенола из органических и водных растворов, а также регенерации адсорбентов дальнейшими превращениями адсорбированного фенола.

ՖԵՆՈԼԻ ՀԵՌԱՑՈՒՄԸ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԱԼՅՈՒՄԱՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐՈՎ ԵՎ ՆՐԱ ՀԵՏԱԳԱ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄԸ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ա. ԻՍԱԿՈՎ, Ա. Ռ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և Դ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ներկայացված են ֆենոլ պարունակող հոսքաջրերի ցեոլիտներով, սիլիկաժելով մաքրման և ադսորբված ֆենոլի հետագա ալկիլացման և օզոնացման բնագավառում կատարված հետազոտությունների արդյունքները: Քիմիական փոխակերպման իմաստը կայանում է նրանում, որ սորբենտները վերադարձվում են ադսորբցիոն գործընթացներում կրկնակի օգտագործման համար: Հայտնաբերվել է, որ որոշ բնական ցեոլիտները հանդիսանում են լավ ադսորբենտ օրգանական և ջրային լուծույթներից ֆենոլի կլանման համար: Կլանված ֆենոլը հեշտությամբ ալկիլվում է սպիրտերով: Ռեակցիայի արդյունքում ստացվում են ֆենոլի արդյունաբերական նշանակություն ունեցող էթիլ- և մեթիլածանցյալներ: Օզոնացումը թույլ է տալիս ֆենոլին փոխակերպել ոչ թունավոր միացությունների:

THE PHENOL SORPTION FROM SOLUTION BY ALUMOSILICATES AND ITS FURTHER CHEMICAL CONVERSION

G. H.TOROSYAN, A.A.ISAKOV, A.R. ALEKSANYAN AND D. n.HOVHANNISYAN

Phenol is a strong poisonous substance. The removal of phenol from wastewater is an urgent problem, as phenol contains in many industrial drains. Results of researches here are submited in the field of application natural and synthetic zeolites and other supports in quality of sorbents of phenol. It has investigated the absorbtive properties of zeolites at removal of phenol from a solution in tetrachloremethane. It has appeared, that phenol is best absorbed by H-mordenite. The measurements for water solutions of phenol in concentaration of 0,1-0,45 *mol/l* are carried out also. It was established earlier, that the adsorbtion grows in these limits and it has linear dependence on factor of refraction. The amount of phenol grows with increase of concentration of solutions. Most active absorbent is sorbent-2. Silica KCK is active phenol adsorbent, also has appeared inefficient at removal phenol from water solutions owing to absorbtion of a plenty of water.

The opportunity of oxidation of phenol absorbed on natural zeolites by a mix ozone withn oxigen is investigated. It will create an opportunity for clearing phenolcontaining wastewater at realization of adsorbtion and ozonation processes together. It has appeared, that the oxidation passes before complete decomposition of phenol. Even traces of phenol are not found out in water.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Materials of International Workshop " Management of hazardous substances & goods", September 6-17, 2004, Basel, FHBB.

[2] *Грушко Я.М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Справочник, Л., Химия, ЛО, 1982, с. 214.

[3] *Kunin R.* //Polym. Eng. Sci., 1977, v. 1, p. 58.

[4] *Donald W.Breck,* Zeolite molecular sieves, Structure, chemistry and use, A Wiley-interscience publication, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1974.

[5] *Collela C.* // Surface Science and Catalysis, 1999, v. 125, p.641.

[6] *Perevalova T.M., Komarova L.F., Smekalova V.T.* // Journal Applied Chemistry (Russia), 1999, v. 72, №2, p. 248.

[7] *Buzanova G.N., Tubolkin A.F., Gaenko A.V., Soroko V.E.* // Journal Applied Chemistry (Russia), 1999, v. 72, №8, p. 1328.

[8] *Korenman Ya.I., Alimova A.T., Vatutina I.E.* // Journal Applied Chemistry (Russia), 1999, v. 72, №10, p. 1645.

[9] *Sargsyan S.N., Grigoryan A.Sh., Harutjunyan S.A., Torosyan G.H.* // The Bulletin of Armenian Constructors, 2000, v.2 (18), p.30.

[10] Карер П. Курс органической химии. М., Госхимиздат, 1961, с.542.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.282+547.415.3+547.772+547.239

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТАУТОМЕРОВ В РЯДУ ИМИН – 1,3-ОКСАЗАЦИКЛОАЛКАНОВ В РЕАКЦИЯХ АЦИЛИРОВАНИЯ И ЦИАНОЭТИЛИРОВАНИЯ

С. Г. КОНЬКОВА , А. Х. ХАЧАТРЯН, А. Э. БАДАСЯН, С. К. АНТАНОСЯН, О. С. АТТАРЯН и М. С. САРГСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 VII 2005

С целью выяснения реакционной способности таутомеров (имин – 1,3-оксазациклоалкан) синтезированы β- или γ-гидроксиимины на основе ацетальдегида и альдегидов пиразольного ряда и изучено их ацилирование и цианоэтилирование. Показано, что в указанных реакциях участвует циклический таутомер.

Табл. 1 , библ. ссылок 12.

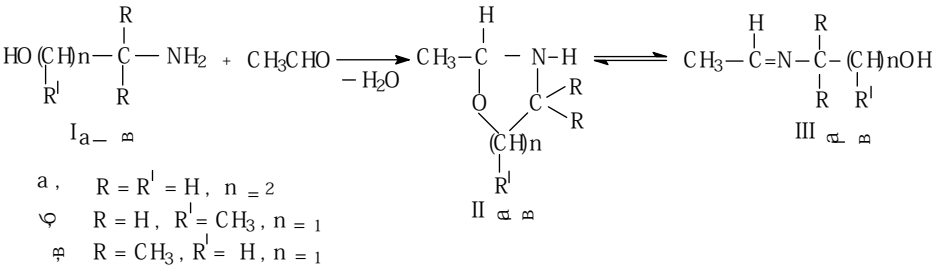
Как известно, производные 1,3-оксазолидина и тетрагидро-1,3-оксазина проявляют разнообразную биологическую и физиологическую активность [1,2], а с химической точки зрения N-незамещенные производные интересны тем, что проявляют кольчато-цепную (оксазациклоалкан – гидроксиимин) таутомерию [3].

Ранее проведенные нами исследования в этой области показали, что хемоселективность взаимодействия β-гидроксиэтил-γ-гидроксипропилараль-диминов (гидроксиимины) с различными электрофилами зависит как от строения субстрата, так и от электрофильности реагентов [4-6].

В настоящей работе проведен синтез новых гидроксииминов и изучено их поведение в реакциях ацилирования и цианоэтилирования.

Проведенные опыты показали, что продуктами взаимодействия аминоспиртов Ia-в с ацетальдегидом, в отличие от ароматических альдегидов [4], являются соответствующие оксазациклоалканы IIa-в, которые, согласно ИК спектральным данным, содержат незначительное количество цепного таутомера

IIIа-в, в то время как в литературе на основе ЯМР ^1H спектральных данных соединению IIа приписана исключительно циклическая структура [7]. Образование оксазациклоалканов II означает, что при отсутствии сопряжения в иминах III более стабильными становятся циклические таутомеры II.



Iа–в

а, $R = R^I = H$, $n = 2$

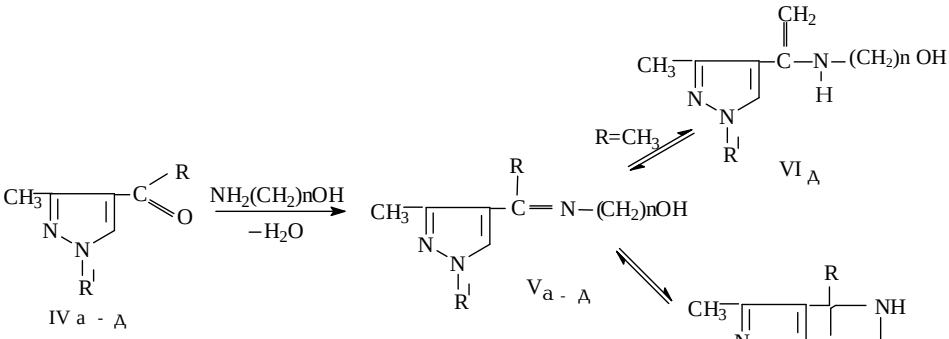
б $R = H$, $R^I = CH_3$, $n = 1$

в $R = CH_3$, $R^I = H$, $n = 1$

IIа–в

IIIа–в

При взаимодействии этанол- и пропаноламинов с карбонильными соединениями пиразольного ряда IV, согласно спектрам ЯМР ^1H, образуются только соответствующие гидроксиимины V, т. е. они ведут себя аналогично ароматическим альдегидам, причем в случае с кетоном Vд отсутствует также енаминный таутомер VIд.



IVа-д

Va, R= H, $R^I = CH_3$, n = 2

Vб, R= H, $R^I = C_2H_5$, n = 2

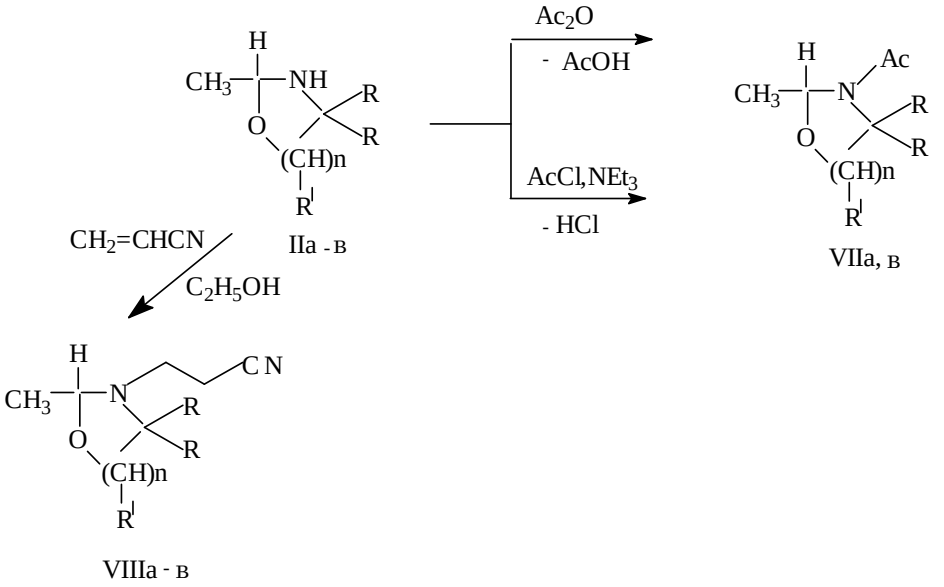
Vв, R= H, $R^I = CH_3$, n = 3

Vг, R = H, $R^I = C_2H_5$, n = 3

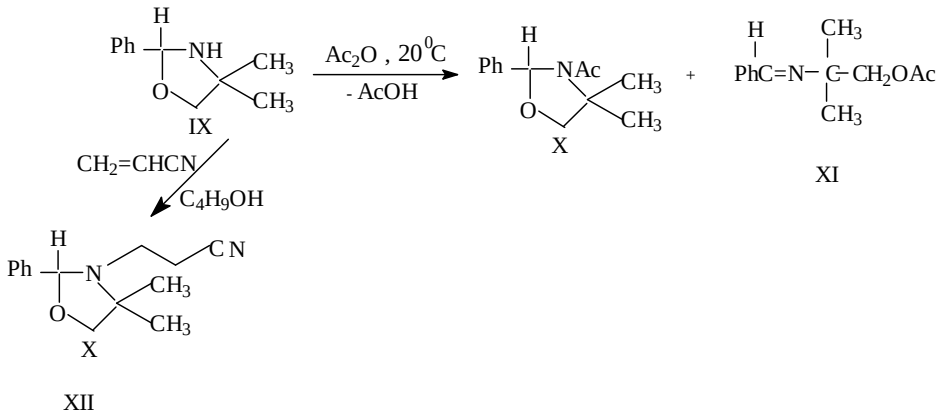
Vд, R = CH_3, $R^I = C_3H_7$, n = 2

Ацилирование уксусным ангидридом оксазациклоалканов II при комнатной температуре приводит к продуктам циклического таутомера с выходами 80-82%. Аналогичные результаты получаются при ацилировании ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина.

Реакции IIа-в с акрилонитрилом в этиловом спирте при 75-80°С приводят к соответствующим нитрилам VIIIа-в с выходами 52-68%.

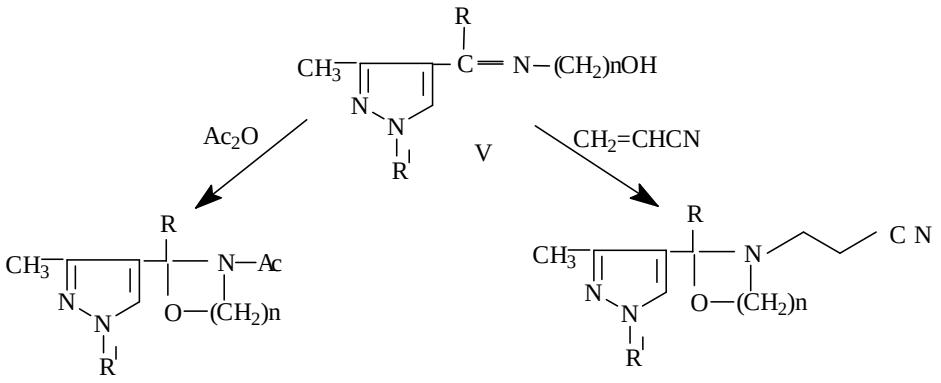


Интересно отметить, что если во втором положении 1,3-оксазолидина IIв метильная группа заменяется фенильной (IX), то происходит как N-, так и O-ацилирование. Надо отметить, что это взаимодействие описано в литературе [8], однако, по мнению авторов, образуется только продукт X.



Цианоэтилирование 4,4-диметил-2-фенил-1,3-оксазолидина (IX) удалось осуществить лишь при 110-120°C. Понижение реакционной способности циклического таутомера в данном случае, казалось бы, является следствием пространственного фактора двух геминальных метильных групп, поскольку при их отсутствии ацилирование протекает исключительно по атому азота [4]. На наш взгляд, причиной этого является понижение нуклеофильности аминной группировки за счет электроотрицательности фенильной и диметильной групп [9], а образование продукта X означает, что атом азота пространственно доступен.

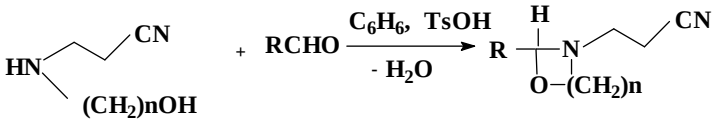
Гидроксиимины пиразольного ряда V в реакциях ацилирования и цианоэтилирования ведут себя аналогично гидроксииминам бензольного ряда [10], образуя соответствующие замещенные 1,3-оксазациклоалканы XIII, XIV.



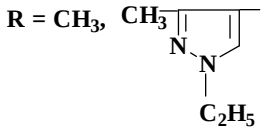
XIII б,г XIV а,б,г

Согласно данным ЯМР ^{1}H спектроскопии, соединения VIII и XIV образуются в виде одного конформера. Учитывая то, что в 1,3-оксазациклоалканах действует обобщенный аномерный эффект [11] и что в тетрагидро-1,3-оксазинах неразветвленные алкильные заместители у атома азота занимают аксиальное положение [12], можно считать, что и цианоэтильная группа также занимает псевдоаксиальное положение. Об этом свидетельствует большая разница (0,72 д.) в химических сдвигах $H_{5а}$ и $H_{5в}$ протонов соединения VIIIа и разница в константах спин-спинового взаимодействия.

Структура продуктов цианоэтилирования VIII и XIV, кроме спектральных методов, доказана также встречным синтезом по следующей схеме:



VIII а, $XIV_б$



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H соединений Vб, Vг, Vд, VIIа, VIIв, VIIIа, VIIIв, XIIIб, XIIIг, XIVа, XIVб, XIVг, XII сняты на приборе "Mercury 300" (300 *МГц* на протонах при 303°К), а соединения IIа, IIб, IIв, X, XI – на "Varyan" (60 *МГц*). В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе "Specord 75-IR."

Общее описание взаимодействия ацетальдегида с аминоспиртами Ia-в. К раствору 0,1 *моля* аминоспирта в 5 *мл* воды при температуре 0-5°С добавляют в течение 20 *мин* раствор 0,115 *моля* ацетальдегида в 5 *мл* воды. Через 0,5 *ч* к раствору добавляют твердый NaOH до полного насыщения. Отделяют верхний слой, сушат едким натром и перегоняют (табл.).

Общее описание взаимодействия карбонильных соединений пиразольного ряда IVa-д с этанол- и пропаноламинами. Смесь 0,02 *моля* IVa-д и 0,02 *моля* аминоспирта в 30 *мл* бензола нагревают с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме (табл.).

Общее описание ацилирования оксазациклоалканов II и иминов V уксусным ангидридом. К раствору 0,015 *моля* II или V в сухом бензоле при 0-5°С и постоянном перемешивании прибавляют 0,03 *моля* уксусного ангидрида. На следующий день удаляют растворитель и перегонкой выделяют N-ацил-1,3-оксазациклоалканы Va,в и XIIIб,г (табл.).

Взаимодействие 2,4,4-триметил-1,3-оксазолидина (IIв) с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина. К раствору 2,1 *г* (0,018 *моля*) IIв в 10 *мл* сухого бензола и 5 *мл* триэтиламина при 0-5°С добавляют по каплям 1,43 *г* (0,018 *моля*) ацетилхлорида. Выделившуюся соль на следующий день фильтруют, промывают абсолютным эфиром. После удаления растворителей остаток перегоняют и получают 1,76 *г* (62,6%) VIIв с т.кип. 77-79 °С/3-4 *мм*, $n_д^{20}$ 1,4540.

Общее описание цианоэтилирования оксазациклоалканов II и иминов V. Раствор 0,02 *моля* II или V с 0,04 *моля* акрилонитрила, стабилизированного гидрохиноном, в 15 *мл* абсолютного этилового спирта нагревают с обратным холодильником в течение 8-10 *ч*. После удаления спирта перегонкой получают Va-в или XIVa,б,г (табл.).

Цианоэтилирование 2-фенил-4,4-диметил-1,3-оксазолидина (IX) в бутиловом спирте. Раствор 2,65 *г* (0,015 *моля*) 2-фенил-4,4-диметил-1,3-оксазолидина, 1,65 *г* (0,031 *моля*) акрилонитрила в 10 *мл* бутанола нагревают с обратным холодильником в течение 10 *ч*. После отгонки бутанола перегонкой получают 2 *г* (58,3%) 2-фенил-3-пропаннитрил-4,4-диметил-1,3-оксазолидина (XII) с т.кип. 150°С/2 *мм*, $n_д^{20}$ 1,5022. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д. (ДМСО-d_6): 1,21 с (3H, CH_3); 1,32 с (3H, CH_3); 2,55 м (1H, CH_2CN); 2,95 м (1H, CH_2CN); 3,70 д (1H, CH_2O); 3,80 д (1H, CH_2O); 4,88 с (1H, NCHO); 7,38-7,44 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 2240 (CN).

Ацилирование 2-фенил-4,4-диметил-1,3-оксазолидина (IX) уксусным ангидридом. К раствору 2,65 *г* (0,015 *моля*) IX в 10 *мл* сухого бензола добавляют 3,03 *г* (0,03 *моля*) уксусного ангидрида при 0-5°С. На

Таблица

Некоторые физико-химические константы и данные ИК и ЯМР ^{1}H спектров соединений II, V, VII, VIII, XIII,XIV.

Соединение	n	R	R^1	Выход,%	Т. кип.,°С/*мм*т.пл.,°С	$n_д^{20}$	Данные спектров	
							ИК, ν ,*см*$^{-1}$	ЯМР ^{1}H, δ, м.д.
IIа [7]	2	H	H	74,2	130-132/670	1,4420	1665(C=N),3200-3500(OH),1120-1200 (C-O –C), 3300(NH)	1,25 д (3H,CH_3); 1,34 квн (1H,$CH_2\underline{CH_2}CH_2$); 1,68 квн (1H, C $CH_2\underline{CH_2}CH_2$); 2,88 т (1H, NCH_2); 3,09 т (1H, NCH_2); 3,71 т т (1H, CH_2O); 4,05 (1H, CH_2O); 4,2 кв (1H, $\underline{H}C$- CH_3)
$II_б$	1	H	CH_3	33	75-78/350	1,4274	1665(C=N),3100-3500(OH),1120-1200 (C-O –C),	1,11 м (6H, $2CH_3$); 2,57 ш (1H, NH); 2,82 кв (1H, CHO);3,5 м (2H, CH_2N); 4,4 кв (1H, NCHO).
$II_в$	1	CH_3	H	72,2	77-78/170	1,4252	3200 -3500(OH), 1120-1200 (C- O -C) , 3280(NH) 1665(C=N),	1,0 с (6H, $2CH_3$); 1,1 д (3H, CH_3); 1,66 ш (1H, NH); 3,22 с (2H, CH_2O); 4,4 кв (1H, OCHN);
Va	2	H	CH_3	74,8	145/2-3,54	_	1620(кол.пираз.) 1640(C=N), 3100 -3500(OH),	
$V_б$	2	H	C_2H_5	93	73-78	_	1630(кольцо), 1650(C=N), 3100 -3500(OH),	1,42 т (3H, $\underline{CH_3}CH_2$); 2,26 с (3H,CH_3C═); 3,50 т (2H, $N\underline{CH_2}$ CH_2O); 3,59 т (2H, , CH_2O); 3,8 ш (1H,OH); 4.08 кв (2H, $CH_3\underline{CH_2}N$); 7,74 с (1H, CH═); 8.15 с (1H, CH═ N).
Vв	3	H	CH_3	72,3	175/4	1,5390	1630(кол.пираз.), 1640(C=N), 3100 -3500(OH),	
Vг	3	H	C_2H_5	86,4	158-159 /1,5	1,5322	1620-1640(C=N и кольцо пираз.), 3100 -3500(OH),	1,42 т (3H,$\underline{CH_3}CH_2$); 1,74 квн (2H, $CH_2\underline{CH_2}CH_2$); 2,30 с(3H, CH_3C═); 3,55 дт (4H, $\underline{CH_2}$ $CH_2\underline{CH_2}$); 3,95 ш (1H,OH); 4,05 кв (2H, $CH_3\underline{CH_2}N$); 7,75 с (1H, CH═); 8,14с(1H,CH═ N)

Продолжение таблицы

Vд	2	CH_3	C_3H_7	48,6	150-152/3	1,5254	1610,1620 (коль) 1650(C=N), 3100 - 3500(OH),1650 (NC═O)	0,94т (3H,$\underline{CH_3}CH_2CH_2$); 1,84 квн (2H,$CH_3\underline{CH_2}CH_2$); 2,09 с (3H,CH_3-C═N); 2,29с (3H,CH_3пираз.кольца); 2,63т (2H, $OCH_2\,\underline{CH_2}N$); 2,95 ш (1H,OH); 3,65 т (2H,$O\underline{CH_2}$); 3,92 т (2H, $CH_3CH_2\underline{CH_2}$ N); 7,64 с (1H, HC═).
VIIа	2	H	H	81,5	90-95/3-4	1,4742	1650 ((NC═O)	1,40 ш (3H,$\underline{CH_3}$-CH); 1,6-1,8 м (2H, $CH_2\underline{CH_2}CH_2$); 2,0 с (3H,CH_3CO); 3,60 м (2H, NCH_2); 3,95 дт (2H,OCH_2); 5,62ш (1H, NCHO).
VIIв	1	CH_3	H	80,6	72/4	1,4542	1650(NC═O)	1,3-1,44 м (9H,$3CH_3$); 1,91 с и 2,05 с (3H,$\underline{CH_3}CO$); 3,67д (1H, CH_2O); 3,80 д (1H, CH_2O); 5,35 кв (1H, NCHO).
XIII$_б$	2	H	C_2H_5	50	163/3	1,5128	1620,1630 (пираз.кол), 1660(NC═O)	1,41 т (3H,$\underline{CH_3}$-CH_2); 1,8 д и 2,02 д (3H,CH_3CO); 2,19 с (3H,CH_3 -C═); 3,45 д.т (1H, $N\underline{CH_2}CH_2$); 3,64 д.т (1H, N- $\underline{CH_2}CH_2$); 3,95-4,09 м (4H, $N\underline{CH_2}CH_3$ и CH_2O); 6,91 д (1H, NCHO); 7,3 с и 7,44 с (1H, CH═).
XIIIг	3	H	C_2H_5	80,5	65-66	–	1620-1660 (NC═O и кольцо пираз.)	1,42 т (3H,CH_3, J=7,2 *Гц*); 1,47 шд (1H,CH_2, J=13,0 *Гц*); 1,85 м (1H, CH_2); 2,07с и 2,10 с (3H,CH_3CO);3,07 ш (1H,NCH_2); 3,67 ддт (1H,OCH_2, J=11,5; 5,1;1,6 *Гц*); 3,77 тд (1H, OCH_2, J=11,5; 5,1; 2,8 *Гц*); 4,02 кв (2H, $N\underline{CH_2}CH_3$, J=7,2 *Гц*); 4,35 ш (1H, NCH_2); 6,48 ш (1H, NCHO); 7,29 с (1H, HC═)
VIIIа	2	H	H	66	100-103/3	1,4680	1050,1120, 1150 (C-O-C), 2240 (CN)	1,21 д (3H,CH_3, J=11 *Гц*); 1,18 м (1Hв, $CH_2\underline{CH_2}CH_2$); 1,9 м (1Ha, $CH_2\underline{CH_2}CH_2$); 2,45 т (2H, CH_2CN , J=13,5 *Гц*); 2,74-3,1 м (4H, CH_2N , NCH_2); 3,6 тд (1Hв, CH_2O, J=13,5 и 3,2 *Гц*); 3,92 дт (1Ha,CH_2O , J=11 и 2,1 *Гц*); 4,21кв (1H, NCHO, J=11 *Гц*)
VIII$_б$	1	H	CH_3	67,6	106/3	1,4560	1050, 1120,1150 (C-O-C), 2240 (CN)	

Окончание таблицы

VIIIв	1	CH_3	H	52	120/2-3	1,4594	1100-1200 (C-O-C), 2230(CN)	1,08 с (3H, CH_3); 1,15 с (3H, CH_3); 1,22 д (3H, $\underline{CH_3}CH$) 2,45 т (2H, CH_2CN); 2,55 м (1H, $N\underline{CH_2}CH_2CN$); 2,95 м (1H, $N\underline{CH_2}CH_2CN$); 3,55 дд (2H, CH_2O); 4,24 кв (1H, NCHO)
XIVa	2	H	CH_3	66,1	175/2	1,5140	1090,1110, 1150 (C-O-C), 2230 (CN), 1620,1655 (пираз.кольцо)	2,18 с (3H, CH_3 -C═); 2,55 т (2H, CH_2CN); 2,8 м (2H, $NCH_2\underline{CH_2}N$); 2,95 м (1H, $OCH_2\underline{CH_2}N$); 3,4 м (1H, $OCH_2\ \underline{CH_2}N$); 3,81 с (3H, CH_3N);4,02 т (2H, CH_2O); 4,8 с (1H, NCHO); 7,4 с (1H, HC═)
$XIV_б$	2	H	C_2H_5	79	180/2	1,5190	1100,1120, 1150 (C-O-C), 2240 (CN), 1620,1655 (пираз.кольцо)	1,4 т (3H, $CH_3\,CH_2$); 2,18 с (3H, CH_3 -C═); 2,45 м (2H, CH_2CN); 2,76 и 3,35 дт (2H, $CNCH_2\underline{CH_2}N$); 3,45м (2H,$N\ \underline{CH_2}CH_2O$) ; 3,84 д.т (2H, CH_2O); 4,0 кв ((2H,CH_3-$\underline{CH_2}$); 4,4 с (1H, NCHO); 7,4 с (1H, CH═)
XIVг	3	H	C_2H_5	70,1	192/4	1,5150	1105,1120, 1140 (C-O-C), 2240 (CN), 1635,1660 (пираз.кольцо)	1,42 т (3H, $\underline{CH_3}CH_2$); 1,38 м и 1,98 м (2H, $CH_2\underline{CH_2}CH_2$); 2,18 с (3H, CH_3 -C═); 2,25 т (2H, CH_2CN); 2,65-2,78 м ($N\underline{CH_2}CH_2CN$); 2,95 дт (1H, $N\underline{CH_2}CH_2\ CH_2$); 3,21 м (1H, $N\underline{CH_2}CH_2\ CH_2$); 3,72 дт (1H, CH_2O); 4,05 кв (2H, $N\underline{CH_2}\ CH_3$); 4,1 м (1H, CH_2O); 5,0 с(1H, NCHO); 7,35 с (1H, ═CH);

следующий день отгоняют растворитель и перегонкой выделяют 2,45 *г* (74,4%) смеси 3-ацил-2-фенил-4,4-диметил-1,3-оксазолидина (X) и N-2-(1-ацетокси-2-метилпропил-бензальдимина (XI), перегнавшейся при 112-130°C в процентном соотношении 35:65. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.(CCl_4): 6,1 с (NCHO); 8,3 с (CH=N). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1730, 1700 (COOC); 1660 (NCO); 1630 (C=N).

Взаимодействие 3-(3-гидроксипропил)аминопропаннитрила с ацетальдегидом. К смеси 2,64 *г* (0,06 *моля*) ацетальдегида в 15 *мл* дихлорметана и 4 *г* $MgSO_4$ при 0-5°C при перемешивании добавляют по каплям раствор 2,56 *г* (0,02 *моля*) нитрила в 15 *мл* дихлорэтана в течение 20 *мин*, после чего перемешивают еще 2 *ч* при комнатной температуре. После удаления соли и растворителя перегонкой получают 2,4 *г* (77,9%) VIIIa с т.кип. 105-108°C/4 *мм*, $n_д^{20}$ 1,4696.

Взаимодействие 3-(2-гидроксиэтил)аминопропаннитрила с 1-этил-3-метил-4-формилпиразолом (IVб). Смесь 2,76 *г* (0,02 *моля*) IVб, 2,28 *г* (0,02 *моля*) нитрила 0,1 *г* (0,00058 *моля*) пара-толуолсульфокислоты в 20 *мл* сухого бензола нагревают с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды. После удаления растворителя перегонкой получают 3,8 *г* (81,2%) XIVб с т.кип. 190°C/5 *мм*, $n_д^{20}$ 1,5180.

ԱՅԻԼԱՑՄԱՆ ԵՎ ՑԻԱՆԷԹԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ԻՄԻՆ – 1,3-ՕՔՍԱԶԱՑԻԿԼՈԱԼԿԱՆ ՏԱՈՒՏՈՄԵՐՆԵՐԻ ՇԱՐՔԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ, Ս. Կ. ԱՆՏԱՆՈՍՅԱՆ, Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Տաուտոմերների՝ իմին – 1,3- օքսազացիկլոալկան ռեակցիոնունակությունը պարզելու նպատակով ացետալդեհիդի և պիրազոլային շարքի ալդեհիդների հիման վրա սինթեզվել են β- կամ γ-հիդրօքսիիմիններ և ուսումնասիրվել են դրանց ացիլացումն ու ցիանէթիլացումն: Ցույց է տրվել, որ նշված ռեակցիաներում մասնակցում է օղակային տաուտոմերը:

THE REACTIVITY OF THE TAUTOMERS IN THE IMINE – 1,3-OXAZACYCLOALKANES SERIES IN THE REACTIONS OF THE ACYLATION AND THE CYANOETHYLATION

S.G.KONKOVA, A.KH.KHACHATRYAN, A.E. BADASYAN, S.K. ANTANOSYAN, H.S. ATTARYAN and M.S.SARGSYAN

With the aim to ascertain of the reactivity of the tautomers (imine – 1.3-oxazacycloalkane) it has been synthesized β- or γ- hydroxyimines on the base of the acetaldehyde and aldehydes of the pyrazole series and has been studied of them acylation and cyanoethylation.

It has been shown, that in the indication of the reactions is partaking of the cycle tautomer.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С., Караханов Р.А.* // ХГС, 1982, №4,с. 435.

[2] *Chalina E., Dantchev D., Georgiev A., Mitova K.* // J. Arch.Pharm., 1986, v. 319, №7, p. 593. РЖХим.,1986, 24 Ж 294.

[3] *Alva Astudillo M.E., Chokotho Norris C.J., Jarvis T.C., Johnson C.D., Lewis C.C., McDonnell P.D.* // Tetrahedron, 1985, v.41, №24, p.5919. РЖХим., 1989, 14 Ж 2.

[4] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Аттарян О.С., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В.* // Хим.ж.Армении, 1997, т.50, №3-4, с.161.

[5] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С.* // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №4, с.16.

[6] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с. 80.

[7] *Booth H. And Lemieux R.U.* // Canadion J. Chem., 1971, v.49,p.777.

[8] Пат.США, №3825555,1974 // Lajiness T.- РЖХим.,1975, 9 О 403 П.

[9] *Марч Дж.* Органическая химия, т.1,М., Мир,1987, с.348.

[10] *Конькова С.Г., Абовян Г.М., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Саргсян М.С.* // Хим.ж.Армении, 2003, т.56, №4, с.118.

[11] *Кёрби Э.* Аномерный эффект в органических соединениях. М., Мир, 1985, с. 32.

[12] *Allingham Y., Cookson R.C., Crabb T.A., Vany S.* // Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 4625.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

УДК 547.294.314.07

ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ХИРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНА Ni(II) ОСНОВАНИЙ ШИФФА (S)-2-[N-(N(-БЕНЗИЛПРОЛИЛ)АМИНО]БЕНЗОФЕНОНА С МОНОЭФИРАМИ (1S,2R)- И (1S,2S)-1-АМИНОЦИКЛОПРОПАН-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И (2S,4R)-4–БРОМГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. С. САГИЯН, Э. П. БАБАЯН, А. В. ГЕОЛЧАНЯН, В. И. МАЛЕЕВ и Д. А. ПРИПАДЧЕВ

Ереванский государственный университет

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

Поступило 8 VII 2005

Исследовано диастереоселективное присоединение комплекса иона Ni(II) основания Шиффа (S)-2-[N-(N′-бензилпролил)амино]бензофенона ((S)-BPB) и глицина к этиловому эфиру α-бромакриловой кислоты в присутствии диазобициклоундецена (DBU) и $[(CH_3)_2CH]_2NH$ в качестве катализаторов с образованием новых хиральных Ni(II) комплексов основания Шиффа (S)-BPB и моноэфиров (1S,2R)- и (1S,2S)-1-аминоциклопропан-1,2-дикарбоновых кислот и (2S,4R)-4–бромглутаминовой кислоты.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 9.

Поиск новых методов стереоселективного синтеза небелковых аминокислот является актуальной задачей ввиду их широкого применения в биохимии, фармакологии и синтетической химии [1]. Большой интерес представляют аминокислоты, содержащие в своем радикале малые циклы или гетероциклы, такие, как 1-аминоциклопропан-1,2- и азетидин-2,4-дикарбоновые кислоты, синтез рацематов которых представляется сложной синтетической задачей [2]. Одним из возможных подходов к получению этих соединений в виде индивидуальных изомеров является модификация 4-бромглутаминовой кислоты [2].

В настоящей работе сообщается о диастереоселективном присоединении комплекса иона Ni(II) основания Шиффа хирального вспомогательного реагента (S)-2-[N-(N'-бензилпролил)амино]бензофенона ((S)-BPB) и глицина (1) к

этиловому эфиру (-бромакриловой кислоты (2) с образованием диастереомерных комплексов иона Ni(II) основания Шиффа (S)-BPB и моноэфиров (1S,2S)- и (1S,2R)-1-аминоциклопропан-1,2-дикарбоновых кислот. Реакция протекает при комнатной температуре в среде этанола в присутствии диазобициклоундецена (DBU) в качестве катализатора (схема 1). Следует отметить, что присоединение 1 к 2 не происходит даже при нагревании в EtOH при использовании 2,6-диэтилпиридина в качестве промотора.

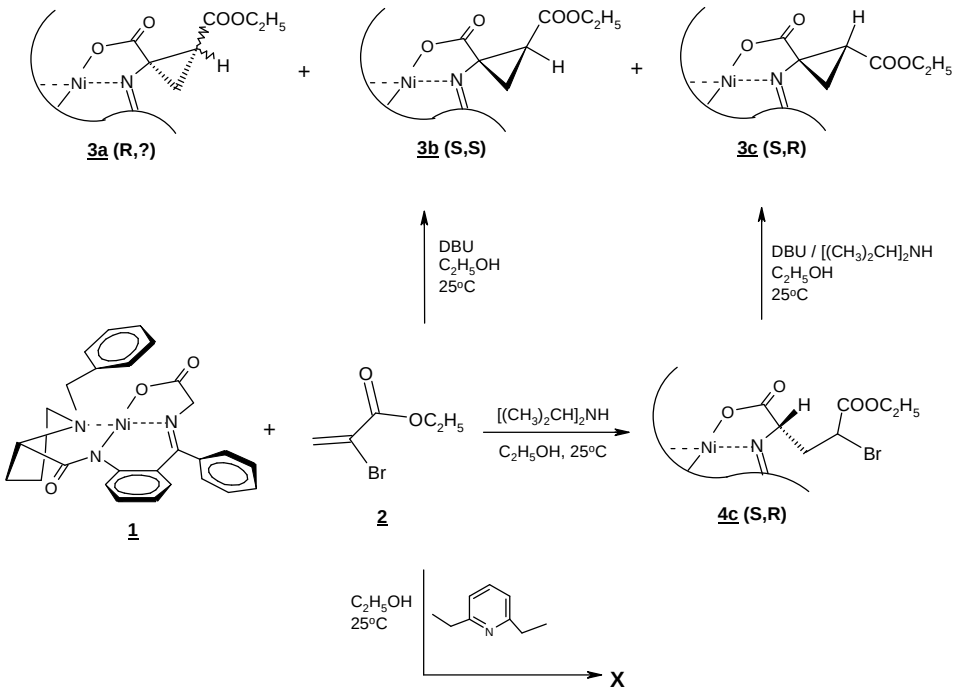
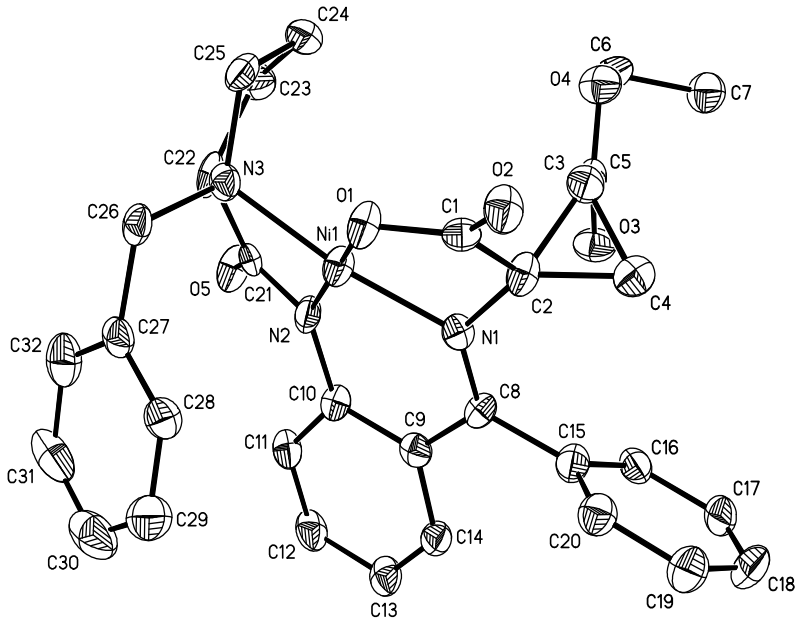
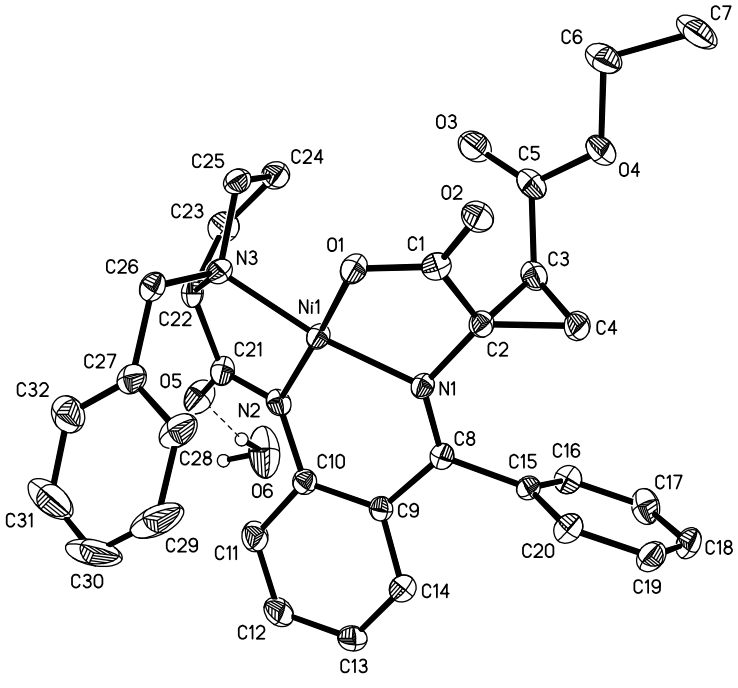


Схема 1

Реакция, промотируемая DBU в EtOH, привела к образованию трех диастереомерных продуктов, которые разделяли хроматографически (SiO_2). Были выделены три фракции, которые, согласно данным элементного анализа и спектров ЯМР ^1H, представляют собой (в соответствии с уменьшением их подвижности на SiO_2) индивидуальные диастереомеры 3a, 3b и 3c – комплексы Ni(II) основания Шиффа (S)-BPB с моноэфирами стереоизомеров 1-амино-циклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты. Абсолютные конфигурации диастереомеров были определены методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Согласно данным РСА, диастереомер 3c представляет собой диастереомерный комплекс основания Шиффа моноэфира (1S,2R)-1-аминоциклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты (рис. 1, а), а диастереомер 3b содержит фрагмент (1S,2S)-1-аминоциклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты (рис. 1, б).



а



б

Рис. 1. Молекулярная структура диастереомерных комплексов 3c (а) и 3b (б) с 50% вероятностными эллипсоидами анизотропных смещений.

Соотношение 3b и 3c определялось методом ЯМР ^{1}H спектроскопии, оно составляет 1/1. Абсолютную конфигурацию диастереомера 3a не удалась определить, т. к. он образуется в незначительном количестве (7%).

Очевидно, что образование циклических комплексов 3a, 3b и 3c, вместо ожидаемого линейного аддукта Михаэля – основания Шиффа моноэфира 4-бромглутаминовой кислоты, является следствием вторичной реакции. Можно предположить, что образующийся на первой стадии комплекс Ni(II) основания Шиффа (S)-BPB с моноэфиром 4-бромглутаминовой кислоты в условиях реакции достаточно быстро циклизуется с образованием фрагмента 1-аминоциклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты.

Для подтверждения данного предположения необходимо было получить линейный аддукт Михаэля в условиях, исключающих стадию циклизации. Это возможно при использовании в качестве промотора пространственно затрудненного $[(CH_3)_2CH]_2NH$ вместо DBU. Проведение реакции с этим катализатором действительно позволило получить смесь 3 диастереомерных комплексов 4-бромглутаминовой кислоты (по данным ТСХ и ЯМР ^{1}H), однако при их препаративном хроматографировании в чистом виде нам удалось выделить в качестве индивидуального соединения только один диастереомер – с меньшим значением R_f на SiO_2 (4c) (схема 1). Согласно данным элементного и рентгеноструктурного анализов, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектров (рис. 2), этот диастереомер представляет собой комплекс Ni(II)основания Шиффа (S)-BPB и моноэфира (2S,4R)-4-бромглутаминовой кислоты. Два остальных диастереомерных комплекса (4a и 4b) были выделены в виде смеси. Соотношение диастереомеров определяли на основании данных спектров ЯМР ^{1}H; 4a/4b/4c = 1/11/22. Преобладающим продуктом оказался комплекс 4c**,** который был выделен с суммарным выходом 52%.

Обработка 4c с DBU в EtOH приводит к селективному его превращению в 3c в полном соответствии со схемами 1 и 2. При этом образования 3a и 3b не наблюдается. Вероятный механизм циклизации либо E2, включающий отрыв α-протона аминокислотного фрагмента под действием DBU с одновременным внутримолекулярным замещением иона брома и замыканием трехчленного цикла, либо E1cB с последовательным отрывом α-H с образованием карбаниона и последующей циклизацией с выбросом иона Br^- (схема 2).

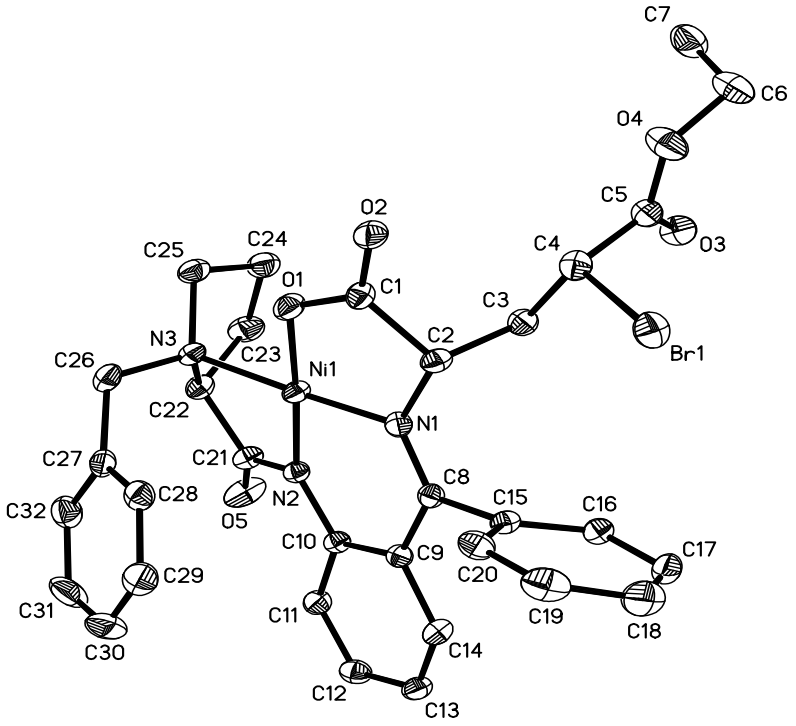
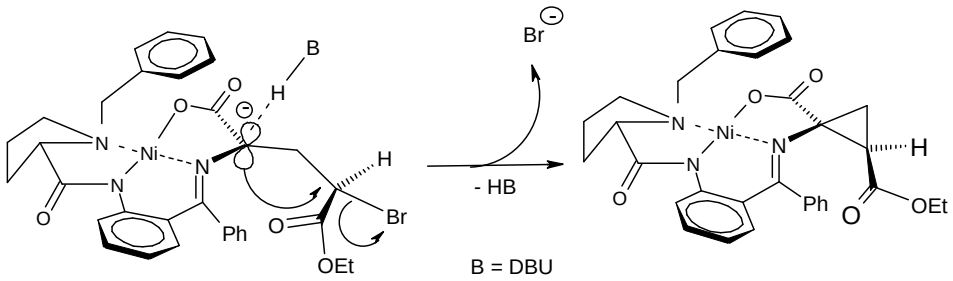


Рис. 2. Молекулярная структура Ni(II) основания Шиффа (S)-(BPB) и (2S,4R)-4-бромглутаминовой кислоты, 4c, с 50% вероятностными эллипсоидами анизотропных смещений.



4c 3c

Схема 2

Стереохимия превращения может быть корректно описана с использованием как механизма E2, так и E1cB.

Таким образом, получены и охарактеризованы новые хиральные диастереомерные комплексы иона Ni(II) основания Шиффа (S)-BPB с моноэфирами (1S,2S)- и (1S,2R)-1-аминоциклопропан-1,2-дикарбоновых кислот (3c, 3b) и (2S,4R)-4–бромглутаминовой кислоты (4c). Последний является удобным производным для получения различных производных с помощью реакции нуклеофильного замещения [4, 5].

Экспериментальная часть

Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin Elmer-341». COESY корреляцию и спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C комплексов регистрировали на приборах «Bruker Avance-300» (300 *МГц*) в $CDCl_3$. Нумерация атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C аналогична приведеной на рис. 1 а, б для рентгеноструктурных данных продуктов, содержащих циклопропановый фрагмент, и на рис. 2 для комплекса, содержащего фрагмент моноэфира (2S,4R)-4-бромглутаминовой кислоты.

Синтезы проводили с использованием абсолютных растворителей. Исходный комплекс глицина был получен по известным методикам [3, 6]. Этиловый эфир α-бромакриловой кислоты синтезировали по описанной методике [7] из этил-2,3-дибромпропионата (фирмы «Acros»). При проведении работ использовали глицин, (S)-пролин, 2-аминобензофенон, DBU, диизопропиламин (фирмы «Aldrich»).

Данные рентгеноструктурного анализа. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для соединений 3b, 3c, 4c измерены на автоматическом дифрактометре “Bruker SMART 1000 CCD” (T = 120 *K*, λMoK_α — излучение, графитовый монохроматор, φ- и ω-сканирование). Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе SADABS [8]. Основные кристаллоструктурные данные представлены в табл. 1. Структуры всех соединений определены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристалл соединения 3b содержит сольватную молекулу воды. Положения атомов водорода в соединениях 3c и 4c рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении с фиксированными позиционными (модель «наездника») и тепловыми ($U_{изо}(H) = 1{,}5U_{экв}(C)$ для CH_3-групп и $U_{изо}(H) = 1{,}2U_{экв}(C)$ для всех остальных групп) параметрами. Атомы водорода в соединении 3b локализованы объективно в разностных фурье-синтезах и уточнены в изотропном приближении.Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS (Version 5.10) [9]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных температурных параметров для соединений 3c, 3b, 4c депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Строение соединений 3b, 3c и 4c показано на рис. 1 а, б и 2. Выбранные геометрические параметры приведены в табл. 2.

Таблица 1

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений 3c, 3b и 4c

Соединение	3c	3b · H_2O	4c
брутто-формула	$C_{32}H_{31}N_3O_5Ni$	$C_{32}H_{33}N_3O_6Ni$	$C_{32}H_{32}N_3O_5NiBr$
молекулярная масса	596,31	614,32	677,23
T, K	120	120	120
сингония	моноклинная	ромбическая	ромбическая
пространственная группа	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
a, Å	9,4888(13)	9,1879(7)	9,4626(3)
b, Å	11,6259(16)	11,9086(10)	14,1858(5)
c, Å	12,8119(18)	26,679(2)	21,5328(7)
α, град.	90	90	90
β, град.	99,534(3)	90	90
γ, град.	90	90	90
V, $Å^3$	1393,8(3)	2919.1(4)	2890.45(17)
Z	2	4	4
d_c, г · $см^{-3}$	1,421	1,398	1,556
F(000)	624	1288	1392
μ, $мм^{-1}$	0,743	0,714	2,101
$2\theta_{max}$, град.	50	60	60
число измеренных отражений	8852	34650	29142
число независимых отражений	4685	8485	8351
число наблюденных отражений с $I > 2\sigma(I)$	3168	6870	6725
число уточняемых параметров	370	511	379
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0572	0,0423	0,0430
wR_2 (все данные)	0,0998	0,0807	0,0813
GOF	1,045	1,018	1,006
їараметр Флэка	0,00(2)	0,00(1)	0,000(8)
T_{min}; T_{max}	0,808; 0,860	0,814; 0,882	0,571; 0,667

Таблица 2

Выбранные геометрические параметры (Å и град.) соединений 3b, 3c и 4c

Геометрические параметры	3b	3c	4c
Ni(1)-O(1)	1,862(4)	1,858(2)	1,857(2)
Ni(1)-N(1)	1,859(4)	1,868(2)	1,849(3)
Ni(1)-N(2)	1,826(5)	1,836(2)	1,854(2)
Ni(1)-N(3)	1,923(4)	1,937(2)	1,941(3)
C(2)-C(3)	1,543(8)	1,526(3)	–
C(2)-C(4)	1,468(8)	1,511(3)	–
C(3)-C(4)	1,490(8)	1,479(4)	–
N(1)-Ni(1)-O(1)	86,7(2)	86,61(8)	86,49(11)
N(2)-Ni(1)-O(1)	172,9(2)	174,45(8)	176,92(11)
N(3)-Ni(1)-O(1)	92,4(2)	91,85(7)	89,43(10)
N(1)-Ni(1)-N(2)	94,1(2)	95,61(8)	95,94(11)
N(1)-Ni(1)-N(3)	172,2(2)	170,71(9)	175,82(11)
N(2)-Ni(1)-N(3)	87,8(2)	86,76(8)	88,11(11)
C(3)-C(2)-C(4)	59,3(4)	58,3(2)	–
C(2)-C(3)-C(4)	57,8(4)	60,3(2)	–
C(2)-C(4)-C(3)	62,9(4)	61,4(2)	–

Атом Ni во всех соединениях имеет плоскоквадратную координацию с небольшим искажением в соединениях 3b и 3c вследствие стерических факторов (наличие замещенного циклопропанового фрагмента при атоме углерода C(2)). Это искажение можно описать как тетраэдрическое скручивание на 10,7 и 10,8°, соответственно.

Пятичленные металлоциклы Ni(1)-O(1)-C(1)-C(2)-N(1) во всех соединениях имеют конформацию конверта с отклонениями атома N(1) от плоскости остальных атомов цикла на 0,565, 0,514 и 0,262 Е, соответственно, и с псевдоаксиальным расположением более объемистого заместителя при атоме углерода C(2). Шестичленные циклы Ni(1)-N(1)-C(8)-C(9)-C(10)-N(2) в соединениях 3b и 3c имеют конформацию несимметричной полуванны (атомы Ni(1) и N(1) выходят из плоскости остальных атомов цикла в одну сторону на 0,673, 0,193 и 0,680, 0,287 Е, соответственно), а в соединении 4c – конформацию софы с отклонением атома Ni(1) на 0,385 Е. Уплощение вышеописанных пяти- и шестичленных металлоциклов в соединении 4c также связано с отсутствием стерических напряжений при атоме углерода C(2).

Конформация пятичленных металлоциклов Ni(1)-N(2)-C(21)-C(22)-N(3) во всех соединениях – конверт с отгибом атома N(3) на 0,473, 0,426 и 0,480 Å, соответственно. Конформация пролиновых гетероциклов N(3)-C(22)-C(23)-C(24)-C(25) также представляет конверт с отгибом атома C(25) на 0,637, 0,622 и 0,632 Å, соответственно.

Асимметрические атомы C(2), N(3) и C(22) в изученных соединениях имеют абсолютные конфигурации (S), (R) и (S), соответственно. Асимметрический атом

C(3) в соединениях 3b и 3c имеет соответственно (R) и (S) конфигурацию, а асимметрический атом C(4) в соединении 4c – (*R)* конфигурацию.

Наибольший интерес представляет ориентация заместителя CH_2Ph при атоме азота N(3). Этот заместитель во всех соединениях имеет эндоориентацию относительно связи N(3)-C(26) с торсионными углами –52,0(5), –53,2(2) и –51,5(3)°, соответственно. Таким образом, ароматическое ядро находится над атомом никеля, образуя с его средней координационной плоскостью двугранные углы 48,4, 50,6 и 39,2°, соответственно. Подобная ориентация реализуется в кристаллах всех ранее изученных аналогичных комплексов никеля с *S*-аминокислотным центром. Отметим, что эндоконформация заместителя CH_2Ph порождает весьма короткие невалентные контакты между атомом никеля и атомами C(27) и C(28) фенильной группы: Ni(1)...C(27) 3,144(4), 3,159(2) и 3,109(2) Е; Ni(1)...C(28) 3,194(4), 3,176(2) и 3,108(2) Å, соответственно.

Кристалл соединения 3c содержит сольватную молекулу воды, которая удерживается в координационной сфере за счет межмолекулярных водородных связей: O(6)-H(6OB)…O(5) {O...O 2,845(3), H...O 1,78(5), угол O-H...O 167(2)} и O(6)-H(6OA)…O(2) [x, y+1, z] {O...O 2,929(3), H...O 1,99(5), угол O-H...O 168(2)}.

Этиловый эфир α-бромакриловой кислоты (2). Синтез осуществлен по ранее описанной методике [7]. Выход 74%. $T_{кип.}$ 90°C (65 *мм рт ст*) ((лит. [7] 130-135°C (85 *мм рт ст*)). Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$, δ, м. д.): 1,32 т (, CH_3, J= 7,6 *Гц*, 3H); 4,27 кв (OCH_2CH_3, J=7,6 *Гц*, 2H,); 6,25 д (=CH_2, J =1,6 *Гц*, 1H); 6,94 д (=CH_2, J= 1,6 *Гц*, 1H).

Комплекс Ni(II) основания Шиффа (S)-2-[N-(N(-бензилпролил)амино]бензофенона и глицина (1) был синтезирован по разработанным ранее методикам [3, 6]. Выход 90%, $T_{пл.}$ 209-213°C с разложением (лит. [3, 6] $T_{пл.}$ 208-212°C, с разложением).

Присоединение 1 к 2 в EtOH в присутствии $[(CH_3)_2CH]_2NH$. К суспензии 0,1 *г* (0,2 *ммоля*) комплекса 1 в 0,4 *мл* абс. EtOH при комнатной температуре добавили 0,031 *мл* (0,22 *ммоля*) $[(CH_3)_2CH]_2NH$, перемешивали в течение 30 *мин*, затем прилили 0,04 *мл* (0,33 *ммоля*) свежеперегнанного эфира 2. Протекание реакции контролировали методом ТСХ (SiO_2, AcOEt:$CHCl_3$ (1:1)) по исчезновению пятна исходного 1. По окончании реакции (~ через 2,5 *ч*) реакционную смесь нейтрализовали 1,5 *мл* (0,44 *ммоля*) водного раствора 2% CH_3COOH, добавили 15 *мл* $CHCl_3$, промыли H_2O (3x15 *мл*), затем упаривали на роторном испарителе. Для выделения продуктов использовали метод препаративной ТСХ (SiO_2, элюент (AcOEt:$CHCl_3$ (1:1)). Были выделены две фракции, первая с R_f 0,52, представляющая собой смесь 4a и 4b в соотношении 1/11 с общим выходом 28%, и вторая фракция с R_f 0,49 – чистый комплекс 4c с выходом 52%. Комплекс 4c элюировали с силикагеля CH_3OH (3x40 *мл*) и дополнительно очищали хроматографией на LH-20 в системе EtOH:C_6H_6 (1:3) (размер колонки 16x70 *мм*).

Выход комплекса 4c 0,052 *г* (52%), $T_{пл.}$ 158-160°C. Найдено, %: C 56,79; H 4,85; N 6,10; Ni 8,17; Br 12,14. $C_{32}H_{32}BrN_3NiO_5$. Вычислено, %: C 56,75; H 4,76; N

6,20; Ni 8,67; Br 11,80. Спектр ЯМР ^{1}H (300 *МГц*) ($CDCl_3$, δ, м. д.): 1,29 т (Me, J=7,10 *Гц*, 3 H); 2,16 м (>CH$\underline{CH_2}$CHBr─; δ–H, γ–H Pro, 3H); 2,53 м (β–H Pro, 1H); 2,77 м (β–H Pro, 1H); 3,05 м (>CH$\underline{CH_2}$CHBr–, 1H); 3,47 дд (α–H Pro, J=5,7 *Гц*, J=11,4 *Гц*, 1H); 3,61 и 4,46 (2H, AB–система, >N-$\underline{Bn}$, J_{AB}=12,3 *Гц*); 3,69 м (δ–H, γ–H Pro, 2H); 4,03 дд (─N$\underline{CH}$COO─, J= 3,6 *Гц*, J=10,7 *Гц*, 1H); 4,16 м (AB часть ABX_3 системы, J_{AX}=J_{BX}=7 *Гц*, J_{AB}=14,4 *Гц*, 2H); 4,66 дд (─$CH_2\underline{CH}$Br─, J=5,1 *Гц*, J=8,7 *Гц*, 1H); 6,53–8,24 м (Ar, 14H). Спектр ЯМР^{13} C ($CDCl_3$, δ, м. д.): 13,78 (C7); 24,04 (C24); 30,55 (C23); 39,57 (C3); 39,98 (C4); 57,21 (C25); 61,92 (C6); 63,05 (C26); 67,87 (C2); 70,01 (C22); 120,56 (C13); 123,66 (C11);125,87 (C9), 127,16 (C19); 127,60 (C17); 128,19 (C29,C31); 128,81 (C30); 129,02 (C16); 129,34 (C18); 129,78 (C27); 131,45 (C28, C32); 132,38 (C12); 133,17 (C20); 133,29 (C14); 133,53 (C15); 142,55 (C10); 169,09 (C5); 171,68 (C21); 177,64 (C1); 180,20 (C8). Удельное вращение: $[\alpha]_D^{25}$= +2441,7° (c=0,045; $CHCl_3$).

Присоединение $\underline{1}$ к $\underline{2}$ в EtOH в присутствии DBU. К суспенз, , 0,1 *г* (0,2 *мм оля*) комплекса $\underline{1}$ в 0,4 *мл* абс. EtOH добавили 0,035 *мл* DBU (0,22 *ммоля*), выдерживали при комнатной температуре в течение 30 *мин*, затем прилили 0,04 *мл* (0,33 *ммоль*) свежеперегнанного $\underline{2}$. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2,5 *ч* до исчезновения исходного комплекса $\underline{1}$. Протекание реакции контролировали методом ТСХ (SiO_2, элюент (AcOEt:$CHCl_3$ (1:1)). Реакционную смесь нейтрализовали 1,5 *мл* (0,44 *ммоля*) 2% водного раствора CH_3COOH, добавили 15 *мл* $CHCl_3$, промыли H_2O (3(15 *мл*), затем упаривали на роторном испарителе. Полученную смесь разделили с помощью препаративной ТСХ (SiO_2, элюент (AcOEt:$CHCl_3$ (1:1)). Были выделены три фракции с R_f 0,44 (чистый $\underline{3a}$), с R_f 0,31 (чистый $\underline{3b}$) и с R_f 0,22 (чистый $\underline{3c}$). Продукты элюировали с силикагеля CH_3OH (3(40 *мл*) и дополнительно очищали хроматографией на LH-20 в системе EtOH:C_6H_6 (1:3) (размер колонки 16(70 *мм*).

Выход комплекса $\underline{3a}$ 0,007 *г* (7%). Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м. д.): 0,78 дд (CH_2 циклопропанового фрагмента J=7,2 *Гц*, J=8,8 *Гц*, 1H); 1,24 т (Me, J=7.2 *Гц*, 3H); 1,69 дд (CH_2 циклопропанового фрагмента J=7,2 *Гц*, J=8,8 *Гц*, 1H); 2,01 м (δ-H Pro, γ-H Pro, 2H); 2,23 м (β-H Pro, 1H); 2,51 м (β-H Pro, 1H); 2,61 дд (CH циклопропанового фрагмента J=6,4 *Гц*, J=8,8 *Гц*, 1H); 2,98 м (α–H Pro, δ–H Pro, 2H); 3,09 и 4,30 (2H, AB–система, >N-Bn, J=12,6 *Гц*); 3,86 м (γ–H Pro,1H); 4,06 и 4,22 (AB часть ABX_3–системы, J_{AX}=J_{BX}=7,2 *Гц*, J_{AB}=10,7 *Гц*, 2H); 6,76–8,65 м (Ar, 14H).

Выход комплекса $\underline{3b}$ 0,035 *г* (35%). $T_{пл.}$ 235-238˚C. Найдено, %: C 64,73; H 5,09; N 6,61.$C_{32}H_{31}N_3NiO_5$. Вычислено, %: C 64,46; H 5,24; N 7,05; Ni 9,84. ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м. д.): 0,35 дд (CH_2 циклопропанового фрагмента J=7,5 *Гц*, J=9,6 *Гц*, 1H); 1,31 т (Me, J=7,2 *Гц*, 3H); 1,85 дд (CH_2 циклопропанового фрагмента J=7,16 *Гц*, J=9,3 *Гц*, 1H); 2,04 м (δ–H Pro, 1H); 2,17 м (γ–H Pro, 1H); 2,17 м (CH циклопропанового фрагмента, 1H); 2,56 м (β–H Pro, 1H); 2,85 м (β–H Pro, 1H); 3,46 м (α–H Pro, 3 H, 1 H, δ–H Pro, 1 H); 3,96 м (γ–H Pro, 1H); 4,24 м (AB часть ABX_3–системы**,** J_{AX}=J_{BX}=7,2 *Гц*, J_{AB}=14 *Гц*, 2H); 3,48 и 4,35 (AB–системы, >N-Bn,

J=12,44 *Гц*, 2H); 6,63–8,15 м (Ar, 14 H). Удельное вращение: $[\alpha]_D^{20}$= +545,5˚ (c=0,05; $CHCl_3$).

Выход комплекса 3c 0,035 *г* (35%). $T_{пл.}$ 242-244˚C. Найдено, %: C 64,9; H 5,05; N 6,69. $C_{32}H_{31}N_3NiO_5$. Вычислено, %: C 64,46; H 5,24; N 7,05; Ni 9,84. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, м. д.): 0,74 дд (CH_2 циклопропанового фрагмента, J=6,4 *Гц*, J=8,8 *Гц*, 1H); 1,28 т (Me, J=7,2 *Гц*, 3H); 1,65 дд (CH_2 циклопропанового фрагмента J=7,2 *Гц*, J=8,8 *Гц*, 1H); 2,04 м (δ–H Pro, 1H); 2,28 м (1H, γ–H Pro); 2,54 дд (CH циклопропанового фрагмента J=6,4 *Гц*, J=8,8 *Гц*, 1H); 2,61 м (β–H Pro, 1H); 2,74 м (β–H Pro, 1H); 3,42 м (α–H Pro, δ–H Pro, 3H); 3,42 и 4,28 (AB–системы, >N-Bn, J=12,6 *Гц*, 2H); 4,06 м (γ–H Pro, 1H); 4,20 м (AB часть ABX_3–системы, J_{AX}=J_{BX}=7,2 *Гц*, J_{AB}=4,5 *Гц*, 2H); 6,69–8,21 м (Ar, 14H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, м.д.): 14,43 (C7); 22,12 (C4); 23,83 (C24); 31,01 (C23); 34,67 (C3); 57,09 (C25); 59,07 (C2); 61,74 (C6); 62,82 (C26); 71,07 (C22); 120,51 (C13); 122,61 (C11); 128,21 (C19); 128,24 (C17); 128,73 (C30); 128,93 (C29,C31); 129,24 (C16); 130,13 (C18); 130,53 (C27); 131,22 (C28, C32); 132,80 (C12);133,40 (C20); 134,14 (C14); 135,24 (C15); 143,25 (C10); 168,15 (C5); 171,35 (C21); 174,21 (C1); 179,69 (C8). Удельное вращение: $[\alpha]_D^{20}$ = +2725,0˚ (c=0,045; $CHCl_3$)

Реакция циклизации комплекса 4c в 3c. Комплекс 4c. 0,05 *г* (0,074 *ммоля*) растворили в 0,2 *мл* абс. EtOH, добавили 0,02 *мл* (0,13 *ммоля*) DBU и перемешивали реакционную смесь 20 *ч* при комнатной температуре. Протекание реакции контролировали методом ТСХ (SiO_2, элюент (AcOEt:$CHCl_3$ (1:1)) по исчезновению следов исходного комплекса 1. Реакционную смесь нейтрализовали добавлением 1,5 *мл* (0,26 *ммоля*) водного 2% раствора CH_3COOH, добавили 3 *мл* $CHCl_3$, промыли H_2O (3(5 *мл*), затем упаривали на роторном испарителе. Получили 0,045 *г* (97%) 3c. $T_{пл.}$ 242-244˚C. ЯМР ^{1}H спектр соответствует описанному ранее для продукта 3c. Удельное вращение: $[\alpha]_D^{20}$ = +1648,0˚ (c=0,045; $CHCl_3$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTC №2780).

Ni(II) ԻՈՆԻ ՀԵՏ (1S,2R)- ԵՎ (1S,2S)-ԱՄԻՆՈՑԻԿԼՈՊՐՈՊԱՆ-1,2-ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄՈՆՈԷԹԵՐՆԵՐԻ ՈՒ (2S,4R)-ԲՐՈՄ-ԳԼՈՒՏԱՄԻՆԱԹԹՎԻ ԵՎ (S)-2-[N-(N'-ԲԵՆԶԻԼՊՐՈԼԻԼ)ԱՄԻՆԱ]-ԲԵՆԶՈՖԵՆՈՆԻ ՇԻՖՖԻ ՀԻՄՔԻ ԱՌԱՋԱՑՐԱԾ ՆՈՐ ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԴԻԱՍՏԵՐԵՈՍԵԼԵԿՏԻՎ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՍԱՂՅԱՆ, Է. Պ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՈՒՉԱՆՅԱՆ,
Վ. Ի. ՄԱԼԵԵՎ և Դ. Ա. ՊՐԻՊԱԴՉԵՎ

Հետազոտվել է α-բրոմակրիլաթթվի էթիլ էսթերի C=C կրկնակի կապին Ni(II) իոնի հետ գլիցինի և (S)-2-[N-(N'-բենզիլպրոլիլ)ամինա]բենզոֆենոն քիրալային ռեագենտի Շիֆֆի հիմքի առաջացրած կոմպլեքսի դիաստերեոսելեկտիվ միացման ռեակցիան: Միացման ռեակցիան իրականացվել է բացարձակ էթիլ սպիրտի միջավայրում, որպես կատալիզատորներ օգտագործելով դիազոբիցիկլոունդեցենը և դիիզոպրոպիլամինը:

Աշխատանքում բարձր դիաստերեոսելեկտիվությամբ առաջանում են (1S,2R)- և (1S,2S)-ամինոցիկլոպրոպան-1,2-դիկարբոնաթթուների ու (2S,4R)-բրոմգլուտամինա-թթվի մոնոէսթերների կոմպլեքսները, որոնք անջատվել են ռեակցիոն միջավայրից և հետազոտվել ֆիզիկաքիմիական անալիզի մեթոդով: Կոմպլեքսների բացարձակ կոնֆիգուրացիաները պարզաբանվել են ռենտգենկառուցվածքային անալիզի մեթոդով:

DIASTEREOSELECTIV SYNTHESIS OF NEW Ni(II) COMPLEXES OF SCHIFF'S BASE OF (S)-2-[N-(N'-BENZYLPROLYL)AMINO]BENZO-PHENONE WITH MONOETHERES OF (1S,2R)- AND (1S,2S)-1-AMINOCYCLOPROPANE-1,2-DICARBOXYLIC ACIDS AND (2S,4R)-BROMGLUTAMIC ACID

A. S. SAGHIYAN, E. P. BABAYAN, A. V. GEOLCHANYAN,
V. I. MALEEV and D. A. PRIPADCHEV

Diastereoselectiv reaction of addition of Ni(II) complexes Schiff's base of chiral auxiliary – (S)-2-[N-(N'-benzylprolyl)amino]benzophenone and glycine to C=C bond of monoetheres of (2S,4R)- and (2S,4S)-1-aminocyclopropane-1,2-dicarboxylic acids and (2S,4R)-4-bromoglutamic α-bromacrylic acid have been investigated. Reaction proceeds in the alcohol, at the presence of diazobicycloundecene (DBU) and $[(CH_3)_2CH]_2NH$ as catalystes.

In this work a complexes of monoetheres of (2S,4R)- and (2S,4S)-1-aminocyclopropane-1,2-dicarboxylic acids and (2S,4R)-4-bromglutamic acid with high diastereoselectivity have been obtained, which have been characterized by physical and chemical methods of analysis. The absolute configurations of the complexes have been determined by X-ray structural method of analysis.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Barrett G.C.* Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids, Chapman and Hall, London, 1985.

[2] *Краснов В.Н., Королева М.А., Левит Г.Л.* // Успехи химии, 2003, т. 72, №4, с.379.
[3] *Belokon' Y.N., Bulychev A.G., Vitt S.V., Struchkov Y.T., Batsanov A.S., Timofeeva T.V., Tsyryapkin V.A., Ryzhov M.G., Lysova L.A., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, v.107, p.4252.
[4] *Низова И.А., Краснов В.П., Коротовских О.В., Алексеева Л.В.* // Изв. РАН, сер. хим., 1989, №12, p.2781.
[5] *Краснов В.П., Вигоров А.Ю., Низова И.А., Гришаков А.Н., Евстигнеева Н.Г., Кодесс М.И.* // Изв. РАН, сер. хим., 2004, №6, с.1274.
[6] *Belokon' Yu.N., Tararov V.I., Maleev V.I., Savel'eva T.F., Ryzhov M.G.* // Tetrahedron: Asymmetry, 1998, v.9, p.4249.
[7] *Rosnati V., Saba A., Salimbeni A., Vettori U.* // Gazzetta. Chimica. Italiana, 1981, v. 111, №7/8, p. 249.
[8] *Sheldrick G.M.* SADABS, V2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program; Bruker AXS, Madison, WI, 1998.
[9] *Sheldrick G.M.* SHELXTL, V5.10, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, 1997.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

УДК 547.772

ИОННО-ПАРНАЯ ВЕРСИЯ ТАУТОМЕРИИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 3-МЕТИЛПИРАЗОЛА

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, Г. В. АСРАТЯН, А. Г. ПЕТРОСЯН, К. А. ПЕТРОСЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 VII 2005

Исследовано взаимодействие хлористого, бромистого и иодистого бензила с так называемым 3(5)-метилпиразолом. На основании изменения соотношения изомерных 1-бензил-3-метил- и 1-бензил-5-метилпиразолов сделан вывод о том, что их предшественником является именно 3-метилпиразол.

Библ. ссылок 26.

Так называемый 3(5)-метилпиразол (т.е. соединения 1 и 2) получается взаимодействием гидразина с диацетиленом. Он стал промышленно доступным и предметом многочисленных исследований после того, как для очистки крекингового ацетилена от диацетилена стал использоваться гидразин [1]. Однако, несмотря на это, до сих пор нет ясности в истинном его строении. По одним данным, он индивидуальное соединение и является 3-метилпиразолом [2] (например, по данным ПМР протоны этого соединения проявляются в виде синглетных пиков от каждого из четырех типов протона единой молекулы), а по другим, – смесью таутомерных 3- и 5-метилпиразолов [1,3-5].

Такая неопределенность о строении молекулы не противоречит классическим представлениям [6-9], но не ионно-парной версии механизмов органических реакций [10-18], согласно которым, даже небольшие изменения в строении молекулы разительно отражаются на хемо-, регио- и стереохимии молекулы. Иначе говоря, считается нереальным, чтобы два далеко не одинаковых по электронным характеристикам соединения обнаруживали совершенно одинаковые спектроскопические свойства.

В связи с этим возникает ряд вопросов, ответы на которые могут пролить некоторый свет на проблему в целом: насколько обоснованно допущение о том,

что атомы водорода 3- и 5-метилпиразолов испытывают столь сходное (по ПМР спектрам – одинаковые) дезэкранирующее влияние гетероцикла? Если так называемый 3(5)-пиразол на самом деле является смесью региоизомеров (таутомерных форм), то который из них доминирующий или становится предшественником основного продукта алкилирования? Возможно ли найти экспериментальное доказательство того, что это одно или два соединения?

Ответ на первый вопрос становится ясным при сравнении спектральных характеристик ряда 1-замещенных 3- и 5-метилпиразолов [3-5]. Оказывается, дезэкранирующее влияние атомов углерода и азота этих молекул настолько существенно, что наличие в реакционной среде соответствующих им базовых молекул (водородистых соединений **1** и **2**) и невозможность их детекции ПМР спектроскопически кажется маловероятным. Например, метильные протоны 1-алкил-5-диметилпиразола обнаруживаются на 0,1-0,3 м.д. в более слабом поле, чем 1-алкил-3-диметилпиразола. Следовательно, факт отсутствия признаков второго изомера (3- или 5-метилпиразола) – очевидный признак того того, что смесь пиразолов, которая образуется при алкилировании исходного 3(5)-метилпиразола, имеет единый предшественник. Вопрос лишь в том, является ли это соединение 3- или 5-метилпиразолом (соответственно соединением **1** и **2**)?

Как нам кажется, эту задачу нам удалось решить. Выяснилось, что предшественник обоих продуктов алкилирования на самом деле является 3-метилпиразол **1**.

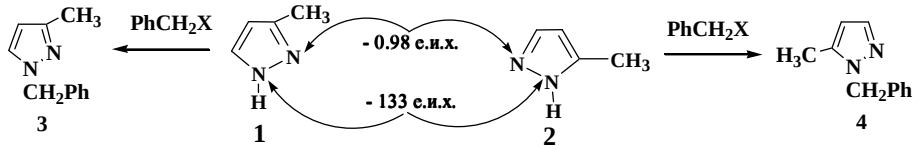
Надо отметить, что решение задачи такой сложности на базе классических представлений органической химии [6-9] практически невозможно. Поэтому искомую информацию мы выявили путем учета некоторых положений обобщенной ионно-парной версии механизмов органических реакций [10-20]. Это чисто электронная версия механизмов органических реакций, которая создает принципиально новые предпосылки для выявления и решения проблем теории и синтеза, в том числе таких, которые не под силу ни для одного подхода современной органической химии.

Продемонстрируем эти возможные подходы еще раз к случаю уточнения строения предшественника региоизомерных молекул **3** и **4**, которые могли зарождаться при алкилировании как 3-, так и 5-метилпиразола **1** и **2**.

Начнем решение проблемы с оценки электронодонорной силы (электронодонорной емкости) атомов азота субстрата (метилпиразолов **1** и **2**), а соответственно и величин сил противодействия, оказываемых атомами, непосредственно связанными с этими центрами молекул (схема 1). Формально это сумма ионных характеров связей, индуцирующихся атомами друг на друга – со знаком минус на более электроотрицательных атомах азота связей C-N и N-H и со знаком плюс – на более электроположительных атомах (в данном случае, на атомах углерода и водорода). Для азометинного азота это (в первом приближении) сумма ионных характеров двух связей C=N (2x0,49=0,98), а для аминного азота связи C-N-H, – одной связи C-N (0,49) и одной – N-H (0,84), т. е.

0,49+0,84=1,33 е.и.х. Более конкретно, для атома азота группировки C=N это минус 0,98, а для азота группировки C-N-H – минус 1,33 е.и.х.

Таким образом выясняется, что аминный атом азота группировки C-N-H обоих изомеров пиразола **1** и **2** наделен большей электронодонорностью (-0,49-0,84=-1,33 е.и.х.) и большим противодействующим эффектом со стороны углерода и водорода (всего +1,33 е.и.х.), чем иминный (соответственно –0,49х2= -0,98 е.и.х.) и +0,98 е.и.х. Видимо, поэтому протоны метильной гуппы 5-метилпиразола проявляются в более слабом поле (из-за их близости к атому азота, имеющего большую электронную емкость – -1,33 е.и.х.), чем аналогичные протоны 3-метилпиразола, дезэкранирующая сила которого всего -0,98 е.и.х.



2x0.49=0.98 (C=N); 1x0.49+0.84=1.33 (C-N + N-H)

Схема 1

Следующий шаг – оценка электрофильных свойств будущих реагентов (электрофилов) реакции, в результате действия которых из субстрата **1** (и/или **2**) происходит образование смеси 1-бензил-3- и 1-бензил-5-метилпиразола **3** и **4**. Эту задачу мы упростили путем использования ряда бензилгалогенидов $PhCH_2X$ (где X – Cl, Br, J), у которых легкость гетеролиза связи C-X, а следовательно, и доля электрофильных ионных пар бензилгалогенидов растет в последовательности: C-Cl<C-Br<C-J. Это обстоятельство позволяет решить два важных аспекта задачи. Один из них – определение закономерности (если таковая существует) влияния величины силы сродства электрофильных ионных пар на региохимию субстрата (в данном случае, молекул – 3- или 5-метилпиразола **1** и **2**), второй – наличие или отсутствие другого изомера метилпиразола в этом продукте реакции диацетилена с гидразином.

Действительно, если бы 1-бензил-3- и 1-бензил-5-метилпиразолы **3** и **4** образовывались из соответствующих им пиразолов **1** и **2** по классической схеме замещения, то соотношение продуктов реакции не должно было зависеть от типа применяемого бензилгалогенида (схема 1). Совершенно иную ситуацию предсказывает теория [10-20] для взаимодействия, в котором предшественник продуктов алкилирования **3** и **4** – индивидуальная молекула (метилпиразол **1** или **2**). В этом случае взаимодействие метилпиразола с ионными парами бензилгалогенидов, свойства и соотношение которых изменяются в зависимости от типа галогена, должно было привести к изменению соотношения алкилатов **3** и **4**. Обусловлено это тем, что любая замена нуклеофуга сопровождается изменением не только соотношения реагирующих по различным механизмам частиц [(соотношения ИПк:(ИПпр+ИПср)], но и соотношения электрофильных ионных пар бензилгалогенидов (соотношения ИПпр:ИПср).

В частности, ожидается (схема 2), что в указанном ряду галогенидов произойдет рост доли продукта превращения более, а в обратном направлении – менее электрофильной ионной пары (ИПср и ИПпр, соответственно). Если дополнительно к этому учтем также зависимость региохимии реакции от силы сродства реагента, то станет возможным также предсказание направления того изменения региохимии реакции, что может происходить при переходе от хлористого к бромистому и иодистому бензилам. Это по три пути (A, B и C) превращения для каждого из пиразолов **1** и **2** (на схеме приводится реакция только с изомером **1**) с участием трех типов ионных пар: реакции ионной пары ИПк (путь A), наделенной нуклеофильно-контролирующей реакционной способностью и двух электрофильных ионных пар ИПпр и ИПср (пути B и C), зарождающихся по бензильной связи C-галоген (превращения **1**+ИПк→**3**←**1**+ИПср и **1**+ИПпр→**4**). Аналогичная ситуация возникает при рассмотрении реакции пиразола **2**. Разница лишь в том, что в этом случае ИПк и ИПср могут фиксировать уже строение исходной молекулы **2** (таутомера **1**), а ИПпр – ее региоизомера (**2**+ИПк→**4**←**2**+ ИПср и **2**+ИПпр→**3**). В поведениях молекул **1** и **2** роднит то, что электродефицитные центры ИПк и ИПср бензилгалогенидов фиксируются у более, а ИПпр – у менее электронодонорных центров субстрата [18]. Такое различие обеспечивается тем (схема 3), что независимо от силы сродства электрофила, атака реагента (ИПпр или ИПср) первоначально направляется на более электронодонорный центр субстрата (взаимодействия 1A). Соответственно в нуклеофильной (S_N) реакции всегда доминирующей становится атака атома азота, наделенного большей нуклеофильной силой (поскольку 1,33 больше, чем 0,98 е.и.х.). Такое правило региохимии обусловлено тем, что (как сказано выше) не каждый контакт донора с акцептором завершается образованием химической связи, а лишь тот из них, в котором имеется превосходство силы (*a* и *b*) сродства реагента над силами противодействия субстрата.

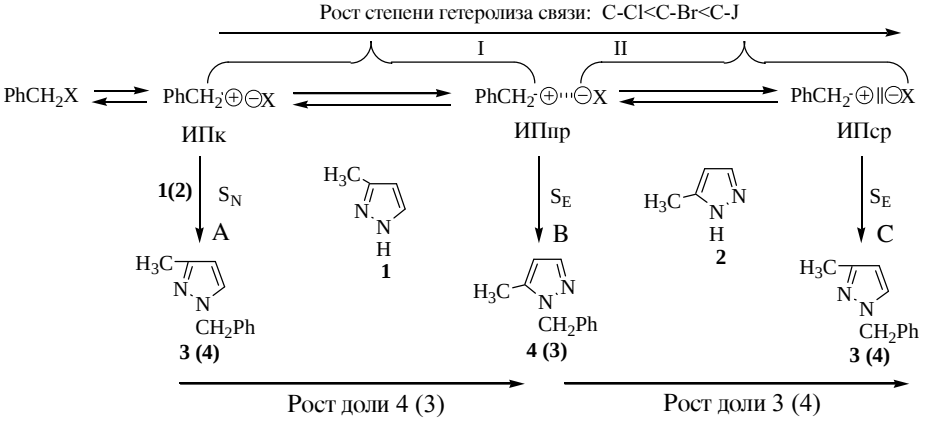
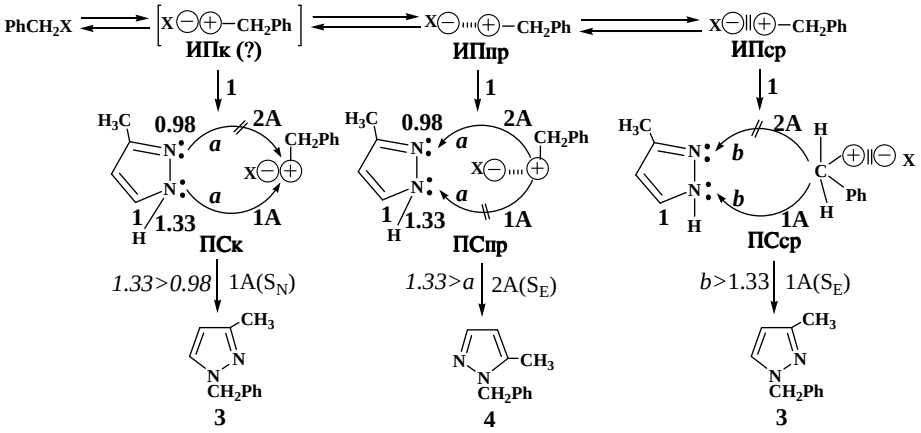


Схема 2

Поэтому после того, как обнаруживается, что сила сродства, например, ИПпр бензилгалогенидов недостаточно велика для преодоления противодействия атомов субстрата (схема 3, ПСпр, взаимодействие 1А, неравенство 1,33>*a*), происходит изменение направления атаки (ПСпр, взаимодействия 2А взамен 1А) этой частицы на другой донорный центр этой или другой молекулы, пока не произойдет образование продукта с устойчивой химической связью (на схеме 3 это превращение ПСпр→**4** по пути 2А). По этой версии менее электрофильная ИПпр бензилгалогенида может образовывать химическую связь с иминным азотом метилпиразола **1**, имеющего меньшую (0,98 е.и.х.), а более электрофильная ИПср – по аминному азоту, имеющему большую электронодонорную силу (1,33 е.и.х.). Иными словами, ИПср может фиксировать строение базовой молекулы (превращение **1→ПСср→3** по пути 1А), а ИПпр – строение ее региоизомера (превращение **1→ПС−1→4** по пути 2А). Очевидно, если предшественником продуктов реакции является не пиразол **1**, а пиразол **2** (на этой схеме 3 он не приведен), то опять его строение будут фиксироваться уже ионными парами ИПср (и ИПк), приводя к образованию бензилпиразола **4**.



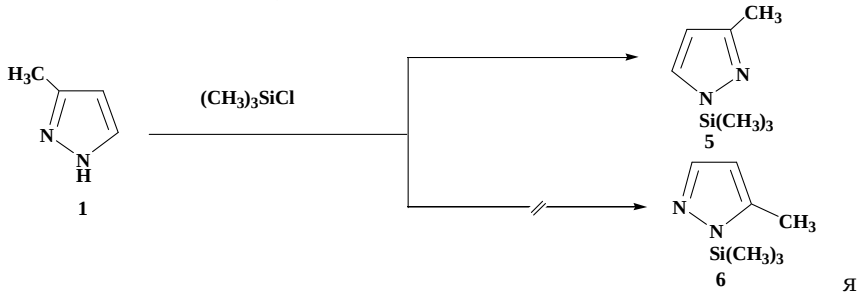
Где *a* - сила сродства ИПпр, имеющего фронтальное направление действия; *b* - сила сродства ИПср, имеющего антифронтальное направление действия. 1А - начало атаки ионных пар ИПпр и ИПср в ПС-1 и ПС-2; 2А - атака (при переориентации) после установлении неравенства *a*<1.33.

Схема 3

Экспериментальная проверка предсказания теории выявила следующие факты. Во-первых, смесь пиразолов **3** и **4** образуется из всех трех бензилгалогенидов (X=Cl,Br,J). Во-вторых, всегда основным компонентом реакции становится 1-бензил-3-метилпиразол **3**, имеющий сильнопольные метильные протоны. В-третьих, при переходе от хлористого к бромистому и иодистому бензилам (т.е. параллельно степени гетеролиза связи С-галоген бензилгалогенидов: C-Cl<C-Br<C-J) происходит рост (1:2, 1:3 и 1:4) именно доли 1-бензилпиразола **3.** Это, очевидно, могло случиться только в двух случаях: если исходный пиразол имеет строение 5-метилпиразола **2**, а гетеролиз связи С-

галоген бензилгалогенидов ограничивался зарождением ионных пар ИПк и ИППр или предшественник алкилатов **3** и **4** был 3-метилпиразол **1**, а гетеролиз связи С-галоген бензилгалогенидов развивается до зарождения ионных пар бензилгалогенидов ИППр и ИПср.

Первый из этих вариантов механизма реакции полностью исключается по следующим соображениям. Во-первых, невозможно остановить гетеролиз даже вторичной связи С-Cl γ-хлоралкиловых эфиров (т.е. молекул, имеющих γ-акцепторнуюя группу)я ная стадиия зарожденияя контактныхя ионныхя паря даже в сильнощелочны. Зслови . [10]. Во — вторы. ,япроцессягетерол, зая даже обычных галогеналканов (не говоря уже о бензилгалогенидах) легко (экзотермично) развивается до зарождения электрофильных ионных пар (в пределе – ИПср) [12,23]. Это значит, что остановить гетеролиз еще легче гетеролизующейся бензильной связи С-галоген на стадии зарождения ИПк будет еще более трудной задачей, чем у указанных выше галогеналканов. Следовательно, вариант образования метилпиразола **3** по схеме ИПк→**3** (на схеме 3 стадия зарождения такой частицы поставлена под сомнение) исключается. На это указывает и тот факт, что в естественном ряду бензилгалогенидов растет доля именно метилпиразола **3**, а не метилпиразола **4**. Это, очевидно, признак того, что реакция идет не в области зарождения ионных пар ИПк и ИППр, а ИППр и ИПср. Легко заметить, что если бы предшественником алкилатов 3 и 4 был не 3-, а 5-метилпиразол **2** (см. схему 2), то в указанном ряду бензилгалогенидов произошел бы рост не метилпиразола **3**, а метилпиразола **4** (см. схему 2).



я

Схема 4

я

Подтверждающие этот вывод данные мы получили при исследовании региохимии реакции этого метилпиразола с триметилхлорсиланом, имеющим существенно более легко гетеролизующуюся связь электрофуг-нуклеофуг, чем связь С-галоген. Выяснилось, что в полном соответствии с предсказанием теории единственным продуктом превращения становится именно 1-(триметилсилил)-3-метилпиразол **3**, а не региоизомерный ему 1-(триметилсилил)-5-метилпиразол **4**(схема 4).

Строение пиразола 5 было доказано методом ЯМР с использованием методики NOESY. Как выяснилось, в этих спектрах был обнаружен слабый кросс-пик от протонов триметилсилильной группы и атомом водорода

пиразольного кольца в положении 5, что является очевидным признаком того, что продукту реакции соответствует соединение 5, но не 6.

Вывод очевидный: продукт реакции, который долгое время считался смесью 3- и 5-метилпиразолов (таутомеров), на самом деле является одним изомером и имеет строение 3-метилпиразола **1**. Оказывается, региохимия этого соединения контролируется принципами, которые в общих чертах описаны ранее для металлических производных таутомерных форм альдегидов и кетонов Несмеяновым [24-26], хотя и в терминах, отличающихся от приведенных выше.

Как нам кажется, предложенная версия количественной характеристки сродств атомов реагента и субстрата открывает новые возможности как для понимания сути явления таутомерии, так и планирования высокорегиоселективных синтезов, в том числе на основе таутомерных молекул.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H регистрированы на спектрометре “Mercury-300” с рабочей частотой 300 *МГц* на протонах в растворе ДМСО-d_4-CCl_4, 1:3, внутренний стандарт – ТМС.

Взаимодействие бензилгалогенидов с 3(5)-метилпиразолом. Смесь 0,05 *моля* бензилгалогенида и 0,10 *моля* 3(5)-метилпиразола оставили стоять при комнатной температуре в течение 20 *ч*. Затем выделившуюся соль промыли водой, органический слой экстрагировали эфиром, высушили над сульфатом натрия и перегонкой выделили продукт реакции. Т.кип. 112-114/4 *мм рт ст.* [1]. Выходы 1-бензилпиразолов из хлористого, бромистого и иодистого бензилов – 57, 60,5 и 66,6%, соответственно. ПМР спектр, δ, м.д.: 2,22 и 2,28 с (3H, CH_3), 5,22 и 5,24 с (2H, CH_2), 6,0 д (1H, =CH), 7,44 с (1H, J=1,9 *Гц*, =CH), 7,3 м (5H, C_6H_5), 7,4 д (1H, J=1,9 *Гц*, N-CH=). По данным ПМР спектроскопии, вещество состоит из смеси 1-бензил-3-метил- и 1-бензил-5-метилпиразолов **3** и **4**, отличающихся химсдвигами метиленовых протонов бензильной группы, проявляющихся в виде синглетных пиков в области 5,22 и 5,24 м.д. Соотношение этих протонов 1:2, 1:3 и 1:4 для хлористого, бромистого и иодистого бензилов, соответственно.

Аналогичные результаты получаются в бензоле и при проведении реакции с участием эквимольных количеств пиразола, бензилгалогенидов и триэтиламина.

Взаимодействие триметилхлорсилана с 3(5)-метилпиразолом. К смеси 4,1 *г* (0,05 *моля*) 3(5)-метилпиразола и 7 *мл* триэтиламина в 14 *мл* бензола по каплям прибавили 6,3 *мл* (0,05 *моля*) триметилхлорсилана. Наблюдалась экзотермическая реакция. Охлаждали водой, выдержали смесь при комнатной температуре 2 *ч*, отфильтровали выделившуюся соль, промыли сухим бензолом. После отгонки бензола перегонкой выделили 3,4 *г* (44%) 1-триметилсилил-3-метилпиразола. Т. кип. 74-75°C/25 *мм*. ПМР спектр, γ, м.д.: 0,71 с (9H, CH_3) 2,21 с (3H, CH_3), 6,05 д (1H, J=1,9 *Гц*, =CH), 7,44 д (1H, J=1,9 *Гц*, =CH-N).

3-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻ ՏԱՈՒՏՈՄԵՐԻԱՅԻ ԵՎ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ԻՈՆԱ-ԶՈՒՅԳԱՅԻՆ ՎԱՐԿԱԾ

Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ,
Ա. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է այսպես կոչված 3(5)-մեթիլպիրազոլի բենզիլացման ռեակցիան բենզիլքլորիդով, բրոմիդով և յոդիդով: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի արգասիք 1-բենզիլ-3-մեթիլ- և 1-բենզիլ-5-մեթիլպիրազոլների հարաբերությունների այն փոփոխությունը, որը նկատվում է բենզիլքլորիդից բրոմիդին և յոդիդին անցնելիս, վկայում է, որ այդ ալկիլացման ելանյութը հատկապես 3-մեթիլպիրազոլն է և ոչ թե 5-մեթիլպիրազոլը կամ նրանց խառնուրդը:

THE ION PAIR VERSION ON THE TAUTOMERY AND REACTIVITY OF 3-METHYLPYRAZOLE

A. A. GEVORKYAN, A. S. ARAKELYAN, G. V. ASRATYAN, A. G. PETROSYAN, K. H. PETROSYAN and G. A. PANOSYAN

It is known, that the structure of so-called 3(5)-methylpyrazole, which is the reaction product of the diacetylene and hydrazine, is remained problematic. According to some data it has the structure of 3-methylpyrazole, though it may also be 5-methylpyrazole. Moreover, this uncertainty in the distinguishing of tautomeric molecules on the basis of organic chemistry common principles seem practically impossible. On this reason we tried to solve the mentioned problem with the help of the recent ion-pair version on the chemical reactivity.

According to this approach the regio-, chemo- and stereoselectivity of reactions depends on the relative force values (affinities) of reactants, estimated in the terms of the chemical bonds ionic characters, the atoms of which are involved in the given interaction. More exactly speaking 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.

Therefore the relation was revealed, according to which the reagent attack initially is directed to the electron donor center of substrate, which has higher electron density. It believes that the reagent re-orientation to electron donating center of less electron density also is possible. However it occurs if the reagent affinity has less capacity, than for the substrate bond breaking is necessary.

On this reason in the reaction of pyrazole molecules 1 or 2 the reagent attack is directed namely to 1-nitrogen rather than 2-nitrogen atom of the 3- or 5-methylpyrazole molecule. Therefore after the initial attack the formation of the 1-alkylation (in this particular case-1-benzylation) product is occurred if only the reagent electrophilicity (affinity) is exceeded the electron donating properties of the substrate. On this reason we assume, that in the going from the benzyl chloride to benzyl bromide and iodide (in accordance with the cationic center electophilicity increasing) the enhancement of the portion of the 1-benzyl-3-methylpyrazole is observed. In the consideration of these results in the light of ion-pair concept (Scheme 2), one can drew the following generalizations: if interaction occurs in the region of the generation of the spatial- and

solvate separated ion pairs, the reaction precursor may be namely the 3-methyl-, but not 5-methylpyrazole. Contrary if going from the benzyl chloride to benzyl bromide and iodide the inverted enhancement in the proportion 1-benzyl-3-methylpyrazole **3** and 1-benzyl-3-methylpyrazole **4** is observed, it means, that those precursor has the 5-methylpyrazole structure 2. As it is possible to argue, that the benzylic C-halogen bond heterolysis impossible to be stopped in the stage of the intimate and spatially separated ion pairs (if reaction is occurred in the region I), it was believed, that the benzylated "methylpyrazole mixture" is generated namely from the 3-methylpyrazole.

In full accordance with this assumption in the interaction of this methylpyrazole (3-methylpyrazole) and trimethylchlorosilane the only product of reaction becomes namely 1-N(trimethylsilyl)-3-methylpyrazole (Noesy data controle). This means, that the observed results are in consonant with the general concept on the reactivity of tautomeric heteroorganic derivatives of aldeydes and ketones, described by Nesmeyanov et al. earlier. The only difference is the quantification, made in this paper instead of the generally accepted qualitative terms on the subject. On this reason it believes, that this atom affinity estimation of the reactants opens the new possibilities for the understanding of the tautomery essence in a whole. This concerns the design and enhancement in the reactions selectivity made even on the basis of tautomeric forms of molecules.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, №3, 153.

[2] Aldrich Catalog Handbook of Fine Chemicals and Equipment. 2003-2004, p. 1281.

[3] *Аттарян О.С., Гавалян В.Б., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г.* // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, №8, с. 496.

[4] *Мартиросян С.С., Аттарян О.С., Григорян Р.Т., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Асратян Г.В., Мацоян С.Г.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №3, с. 95.

[5] *Аттарян О.С., Григорян А.Дж., Паносян Г.А., Мацоян С.Г.* // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с. 102.

[6] *Марч Дж.* Органическая химия, М., Мир, 1987, т. 1-4. March J. Advanced Organic Chemistry, 1994.

[7] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977.

[8] *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. М., Химия, 1979.

[9] *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия, М., Изд. МГУ, т. 1-4, 2005.

[10] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Косян С.М.* //ЖОрХ. 1987, т. 23, с. 1660.

[11] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // Tetrahedron, 1977, v. 53, p. 7947.

[12] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, с. 676.

[13] *Геворкян А.А., Аракелян А.С. Петросян К.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, с. 821.

[14] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 136.

[15] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А.* // ЖОрХ, 1999, т. 35, с. 315.

[16] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2000, т. 70, с. 1757.

[17] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н. Г., Есаян В.А.* // ЖОрХ, 1999, т. 35, вып. 2, с. 315.

[18] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2005, т. 41, №1, с. 134.

[19] *Геворкян А.А., Петросян К.А., Аракелян А.С., Каннингам И.Д.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с. 137.
[20] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Джанджулян Ж.Л.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №3, с. 80.
[21] *Полинг Л., Полинг П.* Химия, М., Мир, 1978.
[22] *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. М., Химия, 1987.
[23] Ионы и ионные пары в органических реакциях / под ред. М. Шварца. М., Мир, 1975, с. 424.
[24] *Темникова Т.И.* Курс теоретических основ органической химии. Л., Химия, 1968, с. 527.
[25] *Несмеянов А.Н., Сазонова В.А., Васильева Е.И.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1952, с. 78.
[26] *Несмеянов А.Н.* // Ученые записки МГУ. 1950, кн. 7, вып. 132, с. 5.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

УДК 547.867+547.435+547.263

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОРФОЛИНСОДЕРЖАЩИХ ПРОПАН-2-ОЛОВ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 30 V 2005

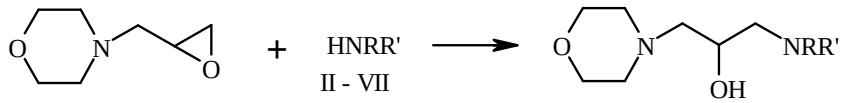
Исходя из N-глицидилморфолина получен ряд новых производных морфолинсодержащих пропан-2-олов, а также О-производные синтезированных вицинальных аминоспиртов.

Табл.2, библ. ссылок 15.

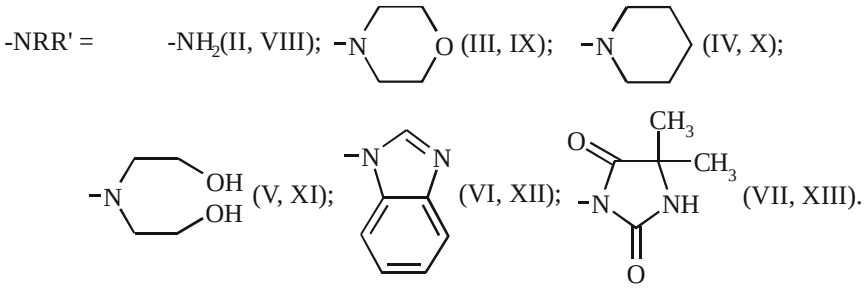
Взаимодействием N-глицидилморфолина(I) с аммиаком(II), морфолином(III), пиперидином(IV), диэтаноламином(V), бензимидазолом(VI) и 5,5-диметилгидантоином(VII) синтезированы соответствующие 1(3)-замещенные-3(1)-морфолин-4-илпропан-2-олы (VIII-XIII). Системы, имеющие указанные гетероциклические фрагменты и содержащие известные активные фармакофорные фрагменты [1], интересны как потенциально биологически активные соединения.

Для получения вицинальных аминоспиртов, которые используются в качестве строительных блоков при конструировании молекул природных и биологически активных органических соединений, удобным методом является взаимодействие эпоксидов с аминами [2-8].

Различные вицинальные аминоспирты входят в число действующих лекарств, а их О-производные также проявляют биологическую активность [1, 9, 10].

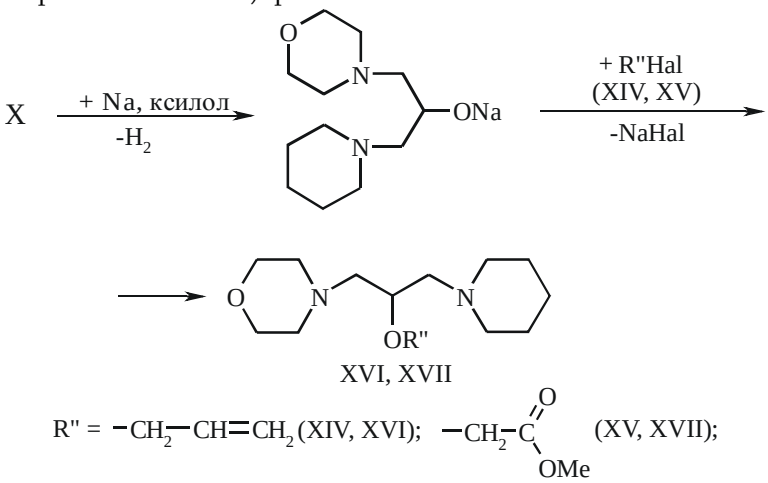


I VIII - XIII

-NRR' = 

Раскрытие цикла, как и ожидалось [11-15], протекает исключительно по правилу Красуского с образованием одного продукта реакции.

Нами изучено взаимодействие натриевого производного соединения X с аллилбромидом(XIV) и метиловым эфиром монохлоруксусной кислоты(XV), приведшее к 1-N-морфолино-3-N-пиперидино-2-аллилокси- и -(метоксикарбонилметилокси)пропанам.



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H получены на спектрометре “Mercury-300” (фирмы “Varian”) с рабочей частотой 300 *МГц*, растворитель – ДМСО-d_6; T=30^{o}C. ИК спектры сняты на спектрофотометре “Specord 75IR”. Индивидуальность и чистота полученных соединений контролировалась методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254”, проявление – парами йода.

Таблица 1

Выходы и физико-химические характеристики соединений VIII-XIII, XVI, XVII

Соединение	Выход, %	Т.кип., °С/*мм рт ст* (n_D^{20})	Т. пл., °С	Брутто-формула	Найдено, % / Вычислено, %			R_f	Элюент					
					C	H	N		гексан	$CHCl_3$	ацетон	этанол	ДМФА	метанол
VIII	81	127/3 (1,4946)	–	$C_7H_{16}N_2O_2$	52,69 / 52,50	10,24 / 10,00	17,71 / 17,50	0,37	–	–	0,4	–	–	1
IX	78,9	180-182/10 (1,4949)	–	$C_{11}H_{22}N_2O_3$	57,61 / 57,39	9,69 / 9,57	12,36 / 12,17	0,46	–	–	0,8	–	–	2,0
X	83,2	127/0,5 (1,4924)	–	$C_{12}H_{24}N_2O_2$	63,04 / 63,16	10,29 / 10,53	12,03 / 12,28	0,47	–	–	0,2	–	0,2	2,0
XI	76,5	207/0,2 (1,5300)	–	$C_{11}H_{22}N_2O_4$	53,91 / 53,66	8,68 / 8,94	11,49 / 11,38	0,53	–	–	0,8	–	0,4	2,2
XII	83,4	–	172-173	$C_{14}H_{19}N_3O_2$	64,01 / 64,37	7,54 / 7,28	16,35 / 16,09	0,47	–	0,8	–	1,2	–	–
XIII	87,3	–	115-116	$C_{12}H_{21}N_3O_4$	52,91 / 53,14	7,61 / 7,75	15,24 / 15,50	0,49	–	1,0	–	0,8	–	–
XVI	65,0	132/0,2 (1,4896)	–	$C_{15}H_{28}N_2O_2$	67,34 / 67,16	10,53 / 10,45	10,15 / 10,45	0,47	–	0,6	–	–	0,4	1,0
XVII	68,0	139/2 (1,4944)	–	$C_{15}H_{28}N_2O_4$	60,25 / 60,00	9,17 / 9,33	9,41 / 9,33	0,51	–	0,4	–	–	0,6	1,0

Таблица 2

Спектры ИК и ЯМР ^{1}H соединений VIII-XIII, XVI, XVII

Соеди-нение	Спектр ИК, ν, *см$^{-1}$*	Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.
VIII	3480(OH); 3370-3130, 1600(NH_2); 1250, 1115, 1020(C-O)	3,58т(4H, CH_2O); 3,52м(1H, <u>CH</u>OH); 2,18-2,68м(8H, CH_2N); 2,14ш.с.(3H, NH_2, OH)
IX	3440(OH); 1250, 1110, 1020(C-O)	3,73м(1H, CH); 3,59т(8H, CH_2O); 3,48ш.с.(1H, OH); 2,20-2,48м(12H, CH_2N)
X	3430(OH); 1270, 1110, 1005(C-O)	3,72м(1H, CH); 3,58т(4H, CH_2O); 3,59ш.с.(1H, OH); 2,15-2,48м(12H, CH_2N); 1,55м(4H, CH_2, пиперидин); 1,43м(2H, CH_2, пиперидин)
XI	3510-3160(OH); 1250, 1115, 1020(C-O)	3,74м(1H, CH); 3,6м(8H, OCH_2); 3,38-3,52ш.с.(3H, OH), 2,22-2,5м(12H, NCH_2)
XII	3170(OH); 1615(C=C); 1265, 1115, 1010(C-O)	8,05с(1H, CH, бензимидазола); 7,3-7,6м(4H, Ar); 4,3дд(2H, <u>CH_2</u>-бензимидазол); 3,8м(1H, <u>CH</u>OH); 3,62т(4H, CH_2O); 3,5ш.с.(1H, OH); 2,44м(6H, CH_2N)
XIII	3340(OH); 1750, 1710, 1700(C=O);1270, 1115, 1010(C-O)	8,08с(1H, NH); 4,1м(1H, CH); 3,9дд(2H, CH_2-гидантоин); 3,58т(4H,CH_2O); 3,5ш.с.(1H, OH); 2,46-2,24м(6H, CH_2N); 1,35с(6H, CH_3)
XVI	3070, 1630(C=C); 1270, 1105, 1000(C-O)	5,86м(1H, <u>CH</u>=CH_2); 5,2м(2H, CH=<u>CH_2</u>); 3,92дт(2H, <u>CH_2</u>-CH=CH_2); 3,72м(1H, <u>CH</u>O); 3,58т(4H, OCH_2); 2,15-2,48м(12H, NCH_2); 1,55м(4H, CH_2, пиперидина); 1,43м(2H, CH_2, пиперидина)
XVII	1730(C=O); 1270, 1110, 1005(C-O)	6,4с(3H, CH_3); 4,53с(2H, CH_2COOMe); 3,72м(1H, CH); 3,57т(4H, OCH_2); 2,15-2,48м(12H, NCH_2); 1,55м(4H, CH_2, пиперидина); 1,43м(2H, CH_2, пиперидина)

1-Амино-3-N-морфолинопропан-2-ол(VIII). К 74 *мл* (0,8 *моля*) охлажденного 20% водного аммиака по каплям добавляют 5,74 *г* (0,04 *моля*) N-глицидилморфолина (I). Реакционную смесь охлаждают еще 3 *ч*, удаляют воду и аммиак, остаток подвергают перегонке в вакууме.

1,3-Ди-N-морфолинопропан-2-ол(IX). Смесь 6,2 *г* (0,071 *моля*) морфолина и 3,4 *г* (0,024 *моля*) эпоксида I в 2 *мл* этанола оставляют при комнатной температуре на 72 *ч*. Избыток морфолина и этанола удаляют, остаток подвергают вакуумной перегонке.

1-N-Морфолино-3-N-пиперидинопропан-2-ол (X) и 1-[бис-(2-оксиэтил)-амино]-3-N-морфолинопропан-2-ол (XI) синтезированы аналогично IX.

1-N-Бензимидазоло-3-N-морфолинопропан-2-ол(XII). Смесь 2,36 *г* (0,02 *моля*) бензимидазола, 2,86 *г* (0,02 *моля*) эпоксида I и 2 *мл* этанола нагревают 2 *ч* при 80-84°С. Смесь охлаждают, добавляют эфир, выпавшие белые кристаллы перекристаллизовывают из воды.

1-N-(5,5-диметилгидантоино)-3-N-морфолинопропан-2-ол (XIII). Смесь 2,56 *г* (0,02 *моля*) 5,5-диметилгидантоина, 2,86 *г* (0,02 *моля*) эпоксида I и 2 *мл* этанола нагревают 30 *мин* при 170°С и оставляют при комнатной температуре на 12 *ч*. Экстрагированием горячим петролейным эфиром извлекают кристаллы XIII и перекристаллизовывают из петролейного эфира.

1-N-Морфолино-3-N-пиперидино-2-аллилоксипропан (XVI). Смесь 20 *мл* ксилола и 0,46 *г* (0,02 *моля*) металлического натрия при перемешивании нагревают до 110°С, затем охлаждают до комнатной температуры и по каплям добавляют 4,56 *г* (0,02 *моля*) соединения IX в 10 *мл* ксилола. Смесь нагревают 3 *ч* при 90-95°С, затем при комнатной температуре добавляют 2,42 *г* (0,02 *моля*) аллилбромида и нагревают 1 *ч* при 85-90°С. После удаления осадка и ксилола остаток перегоняют в вакууме.

1-N-Морфолино-3-N-пиперидино-2-(метоксикарбонилметилокси)-пропан (XVII) синтезирован аналогично соединению XVI.

ՄՈՐՖՈԼԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՐՈՊԱՆ-2-ՈԼԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

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

N-Գլիցիդիլմորֆոլինի բազայի վրա ստացվել են 1-ամինո-3-N-մորֆոլինո-, 1,3-դի-N-մորֆոլինո-, 1-N-մորֆոլինո-3-N-պիպերիդինո-, 1-N-[բիս-(2-օքսիէթիլ)-ամինո]-3-N-մորֆոլինո-, 1-N-բենզիմիդազոլո-3-N-մորֆոլինո-, 1-N-(5,5-դիմեթիլ)հիդանտոինո-3-N-մորֆոլինոպրոպան-2-ոլեր: Սինթեզված 1-N-մորֆոլինո-3-N-պիպերիդինոպրոպան-2-ոլից ստացվել են վիցինալամինոսպիրտների O-ածանցյալներ:

THE SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF MORPHOLINCONTAINING PROPAN-2-OLS

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

The 1-amino-3-N-morpholinopropan-2-ol, 1,3-di-N-morpholinopropan-2-ol, 1-N-morpholino-3-N-piperidinopropan-2-ol, 1-N-[bis-(2-oxyethyl)-amino]-3-N-morpholinopropan-2-ol, 1-N-benzimidazolo-3-N-morpholinopropan-2-ol, 1-N-(5,5-dimethyl)hydantoino-3-N-morpholinopropan-2-ol are synthesized on the base of N-glicidylmorpholine. O-Derivatives of vicinal aminoalcohols are obtained from 1-N-morpholino-3-N-piperidinopropan-2-ol.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М., Новая волна, 2002, т 1,2.
[2] *Bergmeier S.C.* // Tetrahedron, 2000, v. 56, p. 2561.
[3] *Karpf M., Trussardi R.J.* // J. Org. Chem., 2001, v. 66, p. 2044.
[4] *Inaba T., Yamada Y., Abe H., Sagawa S., Cho H.* // J. Org. Chem., 2000, v. 65, p. 1623.
[5] *Cristau H.-J., Pirat J.-L., Drag M., Kafarski P.* // Tetrahedron Lett., 2000, v. 41, p. 9781.
[6] *Hudlicky T., Abbod K.F., Entwisle D.A., Fan R., Maurya R., Thorpe A.J., Bolonick J., Myers B.* // Synthesis, 1996, №7, p. 897.
[7] Заявка 19724186(1998). Германия // РЖХим., 2002, 19О 116П.
[8] *Sabitha G., Babu R.S., Rajkumar M., Yadav J.S.* // Org. Lett., 2002, №4, p. 343.
[9] *Швайка Ол.* Основи синтезу лікарських речовии. Донецьк: Східний видавничий дім. 2002, 300 с.
[10] *Лукевиц Э.Я., Либерт Л.И., Воронков М.Г.* // Успехи химии, 1970, т. 29, с. 2005.
[11] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 2000, т. 36, с. 462.
[12] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Галстян А.С., Меликян Г.С.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №3, с. 97.
[13] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Галстян А.С.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с. 64.
[14] *Амбарцумян Г.Б., Месропян Э.Г., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р.* // Ученые записки ЕГУ, 2004, №3, с. 153.
[15] *Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р.* // ЖОрХ, 2005, т. 41, с. 70.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

УДК 547.775

ФОРМИЛИРОВАНИЕ N-АЛКИЛ-3-МЕТИЛ- и N-АЛКИЛ-5-МЕТИЛПИРАЗОЛОВ ПО ВИЛЬСМАЙЕРУ-ХААКУ

С. К. АНТАНОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

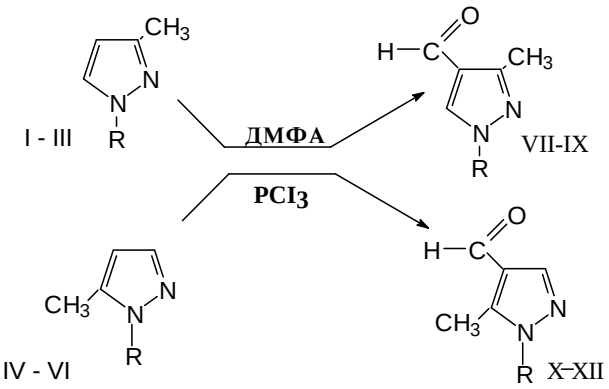
Поступило 8 IX 2005

Формилированием по Вильсмайеру-Хааку N-алкил-3-метил- и N-алкил-5-метилпиразолов получены N-алкил-3-метил- и N-алкил-5-метил-4-формилпиразолы с выходоми 65-70%. В качестве активно формилирующих агентов использован аддукт типа Вильсмайера-Хаака, образовавшийся при взаимодействии диметилформамида с треххлористым фосфором.

Табл. 2, библ. ссылок 4.

Формилирование по Вильсмайеру-Хааку является широко применяемым методом получения гетероциклических альдегидов. В ряду пиразолов эта реакция идет с различными выходами (30-70%) [1]. Согласно имеющимся данным [2], формилирующими агентами в этих реакциях являются аддукты амидов муравьиной кислоты с хлорокисью фосфора. В работе [3] применением в качестве формилирующего агента смеси диметилформамида с хлорокисью фосфора при температуре кипения растворителя получены 1,3- и 1,5-диметил-4-формилпиразолы с выходом 60%.

Нами установлено, что формилирование N-алкил-3-метил- и N-алкил-5-метилпиразолов **I-VI** по Вильсмайеру-Хааку протекает гладко при 30-60° при прибавлении N-алкилпиразолов к раствору треххлористого фосфора в диметилформамиде.



I,IV,VII,X R=CH_3
II,V,VIII,XI R=C_2H_5
III,VI,IX,XII R=C_3H_7

Оптимальное соотношение компонентов, обеспечивающее максимальные выходы (65-70%) продуктов формилирования **VII-XII,** составляет I-VI: PCl_3 : ДМФА – 1 : 1 : 10. В ИК спектрах соединений **VII-XII** обнаруживаются полосы поглощения карбонильной группы при 1660, 1680 *см*$^{-1}$. У обоих изомеров имеется колебание при 1520 *см*$^{-1}$, характерное для пиразольного кольца.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{1}H регистрированы на спектрометре “Varian Mercury 300” с рабочей частотой 300 *МГц* для протонов в растворе ДМСО-d_6, внутренний стандарт – ТМС. ИК спектры получены на спектрометре “Specord UR-75” (тонкий слой). ГЖХ анализ проведен на приборе “ЛХМ-8МД”, колонка 1,5 М ′ 3 *мм,* заполненная инертоном AW-HMDS (0,20-0,25 *мм*), пропитанным 10% Carbovax – 20 М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 *мл*/*мин*.

1,3- и 1,5-Диметилпиразолы I,IV получены метилированием 3(5)-метилпиразола по методике [1]; **1-этил(пропил)-3-метил- (II,III) и 1-этил(пропил)-5-метилпиразолы (V,VI) –** алкилированием 3(5)-метилпиразола по методике [4]. Для разделения смеси изомеров использована ректификационная колонка длиной 30 *см*, диаметром 4 *см*, заполненная металлической насадкой (флегмовое число, R=15). Физико-химические константы изомеров **I-VI** приведены в табл. 1.

Общее описание формилирования N-алкил-3-метил- и N-алкил-5-метилпиразолов (I-VI). К 13,7 *г* (0,1 *моля*) треххлористого фосфора при охлаждении льдом и энергичном перемешивании медленно прикапывают 35 *мл* диметилформамида. Температура реакционной среды повышается до 30°C. Образующийся комплекс частично затвердевает в

Таблица 1

Данные элементного анализа и физико-химические константы изомерных пиразолов I-XII

Пиразол	Т.кип., °С/*мм рт ст,* (Т. пл.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
1,3-диметил (I)	140/680	1,4740	0,9480	62,75	8,00	29,39	$C_5H_8N_2$	62,50	8,30	29,20
1,5-диметил (IV)	150/680	1,4800	0,9538	62,38	8,14	29,38	$C_5H_8N_2$	62,50	8,30	29,20
1- этил-3-метил- (II)	150/680	1,4675	0,9360	65,20	9,35	25,18	$C_6H_{10}N_2$	65,45	9,10	25,45
1- этил-5-метил- (V)	165/680	1,4741	0,9510	65,25	9,30	25,20	$C_6H_{10}N_2$	65,45	9,10	25,45
1-пропил-3-метил- (III)	162/680	1,4680	0,9380	67,54	9,50	22,34	$C_7H_{12}N_2$	67,74	9,68	22,58
1-пропил-5-метил- (VI)	172/680	1,4750	0,9475	67,94	9,53	22,38	$C_7H_{12}N_2$	67,74	9,68	22,58
1,3-диметил-4-формил (VII)	95/1(50^0)	–	–	58,24	6,38	22,30	$C_6H_8N_2O$	58,06	6,45	22,58
1,5-диметил-4-формил (X)	100/1(60^0)	–	–	58,22	6,40	22,38	$C_6H_8N_2O$	58,06	6,45	22,58
1-этил-3-метил-4-формил (VIII)	100/1	1,5180	1,1142	60,60	7,11	20,04	$C_7H_{10}N_2O$	60,87	7,25	20,29
1-этил-5-метил-4-формил (XI)	110/1	1,5212	1,1226	60,54	7,09	20,18	$C_7H_{10}N_2O$	60,87	7,25	20,29
1-пропил-3-метил-4-формил (IX)	115/1	1,5100	1,0611	63,39	7,64	18,29	$C_8H_{12}N_2O$	63,16	7,89	18,42
1-пропил-5-метил-4-формил (XII)	120/1	1,5155	1,0854	63,41	7,65	18,20	$C_8H_{12}N_2O$	63,16	7,89	18,42

Таблица 2

Параметры спектров ЯМР ^{1}H изомерных 4-формилпиразолов VII-XII

Соединение	Химические сдвиги, δ, м.д.							
	CHO	3 – CH_3	5 – CH_3	3 – H	5 – H	R		
						CH_3	CH_2CH_3	$CH_2CH_2CH_3$
VII	9,78 с	2,39 с	–	–	8,18 с	3,81 с	–	–
X	9,78 с	–	2,51 с	7,22 с	–	3,80 с	–	–
VIII	9,78 с	2,39 с	–	–	8,16 с	–	4,15 к, J=7,2 1,42 т, J=7,2	–
XI	9,80 с	–	2,55 с	7,78 с	–	–	4,14 к, J=7,2 1,40 т, J=7,2	–
IX	9.78 с	2,39 с	–	–	8,12 с	–	–	4,12 т, J=7,0 1,85 к, J=7,4 и 7,0 0,95 т, J=7,4
XII	9,80 с	–	2,51 с	7,78 с	–	–	–	4,12 т, J=7,0 1,82 к, J=7,4 и 7,1 0,95 т, J=7,4

бледно-розовые кристаллы. Через 10 *мин* при перемешивании к содержимому колбы в течение 20 *мин* прибавляют раствор 0,1 *моля* алкилпиразола **I-VI** в 35 *мл* диметилформамида, температура при этом повышается до 40°С. Смесь нагревают на водяной бане при 60°С 2 *ч*, затем охлаждают до 10°С и постепенно прибавляют 100 *г* измельченного льда и 100 *мл* холодной воды. Температура реакционной массы снижается до 0°С. Затем при перемешивании прибавляют 20 *г* едкого натра в 100 *мл* воды, экстрагируют хлороформом, сушат сульфатом магния. После удаления растворителя остаток разгоняют в вакууме. Выходы N-алкил-4-формилпиразолов составляют 65-70%, физико-химические константы соединений **VII-XII** приведены в табл. 1, а спектральные данные – в табл. 2.

N-ԱԼԿԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ N-ԱԼԿԻԼ-5-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՖՈՐՄԻԼԱՑՈՒՄԸ ՎԻԼՍՄԱՅԵՐ-ՀԱԱԿԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ս. Կ. ԱՆՏԱՆՈՍՅԱՆ

Վիլսմայեր-Հաակի մեթոդով N-ալկիլ-3-մեթիլ- և N-ալկիլ-5-մեթիլպիրազոլների ֆորմիլացմամբ ստացվել են N-ալկիլ-3-մեթիլ- և N-ալկիլ-5-մեթիլ-4-ֆորմիլպիրազոլներ 65- 70 % ելքով: Որպես ակտիվ ֆորմիլացնող ագենտներ օգտագործվել է Վիլսմայեր-Հաակի տիպի ադուկտը, որը առաջանում է դիմեթիլֆորմամիդի և ֆոսֆորի եռարժեք քլորիդի փոխազդեցությամբ:

FORMILATION OF N-ALKYL-3-METHYL- AND N-ALKYL-5-METHYLPYRAZOLES BY WILSMAYER-HAAK'S METHOD

S. K. ANTANOSYAN

N-Alkyl-3-methyl- and N-alkyl-5-methyl-4-formilpyrazoles were getting with 65-70% yelds by Wilsmayer-Haak's formilation of N-alkyl-3- methyl- and N-alkyl-5-methylpyrazoles. As an active formilic agent was used Wilsmayer-Haak's adduct which had been getting by reaction of dimethylformamid with trichlorphosphor.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Finar J., Lord C.H.* // J. Chem. Soc., 1957, p. 3314.
[2] *Манкин В.И., Дорофенко Г.Н.* // Успехи химии, 1960, т. 29, с. 1301.
[3] *Мальцева С.П., Бородулина З.А., Степанов Б.И.* // ЖОрХ, 1973, т. 9, вып. 4, с. 815.
[4] *Дарбинян Э.Г., Торосян Г.О., Церукян В.В., Бабаян А.Т., Мацоян С.Г.* // А.с. СССР №996414(1981). Бюлл. изобр. №6 (1983).

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 546.562+538.945

КИНЕТИКА АНИОННОЙ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ε-КАПРОЛАКТАМА

А. О. ТОНОЯН, Э. К. ПАРИКЯН, Н. Н. КИРАКОСЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 VII 2005

В условиях варьирования начальных концентраций катализатора, активатора и температуры методом изотермичесской калориметрии исследована кинетика анионной активированной полимеризации ε-капролактама. Известными в литературе методами проведено разделение кинетики параллельно протекающих процессов полимеризации и кристаллизации. Обнаружено, что кинетика полимеризации имеет явно выраженный автокаталитический характер. На основе анализа кинетических кривых полимеризации показано, что максимальные скорости полимеризации и величины индукционных периодов сложным образом зависят от отношения начальных концентраций катализатора к активатору. При этом глубина превращения ($\alpha_м$), при которой наблюдается максимальная скорость, не зависит от начальных условий полимеризации и достигается при $\alpha_м = 0{,}5$.

В предположении, что автокаталитический характер полимеризации определяется влиянием образующегося в ходе превращения поли-ε-капролактама на кинетику превращения, получено кинетическое уравнение, которым удовлетворительно описываются все кинетические кривые полимеризации.

На основе анализа кинетической схемы получены выражения для максимальной скорости, индукционного периода и показано их согласие с экспериментально определенными.

Рис. 8, табл. 1, библ ссылок 32.

В литературе достаточно много работ [1-7], посвящённых исследованию кинетики анионной активированной полимеризации лактамов (ААПЛ). Наличие ряда побочных реакций [8-10] в условиях ААПЛ в значительной степени затрудняет интерпретацию кинетики превращения, при этом доля

побочных реакций увеличивается при высоких температурах (≥200(С) [11,12]. Уменьшение температуры реакции приводит к резкому их уменьшению [13] и вся их совокупность сводится к конденсации Кляйзена, равновесие которой быстро устанавливается уже при 20(С [14].

Наряду с отмеченными процесс синтеза полиамидов характеризуется рядом особенностей физико-химического характера, затрудняющих изучение кинетики ААПЛ. Так, ААПЛ протекает с высокой скоростью с образованием в течение нескольких минут твердого кристаллического полимера, поэтому отбор проб в процессе реакции становится невозможным [6,15].

Использование растворителей с целью уменьшения скорости полимеризации не дает большого эффекта. Это связано с тем, что полиамиды хорошо растворяются только в сильно полярных растворителях, способных сольватировать амидные группы, таких, как серная, муравьиная, азотная, трифторуксусная кислоты, причем растворимость связана с соотношением числа метиленовых групп на звено полиамида [16]. В связи с ограниченной растворимостью полиамидов в растворителях, подходящих для изучения кинетики полимеризации и не оказывающих химического воздействия на полимер (например, декалин [17], ципол и легроин [18], ксилол [19]), изучение кинетики ААПЛ в растворе возможно только до небольших глубин превращения [4].

ААПЛ – это экзотермический процесс, сопровождающийся в определенном диапазоне температур (в зависимости от размера цикла лактама) экзотермической кристаллизацией образующегося полиамида, начинающейся уже при малых конверсиях. Соизмеримость теплот полимеризации (для ε-капролактама 13,4 $кДж \cdot моль^{-1}$) и кристаллизации образующегося полимера (25,0 $кДж \cdot моль^{-1}$ для поли-ε-капролактама) значительно затрудняет изучение кинетики ААПЛ по скорости тепловыделения [18, 20] или по подъему температуры в ходе полимеризации [6, 7, 21].

Практически все известные работы по изучению кинетики ААПЛ выполнены в изотермическом [2, 3, 5], адиабатическом [6, 21-23], фронтальном [24-26] режимах и в условиях сканирующей калориметрии [18, 20]. При этом для количественного описания кинетики ААПЛ предлагались уравнения [24-26] первого, второго или дробного порядков, а также автокаталитического [21, 22] характера, большинство из которых описывают лишь начальную часть процесса полимеризации.

Цель данной работы – подробное экспериментальное исследование кинетики анионной активированной полимеризации ε-капролактама, кристаллизации образующегося поли-ε-капролактама и количественное описание кинетики полимеризации.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

ε -Капролактам очищали перегонкой в вакууме и хранили в вакуумном шкафу при 50˚С. В качестве катализатора и активатора полимеризации ε-капролактама использовали Na- ε -капролактам и N-ацетил- ε -капролактам. Na- ε -капролактам получали взаимодействием металлического натрия с ε -капролактамом при температуре не выше 100(С и использовали в виде 0,7-1,0% растворов соли в (-капролактаме, запаянных в стеклянные ампулы. N-Ацетил- ε -капролактам получали по методике [27], $T_{кип}$=84(С/2 *мм*, $П_Д^{20}$ 1,4891, d^{20} 1,099.

Полимеризацию ε-капролактама проводили без использования растворителей на изотермическом микрокалориметре “ДАК-1-1” по методике [28].

Разделение процессов полимеризации и кристаллизации. На рис. 1 представлена кинетическая кривая суммарного тепловыделения (кр.1) за счет полимеризации и кристаллизации. Разделение кинетических кривых полимеризации и кристаллизации проводили по методике [29].

Для этого полимеризацию ε -капролактама при одних и тех же начальных условиях проводили 7-9 раз, и через разные интервалы времени останавливали реакцию быстрым замораживанием реакционных ампул в жидком азоте и гравиметрически определяли выход полимера. Далее из полученных значений выхода полимера с учетом того, что при 100% конверсии тепловой эффект полимеризации составляет [5] 13,4 *кДж·моль*$^{-1}$, строили кинетические кривые тепловыделения за счет полимеризации (кр.2 рис. 1). По разности кривых 1 и 2 можно построить кинетические кривые за счет кристаллизации (кр. 3 рис. 1).

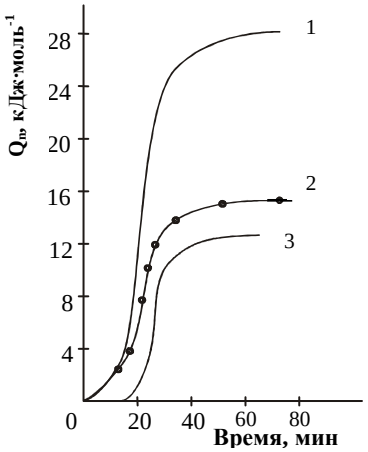


Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделения: 1–суммарная, 2–полимеризация ε -капролактама, 3–кристаллизация поли-ε-капролактама. $A_0 = C_0 = 1{,}91 \cdot 10^{-2}$ *моль* $\cdot \Lambda^{-1}$, $T_0 = 150^oC$.

На рис. 2-4 представлены кинетические кривые тепловыделения как анионной активированной полимеризации ε -капролактама (рис. 2а, 3а, 4а), так и кристаллизации образовавшегося поли- ε -капролактама (рис. 2б, 3б, 4б).

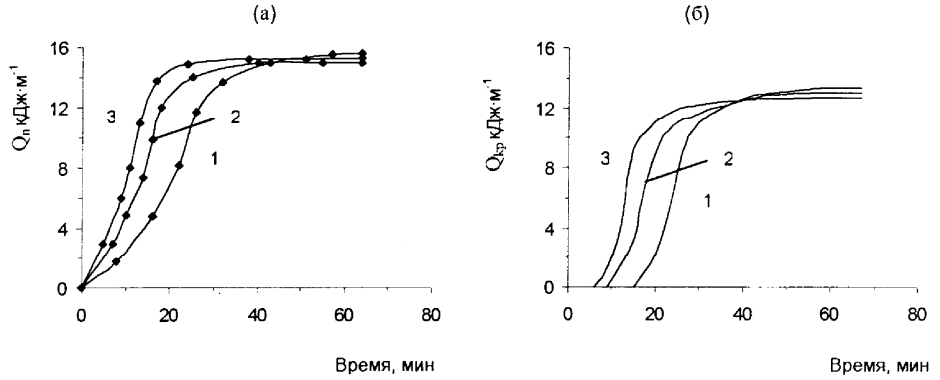


Рис. 2. Кинетические кривые тепловыделения анионной активированной полимеризации ε -капролактама (а) и кристаллизации поли-ε-капролактама (б) при A_0=1,91·10^{-2} *моль·л*$^{-1}$ и C_0·10^2 *моль·л*$^{-1}$:1,91(1); 3,82(2); 5,73(3); T_0=150^{0}C.

Как видно из кинетических кривых рис. 2 и 3, увеличение начальных концентраций катализатора и активатора приводит к возрастанию начальных и текущих скоростей полимеризации. Однако величина максимальной конверсии практически не зависит от начальной концентрации катализатора (рис. 2а), тогда как увеличение концентрации активатора приводит к заметному ее уменьшению. Подобная ситуация может быть объяснена переходом реакции полимеризации из кинетической в диффузионную область. В данном случае, по всей вероятности, на глубоких стадиях превращения (0,85-0,9) из-за повышения вязкости в аморфной части полимера реакция роста цепей лимитируется транспортом мономера к активным центрам полимеризации.

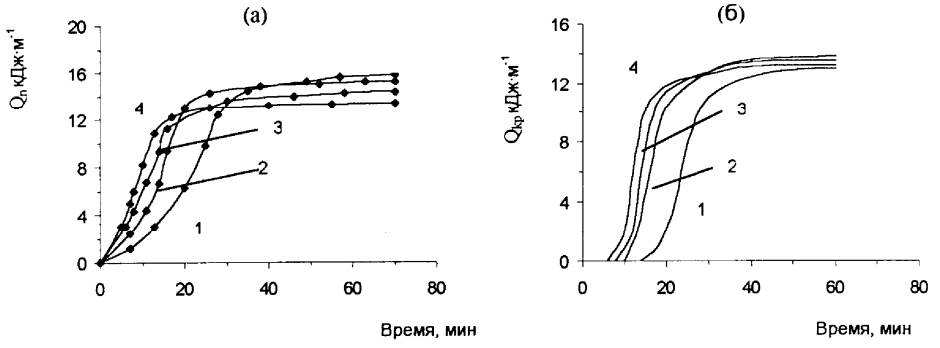


Рис. 3. Кинетические кривые тепловыделения анионной активированной полимеризации ε-капролактама (а) и кристаллизация поли- ε -капролактама (б) при C_0=1,91·10^{-2} *моль·л*$^{-1}$ и A_0·10^2 *моль·л*$^{-1}$:1,91(1); 3,82(2); 5,73(3); 7,64(4); T_0=150^{0}C.

В пользу диффузионной кинетики реакции роста цепей на конечных стадиях полимеризации свидетельствуют также и кинетические кривые тепловыделения, полученные при варьировании начальной температуры реакции. Действительно, как видно из кинетических кривых рис. 4а, с увеличением температуры реакции предельное тепловыделение растет.

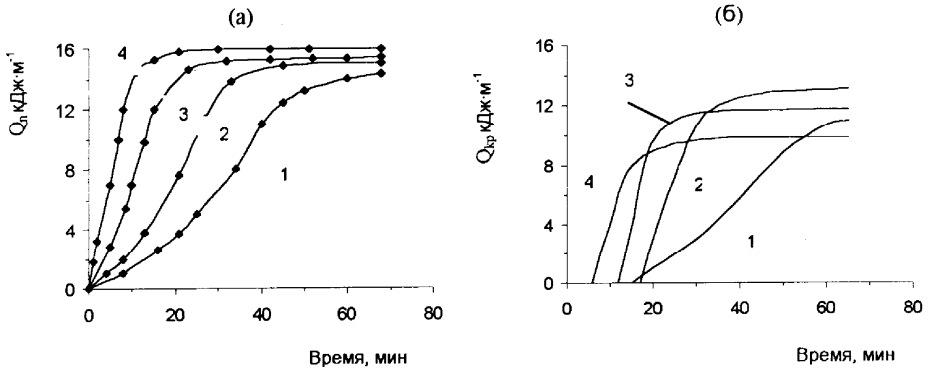


Рис. 4. Кинетические кривые тепловыделения анионной активированной полимеризации ε - капролактама (а) и кристаллизации поли-ε-капролактама (б) при T^{0}C, 135(1); 150(2); 160(3); 170(4) и $A_0=C_0=1{,}91\cdot10^{-2}$ *моль·л*$^{-1}$.

Что же касается уменьшения предельных значений тепловыделения на кинетических кривых кристаллизации (рис. 4б), то здесь увеличение температуры реакции приводит к уменьшению степени кристалличности образовавшегося полимера.

Рассмотрим влияние начальных условий полимеризации на характерные для кинетики автокаталитических реакций параметры, т.е. на величины индукционного периода (t_u), максимальную скорость ($V_м$) и глубину превращения ($\alpha_м$), при которой скорость реакции становится равной $V_м$. Зависимости величин t_u и $V_м$ от отношения начальных концентраций катализатора (C_0) к активатору (A_0) представлены на рис. 5 а, б.

Здесь можно лишь констатировать, что, имея антибатный характер, эти зависимости имеют достаточно сложную форму. Интересно, что величина $\alpha_м$, независимо от всех начальных условий полимеризации, равна 0,5, т.е. точка перегиба на всех кинетических кривых соответствует половинной глубине превращения.

Полимеризационные кинетические кривые, полученные в изотермических условиях, независимо от начальных концентраций катализатора, активатора и температуры, имеют явно выраженный автокаталитический характер. Причиной наблюдаемого автоускорения полимеризации могут быть медленное инициирование, каталитическое влияние образующегося полимера на процесс полимеризации и топохимический эффект, связанный с образованием кристаллического поли-ε-капролактама.

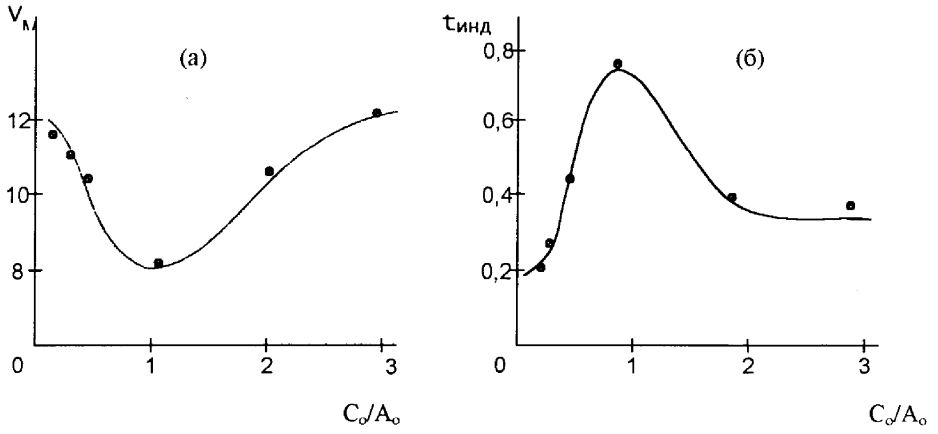


Рис. 5. Зависимость V_m(а) и $t_{инд}$(б) от величины C_o/A_o. Точки – эксперимент, сплошные линии рассчитаны по выражениям (23) и (25).

Сопоставление кинетики полимеризации (рис. 2а, 3а, 4а) и кристаллизации (рис. 2б, 3б и 4б) образующегося поли-ε-капролактама показывает, что времена начала автоускорения на кинетических кривых полимеризации и кристаллизации не совпадают. Например, сравнение разделенных кинетических кривых полимеризации и кристаллизации, полученных при 150°С и равных концентрациях активатора и катализатора (рис. 2а, б), показывает, что за 10 *мин* скорость полимеризации возрастает в ~2,7 раза. При этом начало кристаллизации фиксируется только через 15 *мин*. Аналогичный характер увеличения скорости полимеризации до начала кристаллизации прослеживается на всех кинетических кривых рис. 2-4. Эти факты свидетельствуют в пользу того, что параллельное протекание полимеризации и кристаллизации образовавшегося полимера не является причиной наблюдаемого автоускорения.

Для проверки предположения об ускоряющем влиянии образовавшегося полимера на процесс полимеризации была исследована полимеризация ε-капролактама в растворе диметилсульфоксида в присутствии добавок поли-ε-капролактама. В условиях эксперимента полиамидная добавка была полностью растворена в растворителе. Как следует из рис. 6, введение растворенного поли-ε-капролактама в реакционную систему увеличивает скорость полимеризации.

В работе [30], было показано, что при анионной активированной полимеризации α-пиролидона по мере полимеризации происходит увеличение электропроводности реакционной среды, что также свидетельствует в пользу автокаталитического влияния образующегося полиамида, поскольку накопление полимера увеличивает концентрацию ионов.

По аналогии с анионной полимеризацией циклических эфиров [31, 32] можно предположить, что в случае ААПЛ амидные группы участвуют в координации с катионом металла катализатора. Стерически наиболее

благоприятным, по-видимому, является участие в координации неподеленных электронных пар атома кислорода амидной группы, транс-конфигурация которой в полимере благоприятствует такой координации.

С энтропийной точки зрения сольватация катиона звеньями полимерной цепи выгоднее, чем связывание в сольватной оболочке соответствующего количества молекул мономера, теряющих энтропию поступательного движения. Координация образующегося полимера с катализатором будет способствовать разрыхлению ионных пар катализатора, т. е. переходу их в более реакционноспособную форму, вплоть до свободных ионов, что, по всей вероятности, и является причиной автокатализа продуктом полимеризации.

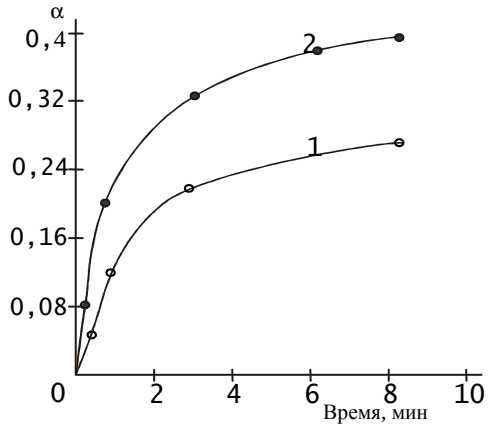


Рис. 6. Кинетические кривые адиабатической полимеризации ε-капролактама в растворе диметилсульфоксида при T_0=140^{0}C, A_0=C_0=1,91·10^{-2} *моль·л*$^{-1}$ и добавках поли-ε-капролактама, *моль·л*$^{-1}$:0(1); 3,35·10^{-2}(2).

Что касается влияния медленного инициирования на характер кинетических кривых, то этот вопрос будет рассмотрен в ходе количественного кинетического анализа.

Кинетическая схема ААПЛ и количественный анализ. Основываясь на качественном анализе кинетических кривых рис. 2б-5б, а также на результатах работы [29] по влиянию исходных концентраций катализатора и активатора на начальную скорость полимеризации, кинетическая схема анионной активированной полимеризации (-капролактама может быть представлена следующим образом:

$$R_i^- + M \xleftrightarrow{k_1} (R_iC^-) \quad (1)$$

$$P_i + M \xleftrightarrow{k_2} (P_iM) \quad (2)$$

$$(P_iM) + П \xleftrightarrow{k_3} (P_iMП) \quad (3)$$

$$(P_iMП) \xrightarrow{k_4} (R_iC^-M) + ПMe^+ \quad (4)$$

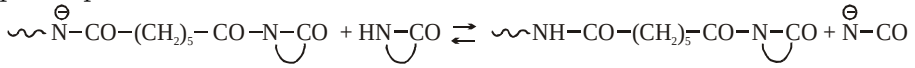
$$(R_iC^-M) \xrightarrow{k_5} (R_{i+1}C^-) \quad (5)$$

$$(R_iC^-) \xrightarrow{k_p} R_{i+1}^- \quad (6)$$

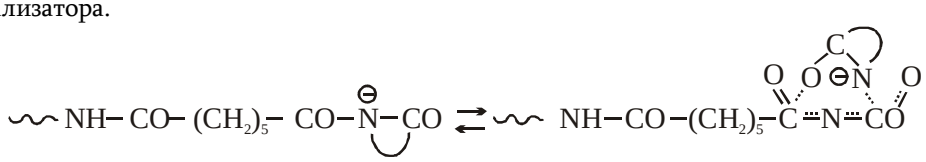
$$(P_iMП) \xrightarrow{k_p'} R_{i+1} + П \quad (7)$$

В реакциях (1)-(7) введены следующие обозначения: М,П – концентрации мономера и полимера, R_i^-,P_i – макромолекулярные ионы и ионные пары, обозначения в скобках – соответствующие комплексы. Реакция (1) состоит из двух последовательно протекающих стадий:

протонирование



и образование комплекса между концом полимерной цепи и анионом катализатора.



Реакция (2) – координация молекуллы мономера с ионной парой на щелочном металле макромолекулы (P_i) катализатора. По реакции (3) происходит координация образовавшегося комплекса (P_iM) с амидной группой полимерной цепи. Линейная амидная группа полимерной цепи проявляет себя как сильный сольватирующий агент, способный вызвать диссоциацию ионной пары (реакция 4), согласно которой, щелочной металл–центр координации комплекса ($P_iМП$), оттягивается полимерной молекулой.

По реакции (5) происходит образование активных центров, ведущих полимеризацию, аналогичных тем, которые получаются по реакции (1). При этом длина полимерной цепи увеличивается на единицу.

Реакции (6) и (7) – рост полимерной цепи на свободных анионах и ионных парах, соответственно, k_1, k_2 k_3, k_4, k_5, k_p, $k_{p'}$ – константы скоростей реакций (1)-(7).

В работе [29] было показано, что вклад ионных пар на начальных участках анионной активированной полимеризации ε-капролактама под действием каталитической системы Na-капролактам (вклад ацилкапролактама) сравнительно невелик. Можно полагать, что вклад ионных пар становится незначительным и в ходе полимеризации, поскольку концентрация свободных анионов возрастает под действием образовавшегося поли-ε-капролактама. Поэтому полимеризация на ионных парах (реакция 7) не учитывается.

Согласно кинетической схеме (1)-(6), скорость полимеризации равна

$$\frac{d\Pi}{dt} = W_i + K_p \sum_{i=0}^{\infty} (R_i C^-) \quad . \qquad (8)$$

Здесь k_p то же, что и по реакции (6), а $W_i=K_u(C^-A)e^{-Kut}$ – скорость инициирования [29].

С учетом того, что

$$\frac{d\sum_{0}^{\infty}(R_\alpha C^-)}{dt} = K_5\sum_{0}^{\infty}(R_\alpha C^- M) + K_{1+}\cdot M\sum_{0}^{\infty}R_\alpha^- - K_{1-}\sum_{0}^{\infty}(R_\alpha C^-) - K_p\sum_{0}^{\infty}(R_\alpha C^-) \quad (9)$$

$$\frac{d\sum_{0}^{\infty}(R_\alpha C^- M)}{dt} = K_4\sum_{0}^{\infty}(P_\alpha M\Pi) - K_5\sum_{0}^{\infty}(R_\alpha C^- M), \quad (10)$$

использование метода квазистационарных концентраций для выражения (9), (10) позволяет определить величины $\sum_{0}^{\infty}(R_\alpha C^-)$ и $\sum_{0}^{\infty}(R_\alpha C^- M)$, т.е.

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty}(R_\alpha C^-) = \frac{K_{1+}\cdot M\sum_{0}^{\infty}R_\alpha^- + K_5\sum_{0}^{\infty}(R_\alpha C^- M)}{K_{1-} + K_p} \quad (11)$$

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty}(R_\alpha C^- M) = \frac{K_4}{K_5}\sum(P_\alpha M\Pi) \quad (12)$$

По принципу детального равновесия для реакции (2) и (3) концентрацию $\sum_{\alpha=0}^{\infty}(P_\alpha M\Pi)$ можно выразить следующим образом:

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty}(P_\alpha M\Pi) = K_3\cdot\Pi\sum_{0}^{\infty}(P_\alpha M) = K_3K_2\cdot\Pi\cdot M\sum_{\alpha=0}^{\infty}P_\alpha \quad (13)$$

После подстановки выражений (11), (12), (13) в уравнение (8) и учитывая [29], что $\sum_{0}^{\infty}R_\alpha^- = (C^-A)_p(1-e^{-K_u t})$, $\sum_{0}^{\infty}R_\alpha = (CA)_p(1-e^{-K_u' t})$, после несложных преобразований скорость полимеризации примет вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{K_u(C^-A)_p e^{-K_u t}}{M_0} + K_p\frac{K_{1+}(C^-A)_p(1-e^{-K_u t})(1-\alpha) + K_2K_3K_4(CA)_p M_0\alpha(1-\alpha)(1-e^{-K_u' t})}{K_{1-}+K_p} \quad (14)$$

где $\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{\Pi}{M_0}$, M_0–начальная концентрация мономера, $(C^-A)_p$, $(CA)_p$ – равновесные концентрации активных центров на стадии инициирования.

Глубину превращения (α) можно выразить через текущие значения тепловыделения по выражению $\alpha = \frac{Q_n^{пр} - Q_n}{Q_n^{\infty}}$, где $Q_n^{пр}$ –наблюдаемые в эксперименте предельные значения тепловыделения, Q_n^{∞} – тепловыделение при 100% конверсии, а Q_n–текущие значения.

Оценки, основанные на данных [29], показывают, что уже при малых глубинах превращения e^{-Kut} и $e^{-K_u't} << 1$.

С учетом этого уравнение (14) может быть переписано следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 e^{-K_u t} + K_2(1-\alpha) + K_3\alpha(1-\alpha)M_0 \ , \qquad (15)$$

где $K_1 = \frac{K_u(C^-A)_p}{M_0}$; $K_2 = K_p \frac{K_{1+}(C^-A)_p}{K_{1-}+K_p}$; $K_3 = K_p \frac{K_2K_3K_4}{K_{1-}+K_p}(CA)_p$:

Анализ уравнения (15) и сопоставление с экспериментальными данными рис. 2а-4а приводятся ниже.

Автоускоряющийся характер кинетических кривых ААПЛ определяется только медленным инициированием. Тогда $K_3\alpha(1-\alpha)M_0=0$ и из (15) получим

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 e^{-K_u t} + K_2(1-\alpha) \qquad (16)$$

Сопоставление выражения (16) с кинетическими кривыми в координатах уравнения $\frac{1}{1-\alpha}\frac{d\alpha}{dt}$ от $\frac{e^{-K_u t}}{1-\alpha}$ с учетом значений [31] K_u, показывает, что кинетические кривые рис. 2а-4а описываются уравнением (16) до глубин полимеризации 0,05-0,08. Более того, анализ показывает, что отклонение от линейной зависимости (в координатах $\frac{1}{1-\alpha}\frac{d\alpha}{dt}$ от $\frac{e^{-K_u t}}{1-\alpha}$) приводит к 15 и более раз меньшему тепловыделению по сравнению с экспериментально наблюдаемыми (рис. 2а-4а). Поэтому можно заключить, что основной причиной автоускорения в ходе анионной активированной полимеризации ε-капролактама является своеобразное воздействие образующегося поли- ε-капролактама на активные центры полимеризации. Таким образом, можно полагать, что первый член уравнения (15) существенно меньше остальных и величиной K_1e^{-Kut} можно пренебречь, т.е.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha)(K_2 + K_3\alpha M_0) \ . \qquad (17)$$

Поэтому с экспериментальными кинетическими кривыми рис. 2а-4а можно сопоставить уравнение (17) или же его упрощенную ($K_3\alpha M_0 >> K_2$) форму, т.е.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_3 M_0 \alpha(1-\alpha)\,. \qquad (18)$$

Для этого уравнение (18) представим в виде:

$$\alpha = K_3 M_0 \int_0^t \alpha(1-\alpha)dt\,. \qquad (18')$$

Как видно из рис. 7 и 8, вплоть до глубоких степеней превращения кинетические кривые полимеризации хорошо описываются выражением (18), лишь на конечных стадиях полимеризации (α=0,89÷0,90 для разных опытов) наблюдается отклонение от линейной зависимости.

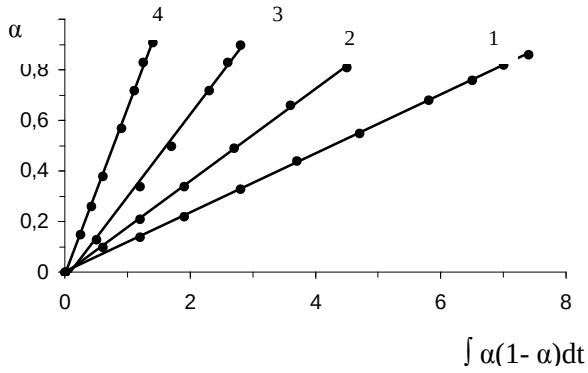


Рис. 7. Зависимость α от ∫ α(1- α)dt при температурах, ^{0}C: 135(1), 150(2), 160(3), 170(4), C_0=A_0=0,091 *моль·л*$^{-1}$.

Нарушение линейной зависимости в конце процесса, как уже было отмечено, связано с переходом от кинетической к диффузионной области. Значения эффективных констант скорости полимеризации (КЗ), определенные при разных температурах из данных рис. 8, приведены в таблице.

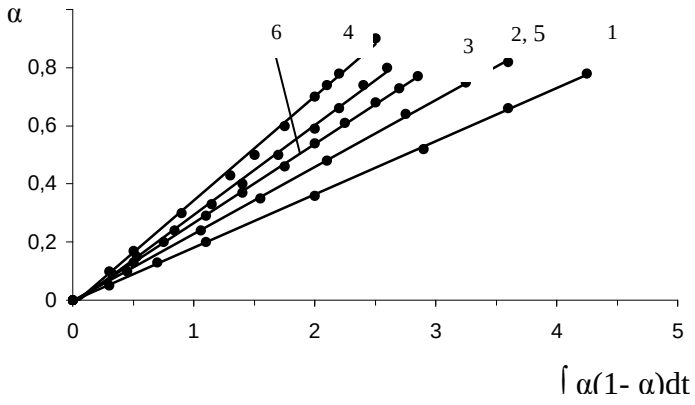


Рис. 8. Зависимость α от ∫ α(1- α)dt при C_0=1,91·10^{-2} *моль·л*$^{-1}$ A_0·10^2 *моль·л*$^{-1}$:1,91(1); 3,82(2); 5,73(3); 7,64(4), A_0=1,91·10^{-2} C_0·10^2 *моль·л*$^{-1}$:3,82(5); 5,73(6).

Таблица

Эффективные значения параметров анионной активированной полимеризации ε-капролактама

T, °C	$K \cdot 10^4$ *л·моль*$^{-1}\cdot$ *с*$^{-1}$	E, *кДж·моль*$^{-1}$	$K_0 \cdot 10^{-4}$ *л·моль*$^{-1}\cdot$ *с*$^{-1}$
135	2,0	66,2	5,4
150	3,1		
160	5,9		
170	11,4		

Определенное значение эффективной энергии активации (E) хорошо согласуется с данными [2, 21, 23], но отличается от значений, полученных в работах [3, 5, 6], в которых для величины энергии активации приведены значения 90, 73 и 155 *кДж·моль*$^{-1}$. Завышенные значения энергии активации для ААПЛ связаны с использованием в работах [3, 5, 6] кинетических уравнений без учета автокатализа.

Из уравнения (17) можно определить максимальную скорость и индукционный период процесса полимеризации.

Решением уравнения (17) является:

$$\alpha = \frac{C \cdot e^{M_0 K_3 t}}{1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t}} \tag{19}$$

Здесь C – постоянная интегрирования. Первая и вторая производные для α будут иметь вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{C \cdot K_3 M_0 e^{M_0 K_3 t}}{(1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t})^2}; \tag{20}$$

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{C(M_0 K_3)^2 e^{M_0 K_3 t}(1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t})^2 - 2(1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t}) \cdot e^{2M_0 K_3 t} \cdot (C \cdot K_3 M_0)^2}{(1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t})^4} \tag{21}$$

Обозначив через t_m время достижения максимальной скорости полимеризации и учитывая, что в точке перегиба вторая производная обращается в нуль, получим

$$C(M_0 K_3)^2 e^{M_0 K_3 t_m}(1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t_m})^2 - 2(1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t_m}) \cdot e^{2M_0 K_3 t_m} C(K_3 M_0)^2 = 0,$$

откуда

$$C \cdot e^{M_0 K_3 t_m} = 1. \tag{22}$$

Подставляя (22) в (19) и (20), получим глубину полимеризации ($\alpha_м$), при которой достигается максимальная скорость полимеризации ($V_м$) и соответствующее выражение для $V_м$.

$$\alpha_M = \alpha\Big/_{t = t_M} = \frac{1}{2};\ V_m = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t=t_m} = \frac{K_3 M_0}{4}. \qquad (23)$$

Из первого выражения (23) следует, что независимо от начальных условий максимальная скорость полимеризации достигается при глубине превращения, равной 1/2. Действительно, как уже было сказано, точка перегиба на кинетических кривых рис. 2а-4а соответствует половине глубины превращения мономера.

Значения максимальной скорости полимеризации, рассчитанные из выражения (23), хорошо согласуются (рис. 5а) с соответствующими экспериментальными значениями, определенными из кинетических кривых рис. 2а, 3а.

Для нахождения величины индукционного периода[1] (t_u) достаточно записать уравнение касательной к кинетической кривой в точке перегиба:

$$\alpha - \frac{1}{2} = \frac{M_0 K_3}{4}(t - t_M), \qquad (24)$$

где t_M – время достижения максимальной скорости полимеризации.

Из выражения (24) при $\alpha \to 0$ получим для величины индукционного периода

$$t_u = t_M - \frac{2}{M_0 K_3}. \qquad (25)$$

На рис. 5б приведено сопоставление рассчитанных значений t_u с экспериментально определенными, где, как видно, также наблюдается достаточно хорошее согласие.

Таким образом, тот факт, что кинетическое уравнение (18) полностью описывает полученные экспериментальные закономерности анионной активированной полимеризации ε-капролактама, свидетельствует о том, что предложенная кинетическая схема (1)-(7) правильно отражает основные закономерности ААПЛ. При этом для количественного описания кинетики анионной активированной полимеризации лактамов может быть использовано уравнение (17) или его упрощенная форма (18).

Работа выполнена по теме "Разработка новых методов получения полимерных нанокомпозитов. Синтез и исследование их свойств", осуществляемой в рамках базового финансирования ГИУА.

[1] Индукционный период есть отрезок, отсекаемый на оси абсцисс касательной к кинетической кривой в точке ее перегиба.

ε-ԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Հ. Ղ. ՊԱՐԻԿՅԱՆ, Ն. Ն. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Իզոթերմ կալորիմետրի մեթոդով, կատալիզատորի, ակտիվատորի սկզբնական կոնցենտրացիաների, ինչպես նաև ջերմաստիճանի փոփոխման պայմաններում ուսումնասիրվել է ε-կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման կինետիկան: Հայտնի մեթոդներով կատարվել է զուգահեռ ընթացող պոլիմերացման և բյուրեղացման գործընթացների կինետիկաների բաժանում: Հայտնաբերվել է, որ պոլիմերացման գործընթացի կինետիկան ունի վառ արտահայտված ինքնաարագացող բնույթ: Կինետիկական կորերի վերլուծության հիման վրա ցույց է տրվել, որ պոլիմերացման առավելագույն արագությունները և ինդուկցիոն շրջանի արժեքները բարդ կերպով կախված են ակտիվատորի և կատալիզատորի սկզբնական կոնցենտրացիաների հարաբերությունից: Ընդ որում փոխարկման աստիճանը, որի դեպքում նկատվում է պոլիմերացման առավելագույն արագություն, կախված չէ պոլիմերացման սկզբնական պայմաններից: Պոլիմերացման առավելագույն արագություն նկատվում է α_{Φ}=0,5 փոխարկման դեպքում:

Ցույց է տրվել, որ պոլիմերացման կինետիկական կորերի ինքնաարագացող բնույթը որոշվում է գործընթացի վրա ընթացքում առաջացող պոլի- ε -կապրոլակտամի ազդեցությամբ: Այս հանգամանքը թույլ է տալիս ստացված կինետիկական հավասարումով նկարագրել պոլիմերացման օրինաչափությունները: Կինետիկական հավասարման վերլուծության հիման վրա ինդուկցիոն շրջանի և առավելագույն արագության համար ստացվել են արտահայտություններ: Ցույց է տրվել, որ դրանք համընկնում են փորձնական տվյալների հետ:

THE KINETICS OF ANION-ACTIVATED POLYMERIZATION OF E-CAPROLACTAM

A. H. TONOYAN, H. K. PARIKYAN, N. N. KIRAKOSYAN and S. P. DAVTYAN

By the isothermal calorimetry method by variations of initial concentrations of catalyst and activator and under various initial temperatures the kinetics of ε-caprolactam's anion-activated polymerization has been investigated. By the methods known from literature separation of parallel going processes of polymerization and crystallization has been realized. It has been shown that the polymerization kinetics has strongly expressed autocatalytic nature. As it is evident from the analysis of polymerization kinetic curves the maximum rates of polymerization and the magnitudes of induction period complexly depend on the catalyst/activator initial concentration ratio. It has been shown that the conversion (α_M), where maximum rate is observed does not depend on initial condition of polymerization and achieves when α_M=0,5

The kinetic equation are achieved, in the supposition, that the autocatalytic nature of polymerization is defined by the obtained poly ε-caprolactam's influence on the processes kinetics which satisfactorily describes all kinetic curves of polymerization.

Based on the kinetic equations analyses the expressions for maximum rate and induction period are obtained and their satisfactory agreement with experimentally obtained ones is shown.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Bessel, Shortal I.B.* // M. Eupop. PolumerI., 1972, v. 8, №11, p.991.
[2] *Rigo A., Fabbri G., Talamini G.* // I. Polym. Sci.: Polymer Letters, 1975, v. 13, p. 409.
[3] *Grenley R.Z., Stauffer I.C., Kurz I.E.* // Macromol Chem., 1969, v.2, №6, p. 561.
[4] *Sekiguchi H.* // Bull. Soc. Chim. France, 1960, №10, p. 1831.
[5] *Sittler E., Šebenda Y.* // Collect. Czech. Chem. Communs., 1968 , v.33, №1, p.270.
[6] *Wittmer P., Gerrens H.* // Makromol. Chem., 1965, v.89, p 27.
[7] *Малкин А.Я., Фролов В.Г., Иванова А.Н., Андрианова З.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1979, т.21А, №3, с.632.
[8] *Šebenda Y.* // J. Macromol. Sci., 1972, v. 6A, p.1145.
[9] *Šebenda Y., Kouřil Y.* // Europ. polymer J., 1971, v.7, p.1637.
[10] *Fiala F., Kraličeк Y.* // Collect. Czech. Chem. Communs, 1975, v. 40, №4, p.1155.
[11] *Šebenda Y., Masař B., Bukač Z.* // J. Polym. Sci.: Polym. Simposia, 1967, v.16, №1, p.339.
[12] *Bukač Z., Šebenda Y.* // I. Polym. Sci., Polym. Simposia, 1973. v.42, №1, p.345.
[13] *Šebenda Y., Kouřil Y.* // Europ. Polym. I. , 1972, v.8, №3, p.437.
[14] *Wichterle O.* // Macromol. Chem.,1960, v.35, №1, p.174.
[15] *Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Курашев В.В., Зайцев В.И.* // Депонир. ВИНИТИ, 1973, №6, 197, РЖХим., 1973, 20, с.189.
[16] *Курашев В.В.* Полиамиды / в кн. "Энциклопедия полимеров", М., Советская энциклопедия, 1974, т.2. с.736.
[17] *Эль-Азмирли М.А., Коршак В.В., Сергеев В.А.* // Высокомолекулярные соединения, 1968, т. 10А, №3, с.640.
[18] *Karger-Kocsis J., Szafner A.* // Macromol. Chem., 1978, v. 179, №3, p.519.
[19] *Chrzczonowicz S., Ostaszevski B.* // Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chim., 1964, v.12, №8, p. 521.
[20] *Karger-Kocsis J., Kiss L.* // Makromol. Chem., 1979, v.180, №6, p.1593.
[21] *Малкин А.Я., Иванова С.Л., Корчагина М.А.* // Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 19А, №10, с. 2237.
[22] *Бегишев В.П., Болгов С.А., Малкин А.Я., Субботина Н.И., Фролов В.Г.* // Высокомолекулярные соединения, 1980, т 22Б, №2, с. 124.
[23] *Wichterle O., Tomka Y., Šebenda Y.* // Colect. Czech. Communs. 1964, v.29, №3, p. 610.
[24] *Tonoyan A.O., Davtyan D.S., Davtyan S.P.* // 3-rd International Symposium of Self Propagating High Temperature Syntesis, 1995, Wahan, China, 1995, p.107.
[25] *Давтян Д.С., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №3, с.191.
[26] *Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №3, с.72.
[27] *Benson R., Cairns T.* // J. Am. Chem. Soc., 1948, v.70, №5, p.2115.
[28] *Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1975, т.17А, №8, с.1647.
[29] *Волкова Т.В.* Автореф. дисс. "Кинетические особенности анионной активированной полимеризации ε-капролактама" канд. хим. наук, М., ИНЭОС, 1982.

[30] *Секичуги Х.* // Успехи химии, 1969, т.38, №11, с. 2075.
[31] *Пономаренко Б.А.* // Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 19А, №8, с. 1670.
[32] *Дубровский С.А., Казанский К.С.* // Кинетика и катализ, 1980, т. 21, вып. 4, с.1056.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

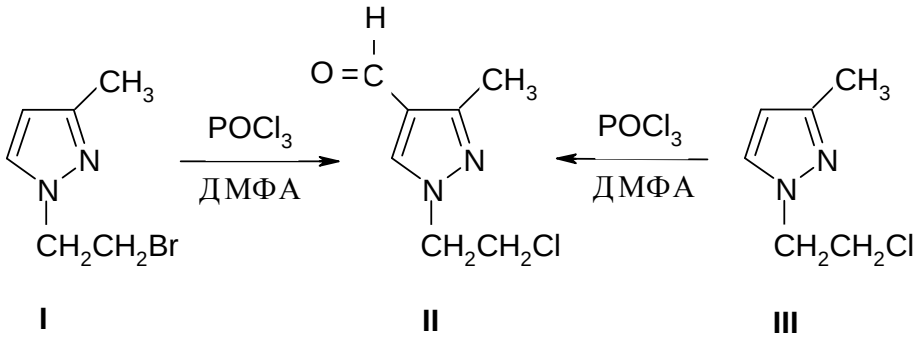
Հայաստանի քիմիական հանդես **59, №2, 2006** Химический журнал Армении

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.784.1.07

ФОРМИЛИРОВАНИЕ 1-(β-БРОМЭТИЛ)-3-МЕТИЛПИРАЗОЛА

Установлено, что формилирование по Вильсмайеру-Хааку [1] 1-(β-бромэтил)-3-метилпиразола (**I**) протекает неоднозначно. Электрофильное замещение в 4-ом положении пиразольного кольца соединения **I** одновременно сопровождается заменой в β-бромэтильной группировке атома брома хлором и образованием 1-(β-хлорэтил)-3-метил-4-формилпиразола (**II**).



I **II** **III**

Строение соединения **II** доказано встречным синтезом [2], путем аналогичного формилирования 1-(β-хлорэтил)-3-метилпиразола (**III**), а также данными ЯМР ^{1}H, масс-спектроскопий и элементным анализом.

Спектры ЯМР ^{1}H зарегистрированы на приборе “Varian Mercury-300” в $(CD_3)_2SO$. Анализ методом ГЖХ проведен на приборе “ЛХМ-8МД”, колонка длиной 1 *м*, заполненная Inerton AW-HMDS, пропитанным 10% Carbovax-20M, скорость газа-носителя (гелий) 40 *мл/мин*, температура детектора 220°C. Масс-спектр снят на приборе “МХ-1321А” (прямой ввод, энергия ионизации 60 *эВ).*

1-(β-Хлорэтил)-3-метил-4-формилпиразол (II). К нагретой до 90°C смеси 0,1 *моля* соединения **I** и 0,6 *моля* диметилформамида при перемешивании в течение 1 *ч* осторожно прибавляли 0,2 *моля* хлорокиси фосфора так, чтобы температура экзотермической реакции не превышала 120°C. Охлажденную ледяной водой смесь нейтрализовали водным раствором ацетата калия,

экстрагировали хлороформом и высушили $MgSO_4$. После удаления растворителя остаток разогнали в вакууме. Выход 85,7%; т. кип. 122°C/1 *мм рт ст*, при стоянии кристаллизовалось, т. пл. 91-93°C (из CCl_4). Найдено, %: C 49,33; H 4,20; Cl 20,52; N 16,23. $C_7H_9ClN_2O$. Вычислено, %: C 48,71; H 5,26; Cl 20,54; N 16,23. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО), δ, м. д., J (*Гц*): 2,35 с (3H, 3-CH_3), 4,11 т (2H, J = 2,0, N-CH_2), 4,42 т (2H, J = 2,0, CH_2Cl), 8,4 с (1H, 5-H), 9,81 с (1H, CH=O). Масс-спектр, m /z (I отн, %): 174 (33), 173 (25), 172 (82), 171 (78), 123 (100), 110 (80), 109 (90), 81 (35), 68 (25).

1-(β-ԲՐՈՄԷԹԻԼ)-3-ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈԼԻ ՖՈՐՄԻԼՈՒՄԸ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 1-(β-բրոմէթիլ)-3-մեթիլպիրազոլի ֆորմիլումն ըստ Վիլսմայեր-Հաակի միանշանակ չի ընթանում: Պիրազոլային օղակի 4-րդ դիրքում էլեկտրոֆիլ տեղակալմանը զուգընթաց տեղի է ունենում բրոմի ատոմի տեղակալում քլորով՝ 1-(β-քլորէթիլ)-3-մեթիլպիրազոլի առաջացմամբ:

FORMILATION OF 1-(β-BROMETHYL)-3-METHYLPYRAZOLE

H. S. ATTARYAN

It is shown, that formilation of 1-(β-bromethyl)-3-methylpyrazole proceeds ambiguously. The electrophilic replacement in the 4-th position of the pyrazole's ring is simultaneously accompanied by replacement of the atom bromine by chlorine.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Общий практикум по органической химии / под ред. *А.Н.Коста.* М., Мир, 1965, с. 312.

[2] *Аттарян О.С., Гавалян В.Б., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г.* // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, №8, с. 496.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

О. С. АТТАРЯН

Поступило 20 III 2006

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”.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Հոբելյաններ

Բաբայան Ա.Թ. 3
Թադևոսյան Գ.Տ. 6

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մանթաշյան Ա.Հ., Միքայելյան Ա.Ժ. Ջրածնի ցածր ջերմաստիճանային կայուն և «ընդհատվող» շղթայական բոցերը SO_2-ի հավելումների առկայությամբ..... 8
Մանուկյան Խ.Վ. Ջերմային ակտիվացման պայմաններում B-TiN համակարգի այրումը և BN-TiB_2 կոմպոզիցիոն փոշիների սինթեզը..... 18
Միքայելյան Ա.Ժ. Ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի միջավայրում ծծմբի օքսիդների՝ SO_2 և SO_3 փոխարկման կինետիկական վերլուծություն մաթեմատիկական մոդելավորման եղանակով..... 25

Անօրգանական քիմիա

Խանամիրովա Ա.Ա., Հադիմոսյան Հ.Ռ., Ապրեսյան Լ.Պ., Չիլինգարյան Լ.Ա. Ենթամանրաբյուրեղային կորունդի գոյացում, որպես պրեկուրսորներ ամորֆ ալյումինի հիդրօքսիդների և հիմնային օկսոկարբոնատների օգտագործմամբ 31

Անալիտիկ քիմիա

Դարբինյան Հ.Հ., Զաքարյան Շ.Ս., Շապոշնիկովա Գ.Ն., Խաչատրյան Հ.Գ. Սելեն(IV)-ի և ալլիլթիոմիզանյութի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը և նրա որոշումն ամպերաչափական տիտրման եղանակով 41
Առստամյան Ժ.Մ., Մանգասարյան Ս.Հ. Պղնձի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը բյուրեղային մանուշակագույնով բնական և հոսքաջրերում 48
Թորոսյան Գ.Հ., Իսակով Ա.Ա., Ալեքսանյան Ա.Ռ., Հովհաննիսյան Դ.Ն. Ֆենոլի հեռացումը լուծույթներից ալյումասիլիկատներով և նրա հետագա քիմիական փոխակերպումը 53

Օրգանական քիմիա

Կոնկովա Ս.Գ., Խաչատրյան Ա.Խ., Բադասյան Ա.Է., Անտանոսյան Ս.Կ., Աթթարյան Հ.Ս., Սարգսյան Մ.Ս. Ացիլացման և ցիանէթիլացման ռեակցիաներում իմին – 1,3-օքսազացիկլոալկան տաուտոմերների շարքի ռեակցիոնունակությունը 60
Սաղյան Ա.Ս., Բաբայան Է.Պ., Գեոլչանյան Ա.Վ., Մալեն Վ.Ի., Պրիպադչև Դ.Ա. Ni(II) իոնի հետ (1S, 2R)- և (1S, 2S)-ամինոցիկլոպրոպան-1,2-դիկարբոնաթթուների մոնոէսթերների ու (2S, 4R)-բրոմ-գլուտամինաթթվի և (S)-2-[N-(N'-բենզիլպրոլիլ)ամինա]բենզոֆենոնի Շիֆֆի հիմքի առաջացրած նոր քիրալային կոմպլեքսների դիաստերեոսելեկտիվ սինթեզը .. 70
Գևորգյան Ա.Հ., Առաքելյան Ա.Ս., Հասրաթյան Գ.Վ., Պետրոսյան Ա.Գ., Պետրոսյան Կ.Հ., Փանոսյան Գ.Ա. 3-Մեթիլթիրազոլի տաուտոմերիայի և ռեակցիոնունակության իոնա-զույգային վարկած 83

Մեսրոպյան Է.Գ., Ավետիսյան Ա.Ա., Գալստյան Ա.Ս., Հարությունովա Ի.Ռ., Շահնազարյան Գ.Ա. Մորֆոլին պարունակող պրոպան-2-ոլերի նոր ածանցյալների սինթեզ 93
Անտանոսյան Ս.Կ. N-Ալկիլ-3-մեթիլ- և N-ալկիլ-5-մեթիլպիրազոլների ֆորմիլացումը Վիլսմայեր-Հաակի մեթոդով 99

Պոլիմերների քիմիա

Տոնոյան Ա.Հ., Պարիկյան Հ.Ղ., Կիրակոսյան Ն.Ն., Դավթյան Ս.Պ. ε–Կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման կինետիկան 104

Նամակներ խմբագրությանը

Աթթարյան Հ.Ս. 1-(β-Բրոմէթիլ)-3-մեթիլպիրազոլի ֆորմիլումը 120

Կանոններ հեղինակների համար 122

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Юбилеи

Бабаян А.Т. 3

Татевосян Г.Т. 6

Общая и физическая химия

Манташян А.А., Микаелян А.Ж. Стабильные и “прерывистые” низкотемпературные цепные пламена водорода в присутствии добавок SO_2 8

Манукян Х.В. Термически активированное горение системы B-TiN и синтез композиционных порошков Bn-TiB_2 18

Микаелян А.Ж. Кинетический анализ превращения оксидов серы – SO_2 и SO_3 в среде цепной реакции окисления водорода методом математического моделирования 25

Неорганическая химия

Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян А.П., Чилингарян Л.А. Образование субмикрокристаллического корунда с использованием аморфных гидроксидов и основных оксокарбонатов алюминия в качестве прекурсоров 31

Аналитическая химия

Дарбинян Г.Г., Закарян Ш.С., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Изучение взаимодействия селена(IV) с аллилтиомочевиной и его определение методом амперометрического титрования 41

Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди кристаллическим фиолетовым в природных и сточных водах 48

Торосян Г.О., Исаков А.А., Алексанян А.Р., Оганесян Д.Н. Удаление фенола из растворов алюмосиликатами и его дальнейшее химическое преобразование 53

Органическая химия

Конькова С.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Антаносян С.К., Аттарян О.С., Саргсян М.С. Реакционная способность таутомеров в ряду имин – 1,3- оксазациклоалканов в реакциях ацилирования и цианоэтилирования 60

Сагиян А.С., Бабаян Э.П., Геолчанян А.В., Малеев В.И., Припадчев Д.А. Диастереоселективный синтез новых хиральных комплексов иона Ni(II) оснований Шиффа (S)-2-[N-(N’-бензилпролил)амино]бензофенона с моноэфирами (1S,2R)- и (1S,2S)-1-аминоциклопропан-1,2-дикарбоновых кислот и (2S,4R)-4–бромглутаминовой кислоты 70

Геворкян А.А., Аракелян А.С., Асратян Г.В., Петросян А.Г., Петросян К.А., Паносян Г.А. Ионно-парная версия таутомерии и реакционной способности 3-метилпиразола 83

Месропян Э.Г., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р., Шахназарян Г.А. Синтез новых производных морфолинсодержащих пропан-2-олов 93
Антаносян С.К. Формилирование N-алкил-3-метил- и N-алкил-5-метилпиразолов по Вильсмайеру-Хааку..... 99

Химия полимеров

Тоноян А.О., Парикян Э.К., Киракосян Н.Н., Давтян С.П. Кинетика анионной активированной полимеризации ε-капролактама..... 104

Письма в редакцию

Аттарян О.С. Формилирование 1-(β-бромэтил)-3-метилпиразола 120

Правила для авторов

122

CONTENTS

Anniversaries

Babayan A.T. 3
Tatevosyan G.T. 6

General and Physical Chemistry

Mantashyan A.A., Mikayelyan A.G. The stable and "pulsating" low temperature chain flames of hydrogen in the presence of SO_2 additions 8
Manukyan Kh.V. Thermally activated combustion of B-TiN system and synthesis of Bn-TiB_2 composite powders 18
Mikayelyan A.G. Kinetic analysis of sulphur oxides-SO_2 and SO_3 transformation in the medium of hydrogen oxidation chain reaction by the mathematical simulation 25

Anorganic Chemistry

Khanamirova A.A., Hadimosyan H.R., Apresyan L.P., Chilingaryan L.A. Formation of submicrocrystalline corundum by using of amorphous aluminium hydroxides and basis aluminium oxocarbonates as precursors 31

Analytic Chemistry

Darbinyan H.H., Zaqaryan Sh.S., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G. A study of the interaction of selenium(IV) with allylthiourea and its determination by means of amperometric titration method . 41
Arstamyan Zh.M., Mangasaryan S.H. Extraction-absorptiometric determination of copper by crystal violet in natural and waste waters 48
Torosyan G.H., Isakov A.A., Aleksanyan A.R., Hovhannisyan D.N. The phenol sorption from solution by alumosilicates and its further chemical conversion 53

Organic Chemistry

Konkova S.G., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Antanosyan S.K., Attaryan H.S., Sargsyan M.S. The reactivity of the tautomers in the imine – 1,3-oxazacycloalkanes series in the reactions of the acylation and the cyanoethylation 60
Saghiyan A.S., Babayan E.P., Geolchanyan A.V., Maleev V.I., Pripadchev D.A. Diastereoselectiv synthesis of new Ni(II) complexes of Schiff's base of (S)-2-[N-(N'-benzylprolyl)amino]benzophenone with monoetheres of (1S,2R)- and (1S,2S)-1-aminocyclopropane-1,2-dicarboxylic acids and (2S,4R)-bromglutamic acid 70
Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Asratyan G.V., Petrosyan A.G., Petrosyan K.H., Panosyan G.A. The ion pair version on the tautomery and reactivity of 3-methylpyrazole 83

Mesropyan E.G., Avetissyan A.A., Galstyan A.S., Harutyunova I.R., Shahnazaryan G.A. The synthesis of new derivatives of morpholincontaining propan-2-ols 93
Antanosyan S.K. Formilation of N-alkyl-3-methyl- and N-alkyl-5-methylpyrazoles by Wilsmayer-Haak's method 99

Polymeric Chemistry

Tonoyan A.H., Parikyan H.K., Kirakosyan N.N., Davtyan S.P. The kinetics of anion-activated polymerization of ε-caprolactam 104

Letters to Editors

Attaryan H.S. Formilation of 1-(β-bromethyl)-3-methylpyrazole 120

Rules for Authors 122