

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 ԿՈՒԵԳԻՍ

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱՐՍՅԱՆ Ս.Գ., ԲԵԼԵՑԿԱՅԱ Ի.Պ. (Ռուսաստան), ԲԵՆԼԻՆ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԲՈՐԻՍՈՎ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԴԱՎԹՅԱՆ Ս.Պ., ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ Գ.Վ., ՆՈՐԱԿՅԱՆ Ա.Ս., ՍԱԳՅԱՆ Օ.Ս. (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., ВАРДАНЫАН И.А. (ответств. редактор), ДЖАВАДЯН В.Г., КОСТАНЫАН К.А. (ответств. редактор), КУРТИКЯН Т.С., МАРКАРЯН Э.А., МАТНИШЯН А.А. (ответств. редактор), МИРЗОЯН Ф.В., НЕРСЕСЯН С.А., ОВАКИМЯН М.Ж. (ответств. редактор), ПАНОСЯН Г.А., САГИАН А.С., ХАЧАТРЯН А.Г. (ответств. редактор)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВETИСЯН 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” реферировується
в “Chemical Abstracts” (США) и РЖХим (Россия).*

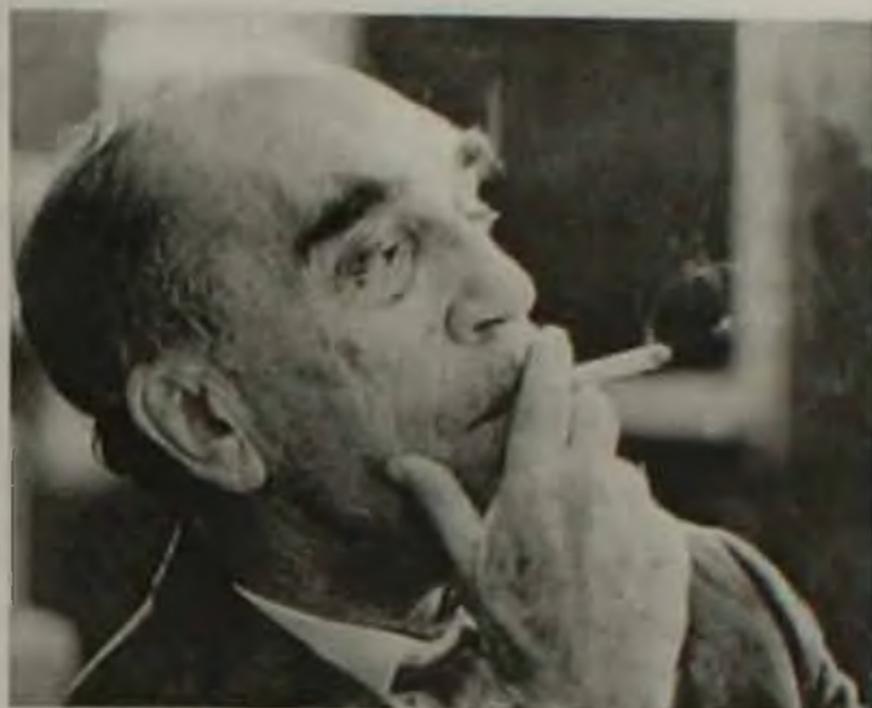
<http://chemjournal.sci.am>

© Издательство “Титутюн” НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 2006

ЮБИЛЕИ

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕМЕНОВ

(к 110-летию со дня рождения)



Исполнилось 110 лет со дня рождения одного из великих ученых 20-го века Николая Николаевича Семенова. Его основополагающие труды и открытия во многом определили стремительное развитие химической кинетики, теории и практики процессов горения. Количественные основы теории химического превращения, заложенные Якобом Вант-Гоффом и Сванте Аррениусом, обогатились революционно новыми представлениями о химических реакциях и их проявлениях.

Николаем Николаевичем Семеновым были открыты цепные разветвленные реакции, создана общая теория цепных реакций. Он показал, что в природе существуют два вида взрыва – цепной и тепловой, и в основе обоих этих видов лежит химическая реакция. Были заложены основы теории горения и воспламенений. Особой заслугой Николая Николаевича является также то, что он первым показал существование в природе больших классов химических реакций, протекающих по сложному механизму, и привлек внимание исследователей к изучению механизма этих сложных реакций. Оказалось, что химические реакции, как правило, по сути сложные процессы, определяемые множеством одновременно протекающих элементарных стадий, каждая из которых в отдельности может быть определена как моно-, би-, тримолекулярная реакция.

Фундаментальные труды Николая Николаевича получили основополагающее значение в возникновении новой области науки – химической физики. Созданная им научная школа получила всемирную известность. Его заслуги были отмечены Нобелевской, Ленинской и

Государственными премиями. Он дважды был удостоен звания Героя Социалистического Труда, многих орденов и высоких правительственных наград. Сегодня основанный им Институт химической физики АН СССР (ныне Российской Академии наук), которым он руководил до конца жизни, носит его имя.

В научной школе академика Н.Н.Семенова выросла плеяда выдающихся ученых, которые развили его учение и внесли огромный вклад в мировую и отечественную науку – химическую кинетику, теорию горения и взрыва.

Трудно переоценить влияние Н.Н.Семенова, его научной школы и учений на развитие естествознания в целом. Развитие науки привело к выводу, что феноменология химических цепных разветвленных реакций идентична феноменологии процессов ядерного распада. Аналогичное поведение проявляют также и некоторые процессы в живых организмах. Радикально-цепные процессы оказались широко распространенными в природе. Сегодня с большой интенсивностью изучаются процессы горения и химия процессов горения. Наряду с экспериментальными методами изучения этих процессов для анализа химического механизма процессов горения широко применяются методы математического моделирования.

Учение Н.Н.Семенова получило быстрое развитие в СССР и во всем мире. Оно развивается и в Армении. При поддержке Николая Николаевича в Академии наук республики создан Институт химической физики, основателем которого стал один из его ближайших учеников – академик АН Арм.ССР А.Б.Налбандян. Первые научные кадры для Армении воспитывались в школе Н.Н.Семенова – в Институте химической физики АН СССР.

Николай Николаевич приезжал в Ереван в 1967г. и ознакомился с достижениями тогда еще Лаборатории химической физики АН Арм.ССР, которая позже стала Институтом. Его радовали научные успехи молодых ученых этого нового, но быстро развивающегося очага по химической физике.

В Институте химической физики Академии наук Армении развиваются исследования в области кинетики и механизма радикально-цепных реакций и процессов горения. Институт является носителем научных традиций школы Н.Н.Семенова.

Ученые Армении вместе с мировой научной общественностью отмечают знаменательную дату – 110-летие со дня рождения великого естествоиспытателя Николая Николаевича Семенова, чей образ нам бесконечно дорог.

Академик НАН РА А.Мапашян

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.66.095.2/4

УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ПРИНЦИПА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ
КОНЦЕНТРАЦИЙ В ТЕОРИИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Д. С. ДАВТЯН, А. О. ТОНОЯН, А. О. ЗАКАРЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 3 III 2006

Проведен численный анализ одномерного фронта радикальной полимеризации виниловых мономеров. Показано, что зона реакции может быть как узкой, так и широкой. Получены условия применимости принципа квазистационарных концентраций. На основе численного счета и анализа полученных результатов сделан вывод о том, что в случае узких зон реакции принцип квазистационарных концентраций позволяет определить основные характеристики распространения фронта полимеризации в аналитическом виде.

Рис. 7, библ. ссылок 19.

В литературе достаточно много экспериментальных [1-7] и теоретических [8-15] работ по фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров, однако условия применимости принципа квазистационарных концентраций (КСК) практически не исследованы. Дело в том, что, как и для процессов горения и СВС, в теории фронтальной радикальной полимеризации, кроме принципа КСК, широко используется метод узости реакционной зоны Франк-Каменецкого [16]. При этом, если для многих процессов горения и СВС реакционная зона является узкой, то для фронтальной радикальной полимеризации суммарный порядок полимеризации больше единицы, эффективные энергии активации относительно низкие (40÷80 кДж/моль, реакционная зона оказывается не всегда узкой. Следовательно, для процессов фронтальной полимеризации температурный интервал, где происходит основное превращение мономера в полимер, зависит от ряда кинетических факторов: порядка реакции по мономеру, инициатору, от энергии активации констант скоростей иницирования и роста цепей. Поэтому при фронтальной

полимеризации либо осуществляется узость зоны реакции и полимер практически образуется при постоянной температуре, близкой к температуре предельного разогрева, либо при переменной. Можно ожидать, что точность квазистационарного приближения определяется узкой или широкой зонами реакции. Поэтому, прежде чем исследовать вопрос о применимости принципа КСК в процессах фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров, необходимо исследовать количественное соотношение профилей температуры и конверсии.

Анализ конверсионных и температурных профилей. Уравнения, описывающие изменение температуры¹ (Т), концентрации инициатора (I), мономера (M) и макрорадикалов (R) в условиях распространения одномерного фронта полимеризационных волн, могут быть записаны следующим образом:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - Q \frac{\partial M}{\partial t}, \quad (1)$$

$$-\frac{\partial I}{\partial t} = fK_i I, \quad (2)$$

$$-\frac{\partial M}{\partial t} = K_p RM, \quad (3)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = fK_i I - K_t R^2, \quad (4)$$

где c , ρ , γ – теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности; Q – тепловой эффект реакции; f – эффективность иницирования, значение которой в дальнейшем для простоты принимается равным единице; x – координата

реакции, а $K_i = K_{i0} \exp(-\frac{E_i}{RT})$, $K_p = K_{p0} \exp(-\frac{E_p}{RT})$,

$K_t = K_{t0} \exp(-\frac{E_t}{RT})$ – температурные зависимости констант скоростей

иницирования роста и бимолекулярного обрыва цепей, где K_{i0} , K_{p0} , K_{t0} , E_i , E_p , E_t – предэкспоненциальные множители и энергии активации указанных констант скоростей, соответственно. Предполагается, что в начальный момент времени:

$$t = 0, \quad T(x) = T_0, \quad T(x = 0) = T_3; \quad I = I_0, \quad M = M_0, \quad R = 0$$

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0}^{x=+\infty} = 0 \quad (5)$$

¹ Предполагается, что теплофизические характеристики не зависят от температуры и глубины превращения.

T_0 – начальная температура, T_3 – температура внешнего источника для иницирования тепловой волны, I_0 , M_0 – начальные концентрации инициатора и мономера.

Система дифференциальных уравнений (1)-(4) с условиями (5) решалась численно. При этом были использованы кинетические и теплофизические параметры, характерные для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров [2, 9, 10, 17-19].

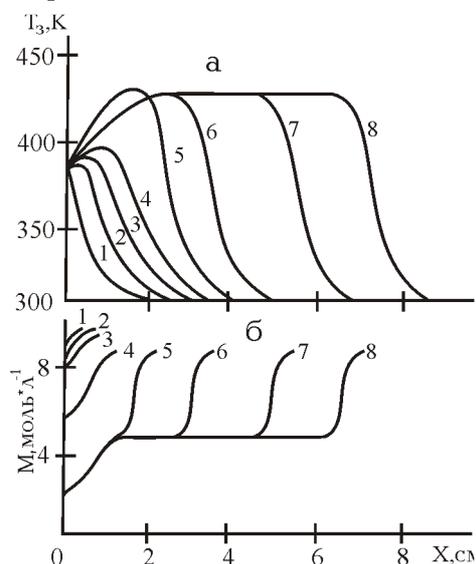


Рис. 1. Профили изменения температуры (а) и концентрации мономера (б) по направлению фронта реакции. t , с: 200(1), 800(2), 1600(3), 2400(4), 3000(5), 3600(6), $I_0=10^{-2}$ моль·л⁻¹, $M_0=10$ моль·л⁻¹.

На рис. 1 представлены профили изменения температуры и глубины превращения по направлению фронта полимеризации. Видно, что в близлежащих от начала реактора слоях разогрев идет за счет внешнего источника ($T_3=380$ К) тепла, что и приводит к полимеризации в этих слоях.

По мере протекания полимеризации выделившееся тепло передается в соседние слои, где иницируется полимеризация, и таким образом на расстоянии 2-3 см от начала реактора внешний источник уже не играет существенной роли. Начиная с этого момента распространение полимеризационного фронта осуществляется за счет экзотермичности

реакции полимеризации и устанавливается стационарное состояние. В стационарном состоянии глубина превращения, предельная температура разогрева и скорость фронта остаются неизменными по всей длине реактора. В установившемся стационарном режиме фронтальной полимеризации глубина превращения определяется “выгоранием” инициатора [2]. Сравнение кр. 1 и 2 рис. 2, которые определены для установившегося стационарного процесса фронтальной полимеризации, показывает, что ширина² реакционной зоны (Δx_M) намного меньше ширины изменения температуры (Δx_T). При этом основная масса мономера реагирует при температурах, близких к температуре предельного разогрева реакционной смеси. В данном случае реакционная зона

² В качестве ширины зоны реакции и ширины изменения температуры принято считать соответствующие интервалы по координате фронта (x), где происходит основное превращение мономера (Δx_M) и изменение температуры от максимального значения до начального (Δx_T).

является узкой – полимеризация протекает при температуре, близкой к температуре предельного разогрева.

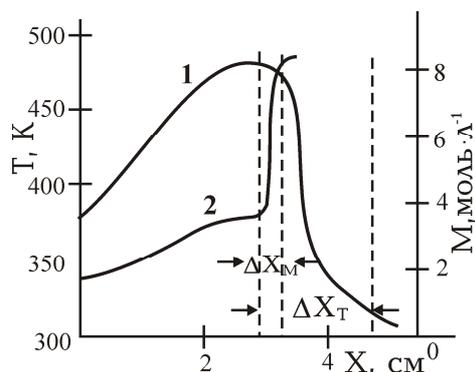


Рис. 2. Профили изменения температуры (1) и концентрации мономера (2) на стационарном участке полимеризационной волны. Пунктирными линиями показана ширина зоны превращения мономера (ΔX_m) и изменения температуры (ΔX_T)

Для изучения влияния различных кинетических параметров на ширину реакционной зоны численный счет системы (1)-(4) проводили при варьировании значений констант скоростей реакций, их энергии активации, концентрации мономера, инициатора, а также порядка реакции по мономеру и инициатору. Анализ результатов численного счета показывает, что при варьировании значений констант скоростей, концентрации мономера и инициатора в разумных пределах реакционная зона практически остается узкой. Лишь при увеличении порядка реакции по мономеру или по инициатору и при уменьшении эффективной энергии активации процесса полимеризации наблюдается расширение реакционной зоны. Для примера зависимость отношения $\Delta X_m / \Delta X_T$ от формального порядка (n) реакции по мономеру приведена на рис. 3.

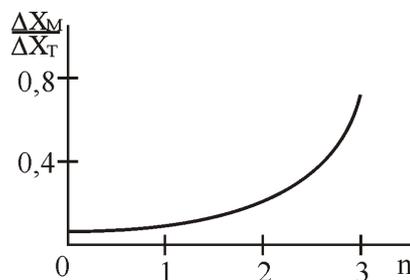


Рис. 3. Зависимость величины $\Delta X_m / \Delta X_T$ от формального порядка реакции по мономеру.

Видно, что при значениях n, равных 0 или 1, реакционная зона является узкой. Начиная с значений n больше 1 наблюдается расширение зоны реакции и полимеризация протекает при переменной температуре. В качестве иллюстрации широкой зоны реакции на рис. 4 приведены профили изменения

глубины превращения (кр. 2) и температуры (кр.1). Как видно из рисунка, величины ΔX_M и ΔX_{T_1} соизмеримы.

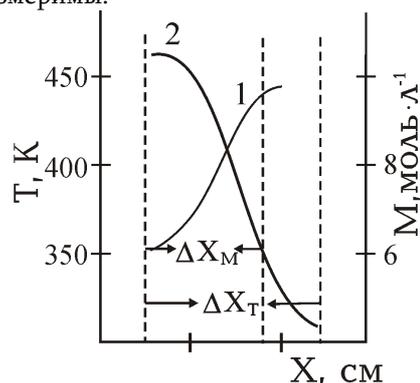


Рис. 4. Профили температуры (1) и концентрации мономера (2) при формальном порядке реакции по мономеру, равному 3.

Условия применимости принципа квазистационарных концентраций в условиях изотермической полимеризации. В условиях изотермической радикальной полимеризации виниловых мономеров использование принципа КСК сводится [19] к тому, что скорость изменения концентрации макрорадикалов намного меньше скорости полимеризации, т.е. $|dR/dt| \ll |dM/dt|$. Следовательно, в уравнении для концентрации макрорадикалов

$$\frac{dR}{dt} = K_i I - K_t R^2 \quad (6)$$

можно полагать, что $dR/dt = 0$. Тогда для квазистационарной концентрации макрорадикалов получим:

$$R_{\text{кв}} = \left(\frac{K_i I}{K_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

При постоянной скорости инициирования ($K_i I = \text{const}$) решением уравнения (6) является:

$$R(t) = \left(\frac{K_i I}{K_t} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \text{th} \left(K_i I K_t \right)^{\frac{1}{2}} \cdot t \quad (8)$$

На основании выражений (7), (8) получим:

$$\frac{R(t)}{R_{\text{кв}}} = \text{th} \left(K_i I K_t \right)^{\frac{1}{2}} \cdot t \quad (9)$$

Анализ выражения (9) показывает, что если среднее время жизни полимерных растущих цепей ($t_{ц} (1/(K_i K_t)^{1/2})$) намного меньше характерного времени полимеризации ($t_{п} (1/K_p R_{кв} = (1/K_p) (K_t/K_i I)^{1/2})$), т.е. если $t_{ц} \ll t_{п}$, то $R(t)/R_{кв} = 1$ и принцип КСК применим. Из неравенства $t_{ц} \ll t_{п}$ следует

$$A_1 = \frac{K_t}{K_p} \gg 1, \quad (10)$$

которое является необходимым условием использования принципа КСК. Дело в том, что в случае, когда скорость иницирования в ходе полимеризации меняется, необходимо дополнительно потребовать, чтобы среднее время жизни растущих макромолекул было намного меньше времени полного расходования инициатора (t_i). Поскольку $t_i(1/K_i)$, то из условия $t_i \gg t_{ц}$ получим:

$$A_2 = \frac{(IK_t)^{1/2}}{K_i} \gg 1 \quad (11)$$

Таким образом, одновременное выполнение неравенств (10) и (11) позволяет использовать принцип КСК для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров в изотермических условиях. Теперь с учетом условий (10), (11) рассмотрим принцип КСК применительно к процессам фронтальной радикальной полимеризации.

Малый параметр и физические критерии применимости принципа КСК.

Для установившегося стационарного режима фронтальной полимеризации система уравнений (1)-(4) с условиями (5) может быть заменена системой с безразмерными переменными – температуры (θ), глубины превращения (α), концентрации макрорадикалов (r) и инициатора (i) следующим образом:

$$\frac{d\theta}{d\xi} = u \frac{[\gamma(\theta - \theta_0) - \alpha]}{\gamma} \quad (11)$$

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{\omega \Gamma \varphi_0(\theta)(1 - \alpha)r}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (12)$$

$$\frac{dr}{d\theta} = \omega \frac{b\eta\varphi_1(\theta)(1 - i) - B\varphi_2(\theta)r^2}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (13)$$

$$\frac{di}{d\theta} = \omega\eta \frac{\varphi_1(\theta)(1 - i)}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (14)$$

$$\omega = \frac{\gamma^2}{u^2}, \quad \Omega(\theta, \alpha) = \gamma(\theta - \theta_n) - \alpha$$

$$\theta = \theta_0; \quad \alpha = r = i = 0$$

$$\theta = \theta_k; \quad \alpha = \alpha_k; \quad r = 0; \quad i = 0 \quad (15)$$

$$\theta_k = \theta_0 + \frac{\alpha_k}{\gamma}$$

$$\varphi_j(\theta) = \begin{cases} 0 & \text{при } \theta_0 \leq \theta \leq \theta_0 + \delta \\ \exp\left(\frac{S_j \theta}{1 + \beta \theta}\right) = [\varphi(\theta)]^{S_j} & \text{при } \theta > \theta_0 + \delta; \quad j = 0, 1, 2 \end{cases} \quad (16)$$

В уравнениях (11)-(16) использованы следующие обозначения:

$$\theta = \frac{E_{\text{эф}}}{R_{\text{газ}} T^2} (T - T_*), \quad \theta_0 = \frac{E_{\text{эф}}}{R_{\text{газ}} T_*^2} (T_0 - T_*), \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad x_*^2 = \frac{\lambda t_*}{c\rho}$$

$$t_* = \frac{\gamma}{K_{\text{эф}} \exp(-E_{\text{эф}}/RT_*) \cdot M_0^{\frac{1}{2}}}, \quad \gamma = \frac{c\rho \cdot \beta T_*}{QM_0}, \quad \beta = \frac{RT_*}{E_{\text{эф}}}, \quad \alpha = \frac{M_0 - M}{M_0}$$

$$i = \frac{I_0 - I}{I_0}; \quad r = \frac{R}{M_0}; \quad b = \frac{I_0}{M_0}; \quad B = K_{i0} \exp\left[\frac{(E_{\text{эф}} - E_t)}{RT_*}\right] \cdot \frac{M_0^{\frac{1}{2}}}{K_{\text{эф}}}; \quad (17)$$

$$\Gamma = K_{p0} \exp\left[\frac{(E_{\text{эф}} - E_p)}{RT_*}\right] \cdot \frac{M_0^{\frac{1}{2}}}{K_{\text{эф}}}; \quad \eta = \frac{B}{\Gamma^2} = \frac{K_{i0}}{K_{\text{эф}} \cdot M_0^{\frac{1}{2}}} \exp\left[\frac{(E_{\text{эф}} - E_i)}{RT_*}\right]$$

$$S_0 = \frac{E_p}{E_{\text{эф}}}; \quad S_1 = \frac{E_i}{E_{\text{эф}}}; \quad S_2 = \frac{E_t}{E_{\text{эф}}}; \quad \xi = \xi_0 + u\tau$$

В уравнениях и обозначениях (11)-(17) $\theta_k = \theta(+\infty)$, $\alpha_k = \alpha(+\infty)$ – конечные значения безразмерной температуры и глубины превращения; θ_0 – начальная температура; T_* , t_* , x_* – некоторые масштабные температура, время, координата; u

– скорость фронта; δ – величина обрезки источника³ тепловыделения; $K_{эф}$, $E_{эф}$ – эффективные константа скорости полимеризации и энергия активации; $\varphi_j(\theta)$ ($j=0,1,2$) – непрерывные функции от θ а $S_1 > 1$, $S_1 > S_2$.

В данной задаче величины θ_k и α_k являются неизвестными величинами, которые необходимо определить наряду со скоростью фронта – u . Именно этим исследуемая задача отличается от обычно рассматриваемых задач подобного рода.

Задачу (11)-(16) будем называть полной задачей, тогда как использование принципа КСК сводит задачу к квазистационарной, т.е.

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{\omega b^{\frac{1}{2}} \varphi_0(\theta)(1-\alpha)(1-i)^{\frac{1}{2}}}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (12)$$

$$r = \frac{1}{\Gamma} [b\varphi_1(\theta)(1-i)/\varphi_2(\theta)]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

$$\frac{di}{d\theta} = \omega\eta \frac{\varphi_1(\theta)(1-i)}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (14)$$

$$\theta = \theta_0; \quad \alpha = i = 0$$

$$\theta = \theta_k; \quad \alpha = \alpha_k; \quad i = 1$$

Сравнение систем уравнений (12)-(15) и (12)-(15) показывает, что квазистационарная система (12)-(15) может быть получена из полной (12)-(15) как асимптотика по малому параметру (ε). Систему с малым параметром можно получить, например, если представить (Γ и B в виде $\Gamma = \frac{\bar{\Gamma}}{\varepsilon}$, $B = \frac{\bar{B}}{\varepsilon^2}$, где $\alpha \ll 1$, Γ , B – величины порядка единицы. Вводя переменную $v=r/\varepsilon$ вместо системы (12), (13), (15), получим:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \omega \frac{\bar{\Gamma} \varphi_0(\theta)(1-\alpha)v}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (18)$$

$$\varepsilon \frac{dv}{d\theta} = \frac{\omega b \eta \varphi_1(\theta)(1-i) - \bar{B} \varphi_2(\theta)v^2}{\Omega(\theta, \alpha)} \quad (19)$$

³ Процедура с обрезкой функции тепловыделения связана с тем, что скорость тепловыделения вблизи начальной температуры среды T_0 должна быть равна нулю. В противном случае, уравнение теплопроводности стационарного решения не имеет.

$$\theta = \theta_0; \quad \alpha = v = i = 0 \quad (20)$$

Как уже было отмечено, в качестве критериев применимости принципа КСК в изотермическом режиме используются условия (10), (11), где значения константы скоростей K_t , K_p , K_i определяются при температуре изотермического процесса. При полимеризации в неизотермических условиях A_1 , A_2 являются функциями температуры и могут существенно меняться. Из (17) следует, что

$$\Gamma = \frac{A_2(T_*)}{b^{Y_2}}; \quad B = \frac{A_1(T_*)A_2(T_*)}{b^{Y_2}}; \quad \eta = \frac{B}{\Gamma^2};$$

В условиях фронтальной полимеризации в качестве T_* удобнее брать температуру, соответствующую максимуму функции тепловыделения, т.е. температуру, при которой A_1 , A_2 обычно имеют значения, близкие к минимальным. Поэтому, если условия (10), (11) выполняются во всем диапазоне изменения температуры в процессе полимеризации, то в силу $\Gamma = \frac{\bar{\Gamma}}{\varepsilon}$,

$B = \frac{\bar{B}}{\varepsilon^2}$, $\alpha \ll 1$, можно предполагать, что метод КСК должен обеспечить хорошее приближение.

Результаты численного счета и их анализ. Для различных наборов кинетических и теплофизических параметров, характерных для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров, решались полная и квазистационарная задачи. Сравнивались безразмерные скорости фронта (u) и конечные температуры (θ_k). Оказалось, что для варианта с параметрами, обеспечивающими узость реакционной зоны, и при точности определения стационарной безразмерной скорости фронта, равной 0,01%, $\Delta u = 0,02\%$, $\Delta \theta = 0,063\%$, где Δu и $\Delta \theta$ – относительные отклонения

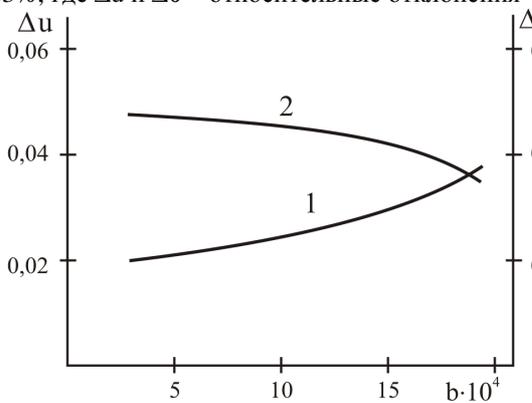


Рис. 5 Зависимость величин $\Delta u(1)$ и $\Delta \theta(2)$ от параметра b .

между решениями квазистационарной и полной задач и равны

$$\Delta u = \frac{u - u_0}{u_0} \cdot 100\%;$$

$$\Delta \theta = \frac{\theta_k - \theta_{k0}}{\theta_{k0}} \cdot 100\%.$$

Здесь u , u_0 , θ_k , θ_{k0} – скорости и конечные температуры для полной и квазистационарной задач, соответственно. В безразмерной системе

уравнение было принято $\varepsilon \sim 10^{-6}$. В последующих вариантах параметры изменялись

таким образом, что ϵ принимал значения 10^{-4} , 10^{-2} , 10^{-1} и 1. Δu и $\Delta \theta$ были соответственно равны 1,8 и 1,8, 8 и 22, 20 и 97%.

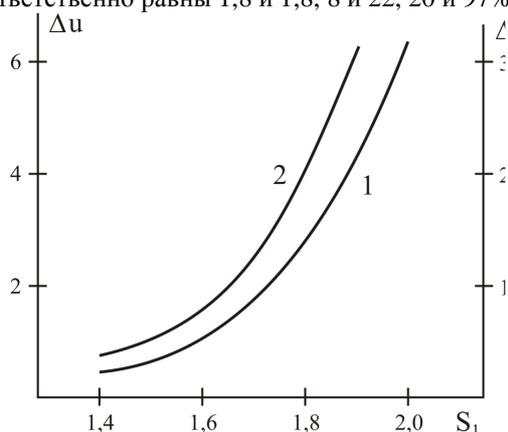


Рис. 6 Влияние параметра S_1 на Δu (1) и $\Delta \theta$ (2)

Зависимость величин Δu и $\Delta \theta$ от ряда кинетических параметров приведена на рис. 5 и 6. Из рис. 5 (кр. 1,2) видно, что с увеличением отношения I_0/M_0 величина Δu незначительно растет, тогда как $\Delta \theta$ уменьшается. Однако Δu и $\Delta \theta$ настолько слабо зависят от I_0/M_0 , что в исследованном диапазоне изменения I_0/M_0 квазистационарное приближение выполняется с точностью до 1%.
 Проведен численный счет по влиянию энергии активации констант распада инициатора, роста и бимолекулярного обрыва цепей на величины Δu и $\Delta \theta$. Анализ полученных результатов показывает, что если $E_i \geq (138-147)$ кДж/моль, то, независимо от значения E_p и E_t , квазистационарное приближение обеспечивает высокую точность. Если же $E_i < 138$ кДж/моль, то при $E_{эф} \leq 75$ кДж/моль точность приближения начинает ухудшаться. Для примера на рис. 6 представлены данные по влиянию параметра S_1 на величины Δu и $\Delta \theta$ при $E_i = 126$ кДж/моль. Видно, что в области значения $S_1 \leq 15 \div 16$ величины Δu и $\Delta \theta$ слабо зависят от S_1 тогда как при $S_1 > 16$ наблюдается достаточно сильное возрастание Δu и $\Delta \theta$.

Следует отметить, что когда решения полной и квазистационарной задач достаточной точностью совпадают, реакционная зона является узкой. В этих условиях полимеризация протекает практически при температуре, близкой к предельному разогреву, т.е. закон расходования мономера фактически соответствует изотермическим условиям.

Результаты анализа профилей температуры и конверсии показывают, что, начиная с $E_{эф} \leq 75$ кДж/моль, наблюдается расширение реакционной зоны, что и является причиной увеличения относительных ошибок Δu и $\Delta \theta$ (рис. 6).

Кроме кинетических уравнений (1)-(4), численно была исследована кинетическая модель полимеризации, где в уравнении (3) формально был увеличен порядок реакции по M , т.е. $-\frac{dM}{dt} = K_p RM^n$, $n = 2, 3$. При $n = 2, 3$

были рассмотрены варианты с теми же кинетическими и теплофизическими параметрами, что и в случае уравнений (12)-(15).

Оказалось, что в безразмерной системе (12)-(15) параметр ϵ с увеличением n возрастает, что непосредственно сказывается на значениях Δu и $\Delta \theta$ (рис. 7). Анализ температурных и конверсионных профилей показывает, что и в этом случае увеличение относительных ошибок Δu и $\Delta \theta$ сопровождается расширением температурного интервала расходования мономера.

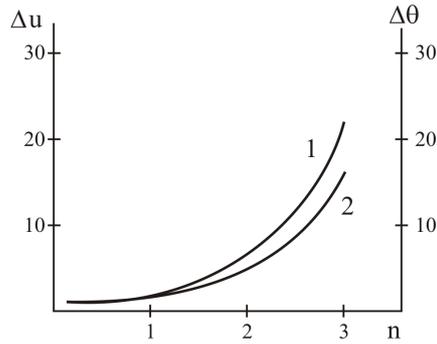


Рис. 7. Зависимость $\Delta u(1)$ и $\Delta \theta(2)$ от формального порядка реакции по мономеру

Таким образом, численный счет процесса фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров и анализ полученных результатов позволяет заключить следующее.

В случае узких реакционных зон условия (10), (11) обеспечивают высокую точность использования принципа КСК. Для широких реакционных зон наблюдается ухудшение неравенств (10), (11), что сказывается на точности квазистационарного приближения. В подобных случаях необходимо провести дополнительные исследования для использования принципа КСК, что и является целью наших дальнейших работ.

ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆՈՒՄ ՔՎԱԶԻՍՏԱՑԻՈՆԱԼ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՆԵՐԻ ՄԿՁԲՈՒՆՔԻ ԿԻՐԱՌԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐ

Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Հ. Հ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Իրականացվել է վինիլային մոնոմերների ռադիկալային պոլիմերացման միաչափ ֆրոնտի թվային անալիզ: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիոն տիրույթը կարող է լինել ինչպես նեղ, այնպես էլ լայն: Ստացվել են քվազիստացիոնար կոնցենտրացիաների սկզբունքի (ՔՍԿ) կիրառման պայմաններ: Թվային հաշվարկների և ստացված արդյունքների հիման վրա եզրակացվել է, որ նեղ ռեակցիոն տիրույթների դեպքում ՔՍԿ սկզբունքը թույլ է տալիս որոշել պոլիմերացման ֆրոնտի տարածման հիմնական բնութագրիչները անալիտիկ տեսքով:

CRITERIAL CONDITIONS OF QUASI-STEADY-STATE ASSUMPTION IN THEORY OF FRONTAL POLYMERIZATION

D. S. DAVTYAN, A. H. TONOYAN, H. H. ZAKARYAN and S. P. DAVTYAN

Numerical analysis of one – dimensional front of radical polymerization of vinyl monomers was carried out. It's shown in the article that reaction zone can be both narrow and wide. Criterial conditions for validity of quasi – steady – state assumption (QSSA) are obtained. On the basis of numerical solution and analysis of the results we may conclude that in cases of narrow reaction zones, QSSA allows to determine basic characteristics of polymerization front propagation in an analytical mode.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чечило Н.М., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1974, т. 214, №5, с. 113,
- [2] Давтян С.П., Жирков В.П., Вольфсон С.А. // Успехи химии, 1984, т. 53, вып. 2, с. 251.
- [3] Pojman I.A., Willis J., Fortenberry D., Pyashenko V., Khan A.M. // J. of Polymer Sci., P.A., Pol. Chem., 1995, v. 33, p. 643.
- [4] Давтян С.П., Давтян Д.С. // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, 13-4, с. 191.
- [5] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Radugina A.A., Davtyan A D.S., Abrosimov F., Savchenko V.I. // Polymer Sci., 1999, v. 41, №2, p. 138.
- [6] Davtyan S.P., Hambartsumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Hayrapetyan S., Bagyan S.H., Manukyan H.S. // European polymer I., 2002, №38, p. 2423.
- [7] Pujari N.S., Vishwakarma A.R., Kelkar M.K., Ponrathnam S. // e-Polymers, 2004, №49, p.1.
- [8] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1974, т. 214, №39, с.625.
- [9] Алексанян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П. // Высокомолекулярные соединения, 1975, №4, с. 913.
- [10] Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 379.
- [11] Бостанджян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П. // Теоретические основы хим. технологии, 1989, т. 23, №3, с. 340.
- [12] Меграбова И.Н., Вольперт Вит. А., Вольперт Вл. А., Давтян С.П. // ФГВ, 1990, №4, с. 45.
- [13] Volpert Vit., Volpert Vl., Pyashenko V., Pojman J.A. // Chem. Sci., 1998, №53, p. 1655.
- [14] Texier-Picard R., Pojman J.A., Volpert Vit. A. // CHAOS, 2000, v. 10, №1, p. 224.
- [15] Spade C.A., Volpert V.A. // Chem. Eng. Sci., 2000, v. 55, p. 624.
- [16] Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1987, 502с.

- [17] *Тоноян А.О., Лейкин С.П., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1974, т. 16А, №8, с. 1847.
- [18] *Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1974, т. 16А, №3, с. 611.
- [19] *Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П.* Кинетика радикальной полимеризации виниловых мономеров. М., ЦИЛ, 1961.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

УДК 543.8

ОКИСЛЕНИЕ ИОНОВ I⁻ В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИИ
В РАСТВОРЕ ИОДИДА КАЛИЯ

С. Д. АРСЕНТЬЕВ

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

Поступило 27 X 2005

Изучено влияние ультразвуковых колебаний с частотой 22 кГц на раствор иодистого калия. Показано, что в случае возникновения кавитации происходит окисление иона I⁻ с выделением молекулярного иода. Установлено, что накопление иода в растворе происходит в колебательном режиме. При этом с изменением концентрации раствора в два раза скорость выделения иода практически не меняется.

Рис. 5, библиографических ссылок 11.

Известно, что при возникновении кавитации направление и скорость химических реакций, протекающих в растворах, могут существенно меняться [1]. В ряде случаев возможно протекание процессов, не осуществимых в обычных условиях [1-3]. Примером одной из таких простейших реакций является превращение иодистого калия в водных растворах.

Превращение иодистого калия при воздействии ультразвуковых колебаний на его водные растворы исследовано в работах [4-6]. Показано, что, как правило, при возникновении кавитации происходит окисление ионов I⁻ с образованием молекулярного иода. В то же время отсутствует единая точка зрения на этот процесс. В частности, в работе [4] утверждается, что при частоте колебаний $\nu = 20$ кГц образования I₂ не происходит, а в работе [6] экспериментально обнаружен иод. Целью настоящего исследования было более подробное изучение процесса превращения KI при воздействии на его растворы ультразвуковых колебаний.

Методика эксперимента

Озвучивание водных растворов KI производилось в кварцевом реакторе при частоте ультразвука $\nu = 22 \text{ кГц}$ (рис. 1). Условия проведения процесса были подобраны близкими к [6], чтобы можно было проводить сравнение. Источником ультразвуковых колебаний служил диспергатор “УЗДН-2Т”.

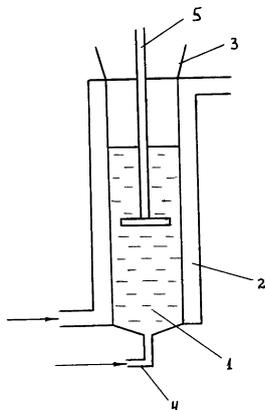


Рис. 1. Схема реакционного узла: 1 – реагирующая смесь, 2 – водяная рубашка, 3 – шлиф, 4 – капилляр для подачи газообразных реагентов, 5 – волновод.

Объем озвучиваемого раствора $V=28 \text{ мл}$. Перед приготовлением растворов производилась перекристаллизация KI марки “х.ч.” с целью его очистки от примесей йода.

За развитием процесса следили по количеству накапливающегося в растворе молекулярного йода. Измерение концентрации йода в растворе проводили на фотоэлектроколориметре “КФК-2”. С этой целью в заданный момент времени озвучивание раствора прекращалось, из реактора отбиралась проба ($\sim 15 \text{ мл}$) и проводилось определение оптической плотности раствора (d) с использованием светофильтра в 440 нм . Чтобы подтвердить, что получаемое изменение d раствора соответствует изменению концентрации йода, в ряде случаев к отобранной пробе добавлялся специфический реактив – крахмал. В этом случае анализируемая проба содержала 5 мл реагирующей смеси, 8 мл дистиллированной воды и 1 мл 0,5% раствора крахмала. При колориметрировании таких проб использовали светофильтр в 540 нм .

Как было показано в работе [6], присутствие воздуха в растворе KI влияет на количество выделяемого йода. Поэтому с целью исключения влияния воздуха на процесс перед началом озвучивания через раствор в течение 10 мин барботировался аргон. Во время озвучивания подача аргона прекращалась. В связи с тем, что в условиях кавитации происходит выделение значительного количества тепла, во избежание перегрева реактор охлаждался с помощью водяной рубашки.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

При осуществлении химических процессов важно знать количество энергии, вводимой в реагирующую систему извне. Существуют различные способы оценки мощности, передаваемой источником ультразвука в озвучиваемый раствор: термоэлектрические, оптические, калориметрические, химические [4, 7-10] и т. д. В данной работе использовался метод измерения амплитуды колебания торца излучающего элемента. С этой целью была установлена зависимость между током возбуждающей обмотки излучателя и амплитудой колебания волновода, погружаемого в озвучиваемый раствор. Величину тока измеряли микроамперметром "М-102", а амплитуду колебаний определяли с помощью микроскопа "МБС-10", снабженного масштабной сеткой. Эксперименты показали, что существует линейная связь между током возбуждающей обмотки (i_b) и квадратом амплитуды (A) колебаний торца волновода. Полученные результаты приведены на рис. 2. Наличие столь простой зависимости позволило измерять излучаемую в раствор мощность (W) непосредственно во время озвучивания, поскольку известно [1, 11], что $W \sim A^2$.

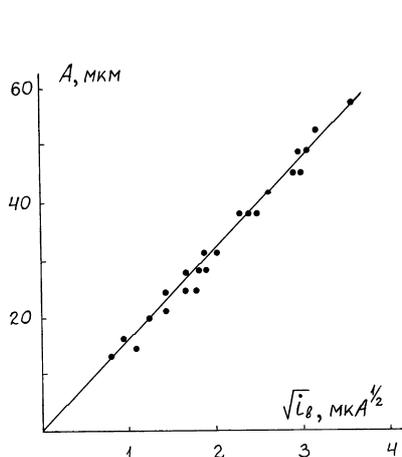


Рис. 2. Зависимость амплитуды колебаний торца волновода (A) от тока возбуждающей обмотки излучателя (i_b) при $\gamma = 0,5$.

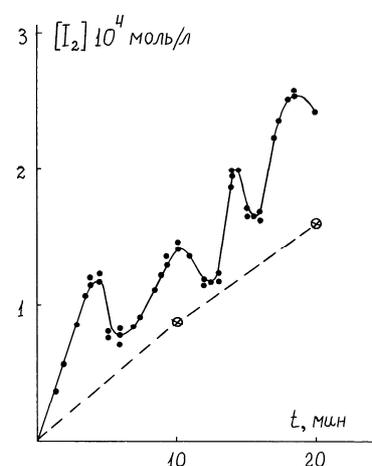


Рис. 3. Кинетика накопления молекул элементарного иодина при озвучивании раствора иодистого калия. $[KI] = 5\%$, $\gamma = 0,5$, $A = 31$ мкм. Крест, крест, я предствлены данные из [6].

На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления I_2 , полученные при озвучивании 5% раствора KI при амплитуде колебания торца волновода $A = 31$ мкм. Для сравнения здесь же приведены данные [6]. Как видно из рис. 3, имеется неплохое качественное согласие в общем поведении системы: экспериментально определенные в [6] закономерности накопления I_2 близки к полученным в данной работе. Несовпадение абсолютных концентраций, очевидно, связано с различием подаваемых в раствор мощностей.

Существенным является то, что в наших экспериментах, в отличие от литературных данных, накопление иода в растворе протекает в колебательном режиме.

Для того, чтобы убедиться, что изменение оптической плотности раствора обусловлено именно молекулярным иодом, в ряде экспериментов использовался раствор крахмала, который является специфическим индикатором иода и позволяет проводить его количественное определение (рис. 4). Как видно из рисунка, характер кинетической кривой полностью соответствует зависимости, приведенной на рис. 3.

Причина кажущегося противоречия результатов данной работы и [4-6], очевидно, заключается в сильном различии частоты отбора проб на анализ. В частности, если в работе [6] пробы отбирались с интервалом 10 мин, то в настоящем исследовании отбор пробы проводился каждые 30 с.

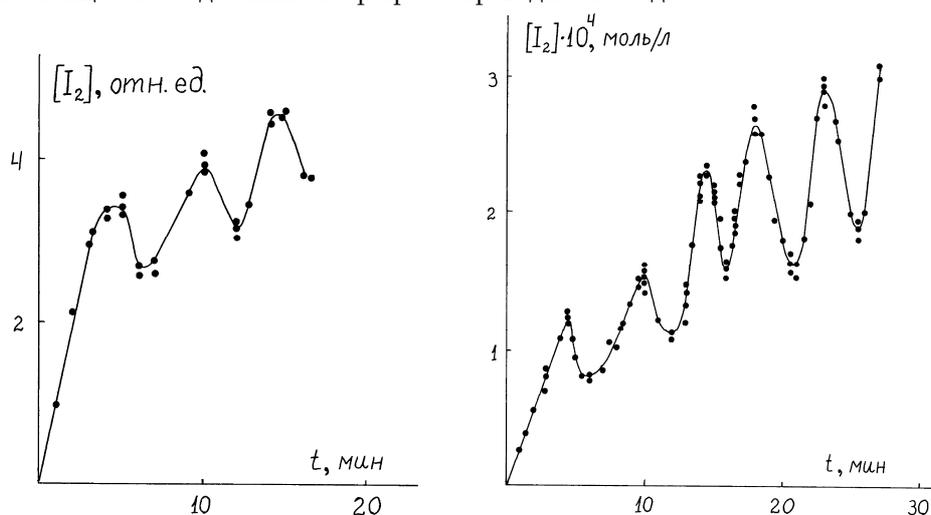


Рис. 4. Кинетика накопления молекулярного иода при озвучивании раствора иодистого крахмала в качестве индикатора. Концентрация $[KI] = 5\%$, $\nu = 22 \text{ кГц}$, $\Delta A = 31 \text{ мкВ}$

Рис. 5. Кинетика выделения иода при $[KI] = 10\%$. Концентрация $[KI] = 10\%$, $\nu = 22 \text{ кГц}$, $\Delta A = 31 \text{ мкВ}$

Обнаруженное явление наблюдалось также и при озвучивании раствора с более высокой концентрацией. Кинетика выделения иода при $[KI] = 10\%$ приведена на рис. 5. Следует отметить, что кинетические кривые накопления иода, приведенные на рис. 3 и 5 для концентраций KI, различающихся в два раза, практически совпадают. Столь необычный факт требует специального изучения. Можно предположить, что скорость процесса в условиях эксперимента лимитируется не концентрацией реагента, а скоростью генерации активных частиц в парогазовых пузырьках, образующихся в растворе в результате кавитации. В этом случае при значительном понижении концентрации

иодистого калия возможна реализация условий, при которых скорость процесса будет зависеть от его концентрации.

Таким образом, установлено, что процесс выделения молекулярного йода при озвучивании водных растворов KI может протекать в колебательном режиме. При этом скорость процесса в интервале $[KI]=5-10\%$ не зависит от концентрации раствора.

Ի-ԻՈՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑԻՍԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՅՈՂԻՂԻ ԼՈՒՇՈՒՅԹՈՒՄ, ԿԱՎԻՏԱՅԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրվել է 22 կՀց հաճախականությամբ ուլտրաձայնային տատանումների ազդեցությունը կալիումի յոդիդի ջրային լուծույթի վրա: Ցույց է տրված, որ ուլտրաձայնի, կավիտացիայի առաջացման համար բավարար հզորությունների դեպքում, տեղի է ունենում I^- - իոնների օքսիդացում, մոլեկուլյար յոդի գոյացմամբ: Բացահայտվել է, որ յոդի կուտակումը լուծույթում տեղի է ունենում տատանողական ռեժիմում: Ընդ որում, երկու անգամ լուծույթի կոնցենտրացիայի փոփոխության դեպքում յոդի առաջացման արագության փոփոխություն գործնականում չի դիտվել:

OXIDATION OF I⁻ IN SOLUTION OF KI UNDER THE EFFECT OF CAVITATION

S. D. ARSENTIEV

The conversion of KI dissolved in water under the effect of ultrasonic vibration has been studied. Experiments were carried out in a quartz cell with water-cooling. In order to estimate the intensity of ultrasonic vibration the amplitude of displacement of the tip of wave conductor was measured. To determine iodine concentration the process was stopped at the certain time and a part of reacting mixture was removed for photocolorimetric analysis. It was shown that when the intensity of vibration at frequency 22 kHz provides cavitation appearance then the transformation of KI is observed. At this the oxidation of I^- takes place and molecular iodine is formed. It was found out that formation of iodine might occur in oscillatory mode. Under studied conditions ($[KI]=5-10\%$) the rate of iodine formation was found not to depend on initial reagent concentration.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Маргулис М.А. Основы звукохимии. М., Высшая школа, 1984, 272 с.
- [2] Сокольская А.В., Зельдович Н.М. // ЖФХ, 1974, т. 48, с. 2792.
- [3] Маргулис М.А., Грундель М.А., Шнейдер И.А. // ЖФХ, 1986, т. 60, с. 513.
- [4] Weissler A., Cooper H. // J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1769.
- [5] Renaud P. // J. Chem. Phys., 1951, v. 48, p. 336.
- [6] Дмитриева А.Ф., Маргулис М.А. // ЖФХ, 1985, т. 59, №10, с. 2620.
- [7] Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М., ИЛ, 1957.
- [8] Маргулис М.А., Мальцев А.Н. // ЖФХ, 1969, т. 43, с. 1055.
- [9] Маргулис М.А. // ЖФХ, 1976, т. 50, с. 2531.
- [10] Маргулис М.А., Маргулис И.М. // ЖФХ, 2003, т. 77, №7, с. 1318.
- [11] Маргулис М.А. // Успехи физических наук, 2000, т. 43 (3), с. 259.

**STRUCTURAL PARAMETERS OF ACETYL AND PROPIONYL
PEROXY RADICALS**

R. H. BAKHCHADJYAN

CNRS 6516, Université d'Aix-Marseille III, Avenue Escadrille

Normandie-Niemen, 13397 Marseilles, France

Submitted 1 XII 2005

Using *ab initio* quantum mechanical calculations the structural parameters (length of chemical bonds, their angles) and also the volume of acetyl and propionyl peroxy radicals have been obtained. These data may be used for theoretical estimations of structure-activity relationships, macromolecular parameters and etc.

Fig. 1, tab. 3, ref. 8.

Reactions of organic peroxy radicals $RC(O)OO$, where R is CH_3 , C_2H_5 and etc., are currently the subject of intensive studies. Both acetyl and propionyl peroxy radicals are distinguished by relatively high activity in the gas or liquid phase oxidation reactions of some organic compounds [1]. They are leading active centres of the low temperature oxidation reactions of acetaldehyde and propionaldehyde [2]. They are also formed in atmosphere as reactive intermediates of the photochemical oxidation processes involving in summer smog formation [3]. However, the literature does not contain sufficiently full information about the chemical structure and structural parameters of these radicals. In spite of a great number of articles concerning the reactions of $RC(O)O_2$ radicals, practically there are not experimental values of the geometrical parameters [3-5]. To study the structure-activity relationships, which are important for the reactions of these radicals, the mentioned data are required. These data may be obtained on the basis of the theoretical computational studies.

In this work it has been attempted to determine the structural parameters (length of chemical bonds, their angles), volume and chemical structure of $RC(O)O_2$ radicals by quantum mechanical calculations.

All *ab initio* quantum mechanical calculations have been performed using the computational program GAUSSIAN 98-A9, the optimisation was done at the HF/6-31G(d,p) level [6]. The values of molecular volume also have been obtained by the

application of this program, which requests that the volume be computed, defined as the volume inside a contour of $0.001 \text{ electrons/bohr}^3$ density. The volume was computed within $\pm 3\%$. The assumption of using of above mentioned program to the determination of structural parameters was proved on the example of acetaldehyde and propionaldehyde. The calculated data were compared with the experimental data of the structural parameters of these molecules.

In figure the structural formulas of acetyl and propionyl peroxy radicals and designations of angles are represented. The length of chemical bonds and angles are given in table 1. The data of table 2 show that obtained lengths of chemical bonds and angles between the bonds are in good agreement with the data obtained by spectroscopic investigations of the acetaldehyde molecules [7].

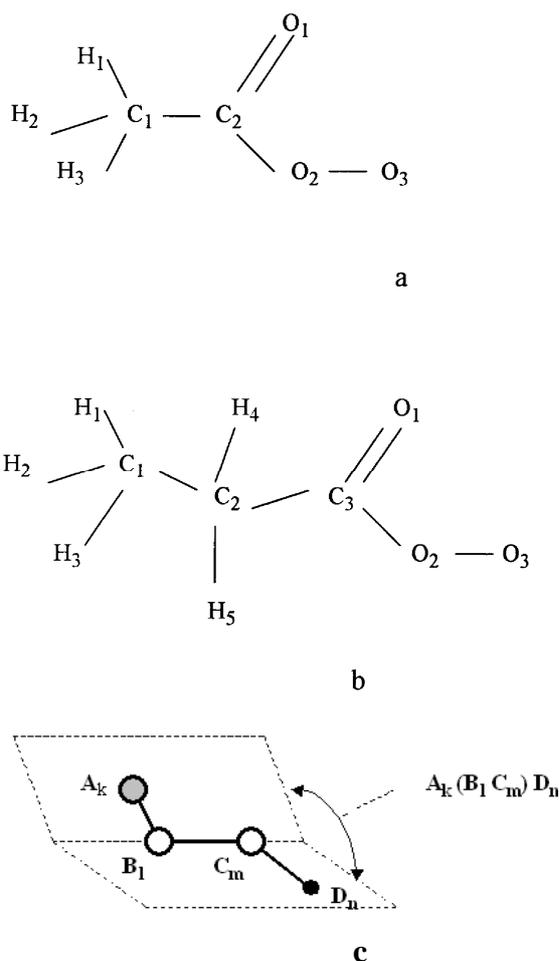


Figure. Structural formulas of acetyl (a) and propionyl peroxy (b) radicals, and designations of angles (c). $A_k(B_1 C_m) D_n$ (for example: $O_1(C_3 C_2) H_4$) is the angle between the two planes, where the chemical bonds $A_k - B_1$ (for example: $O_1 - C_3$) and $C_m - D_n$ ($C_2 - H_4$) are located. The line of plans intersection is the axis of the chemical bond $B_1 - C_m$ ($C_3 - C_2$). Inferior indexes show the number of atoms given in table1.

Table 1

Results of quantum mechanical calculations for acetyl and propionyl peroxy radicals

| Chemical Bond | Distance [nm] | Angle between the bonds | Value of angle [degree] |
|--------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------|
| CH ₃ C(O)OO | | | |
| C ₁ -H ₁ | 0.1079 | H ₁ C ₁ H ₂ | 110.21 |
| C ₁ -H ₂ | 0.1083 | H ₁ C ₁ H ₃ | 110.21 |
| C ₁ -H ₃ | 0.1083 | H ₁ C ₁ H ₃ | 107.87 |
| | | H ₁ C ₁ C ₂ | 108.92 |
| C ₁ -C ₂ | 0.1510 | H ₂ C ₁ C ₂ | 109.79 |
| | | H ₃ C ₁ C ₂ | 109.79 |
| C ₂ -O ₁ | 0.1190 | O ₁ C ₂ C ₁ | 127.98 |
| | | O ₂ C ₂ C ₁ | 108.80 |
| C ₂ -O ₂ | 0.1378 | O ₁ C ₂ O ₂ | 123.29 |
| O ₂ -O ₃ | 0.1314 | C ₂ O ₂ O ₃ | 113.64 |
| | | H ₁ (C ₁ C ₂)O ₁ | 0.0 |
| | | H ₂ (C ₁ C ₂)O ₁ | 120.77 |
| | | H ₃ (C ₁ C ₂)O ₁ | -120.77 |
| | | H ₁ (C ₁ C ₂)O ₂ | -179.99 |
| | | H ₂ (C ₁ C ₂)O ₂ | -59.22 |
| | | H ₃ (C ₁ C ₂)O ₂ | 59.23 |
| | | C ₁ (C ₂ O ₂)O ₃ | 179.99 |
| | | O ₁ (C ₂ O ₂)O ₃ | 0.0 |
| C ₂ H ₅ C(O)OO | | | |
| C ₁ -H ₁ | 0.1083 | H ₁ C ₁ H ₂ | 108.44 |
| C ₁ -H ₂ | 0.1084 | H ₁ C ₁ H ₃ | 107.82 |
| C ₁ -H ₃ | 0.1083 | H ₂ C ₁ H ₃ | 108.44 |
| C ₁ -C ₂ | 0.1504 | H ₁ C ₁ C ₂ | 111.06 |
| C ₂ -C ₃ | 0.1523 | H ₂ C ₁ C ₂ | 109.89 |
| C ₃ -O ₂ | 0.1378 | H ₃ C ₁ C ₂ | 111.06 |
| C ₃ -O ₁ | 0.1196 | H ₄ C ₂ H ₅ | 106.01 |
| O ₂ -O ₃ | 0.1318 | H ₄ C ₂ C ₁ | 111.55 |
| C ₂ -H ₄ | 0.1086 | H ₅ C ₂ C ₁ | 111.55 |
| C ₂ -H ₅ | 0.1086 | H ₄ C ₂ C ₃ | 107.47 |
| | | H ₅ C ₂ C ₃ | 107.47 |
| | | C ₁ C ₂ C ₃ | 112.47 |
| | | C ₂ C ₃ O ₁ | 128.08 |
| | | C ₂ C ₃ O ₂ | 108.75 |
| | | O ₁ C ₃ O ₂ | 123.15 |
| | | C ₃ O ₂ O ₃ | 113.68 |
| | | O ₁ (C ₃ C ₂)H ₅ | -123.14 |
| | | O ₁ (C ₃ C ₂)H ₄ | 123.13 |
| | | O ₂ (C ₃ C ₂)C ₁ | 179.99 |
| | | H ₅ (C ₂ C ₃)O ₂ | 56.85 |
| | | H ₄ (C ₂ C ₃)O ₂ | -56.85 |
| | | C ₂ (C ₃ O ₂)O ₃ | 180. |
| | | C ₃ (C ₂ C ₁)H ₃ | 59.99 |
| | | C ₃ (C ₂ C ₁)H ₂ | -180. |
| | | C ₃ (C ₂ C ₁)H | 59.99 |
| | | H ₃ (C ₁ C ₂)H | 60.80 |
| | | H ₂ (C ₁ C ₂)H | -59.18 |
| | | H ₁ (C ₁ C ₂)H | -179.18 |
| | | H ₃ (C ₃ C ₂)H | 179.18 |
| | | H ₂ (C ₃ C ₂)H | 59.18 |
| | | H ₁ (C ₁ C ₂)H | -60.81 |
| | | O ₁ (C ₃ C ₂)O ₃ | 0.0 |
| | | O ₁ (C ₃ C ₂)C ₁ | 0.0 |

The negative sign (-) before the values of angles in table 1 means a left-turned angle.

Table 2

Results of quantum mechanical calculations of acetaldehyde $\text{H}_3\text{C}_{(a)}\text{C}_{(b)}\text{HO}$ parameters compared with experimental data [7]

| Chemical bond | Calculated value of length [nm] | Experimental value of length [nm] | Angle | Calculated value of angle [degree] | Experimental value of angle [degree] |
|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{HC}_{(a)}$ | 0.1107 | 0.1108 | $\text{HC}_{(a)}\text{H}$ | 109.9 | 109.9 |
| $\text{HC}_{(b)}$ | 0.1119 | 0.1128 | $\text{HC}_{(b)}\text{C}_{(a)}$ | 115.2 | 115.2 |
| $\text{C}_{(a)}\text{C}_{(b)}$ | 0.1510 | 0.1515 | $\text{OC}_{(b)}\text{C}_{(a)}$ | 124.3 | 124.3 |
| $\text{OC}_{(b)}$ | 0.1197 | 0.1210 | | | |

Some of obtained results have been compared with the structural parameters reported for RCO radicals in [8]. In this work the following values of bond length for CH_3CO radicals have been obtained: C=O and C-C are 0.1196 nm and 0.1513 nm, respectively. In the case of $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ radical they are 0.1198 nm and 0.1517 nm, respectively. The authors made a general observation that the distance of C-O is not affected by nature of R group. In the present work the corresponding values are: 0.1190 nm (C=O), 0.1510 nm (C-C) for CH_3CO_3 radical, and 0.1196 nm (C=O), 0.1523nm (C-C(=O)) for $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$ radical. Really, in the case of RC(O)OO radical the bond length not only of C=O, but also of O-O, is not much affected by nature of R. On the other hand, the length of C-C(=O) bond is relatively longer in $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$ radical, than in CH_3CO_3 radical.

The data regarding to the molecular volume of aldehydes and peroxy radicals have been represented in table 3. These data have been obtained for the first time. It is seen, that the rise of the volume by transferring from acetaldehyde to propionaldehyde is not proportional to the corresponding rise for RC(O)OO radicals. The $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$ radical is more compact, than it may be expected by the simple addition of CH_2 group. This result may be explained by consideration of various intermolecular interactions between the different groups of $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$ radical.

Table 3

Volume of aldehydes and peroxy radicals

| Chemical formula | Volume $V_m \times 10^{23}$ [cm^3] |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------|
| CH_3CHO | 6.2 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ | 9.5 |
| $\text{CH}_3\text{C(O)OO}$ | 8.6 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{C(O)OO}$ | 10.6 |

Generally the obtained data are in agreement with the well known theoretical representations of various chemical structures. The obtained structural parameters can be considered as a first approximation and supplementary studies will be required for their final determination.

Acknowledgement

The author thanks Dr. A. Pellegatti for his help in quantum mechanical calculations.

ԱՅԵՏԻԼ ԵՎ ՊՐՈՊԻՈՆԻԼ ԳԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԸ

Ռ. Հ. ԲԱԽՉԱԶՅԱՆ

Այս հետազոտության մեջ փորձ է արված քվանտաքիմիական հաշվարկի միջոցով ստանալ ացետիլ և պրոպիոնիլ գերօքսիդային ռադիկալների կառուցվածքային պարամետրերը: *Ab initio* հաշվարկներն իրականացված են GAUSSIAN 98-A9 հաշվարկային ծրագրի օգնությամբ: Ներկայացված են այդ ռադիկալներում միջատոմական հեռավորությունների և քիմիական կապերի միջև ընկած անկյունների թվային արժեքները: Ցույց է տրված, որ RC(O)OO (որտեղ՝ R-ը CH₃ կամ C₂H₅ է) ռադիկալների դեպքում՝ C=O և O-O քիմիական կապերի երկարությունները խիստ կախված չեն R-ի բնույթից: Նույն ծրագրի կիրառմամբ ստացված են ացետալդեհիդի, պրոպիոնալդեհիդի և RC(O)OO ռադիկալների մոլեկուլային ծավալների արժեքները: Ստացված տվյալները կարող են կիրառվել որոշ քիմիական միացությունների մակրոկինետիկական պարամետրերի գնահատման և նրանց կառուցվածքի ու ակտիվության փոխադարձ կապի բացահայտման համար:

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ АЦЕТИЛЬНЫХ И ПРОПИОНИЛЬНЫХ
ПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ

Р. А. БАХЧАДЖЯН

В настоящей работе методом квантовомеханических расчетов определены структурные параметры ацетильных и пропионильных пероксидных радикалов. *Ab initio* расчеты проведены с использованием программы GAUSSIAN 98-A9. Показано, что в радикалах RC(O)OO (где R-CH₃; C₂H₅) межатомные расстояния C=O и O-O слабо зависят от природы R. Представлены расчетные данные молекулярных объемов ацетальдегида, пропионового альдегида и RC(O)OO радикалов. Эти данные могут быть использованы с целью оценки различных макрокинетических параметров химических соединений и выявления взаимосвязи их структуры с химической активностью.

REFERENCES

- [1] Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Flames and Explosions of Gases. 3-rd edition, Acad. Press., N.Y., 1987.
- [2] Bakhchadjyan R.H., Vardanyan I.A. // Int. J. Chem. Kin., 1994, v. 26, p. 595.
- [3] Tyndall G.S., Cox R.A., Granier C., Lesclaux R., Moortgat G.K., Pilling M.J., Ravishankara A.R., Wallington T.J. // J. Geophys. Res., 2001, D 106, p. 12157.
- [4] Roehl C.M., Bauer D., Moortgat G.K. // J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 4038.
- [5] Maricq M., Szente J.J. // J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 4507.
- [6] GAUSSIAN-98. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998, p. 10
- [7] CRC Handbook of Chemistry and Physics. 76-th edition. CRC Press, 1995-96, part 9, 24.
- [8] Mereau R., Rayez M.T., Rayez J.C., Caralp F., Lesclaux R. // Phys Chem. Chem. Phys., 2001, v. 3, p. 4712.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

УДК 541.44:546.821:546.8:539.12

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАДОЛИНИЯ С ВОДОРОДОМ В РЕЖИМЕ
ГОРЕНИЯ И ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПУЧКОМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ**

А. Г. АЛЕКСАНЯН

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

Поступило 20 V 2005

В системе гадолиний–водород проведены исследования процессов горения и радиационно-термических процессов под воздействием пучка ускоренных электронов. Реализован самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и радиационно-термический синтез (РТС) гидридов гадолиния с гранецентрированной кубической (ГЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурами. Изучены закономерности формирования их в режимах СВС и РТС. Показано, что при облучении образца пучком электронов в присутствии водорода инициируется экзотермическая реакция $Gd+H_2$, приводящая к синтезу гидридов гадолиния. Установлено, что она протекает в режиме теплового взрыва. Показано, что предварительно облученные в вакууме образцы гадолиния способны начать взаимодействие с водородом при относительно низких температурах ($60^\circ C$) с образованием гидрида без последующего облучения. Показано, что при облучении гадолиния исходная ГПУ кристаллическая структура переходит в кубическую, ранее не известную для гадолиния.

Рис. 5, табл. 3, библи. ссылок 7.

Металлы третьей группы и лантаноиды образуют гидриды составов от MeH_2 до MeH_3 . Свойства редкоземельных металлов сходны благодаря их электронному строению: на внешней оболочке сохраняются $6s^2$ электроны, но внутренние 4f- и 5d- уровни энергетически очень близки. Переход электронов с одного уровня на другой может происходить очень легко, что и обуславливает их переменную двух- и трехвалентность в соединениях. Это свойство РЗ металлов проявляется и в отношении к водороду: известны их ди- и тригидридные фазы [1]. Исключение составляют скандий и европий, которые гидрируются лишь до состава MeH_2 .

Сравнительно большие сечения захвата тепловых нейтронов редкоземельными металлами и их способность связывать значительные количества водорода

обуславливают интерес к ним и к их гидридам как к материалам защиты от ионизирующего облучения [1].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия гадолиния с водородом в режиме СВС и при облучении пучком ускоренных электронов.

Гадолиний: кристаллическая структура – ГПУ; $a = 3,629$; $c = 5,760$ Е; атомный номер 64, электронное строение – 2,8,18,25,9,2; атомный радиус 2,54Å, основные состояния электронной конфигурации: $4f^7 5d^1 6s^2$, атомный объем – 19,9 $см^3/моль$; атомный вес 157,25; температура плавления 1312°C, плотность – 7,895 $г/см^3$, ΔH образования гидридов – 46,9 $ккал/моль$. Из 13 изотопов Gd стабильными являются $Gd^{154-158, 160}$ [2,3]. Гадолиний как редкоземельный металл по своим физическим и химическим свойствам, на первый взгляд, ничем не отличается от других редкоземельных металлов, в частности, всего один дополнительный электрон на второй снаружи оболочке в атоме гадолиния, по сравнению с атомом европия, и один протон в ядре. Однако это отразилось на некоторых свойствах гадолиния. Гадолинию свойственно наивысшее среди всех элементов сечение захвата тепловых нейтронов – 46 тыс. *барн*. Такова эта величина для природной смеси изотопов гадолиния. У изотопов гадолиния Gd^{155} и Gd^{157} сечение захвата превышает даже 150 тыс. *барн*. Столь большое сечение захвата позволяет применять гадолиний при управлении цепными ядерными реакциями и для защиты от тепловых нейтронов. При длительном использовании в атомных реакторах изотопы гадолиния под действием нейтронов “выгорают”, превращаясь в соседний элемент, у которого сечение захвата намного меньше.

В этой связи особенно интересной является проблема гидрирования гадолиния. Предполагается, что внедрение водорода в кристаллическую решетку, в свою очередь, должно повлиять на протекающие ядерные процессы (водород – хороший замедлитель быстрых нейтронов), и его присутствие в кристаллической решетке металла может заметно влиять на протекающие ядерные взаимодействия на ядрах гадолиния (радиационный захват нейтронов), тем самым стабилизируя его в роли регулятора ядерных реакций, тормозя нежелательное превращение его в «соседний» элемент под действием тепловых нейтронов.

Известно, что гадолиний образует с водородом дигидрид с ГЦК структурой $GdH_{1,8-2,3}$ (1,13-1,44 вес.% водорода) и тригидрид с ГПУ структурой $GdH_{2,85-3,0}$ (1,78-1,87 вес. % водорода). Традиционный метод получения гидридов гадолиния – синтез в вакуумной установке Сивертса. Заранее очищенный металл помещают в реактор и дегазируют в вакууме при 800°C в течение нескольких часов. В систему впускают водород до давления 1 *атм* и выдерживают металл 5-8 ч до полного поглощения, о чем судят по изменению давления в системе. Для получения тригидрида гадолиния требуются более жесткие условия - длительные выдержки до 40 ч.

Экспериментальная часть

Исследования СВС процессов проводились в бомбе постоянного давления в интервале давлений водорода 1-60 *атм*, а также в атмосфере дейтерия. Температуры и скорости горения измерялись вольфрам-рениевой термопарой. Исследование радиационно-термических процессов проводилось на линейном ускорителе электронов “ЛУЭ-5” (ЕрФИ) с энергией пучка 4 МэВ при силе тока до 150 μA в специальной камере, обеспечивающей электронно-лучевую обработку материалов в вакууме, и в водороде при 1-2 *атм*. Облучение образцов проводилось в интервале мощности дозы 0,2÷1 *Мрад/с*. Измерение температур образцов осуществлялось в процессе их облучения платино-платинородиевой термопарой.

Аттестация полученных материалов производилась методами химического анализа на содержание водорода, рентгенофазового анализа (“ДРОН-0,5”) и ДТА на дериватографе “Q-1500”.

В экспериментах использовалась стружка гадолиния ГДМ-1, полученная при механическом измельчении. Предварительно измельченный металл в виде стружки размером 0,3-0,5 *мм* прессовался в таблетки диаметром 20 *мм*, высотой 5 и 20 *мм*.

СВС процессы в системе Gd–H₂. В результате серии экспериментов, проведенных при различных условиях, были установлены основные закономерности процесса горения гадолиния в водороде и дейтерии и синтезированы гидриды и дейтериды гадолиния с ГЦК и ГПУ структурами. На рис. 1 представлена термограмма СВС процесса в системе Gd-H, полученная при давлении 60 *атм*. Характеристики процесса и синтезированных гидридов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики СВС процесса и синтезированных гидридов

| Давление H ₂ (D ₂), <i>атм</i> | Температура горения, °C | Содержание H ₂ (D ₂), <i>вес. %</i> | Кристаллическая решетка, параметры, Å° | Расчетная формула |
|-------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------|
| 5 | 1375 | 1,5 | ГЦК, a= 5,268 | GdH _{2,41} |
| 60 | 1450 | 1,79 | ГПУ, a=3,373; c=6,71 | GdH _{2,88} |
| 5 (D ₂) | 1370 | 2,68 (D ₂) | ГЦК a=5,302 | GdD _{2,16} |
| 20 (D ₂) | 1490 | 2,84 (D ₂) | ГЦК, a=5,231 | GdD _{2,3} |

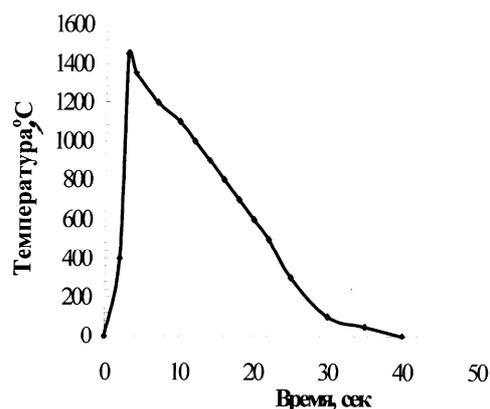


Рис. 1. Термограмма СВЧ в системе Gd-H₂.

Установлено, что наиболее существенное влияние на процесс горения данной системы оказывает давление водорода. Скорости и температуры горения, а также концентрация водорода в гидриде с увеличением давления водорода растут. Кроме того, показано, что при низких давлениях водорода (до 10 атм) формируется ГЦК фаза дигирида гадолиния. Дальнейшее увеличение давления приводит к появлению наряду с ГЦК фазой ГПУ тригидридной фазы, а при 60 атм образуется однофазный GdH_{2,8} с ГПУ структурой

Радиационно-термические процессы в системе Gd-H₂. В системе Gd-H₂ радиационно-термический синтез (РТС) происходит аналогично ранее изученным системам [4].

Таблица 2

Характеристики радиационно-термического синтеза в системе Gd-H₂

| Мощность дозы, Мрад/с | Температура начала реакции, °C | Доза начала реакции, Мрад | Суммарная доза, Мрад | T _{реак.} , °C | Содержание водорода, вес. % | Кристаллическая решетка, параметры, Å° |
|-----------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|
| 0,2 | Нет реакции | | – | – | – | – |
| 0,4 | 305 | 44 | 60 | 925 | 1,14 | ГЦК, a=5,27 |
| 0,6 | 305 | 27 | 45 | 960 | 0,97 | ГЦК, a= 5,274 |
| 1,0 | 305 | 25 | 110 | 1005 | 1,09 | ГЦК, a= 5,266 |

В результате РТС был получен дигидрид гадолиния с ГЦК структурой составов GdH_{1,82-2,07}. В табл. 2 представлены характеристики РТС процесса. На рис. 2 показана термограмма РТС, полученная при давлении водорода 1 атм. Судя по температурному профилю, видно, что в начале процесса с повышением дозы облучения до 20-30 Мрад температура плавно возрастает до 380°C, в основном за счет нагрева образца при облучении. Этот радиационный разогрев достаточен для инициирования последующей экзотермической реакции Gd+H₂

во всем объеме образца. При этом температура процесса скачкообразно возрастает до 950°C. Фактически пучком ускоренных электронов инициируется экзотермическая реакция во всем объеме образца, что характерно для реакций, протекающих в режиме теплового взрыва.

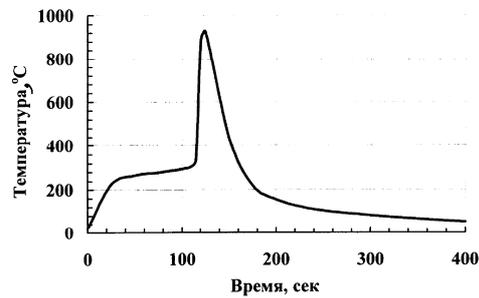


Рис. 2. Термограмма РТС процесса при мощности дозы 0,4 Мрад/с.

В другой серии экспериментов при предварительном облучении гадолиния в вакууме 0,2-0,8 Мрад/с после выключения пучка электронов и охлаждения образца до 60°C при подаче в камеру водорода также наблюдалось экзотермическое взаимодействие Gd с водородом с образованием гидрида (пострадиационное взаимодействие). Например, при мощности дозы 0,2 Мрад/с (доза 100 Мрад, $T_{\text{нагрева}} = 420^\circ\text{C}$) после выключения пучка, охлаждения образца и подачи водорода также происходит скачкообразный рост температуры до 755°C (как и в РТС), который свидетельствует о том, что реакция протекает в режиме теплового взрыва (рис. 3). В результате такого взаимодействия был получен гидрид гадолиния $\text{GdH}_{2.07}$ с содержанием водорода 1,28 вес.% с ГЦК структурой.

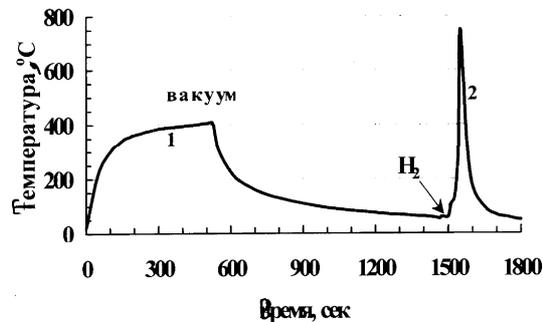


Рис. 3. Термограмма пострадиационного взаимодействия Gd-H₂ (мощность дозы 0,2 Мрад/с).

Таблица 3

Фазовые переходы в системе Gd-H₂

| Образец | Мощность дозы, Мрад/с | Доза, Мрад | T _{нагрева} в вакууме, °C | Фазовый состав и параметры кристаллической решетки, Å ⁰ | Примечание |
|-----------------------------|-----------------------|------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| гадолиний чистый (исх.) | – | – | – | ГПУ, a = 3,629 c = 5,760 | T _{пл.} = 1312°C |
| аллотропная модификация | – | – | – | ОЦК, a = 4,06 | T _{перехода} = 1287°C |
| облучение Gd | 0,05 | 100 | 170 | ГПУ + 10%ГЦК | |
| | 0,1 | 100 | 335 | ГПУ + 10%ГЦК | |
| | 0,1 | 300 | 300 | ГПУ + 10%ГЦК | |
| | 0,2 | 100 | 425 | ГПУ + 15%ГЦК | |
| | 0,2 | 200 | 570 | ГЦК, a = 5,383 | |
| | 0,3 | 100 | 580 | ГПУ + 15%ГЦК | |
| | 0,5 | 100 | 703 | ГЦК, a = 5,396 | |
| | 0,5 | 50 | 595 | ГЦК + 10%ГПУ a = 5,391 | |
| | 0,7 | 100 | 800 | ГЦК + сл.ГПУ a = 5,407 | |
| | 0,7 | 100 | 825 | ГЦК + ГЦК ¹ a = 5,394; a ¹ = 5,20 | |
| | 1,0 | 100 | 1050 | ГЦК, a = 5,412 | |
| | 1,0 | 100 | 1050 | ГЦК, a = 5,402 | |
| отжиг облученного гадолиния | 1,0 | 100 | 1050 | изменений нет ГЦК, a = 5,402 | в вакууме при T = 800°C, 15 мин |

Продолжение таблицы 3

| | | | | | |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| отжиг исход. гадолия (ГПУ) | – | – | – | после очистки поверхности – ГПУ, $a=3,694$; $c=5,416$ | в вакууме при $T=800^{\circ}\text{C}$, 15 мин |
| СВС-дигидрид гадолия | – | – | – | ГЦК, $a=5,268$ | $T_{\Gamma} = 1376^{\circ}\text{C}$; $\text{сод. H}_2 = 1,5\%$; $P_{\text{H}} = 10 \text{ атм.}$ |
| дегидрированный из СВС гадолий | После дегидрирования и очистки пов-ти получили 3 фазы: исходную ГПУ фазу, и две ГЦК. Чистая исходная фаза ГПУ не получена. | | | | $T_{\text{H}} = 1000^{\circ}\text{C}$ до полного разложения, выдержка $>1 \text{ ч}$ |
| СВС-тригидрид гадолия | – | – | – | ГПУ, $a=3,373$; $c = 6,71$ | $\text{GdH}_{2,8}$ при $P_{\text{H}} = 60 \text{ атм}$ |
| РТС –дигидрид гадолия | 0,4 | 60 | $T_{\text{реакц.}} = 925^{\circ}\text{C}$ | ГЦК, $a=5,27$ | $\text{сод. H}_2 = 1,14 \text{ вес.}\%$ |
| гадолий, дегидрированный после РТС | ГЦК фаза $a = 4,97\text{A}^0 + 5-10\%$ ГПУ ГЦК фаза не похожа на ГЦК после облучения в вакууме. | | | | $T_{\text{H}} = 1000^{\circ}\text{C}$ до полного разложения, выдержка $>1 \text{ часа.}$ |
| дигидрид гадолия* | 0,2 | 100 | $T_{\text{нагрева}} = 420^{\circ}\text{C}$ в вакууме, $T_{\text{реакции}} = 755^{\circ}\text{C}$. ГЦК, $a=5,27$; $\text{сод. H}_2 = 1,14 \text{ вес.}\%$ | | |

* – получен в результате пострадиационного взаимодействия образца Gd с водородом

Надо отметить, что при облучении той же дозой $0,2 \text{ Mrad/c}$ в водороде РТС не начинается. По-видимому, при предварительном облучении гадолиния в вакууме даже при низких мощностях доз ($0,2 \text{ Mrad/c}$) в образце создаются высокие концентрации радиационных дефектов и происходит накопление избыточной энергии. После выключения пучка электронов за время остывания до 60°C в образце сохраняется значительное превышение концентрации точечных дефектов над равновесным уровнем. Все это определяет повышенную активность гадолиния и обуславливает его взаимодействие с водородом при более низкой температуре, чем при РТС процессе. Ниже 60°C , по-видимому, радиационные повреждения исчезают, вследствие чего самопроизвольного взаимодействия с водородом не наблюдается.

Метаморфозы кристаллической структуры гадолиния при облучении.

Было установлено, что при облучении гадолиния в вакууме под пучком ускоренных электронов происходит фазовый переход: исходная ГПУ структура трансформируется в ГЦК структуру, ранее не известную для гадолиния. Серия экспериментов по облучению гадолиния в вакууме при разных мощностях дозы пучка ($0,2-1 \text{ Mrad/c}$) показала, что при низких мощностях доз $0,2-0,5 \text{ Mrad/c}$ наряду с ГПУ фазой появляется ГЦК модификация гадолиния. С повышением мощности дозы происходит полный фазовый переход – образуется ГЦК фаза с параметром решетки $a=5,396\text{\AA}$. На рис. 4 представлены дифракционные картины исходного ГПУ гадолиния, новые модификации ГЦК гадолиния, полученные при облучении, и гидридов гадолиния, полученных СВС и РТС методами.

Известно, что Gd имеет ГПУ структуру с пространственной группой $R6_3/mmc (D_{6h}^{4h})$, аллотропию и температуру перехода 1287°C в объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, как большинство РЗМ. Наблюдаемая при облучении ГЦК фаза – вовсе не известная высокотемпературная фаза Gd с ОЦК структурой.

В табл. 3 представлены данные о фазовых переходах в гадолинии при облучении. Надо отметить, что после дегидрирования гидрида гадолиния образуется не ГПУ фаза гадолиния, а ГЦК, но с другим параметром решетки: $a=4,97\text{\AA}$. Возможно, при дегидрировании на формирование еще одной ГЦК фазы гадолиния влияет какая-нибудь примесь (азот или кислород), которая стабилизирует ГЦК кристаллическую структуру.

Приведенные данные требуют уточнения и дополнительных исследований этого интересного, нового и необычного фазового перехода под пучком ускоренных электронов. Подобные структурные особенности были обнаружены нами ранее при облучении скандия [6]. Из литературы также известно [7], что под действием излучения в веществе, находящемся в метастабильном состоянии, происходят фазовые превращения, приводящие к термодинамически равновесному состоянию. Так, при облучении белого олова при низких температурах фазовое состояние образца изменяется так же, как

если бы образец содержал зерна серого олова. Изменения могут также протекать в направлении образования упорядоченных фаз, термодинамически не выгодных.

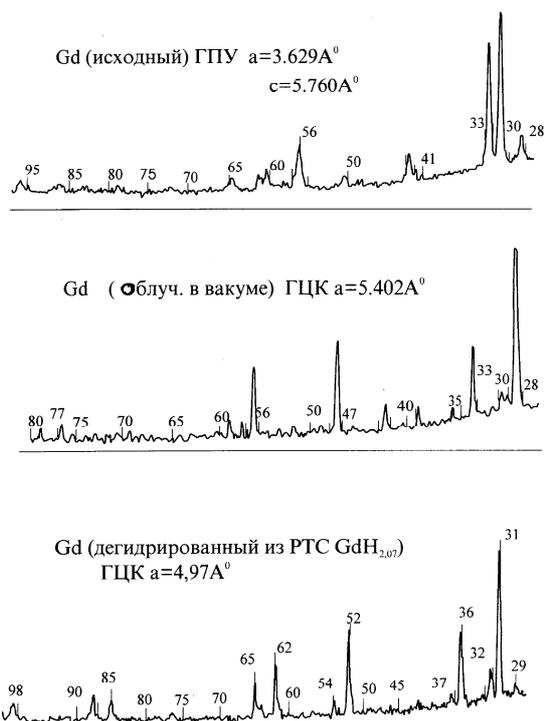


Рис. 4. Метаморфозы кристаллической структуры гадолия.

Например, при облучении моноклинический цирконий может перейти в кубическую фазу, которая в нормальных условиях стабильна лишь при температурах свыше 1900°C. Дифференциально-термический анализ гидридов гадолия позволил установить термостабильность и кинетику их разложения (рис. 5а и б).

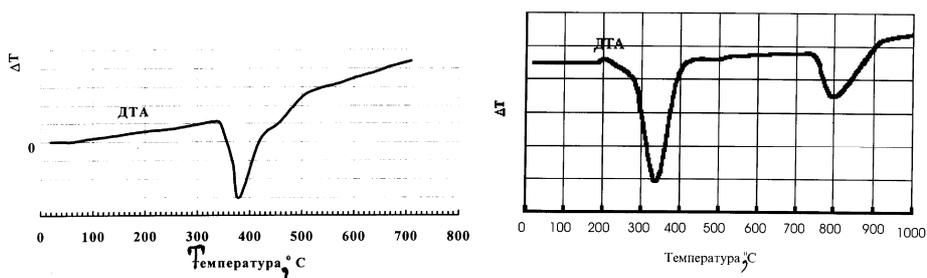


Рис. 5. ДТА кривые разложения СВС гидридов: а - дигирида GdH_2 ; б - тригирида $GdH_{2.8}$.

Как видно из рис. 5а, СВС-дигидрид гадолия GdH_2 с ГЦК структурой разлагается в одну стадию с эндоэффектом при температуре 370°C. Более богатый водородом СВС-тригидрид $GdH_{2.8}$ разлагается в две стадии: первый

эндоефект – при 370-380, а второй – при 800°C. Сравнение ДТА гидридов гадолиния, полученных РТС и СВС методами, показало, что их термостойкость не зависит от метода получения.

ԳԱԴՈԼԻՆԻՈՒՄԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱԾՆԻ ՀԵՏ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ԵՎ ԱՐԱԳԱՑՎԱԾ ԷԼԵԿՏՐՈՆՆԵՐԻ ՓՆՋՈՎ ՃԱՌԱԳԱՅԹԵԼԻՄ

Ա. Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ

Հետազոտվել են գադոլինիում-ջրածին համակարգում այրման և արագացված էլեկտրոնների փնջի ազդեցության տակ ընթացող ռադիացիոն-թերմիկ քիմիական պրոցեսները: Բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարավող սինթեզի (ԲԻՍ) և ռադիացիոն-թերմիկ սինթեզի (ՌԹՍ) եղանակներով իրականացվել է գադոլինիումի հիդրիդի սինթեզը: ԲԻՍ և ՌԹՍ ռեժիմներում ուսումնասիրված են այդ հիդրիդների ձևավորման մեխանիզմները: Ցույց է տրված, որ նմուշի ջրածնի միջավայրում էլեկտրոնային փնջով ճառագայթման ժամանակ ինիցվում է $Gd + H_2$ էկզոթերմիկ ռեակցիա, ինչի արդյունքում ձևավորվել են նիստակենտրոն խորանարդային և հեքսագոնալ խիտ դասավորություն ունեցող բյուրեղային կառուցվածքով գադոլինիումի հիդրիդներ: Հաստատված է, որ այդ ռեակցիան ընթանում է ջերմային պայթման ռեժիմում: Ցույց է տրված, որ նմուշի նախնական ճառագայթումը վակուումի մեջ իջեցնում է ջրածնի հետ գադոլինիումի ռեակցիայի սկզբի և փոխազդեցության ջերմաստիճանները: Ցույց է տրված նաև, որ վակուումի մեջ արագացված էլեկտրոնների փնջի ազդեցության տակ գադոլինիումի բյուրեղային կառուցվածքը կրում է տրանսֆորմացիա՝ անցնելով հեքսագոնալ խիտ դասավորված կառուցվածքից՝ նիստակենտրոն խորանարդայինի՝ ինչը երբևէ չի դիտվել գադոլինիումի համար:

GADOLINIUM INTERACTION WITH HYDROGEN IN THE MODE OF COMBUSTION AND IN THE ACCELERATED ELECTRONS BEAM

A. G. ALEKSANYAN

The combustion and the thermal-radiation processes in the accelerated electron beam (AEB) in the Gd-H system were investigated. In this work, the results of investigation of Gd interaction with hydrogen in the AEB were presented. The Gd tablet was placed in the hydrogen filled camera and irradiated by AEB at dose rates 0.2-1 Mrad/sec. The irradiation by AEB initiated the exothermal reaction $Gd + H_2$ resulting in GdH_x hydrides. The hydrides, GdH_{1.8-2.3}, of Face-centered cubic (FCC) structure were synthesized. The thermal explosion mode of this reaction was established. At preliminary irradiation of Gd in vacuum, its interaction with hydrogen began at as low temperature, as 60C. The formation of the hydrides proceed without additional irradiation. Using the Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) technique, GdH_{1.8-2.3} and GdH_{2.8} of the Face-centered cubic (FCC) and Hexagonal closed packed (HCP) structures, respectively, were synthesized. The combustion temperature achieved $T_{comb.} = 1315C$, the velocity of the propagation of the combustion wave was 12.4 cm/sec. In SHS mode, the Gd deuterides, GdD_{2.16} and GdD_{2.3}, were obtained also. The main regularities of hydrides creation in SHS and TRS modes were studied. We have shown

also that at exposition to AEB, the Gd of HCP crystalline structure was partially transformed to the FCC crystalline structure, earlier unknown for Gd.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гидриды металлов / под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. М., Атомиздат, 1973, с.432.
- [2] The popular library of chemical elements. Moscow, Nauka, 1977, с.500.
- [3] Яценко С.П., Федорова Е.Г. Редкоземельные элементы, М., Наука, 1990, с.280.
- [4] Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Агаджанян Н.Н., Абрамян К.А., Арутюнян Х.С., Алексанян А.Г., Акопян А.Г., Тер-Галстян О.П. // Химическая физика, 2000, т. 19, № 12. с.21.
- [5] Aleksanyan A.G., Aghajanyan N.N., Dolukhanyan S.K., Harutyunyan Kh. S., Hayrapetyan V.S., Mnatsakanyan N.L. // J. Alloys Comp., 2002, v. 330-332, p.559.
- [6] Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Shekhtman V.Sh., Harutyunyan Kh.S., Abrahamyan K.A., Mnatsakanyan N.L. // J. Alloys Comp., 2003, v. 356-357, p.562.
- [7] Спинкс Дж., Вудс Р. Введение в радиационную химию / пер. с англ. М., Атомиздат, 1967, с. 407.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4+546.766+668.813+543.3.

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Ж. М. АРСТАМЯН и К. К. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XII 2005

Изучено взаимодействие аниона Cr (VI) с основным красителем акридинового ряда – акридинового желтого. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией смесью дихлорэтана с ацетоном (3:1). Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя и др. Метод применен для определения хрома (VI) в промстоках гальванического производства и в речной воде.

Табл. 1, библиограф. ссылок 13.

Хром – необходимый элемент, участвующий в углеводном обмене как кофактор инсулина. Однако в повышенных количествах (особенно Cr (VI)) токсичен. Соединения Cr(VI) канцерогенны. Поэтому требуется систематический контроль содержания хрома в объектах окружающей среды, в частности, в воде. Приведенные в литературе данные немногочисленны. Так, для анализа вод используют в основном фотометрические методы с различными неорганическими и органическими реагентами [1].

Для исследований наиболее широко применяется дифенилкарбазид ($\epsilon=4,17 \cdot 10^4$)[2,3]. Однако метод малоизбирателен. Подземные, речные, грунтовые, водопроводные воды анализируют активационным (ПрО $2 \cdot 10^{-7}$), атомно-абсорбционным (ПрО 100 мкг/л) методами [1]. Определение хрома в сточных водах проводят низкотемпературным люминесцентным методом [4]. Большой интерес представляет определение хрома в сбросных водах гальванического производства, т. к. они содержат неорганические соединения

высокой степени токсичности или тяжелых металлов (в том числе и хрома), которые невозможно удалить механическими методами.

Для определения микроколичеств хрома ранее был разработан экстракционно-фотометрический (ЭФ) метод с применением в качестве реагентов основных красителей различных классов: трифенилметанового [5-7], родаминового [8,9], тиазинового [10], оксазинового [11], диазинового [12]. Метод отличается чувствительностью ($\epsilon=5,0 \cdot 10^4$ - $1,01 \cdot 10^5$) и избирательностью.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения красителя акридинового ряда – акридинового желтого (АЖ) для определения микрограммовых количеств хрома.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор хрома (VI) готовили растворением в воде точной навески высушенного $K_2Cr_2O_7$ при $140^\circ C$. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой. Раствор красителя готовили растворением навески препарата марки "ч.д.а." в воде и отфильтровали. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16", значение рН водной фазы – на потенциометре "ЛПУ-01" со стеклянным электродом. Для установления оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата (ИА) опыты проводили в зависимости от основных факторов. Так, для выбора растворителя в качестве экстрагента использовали бензол и его гомологи, хлорпроизводные предельных углеводов, сложные эфиры уксусной кислоты и др.

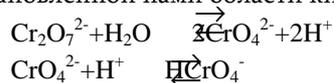
Предварительные опыты проводили как в солянокислой, так и в сернокислой средах. Однако почти все растворители оказались неэффективными для извлечения как ИА, так и "холостого" опыта. Только дихлорэтан частично извлекает ИА в солянокислой среде. С целью повышения чувствительности экстракцию проводили смесью дихлорэтана с ацетоном [13]. Последний разрушает ИА, освобождается эквивалентное количество красителя в ацетоне, устойчив длительное время. Наиболее эффективным оказалась смесь дихлорэтана с ацетоном (3:1). ОП "холостого" опыта равна нулю. Поэтому далее измерения ОП экстрактов ИА проводили по отношению к экстрагенту. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны $\lambda=450-457$ нм.

Важным фактором, управляющим процессом образования ИА, является концентрация водородных ионов в водном растворе. Следует отметить, что Cr(VI) в исходном растворе находится в виде $Cr_2O_7^{2-}$ -ионов, ИА которых обладают малой экстракционной способностью. Проведенные с этой целью опыты показали, что Cr(VI) практически полностью извлекается из рН1 до 2 н солянокислых растворов. Далее опыты проводились из 1,0М по HCl растворов. Оптимальная концентрация реагента-красителя составляет $1,83 \cdot 10^{-3}$ - $2,94 \cdot 10^{-3}$ М. Экстракционное равновесие создается за 1 мин. ОП экстрактов ИА сохраняется постоянной в течение 3 ч. Методом повторной экстракции был определен

фактор извлечения, что составляет $R=0,98$. Хром практически полностью извлекается однократной экстракцией. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале концентрации хрома 0,625-10 *мкг/мл*. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения $\bar{\epsilon}_{454}=3,4(10^4 \pm 500)$.

Методом прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что мольное отношение аниона хрома (VI) к катиону красителя составляет 1:1. Состав ИА можно представить: $[АЖ]^+ \cdot [HCrO_4]^-$.

С теоретической точки зрения подтверждается тот факт, что в установленной нами области кислотности водного раствора:



Ионы $HCrO_4^-$ способствуют образованию и экстракции ИА хрома (VI) с катионом $[АЖ]^+$.

Изучено также влияние ионов, сопутствующих хрому в природных и сточных водах.

Определению 2 *мкг* хрома не мешают: $2,0 \cdot 10^5$ -кратные количества Zn; $2,6 \cdot 10^4$ -кратные Mg, Al; $1,04 \cdot 10^4$ -кратные Ca; $5,0 \cdot 10^3$ -кратные Mn, Cu; $2,5 \cdot 10^3$ -кратные Ni; $6 \cdot 10^2$ – кратные Fe. Мешают Co, Au, Pt. На основании полученных данных разработанная методика применена для определения хрома (VI) в промстоках гальванического производства и речной воде.

Определение хрома (VI) в промстоках. Пробу воды¹ (25 *мл*) выпаривают досуха, остаток растворяют в 1,0 М HCl. Раствор переносят в 25 *мл* мерную колбу, доливают до метки 1,0 М HCl.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 *мл*) добавляют 1,0 М HCl, 0,6 *мл* 0,1% раствора АЖ, 2*мл* смеси дихлорэтана с ацетоном (3:1), встряхивают 1 *мин*, после разделения измеряют ОП органической фазы на спектрофотометре “СФ-16” при $\lambda=454$ *нм*, $b=0,1$ *см* (табл.).

Определение общего содержания хрома в воде реки Раздан². К 25 *мл* исследуемой воды приливают 1,0 М NaOH до pH 7-8, затем еще 5-7 *мл* 1,0 М NaOH, 2-3 *мл* 1,0% раствора H₂O₂. Раствор нагревают до 70-80°, оставляют на водяной бане 10-15 *мин*, затем упаривают досуха, приливают 5-7 *мл* дистиллированной воды, снова выпаривают досуха (полноту удаления H₂O₂ проверяют KMnO₄). Сухой остаток растворяют в 1,0 М HCl, раствор переносят в 25 *мл* мерную колбу, доливают до метки 1,0 М HCl. В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 *мл*) добавляют 1 *мл* 1,0 М HCl и продолжают определение хрома по вышеописанной методике (табл.).

Таблица

¹ После очищения сбросных вод от Cr(VI) восстановлением его до Cr(III) бисульфитом натрия проводили контроль оставшегося в воде Cr(VI).

² В загрязненной речной воде хром находится в состояниях окисления 3+ и 6+. Поэтому следует предварительно окислить Cr(III) до Cr(VI) перекисью водорода [9].

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

| Объект | Хром, мкг | | $\overline{\Delta C_x}$ | $S_r \cdot 10^{-2}$ | $\overline{\Delta C_x} \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг |
|-------------|-----------|---------|-------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| | введено | найдено | | | |
| промстоки | – | 2,50 | 4,95 | 3,90 | 4,95±0,19 |
| | 5,0 | 7,45 | | | |
| | 10 | 12,60 | | | |
| речная вода | – | 1,94 | 5,08 | 3,30 | 5,08±0,176 |
| | 5,0 | 7,02 | | | |
| | 10 | 11,90 | | | |
| | | | 9,96 | 1,62 | 9,96±0,168 |

Разработанный метод по чувствительности уступает ранее примененным красителям, однако более избирателен.

ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱԿՐԻՂԻՆԱՅԻՆ ԴԵՂԻՆՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՀՈՍՔԱԶՐԵՐՈՒՄ

Ճ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Կ. Կ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Հետազոտված է քրոմի (VI) անիոնի փոխազդեցությունը ակրիդինային շարքի ներկանյութ՝ ակրիդինային դեղինի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է դիքլորէթանի և ացետոնի (3:1) խառնուրդով: Հաստացված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը, լուծահանման ընտրողականությունը և այլն:

Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է քրոմի միկրոգրամային քանակները գալվանական արտադրամասի հոսքաջրերում և գետի ջրում որոշելու համար:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM BY ACRIDINE YELLOW IN NATURAL AND WASTE WATERS

Zh. M. ARSTAMYAN and K. K. MKRTCHYAN

In interaction of Cr(VI) anion with acridine basic dye – acridine yellow has been studied. The colored ionic associate could be extracted by dichlorethane : acetone (3:1) binary mixture in pH1 to 2N hydrochloric acid solution. Optimal concentration of reagent is $1.83 \cdot 10^{-3}$ - $2.94 \cdot 10^{-3}$ M. The calibration graph obeyed Beer's law over the range 0.625-10 mg Cr/ml and the apparent molar absorptivity of the extract at 454nm was $3.4 \cdot 10^4 \cdot 500 \cdot 1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The molar ratio between Cr(VI) anion and acridine yellow in ionic associate has been determined by method Asmus wich (1:1). The influence of interfering elements on the determination of chromium has been studied. Methods elaborated have been applied for determination of Cr(VI) in natural and waste waters.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Лаврухина А.К., Юкина Л.В.* Аналитическая химия хрома. М., Наука, 1979.
- [2] *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М., Мир, 1971, 161 с.
- [3] *Саввин С.Б., Трутнева Л.М., Швоева О.П.* // ЖАХ, 1993, т.48, №3, 502.
- [4] *Соловьев Е.А., Божевольнов Е.А.* // ЖАХ, 1972, т.27, №5, с. 993.
- [5] *Арстамян Ж.М., Акопян С.В.* // Химия и химическая технология. Межвуз. сб., 1983, №2, с. 64.
- [6] *Арстамян Ж.М.* // Уч. записки ЕГУ, 1985, №1, с. 86.
- [7] *Арстамян Ж.М.* // Уч. записки ЕГУ, 1986, №1, с. 101.
- [8] *Арстамян Ж.М.* // Уч. записки ЕГУ, 1989, №2, с. 77.
- [9] *Арстамян Ж.М., Каринян Р.С.* // Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №7, с. 442.
- [10] *Арстамян Ж.М.* // Уч. записки ЕГУ, 1997, №2, с. 32.
- [11] *Арстамян Ж.М.* // Хим. ж. Армении, 1993, т. 52, №1-2, с. 43.
- [12] *Арстамян Ж.М.* // Уч. записки ЕГУ, 1994, №1, с. 105.
- [13] *Павлова Н.Н., Блюм И.А.* Методы химического анализа минерального сырья, 1963, вып. 7, с. 58.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

УДК 546.18+535.24

ОСНОВНОСТЬ И СОСТАВ ВНУТРЕННЕЙ КООРДИНАЦИОННОЙ
СФЕРЫ МОЛИБДОФОСФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ
ПО ЕЕ РЕАКЦИИ С НЕЙТРАЛЬНЫМ КРАСНЫМ

Փ. Վ. ՄԻՐԶՅԱՆ, Է. Խ. ԱՅՐԻԱՆ, Լ. Ա. ՄԻՐԶՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ն. Ա. ՕԳԱՆՅԱՆ և Լ. Մ. ՕԳԱՆԵՏՅԱՆ

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

Поступило 25 X 2005

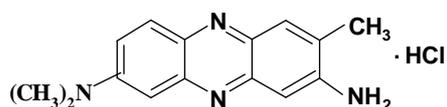
Установлено, что основной краситель нейтральный красный (НК) избирательно взаимодействует с молибдофосфорной гетерополиоксидной кислотой (МФК) 10-ого ряда по молибдену. Оптимальная кислотность проведения реакции зависит от используемой концентрации молибдат-ионов и при повышении последней смещается в более кислую область: от pH 1,5 ÷ 1,8 при $C_{\text{Mo(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М до pH 0,6 ÷ 0,9 при $C_{\text{Mo(VI)}} = 9,6 \cdot 10^{-3}$ М. Методами изомольных серий и препаративного анализа выделенных твердых фаз показано, что в указанных концентрационных условиях образуется комплексный ассоциат состава $[\text{PMo}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 7\text{НК}$. Тем самым установлено, что эффективная основность 10-МФК равна семи. Чувствительность реакции высокая ($\epsilon = 3,1 \cdot 10^5$). Обсуждена возможная структура образующегося соединения.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 12.

Метод твердофазного выделения продуктов реакций гетерополиоксидных кислот (ГПК) с основными красителями (ОК), впервые примененный нами, позволил установить образование комплексных ассоциатов молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты (МФК) различного состава по внешней координационной сфере, в зависимости от кислотности проведения реакции [1-4] и, особенно, природы ОК [5-8].

Составы соединений часто не объяснимы на основе существующих в настоящее время представлений химизма образования МФК. Расширение ассортимента применяемых ОК как реагентов на МФК позволило бы сделать ценные выводы о химизме образования МФК в водных растворах и природе образующихся на ее основе комплексных ассоциатов.

В настоящей работе приводятся результаты изучения реакции МФК с нейтральным красным:



Ранее НК был использован в качестве реагента для экстракционно-фотометрического определения МФК [9]. Условия определения оказались жесткими, в связи с чем возникла необходимость предварительного отделения образующегося соединения от избытка молибдат-иона и самого реагента экстракцией диизопропилкетонем. Состав образующегося соединения не изучался. Судя по достигнутому значению коэффициента молярного погашения растворов соединения НК-МФК ($\epsilon = 3,6 \cdot 10^4$), число катионов НК в образующемся КА приближается к одному ($\epsilon_{НК} = 4,4 \cdot 10^4$).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Использовали 0,01 М исходный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, стандартизованный гравиметрически [10]; рабочие растворы готовили разбавлением исходного дистиллированной водой; 0,24 и 0,024 М растворы $\text{Na}_2\text{MoO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ (“ч.д.а.”); 0,1% водный раствор реагента красителя (“ч.”); HNO_3 (“ос.ч.”) (пл. 1,4) и ацетон (“ч.д.а.”). Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Оптическую плотность ацетоновых растворов соединений НК с МФК и изополимолибдат-ионами измеряли спектрофотометром “СФ-26” при 535 нм, а значения рН водных растворов – стеклянным электродом (потенциометр “рН-340”). Осадки соединений отделяли центрифугированием в течение 2 мин при 3000 об/мин (центрифуга ОПн-3).

Кислотность и концентрация Мо(VI) при получении соединения МФК с НК. Взаимодействие НК с МФК и изополимолибдат-ионами изучали при различных концентрациях молибдена (VI) и азотной кислоты и постоянной концентрации НК. Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что область кислотности максимального образования соединения МФК с НК определяется используемыми при получении МФК концентрациями молибдат-иона. Чувствительность реакции высокая ($\epsilon = 3,1 \cdot 10^5$), она почти на порядок превышает ранее описанную в [9] и не зависит от кислотности в широком интервале последней: рН 0,6–1,8.

При $C_{\text{Mo(VI)}} > 9,6 \cdot 10^{-3}$ М наблюдается некоторое снижение чувствительности реакции. Это могло быть связано с подавлением диссоциации взаимодействующей с НК формы МФК и снижением ее “эффективной” основности или же изменением взаимодействующей формы МФК, основность которой меньше. Тем самым комплексобразование в указанных концентрационных условиях подлежит изучению. Снижение чувствительности реакции наблюдается и при $C_{\text{Mo(VI)}} < 1,2(10^{-3}$ М, по-видимому, вследствие незначительного образования МФК.

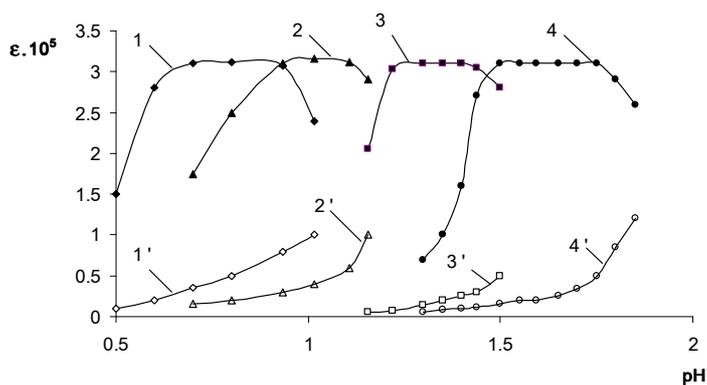


Рис. 1. Зависимости величин ϵ ацетоновых растворов соединений НК с МФК (кр.1-4) и изополимолибдат-ионами (кр.1'-4') от кислотности при различной концентрации молибдена (VI). $C_{P(VI)} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{НК} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{Mo(VI)} \cdot 10^{-3}$, М: 1, 1' – 9,6; 2, 2' – 4,8; 3, 3' – 2,4; 4, 4' – 1,2.

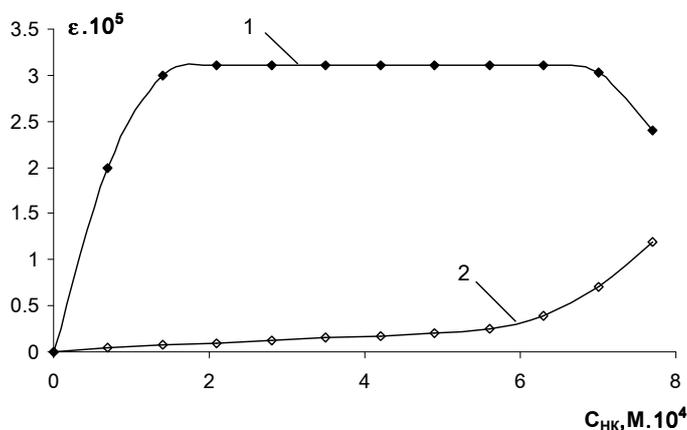


Рис. 2. Зависимости величин ϵ ацетоновых растворов соединений НК с МФК (кр.1) и изополимолибдат-ионами (кр.2) от $C_{НК}$ в процессе их образования. $C_{P(VI)} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{Mo(VI)} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М; pH 1,6.

Постоянное значение ϵ соединения МФК с НК при варьировании кислотности и концентрации молибдена (VI) при его получении свидетельствует о том, что в изученных условиях образуется соединение постоянного состава по внешней координационной сфере.

Оптимальная концентрация НК. Количественность образования соединения МФК с НК зависит и от концентрации последнего. Эта зависимость была изучена при $C_{Mo(VI)} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М и pH 1,6. Результаты в виде графика представлены на рис. 2. Указанное выше значение $\epsilon = 3,1 \cdot 10^5$ обеспечивается уже при $C_{НК} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ М и сохраняется при повышении $C_{НК}$ до $6,6 \cdot 10^{-4}$ М. Дальнейшее повышение $C_{НК}$ приводит к снижению контрастности реакции, и вследствие конкурентной реакции НК с изополимолибдат-ионами чувствительность реакции с МФК несколько снижается.

Состав соединения МФК с НК. Соотношение МФК и НК в образующемся соединении установлено методом изоляриных серий. Экстремальные точки зависимостей оптической плотности ацетоновых растворов от состава раствора, приведенные на рис.3, отвечают соотношению НК:МФК = 7:1, независимо от суммарной концентрации основных компонентов. Практически на тот же самый состав указывает отношение $\epsilon_{\text{МФК-НК}}/\epsilon_{\text{НК}}$ ($3,1 \cdot 10^5/4,4 \cdot 10^4 \approx 7$).

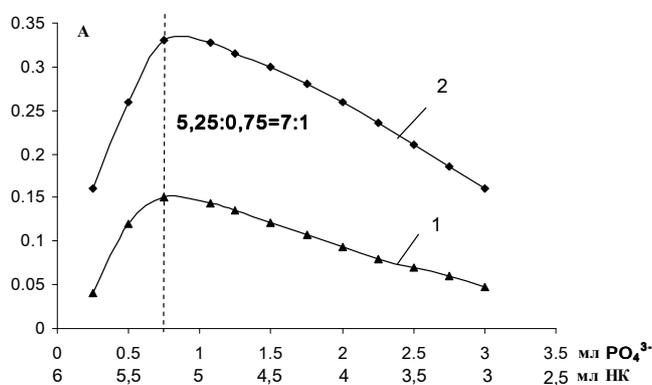


Рис. 3. Зависимости оптической плотности (А) ацетоновых растворов МФК-НК от изомолярного состава водных растворов (изомолярные серии). $C_{\text{Mo(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; pH 1,6; $\square C_{\text{P(V)}} + C_{\text{НК}} \cdot \text{M} \cdot 10^5$. 1 – 6,0; 2 – 12 ; 1 = 0,1 см.

Соотношение компонентов соединения МФК с НК было установлено также анализом осадков, выделенных при оптимальных условиях из растворов, содержащих $1,0 \cdot 10^{-7}$ или $5,0 \cdot 10^{-8}$ моля фосфора(V).

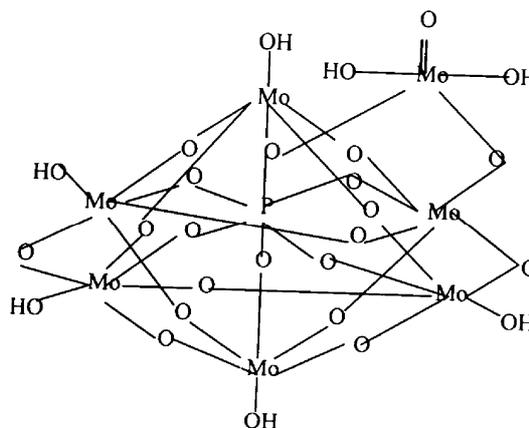
Для установления содержания НК выделенные осадки растворяли в ацетоне и по оптической плотности полученных растворов определяли НК, используя предварительно построенный градуировочный график. Для определения фосфора (V) осадки соединения МФК-НК разрушали в 0,5 мл конц. HNO_3 и в полученных растворах, после их нейтрализации КОН определяли фосфор (V) в виде молибдофосфата малахитового зеленого [5]. Для установления содержания Мо (VI) осадки разрушали в 2,5 мл конц. H_2SO_4 и в полученных растворах определяли Мо (VI) роданидным методом [11]. Краситель в полученных сернокислых растворах разлагали пероксидом водорода путем длительного кипячения. Градуировочный график получали в аналогичных условиях. Результаты анализа свидетельствуют о выделении соединения 10-МФК, содержащего семь ассоциированных катионов НК (табл.).

Результаты анализа препаратов соединения МФК с НК (n=6, P=0,95)

| Условия получения соединения | | | Найдено в осадках количество (), моль x 10 ⁻⁷ | | |
|-------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------|------------|
| C _{P(V)} , Mx10 ⁻⁵ | C _{Mo(VI)} , Mx10 ⁻⁷ | C _{НК} , Mx10 ⁻⁴ | НК | P(V) | Mo(VI) |
| 1,0 | 4,8 | 1,8 | 7,00±0,05 | 0,99±0,01 | 10,11±0,06 |
| 1,0 | 1,2 | 3,0 | 7,00±0,03 | 1,03±0,01 | 10,05±0,05 |
| 0,5 | 4,8 | 1,8 | 3,50±0,04 | 0,51±0,02 | 5,05±0,07 |
| 0,5 | 1,2 | 3,0 | 3,50±0,01 | 0,49±0,03 | 4,99±0,08 |

По нашим представлениям, образование гетерополикислот (ГПК) происходит лишь на основе координационно-насыщенных исходных кислот H_{12-n} Эⁿ O₆, независимо от их внутрисферного состава. Состав внутренней координационной сферы представляется на основе одного и того же «остова» – «ядра» с послойным расположением атомов молибдена (VI) [12]. В дополнение к этому разными представляются нами составы «ядер» α- и β-форм ГПК.

Семиосновная 10-МФК представляется нами как производная α-МФК, в первом – внутреннем слое («ядре») которой находятся семь атомов молибдена (VI), связанных с атомом фосфора через атомы кислорода (P-O-Mo) и между собой Mo-O-Mo связями. В результате образуется замкнутая жесткая структура, в центре которой находится атом фосфора в октаэдрическом окружении атомов кислорода, и она включает семь шестиатомных циклов. Это обуславливает высокую устойчивость «ядра».



Как видно из представленной структуры, наличие семи OH-групп, связанных с «ядром», обуславливает основность «ядра» α-МФК, равной семи, в том числе «сильной» – равной пяти и «слабой» – равной двум: H₅ H₂ [PMo₇ O₂₇]. Рост α-МФК от α-8-МФК до α-12-МФК, вероятнее всего, обуславливается участием пяти OH-групп с «сильной» основностью в стадийных реакциях конденсации с одной из двух OH-групп молибденовой кислоты. При этом

образуется второй – внешний слой α -МФК, который может содержать от одного до пяти атомов молибдена. Между этими атомами, по-видимому, отсутствуют связи Mo-O-Mo в виду их достаточной отдаленности друг от друга. Это и определяет подвижность атомов молибдена второго слоя и наличие химических равновесий между семиосновными α -МФК различных по молибдену рядов: от α -7-МФК до α -12-МФК. Каждая из этих форм α -МФК может стабилизироваться в виде малорастворимого в воде комплексного ассоциата вследствие ее избирательного взаимодействия с ОК.

Как показывают результаты данного исследования, использование нейтрального красного (НК) приводит к стабилизации α -10-МФК.

**ՄՈԼԻԲԴԱՏՈՍՖՈՐՍԻԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹԹՎԻ ՀԻՄՆԱՅՆՈՒԹՅՈՒՆՆ
ՈՒ ՆԵՐՔԻՆ ԿՈՈՐԴԻՆԱՅԻՆՈՆ ՈԼՈՐՏԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԸՍՏ ՉԵԶՈՔ
ԿԱՐՄԻՐԻ ՀԵՏ ԴՐԱ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ**

**Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Է. Խ. ՀԱՅՐԻՅԱՆ, Լ. Ա. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ն. Ա. ՕՀԱՆՅԱՆ և Լ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ**

Հաստատվել է, որ հիմնային ներկանյութ չեզոք կարմիրը (R) ընտրողաբար փոխազդում է ըստ մոլիբդենի 10-րդ շարքի մոլիբդաֆոսֆորական հետերոպոլիթթվի (10-ՄՖԹ) հետ: Ռեակցիայի իրագործման օպտիմալ թթվությունը կախված է մոլիբդատ-իոնի կիրառված կոնցենտրացիայից և վերջինիս մեծացումից տեղաշարժվում է ավելի թթվային մարզ՝ $pH\ 1,5 \div 1,8$ – ից, երբ $C_{Mo(VI)} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ M մինչև $pH\ 0,6 \div 0,9$, եթե $C_{Mo(VI)} = 9,6 \cdot 10^{-3}$ M:

Իզոմոլյար սերիաների և անջատված պինդ ֆազերի քիմիական անալիզի մեթոդներով ցույց է տրվել, որ նշված կոնցենտրացիոն պայմաններում առաջանում է $[PMo_{10}O_{36}](7R)$ բաղադրությամբ կոմպլեքսային ասոցիատ: Ըստ այդմ էլ հաստատվել է, որ 10-ՄՖԹ-ի հիմնայնությունը յոթ է: Ռեակցիայի զգայունությունը բարձր է ($\varepsilon=3,1(10^5)$): Քննարկվել է առաջացած միացության հնարավոր կառուցվածքը:

**BASIDITY AND COMPOSITION OF INTERNALLY DISTRIBUTED
SPHEARES ON MOLYBDOPHOSPHORIC HETEROPOLYACID –
ACCORDING TO ITS REACTION WITH NEUTRAL RED**

**F. V. MIRZOYAN, E. Kh. HAIRYAN, L. A. MIRZOYAN, A. A. KARAPETYAN,
N. A. OHANYAN and L. M. HOVHANISYAN**

In the conditions of stable and excessive concentration of neutral-red its selective interaction has been investigated with molybdophosphoric acid (MPA) on the presence of isomolibdenic ions on various conditions of molybdenum (VI) and nitric acid. Has been shown that optimal acidity is defined on reaction medium depending on concentration of used Mo^{VI} . By increasing concentration of Mo^{VI} the range of optimal acidity is decreasing ($pH\ 1.5 \div 1.8$ if $C_{Mo(VI)} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ M; $pH\ 0.6 \div 0.9$ if $C_{Mo(VI)} = 9.6 \cdot 10^{-3}$ M). In this conditions optimal concentration of neutral-red generally is constant ($1.4 \cdot 10^{-4} \div 6.6 \cdot 10^{-4}$ M). Sensitivity of reaction is higher – $\varepsilon = 3.1 \cdot 10^5$. Using method of izomolar-series composition of originated system has been shown according to relation $\varepsilon_{MPH} \cdot NR / \varepsilon_{NR}$ and also composition of complex-association has been determined in the solid-state

consisting of the neutral-red, P^V and Mo^{VI} origination of complex-associations has been shown seven associations of NR cations with MPA (taken from the tenth range of molybdenum $[PMo_{10}O_{36}] \cdot 7NR$). Possible structural formations of this system have been discussed. The structure of seven-sided 10-MPA consists of α -MPA (with a nucleus in its) and contains two layers: the first internal layer (“nucleus”) consists of seven atoms of molybdenum (VI) and corresponds to the formula $H_7 [PMo_7O_{27}]$, and, more precisely it has the formula $(HO)_5 (HO)_2 [PMo_7O_{20}]$. In the presence of seven OH-groups connecting with nucleus seven-sided α -MPA have been formed, where 5-sides are connected strongly and 2-sides-connected weakly. We suggest that this form presents a transferred form of α -MPA having a nucleus. Formation of the second layer in the α -MPA molecule can be interpreted with condensation reaction of five OH-groups (having strong basicity) with one of two OH-groups of molybdenic acid. This means that the second layer in α -MPA molecule contains 1-5 atoms of molybdenum (VI), those are mobile and take part in chemical equilibrium processes for saturated α -MPA where molybdenum can be varied from α -7-MPA to α -12-MPA. Each form of these α -MPA have stabilization as poor dissolved complex- association in water, which appear after selective interaction with neutral-red. Application of basic dye NR is stabilizing α -10-MPA and so, it is matching to the formula $(R-O-MoO_2-O)_3 (RO)_2 (RO)_2 [PMo_7O_{20}]$, where $R=NR$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А. // Арм.хим.ж., 1977, т. 30, № 1, с. 25.
- [2] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А. // Арм.хим.ж., 1978, т.31, №2-3, с.152.
- [3] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А. // Арм.хим.ж., 1980, т.33, №5, с.362.
- [4] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А. // Арм.хим.ж., 1978, т.31, №8, с.597.
- [5] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Мушегян Л.Г., Карапетян З.А., Саркисян Л.Г. // Арм.хим.ж., 1980, т.33, №4, с.295.
- [6] Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П., Тараян В.М. // ЖАХ, 1986, т.41, №9, с.1601.
- [7] Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П. // Арм.хим.ж., 1989, т.42, №2, с.92.
- [8] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А. // Укр.хим.ж., 1980, т.46, №9, с.995.
- [9] Бабко А.К., Шкаравский Ю.Ф., Кулик В.И. // ЖАХ, 1966, т.21, №2, с.196.
- [10] Шарло Г. Методы аналитической химии. М., Химия, т.2, 1969, с.1081.
- [11] Зайчикова Л.Б. // Заводская лаборатория, 1949, т.15, с.1025.
- [12] Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Карапетян А.А., Вардапетян С.М. // Сб. докладов международного семинара “Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ”, Ереван, 2000, часть I, с.317.

**ГИБРИДНЫЙ УГЛЕСИЛИКАГЕЛЕВЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ СОРБЦИИ
ЦИАНИД-ИОНОВ**

Г. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 I 2006

Рассмотрено получение смешанного сорбента из силикагеля и активированного угля; изучена возможность его использования для сорбции цианид-ионов из водных растворов. Исследовано влияние активаторов карбонизации на объём пор полученных образцов и содержание активированного угля на поверхности сорбента. В качестве исходного пористого материала использован среднепористый силикагель с объёмом пор $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$. Углеродсодержащим материалом служила сахароза. В качестве активаторов карбонизации применены фосфорная кислота, хлорид цинка и карбонат калия.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 18.

Смешанные адсорбенты, состоящие из угля и силикагеля, имеют значительный практический интерес. Применение активированного угля на многих производствах затруднено из-за повышенной воспламеняемости. В углесиликагеле уголь сохраняет свои высокие сорбционные свойства при существенно меньшей горючести [1]. Углесиликагели получают совмещением углеродсодержащих веществ с кремнеземом. В ряде случаев активированный уголь наносят на поверхность какого-либо носителя: кремнезема [1-3], диоксида титана [1, 4, 5], алюмосиликатов и цеолитов [1, 6], оксида алюминия [1], оксида железа [7] и др.

При получении активированного угля применяют различные методы активирования. При химическом активировании используют так называемые активаторы карбонизации, наличие которых в системе способствует процессам порообразования. Такими активаторами могут служить карбонат калия [8, 9], гидроксид калия [9, 10, 11], хлорид цинка [10, 12], фосфорная кислота [10, 12-14].

В качестве углеродсодержащих материалов используют фурфурол [6], полиуретан [8], старые газеты [9], лигнин [10, 13], фенол-формальдегидную смолу [11, 15, 16], плодовые косточки и скорлупу орехов [12], резорцинол-формальдегидную смолу [17], отходы производства ионообменных смол [18].

Целью настоящей работы являлось получение гибридного углесиликагелевого сорбента путем карбонизации углеродсодержащего материала на поверхности силикагеля в присутствии различных активаторов, а также использование полученного сорбента для сорбции цианид-ионов из водных растворов.

Экспериментальная часть

Нанесение слоя активированного угля на поверхности силикагеля. В качестве матрицы для сорбента был использован силикагель КСК с сорбционным объемом пор $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$. Силикагель был пропитан 40% раствором сахарозы (до состояния мокрого порошка). В раствор сахарозы были предварительно добавлены активаторы карбонизации – концентрированная ортофосфорная кислота (2, 3, 4 и 5 мл), хлорид цинка (0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 г) и карбонат калия (0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 г). Далее полученную массу сушили при температуре 120-150(С (до карамелизации). Термолиз проводили при 400(С (90 мин) и 600(С (15 мин). Количество угля, нанесенного на поверхность, определяли гравиметрически по разности масс сорбента до и после выжигания.

Определение сорбционного объема пор. Сорбционный объем пор полученных сорбентов был определен по методу капиллярной конденсации бензола. Навеску (0,2 г) сорбента, взвешенную в закрытом бюксе, помещают в эксикатор с бензолом. Через 2-3 сут выдерживания в парах бензола образец взвешивают в закрытом состоянии, определяют массу сорбента с поглощенным бензолом и снова помещают в эксикатор на 2 сут. Последующие взвешивания производят до тех пор, пока масса образца стабилизируется. Из максимального значения массы адсорбированного бензола рассчитывают адсорбционный объем пор сорбента по формуле:

$$V_p = \rho \cdot (m_{\max} - m_0) / m ,$$

где m – навеска сорбента, г; m_0 – масса бюкса с навеской; m_{\max} – масса бюкса с навеской и бензолом, г; ρ – плотность бензола ($\rho = 0,878 \text{ см}^3/\text{г}$ при 20°C).

Отгонка HCN из токсичных цианидов. Для устранения мешающего влияния нелетучих примесей, содержащихся в матрице, предлагается предварительно отгонять цианиды в виде синильной кислоты и поглощать ее щелочью.

В пробу перед перегонкой вводят соль цинка (для связывания гексацианоферрат-ионов и предупреждения их разложения во время отгонки) и бихромат калия (для окисления комплексного цианида одновалентной меди и выделения из него цианидных групп в виде синильной кислоты). Добавляют

соляную кислоту (0,1 моль/л) в объеме, необходимом для нейтрализации, и сверх того – избыток кислоты. Значения рН раствора в колбе должны быть в пределах 5,2-5,5.

Колбу емкостью 500 мл с притертой пробкой и капельной воронкой присоединяют к холодильнику, соединенному к двум поглотительным сосудам емкостью по 100-150 мл. Эти сосуды через колбу Бунзена присоединяют к вакуум-насосу.

Определение цианид-ионов. Для определения цианид-ионов в отгоне был применен колориметрический метод (пиридин-бензидиновый). В колбу с притертой пробкой емкостью 50 мл вносят 2,0 мл предварительно нейтрализованного отгона. Нейтрализацию проводят соляной кислотой, определив ее необходимый объем титрованием других 2,0 мл отгона, используя в качестве индикатора метиловый оранжевый. Прибавляют 1,0 мл бромной воды и перемешивают. Избыток брома удаляют, добавляя по каплям 0,5% раствор сернокислового гидразина (до исчезновения окраски брома). Затем приливают смесь 15,0 мл пиридинового реактива (60 мл чистого пиридина, 40 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты) и 3,0 мл 5% раствора гидрохлорида бензидина. Образующееся соединение имеет ярко-розовую окраску. Оптическую плотность раствора измеряют через 15-20 мин ($\lambda=520$ нм) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1,0 см. Одновременно проводят “холостой” опыт с 2,0 мл дистиллированной воды и всеми реактивами. Из значений оптической плотности по градуировочной кривой рассчитывают содержание цианид-ионов.

Содержание цианид-ионов (X) в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = a \cdot 1000/V,$$

где a – содержание цианид-ионов, найденное по градуировочной кривой, мг; V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

Сорбция цианид-ионов. Испытание образцов полученного смешанного сорбента на предмет сорбции цианид-ионов из водных растворов было осуществлено следующим образом. К 0,2 г сорбента добавляли 10 мл раствора, содержащего 0,18 мг/мл цианид-ионов. Сорбцию проводили в статическом режиме. Продолжительность процессов сорбции составляла до 3 ч. За ходом процесса сорбции следили путем отбора проб через каждые полчаса.

В таблице представлены данные по влиянию различных активаторов карбонизации на объем пор смешанных углесиликагелей и количество активированного угля, нанесенного на поверхность силикагеля.

Влияние разных активаторов на значение объема пор и содержание активированного угля на поверхности смешанного углесиликагеля

| Активатор | Масса активатора, г | Сорбционный объем пор, см ³ /г | | Содержание активированного угля, % | |
|--------------------------------|---------------------|-------------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|
| | | 400°С | 600°С | 400°С | 600°С |
| H ₃ PO ₄ | 3,8 | 0,55 | 0,53 | 4,4 | 1,7 |
| H ₃ PO ₄ | 5,7 | 0,51 | 0,50 | 8,3 | 3,5 |
| H ₃ PO ₄ | 7,6 | 0,45 | 0,51 | 16,0 | 11,0 |
| H ₃ PO ₄ | 9,5 | 0,44 | 0,45 | 13,6 | 9,7 |
| ZnCl ₂ | 0,5 | 0,58 | 0,59 | 7,6 | 6,2 |
| ZnCl ₂ | 1,0 | 0,57 | 0,50 | 1,0 | 2,7 |
| ZnCl ₂ | 2,0 | 0,53 | 0,47 | 4,8 | 8,7 |
| ZnCl ₂ | 3,0 | 0,52 | 0,50 | 8,0 | 14,0 |
| K ₂ CO ₃ | 0,5 | 0,56 | 0,40 | 0 | 1,1 |
| K ₂ CO ₃ | 1,0 | 0,55 | 0,27 | 0 | 2,1 |
| K ₂ CO ₃ | 2,0 | 0,43 | 0,08 | 4,3 | 8,6 |
| K ₂ CO ₃ | 3,0 | 0,31 | 0,10 | 8,0 | 14,0 |

Из таблицы следует, что с увеличением количества активатора наблюдается увеличение количества осажденного на силикагель активного угля (при температуре пиролиза сахарозы 400 и 600 °С).

Влияние количества активатора на значение объема пор полученных образцов смешанного сорбента весьма специфично. При использовании в качестве активатора орто-фосфорной кислоты и хлорида цинка с увеличением их количеств значения объема пор уменьшаются постепенно без резких скачкообразных изменений.

Так, при содержании углерода 4,4 масс. % (при использовании 3,8 г H_3PO_4) при температуре термоллиза сахарозы 400 °С объем пор снизился от 0,70 до 0,55 $\text{см}^3/\text{г}$, в то время как при том же количестве ортофосфорной кислоты при 600 °С объем пор составляет 0,53 $\text{см}^3/\text{г}$. В последнем случае содержание угля не превышает 2,0 масс.%. Уменьшение объема пор (много больше объема наносимого угля) можно объяснить закупоркой мелких пор с образованием закрытых пор. По всей видимости, обугливание в первую очередь происходит в мелких порах. Кроме того, так как капиллярные силы в этих порах намного превышают таковые в крупных порах, расплавленная сахароза скапливается именно в них. С дальнейшим увеличением содержания активированного угля (при увеличении количества H_3PO_4 от 3,8 до 9,5 г) до 16,0 масс. % при 400 °С и 11,0 масс. % при 600 °С значения объема пор уменьшаются более плавно и пропорционально. Уменьшение объема пор сопоставимо с объемом нанесенного активированного угля.

Аналогичная картина наблюдается при использовании в качестве активатора хлорида цинка. По всей видимости, уголь наносится в виде пленки, поскольку расплавленная сахароза, прежде чем обуглиться, равномерно распределяется (растекается) по всей поверхности.

При использовании в качестве активатора карбонизации карбоната калия, наряду с общей тенденцией, с увеличением количества активатора увеличивается количество осажденного на поверхности угля – наблюдается резкое снижение объема пор. Если при 400 °С это снижение выражено не столь отчетливо (различие для I и IV образцов – 0,25 $\text{см}^3/\text{г}$), то при 600 °С оно составляет уже 0,30 $\text{см}^3/\text{г}$. Причем необходимо отметить, что при 600 °С при содержании 1,1 масс. % угля объем пор составлял 0,40 $\text{см}^3/\text{г}$. Такие резкие уменьшения объема пор при использовании карбоната калия можно объяснить еще и влиянием щелочного катиона на структуру силикагеля. По всей видимости, наличие такого количества катионов калия приводит к низкотемпературному спеканию каркасообразующего силикагеля.

Сорбция цианид-ионов была рассмотрена на образцах с наибольшим содержанием осажденного угля (табл.). Для сорбции был применен отгон, изначально содержащий 0,18 мг/л цианид-ионов. На рисунке представлены кривые сорбции цианид-ионов на этих образцах углесиликагелей. Из рисунка следует, что наилучшими сорбционными свойствами обладают образцы

углесиликагеля, полученные с применением в качестве активаторов ортофосфорной кислоты и хлорида цинка. При этом содержание цианид-ионов понижается до нуля. Причем у образца, полученного с применением хлорида цинка, полная сорбция цианид-ионов наблюдается уже после 2-часовой выдержки (кр. 2), а у образца, полученного с применением орто-фосфорной кислоты – после 3-часовой выдержки (кр. 3). Углесиликагель, полученный с использованием карбоната калия, несмотря на то, что содержание активированного угля в нем составляет 14,0 масс. %, практически не сорбирует цианид-ионы (кр. 1). На наш взгляд, это еще раз подтверждает предположение о том, что в этом случае либо поры полностью заполняются углем, либо спекается сам каркас силикагеля.

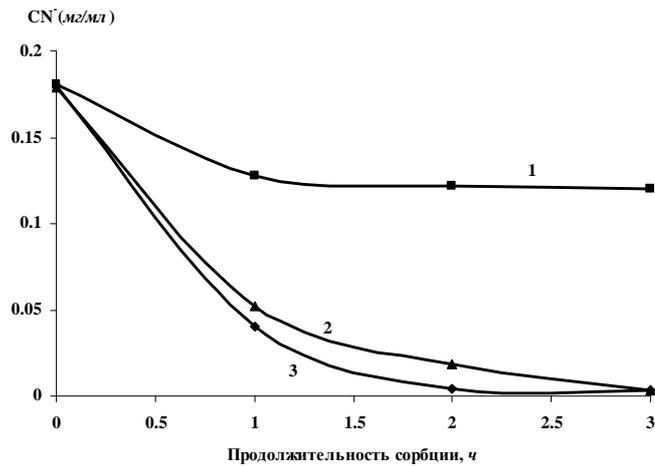


Рис. Сорбция цианид-ионов углесиликагелями, полученными с использованием различных активаторов: 1 – K₂CO₃; 2 – ZnCl₂; 3 – H₃PO₄.

Из вышесказанного может быть сделан вывод о том, что использование фосфорной кислоты и хлорида цинка в качестве активаторов карбонизации при получении смешанного углесиликагелевого сорбента обеспечивает сохранение пористости исходного силикагеля. Увеличение количества применяемых активаторов приводит к увеличению содержания активированного угля на поверхности полученных сорбентов, которые могут быть успешно использованы для сорбции цианид-ионов из водных растворов. Использование карбоната калия в качестве активатора карбонизации приводит к резкому уменьшению пористости полученных сорбентов, которые к тому же малоэффективны при сорбции цианид-ионов.

ՀԻՐԻԴԱՑԻՆ ԱՑԻԱՍԻԼԻԿԱԺԵԼԱՑԻՆ ՍՈՐԲԵՆՏ ՑԻԱՆԻԴ-ԻՈՆՆԵՐԻ ՍՈՐԲՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Գ. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Դիտարկվել է սիլիկաժելից և ակտիվացված ածխից խառը սորբենտի ստացումը: Ուսումնասիրվել է ջրային լուծույթներից ցիանիդ-իոնների կլանման համար դրա օգտագործման հնարավորությունը: Հետազոտվել է ածխացման ակտիվատորների ազդեցությունը ստացված նմուշների ծակոտիների ծավալի և սորբենտի մակերևույթի վրա ակտիվացված ածխի քանակի վրա: Որպես ծակոտկեն ելանյութ օգտագործվել է միջին ծակոտկենությամբ սիլիկաժել $0,7 \text{ սմ}^3/\text{գ}$ ծակոտիների ծավալով: Ածխածին պարունակող նյութ է ծառայել սախարոզան: Որպես ածխացման ակտիվատորներ կիրառվել են ֆոսֆորական թթուն, ցինկի քլորիդը և կալիումի կարբոնատը:

A HYBRID CHARCOAL-SILICA SORBENT FOR THE SORPTION OF THE CYANID IONS

G. A. AVETISYAN

The obtaining of the mixed sorbent based on the silica gel and activated charcoal has been considered. A possibility of its application for the sorption of cyanid ions from aqueous solutions has been studied. The influence of activators of the carbonization on the pore volume of the obtained samples and the content of activated charcoal on the sorbent surface has been investigated. Middle-porous silica gel with $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ pore volume has been used as the initial porous material. The saccharose served as carbon-containing material. The phosphoric acid, zinc chloride, and potassium carbonate were applied as the activators of the carbonization.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Неймарк И.Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев, Наукова думка, 1982, 216 с.
- [2] *Lapkin A., Bozkaya B., Mays T.* // Catalysis Today, 2003, v.81 (4), p.611.
- [3] *Han S., Lee K.T., Oh S.M., Hyeon T.* // Carbon, 2003, v.41, Issue 5, p.1049.
- [4] *Fu P., Luan Y., Dai X.* // J. Mol. Catal. A, Chem., 2004, v.221 (1-2), p.81.
- [5] *Tryba B., Tsumura T., Janusz M., Morawskic A.W., Inagakia M.* // Appl. Catal., B, 2004, v.50 (3), p.177.
- [6] *Barata-Rodriguesa P.M., Maysb T.J., Moggridge G.D.* // Carbon, 2003, v.41 (12), p.2231.
- [7] *Oliveira L.C., Riosa R.V., Fabrisa J.D.* // Carbon, 2002, v.40 (12), p.2177.
- [8] *Hayashi J., Yamamoto N., Horikawa T., Muroyama K., Gomes V.G.* // J. Colloid Interface Sci., 2005, v.281 (2), p.437.
- [9] *Okada K., Yamamoto N., Kameshima Y., Yasumori A.* // J. Colloid Interface Sci., 2003, v.262 (1), p.179.

- [10] *Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F.* // Colloids Surf., A, 2004, v.241 (1-3), p.15.
- [11] *Teng H., Wang S.-C.* // Carbon, 2000, v.38 (6), p.817.
- [12] *Youssef A.M., Radwan N.R.E., Abdel-Gawad I., Singer G.A.A.* // Colloids Surf., A, 2005, v.252 (2-3), p.143.
- [13] *Gonzalez-Serrano E., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J.* // J. Water Research, 2004, v.38 (13), p.3043.
- [14] *Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martınez-Alonso A.* // Carbon, 2002, v.40 (9), p.1493.
- [15] *Horikawa T., Ogawa K., Mizuno K., Hayashi J., Muroyama K.* // Carbon, 2003, v.41 (3), p.465.
- [16] *Yang J.-B., Lingb L.-C., Liub L.* // Carbon, 2002, v.40 (6), p.911.
- [17] *Horikawa T., Hayashi J., Muroyama K.* // Carbon, 2004, v.42 (1), p.169.
- [18] *Bratek W., Bratek K., Kuayski M.* // Fuel Processing Technology, 2003, v.81 (2), p.87.

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА
НА ПОЛИМЕРНО-МОДИФИЦИРОВАННОМ СОРБЕНТЕ**

Л. Г. МАНГАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 I 2006

Рассмотрены вопросы иммобилизации бычьего сывороточного альбумина на поверхности гибридного полимерно-минерального сорбента на основе широкопористого силикагеля и полиакриламидного геля, активированного глутаровым альдегидом. Активирование сорбента глутаровым альдегидом и иммобилизация белка осуществлены непосредственно в хроматографической колонке.

Рис. 3, библиографических ссылок 19.

Одним из условий разделения и очистки многих биологически активных веществ является применение таких сорбентов и носителей, которые обладают однородной и сравнительно инертной поверхностью. Известно, что силанольные группы на поверхности кремнеземных сорбентов и носителей являются причиной так называемого «силанольного взаимодействия» [1-4]. Именно на таких группах происходит необратимая сорбция различных веществ [4-6]. Указанный недостаток кремнеземных матриц может быть устранен модифицированием их поверхности различными полимерами [7]. Наличие жёсткой кремнеземной матрицы позволяет использовать такие системы в режиме высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Связанные белковые фазы широко используются для анализа биологически активных веществ. В частности, иммобилизованные бычий сывороточный альбумин (БСА) [8] и человеческий сывороточный альбумин (ЧСА) используются для разделения оптических изомеров аминокислот и ряда лекарственных препаратов [9]. Несмотря на то, что все белки оптически активны, лишь некоторые из них характеризуются стереоселективностью по отношению к различным объектам [10-13].

Анализ биологически активных соединений, взятых из различных биологических жидкостей (моча, кровь), лекарственных средств и др. в режиме ВЭЖХ,

сопряжен с проблемами, связанными с эксплуатацией хроматографических колонок. В настоящее время для увеличения продолжительности эксплуатации (времени жизни – life time) колонок используют так называемые «среды ограниченного доступа» (restricted access media – RAM). Последние призваны предотвращать проникновение в хроматографическую колонку, в первую очередь, белковых молекул [14-17]. БСА, иммобилизованный на силикагеле с C_{18} -группами, также может служить RAM-системой [18].

Уэстон и Аврамес [19] разработали метод прямого связывания аффинных лигандов полиакриламидными гелями с помощью глутарового альдегида, который, находясь в избытке одной из своих альдегидных групп, реагирует со свободными амидными группами полиакриламидного геля. Остающаяся свободной вторая альдегидная группа затем реагирует с аминогруппой аффинного лиганда, вводимого в процессе последующей реакции связывания. Таким образом, обеспечивается прочная связь между носителем и аффинным лигандом.

Целью настоящей работы является изучение вопросов иммобилизации непосредственно в хроматографической колонке, заполненной гибридным полимерно-минеральным сорбентом из силикагеля и полиакриламидного геля (ПААГ).

Экспериментальная часть

В качестве матрицы для иммобилизации БСА использовали широкопористые силикагели (размер частиц 7,5 мкм, удельная поверхность $S_{уд.} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 50 нм и сорбционный объем пор 1,0 $\text{см}^3/\text{г}$), полученные на основе микросферического силикагеля (МС) собственного приготовления (пористые характеристики: $d_{ср.} = 10 \text{ нм}$, $S_{уд.} = 240 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$) путем гидротермальной обработки (ГО) при pH 8,0, $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

Нанесение ПААГ на поверхность МС. Модификация поверхности силикагеля проведена с помощью полиакриламида. Полимерный слой был сформирован на поверхности частиц в водной среде, содержащей акриламид (соотношение акриламид : N,N'-бисакриламид = 10:1 по массе), в присутствии персульфата аммония (5,0 масс. % от общей массы мономеров) в качестве инициатора полимеризации и активатора – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина (TEMED) при комнатной температуре. Количество нанесенного на поверхность полиакриламидного геля определяли гравиметрически по разности масс сорбента до и после выжигания полимера. Содержание нанесенного полимерного геля составляло 17,5% от массы силикагеля.

Упаковка и тестирование хроматографической колонки. Упаковку хроматографической колонки размером 150 x 4,6 мм осуществляли из водной суспензии полученного сорбента на специальном упаковочном стенде

(производство фирмы Alltech, USA). Хроматографические исследования проводили с использованием жидкостного хроматографа фирмы «Waters».

Тестирование колонки проводили пиридинсодержащей тестовой смесью. Пик пиридина выходит практически с мертвым объемом, и это свидетельствует об отсутствии силанольных групп на поверхности, поскольку в противном случае из-за химического взаимодействия с силанольными группами пик пиридина будет задерживаться.

Активация поверхности полимерной составляющей сорбента глутаровым альдегидом. Для активации поверхности полимерно-минерального сорбента глутаровым альдегидом использована методика, изложенная в [5]. Процесс проводили непосредственно в хроматографической колонке. Для этого в течение 3-4 ч со скоростью 1 мл/мин через колонку осуществляли циркуляцию 50 мл 25% (рН 7,0) водного раствора глутарового альдегида. Далее колонку промывали дистиллированной водой, после чего – 0,1 М фосфатным буфером (рН 7,0) для удаления глутарового альдегида, не связанного с поверхностью матрицы. Ход промывки контролировали хроматографически. Объем израсходованного фосфатного буфера составлял 10 колоночных объемов.

Пористые характеристики сорбентов определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на приборе «Accusorb 2300E (USA)». В качестве адсорбата использовали азот.

Сорбция БСА на поверхности сорбента. Сорбцию БСА на поверхности активированных кремнеземно-полимерных матриц проводили непосредственно в хроматографической колонке.

Иммобилизация БСА в колонке имеет следующие преимущества: быстротечность процесса (весь процесс посадки белка осуществляется в течение 30-40 мин); одновременно в колонке производится промывка сорбента; существенно уменьшается расход требуемых для иммобилизации реагентов.

Раствор БСА в калий-фосфатном буфере (0,1 М; рН 7,0) прокачивали через колонку со скоростью 1 мл/мин. На выходе из колонки непрерывно отбирали пробы (по 2,0 мл) для контроля содержания БСА.

Поскольку внеколоночный объем составлял примерно 2,0 мл, то первую порцию вытекающего раствора не анализировали. После пропускания заданного количества раствора белка колонку промывали тем же буфером для удаления физически адсорбированного, химически не связанного с поверхностью матрицы белка.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции (ИА) азота на поверхности широкопористого силикагеля (кр. 1), силикагеля, модифицированного ПААГ (кр. 2), и сорбента с полимерным слоем ПААГ на поверхности полученной системы, активированным глутаровым альдегидом (кр. 3). Из рис. 1 следует, что после нанесения на поверхность силикагеля полимерного слоя из ПААГ и его активирования глутаровым альдегидом наблюдается уширение петли гистерезиса ИА в сторону и больших, и малых значений P/P_s по сравнению с исходным силикагелем. Уширение петли гистерезиса в сторону меньших

значений P/P_s , по всей видимости, – результат образования новых более мелких пор, не характерных для исходного МС. Это свидетельствует о том, что полимерный слой на поверхности имеет собственную пористость.

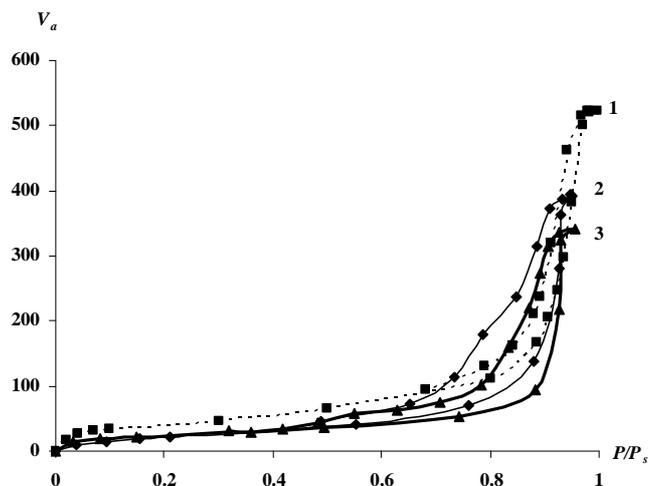


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на поверхности широкопористого силикагеля (1), силикагеля, модифицированного ПААГ (2), и сорбента с полимерным слоем из ПААГ, активированным глутаровым альдегидом (3).

После активирования поверхности ПААГ глутаровым альдегидом наблюдается некоторое сужение петли гистерезиса, что можно объяснить сшиванием отдельных полимерных цепочек на поверхности полимерного покрытия. Определение толщины полимерного покрытия из кривых десорбции (для определения распределения пор по размерам и среднего диаметра пор используется кривая десорбции ИА) некорректно, поскольку кривые десорбции образцов с полимерным покрытием из ПААГ до и после активирования глутаровым альдегидом сильно отличаются.

После промывки и уравнивания колонки в нее со скоростью 1 мл/мин подавали растворы БСА двух различных концентраций: 6,3 и 4,8 мг/мл.

На рис. 2 представлена зависимость концентрации белкового раствора от объема раствора белка, нанесенного на хроматографическую колонку. Исходные концентрации растворов БСА показаны горизонтальными линиями. Для построения этой зависимости сначала строили градуировочную кривую. В пределах указанных концентраций (4,8 и 6,3 мг/мл) белка наблюдается линейная зависимость концентрации белка от высоты пика. На основе раствора с концентрацией 6,3 мг/мл разбавлением был приготовлен ряд белковых растворов с определенными концентрациями и получены пики в УФ области (280 нм). При этом насос напрямую соединяли с детектором и проводили ввод указанных растворов (по 10 мкл) в инжектор хроматографической системы. Для каждого образца проводили по три параллельных измерения, определяя среднюю высоту пиков. Изменения концентрации белка в растворах, выходящих из колонки, и в промывных элюентах были определены с помощью

градуировочной кривой. Как следует из представленных на рис. 2 кр. 1 и 2, после подачи 32 мл раствора БСА наблюдается насыщение активированной матрицы белком, а концентрация белка в вытекающем растворе стремится к исходной концентрации подаваемых растворов. С этого момента подачу белкового раствора прекращали, а вместо него с той же скоростью подавали фосфатный буфер (с концентрацией 50 мМ) для удаления с поверхности сорбента белка, не связанного с ней. Промывку продолжали до установления равновесного состояния, при котором концентрация БСА стремится к нулю.

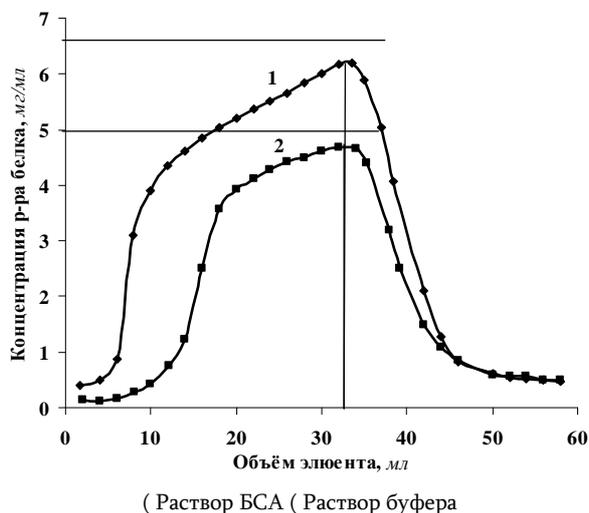
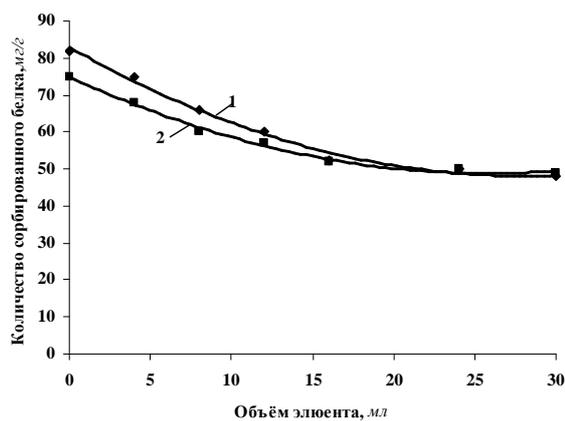
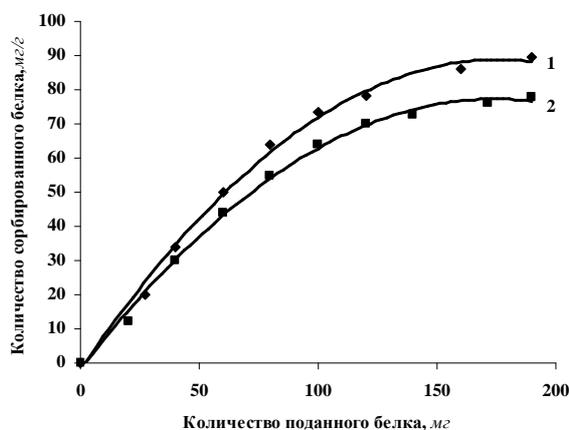


Рис. 2. Концентрация БСА на выходе из колонки в зависимости от объемов поданного раствора БСА и промывного раствора буфера.

Из рис. 2. следует также, что при использовании белкового раствора со сравнительно низкой концентрацией (4,8 мг/мл) практически первые порции подаваемого белка адсорбируются, и если процесс насыщения сорбента белком при использовании белкового раствора со сравнительно большей концентрацией (6,3 мг/мл) начинается уже после подачи 6,0 мл указанного раствора (кр. 1), то в первом случае процесс насыщения начинается после подачи 12,0 мл раствора. При использовании концентрированных растворов кривая насыщения не начинается с нуля, и избыток белка выходит из колонки в виде раствора с концентрацией 0,5 мг/мл. При использовании раствора с меньшим содержанием белка насыщение сорбента белком начинается практически с нулевого значения.



а



б

Рис. 3. а – Количество сорбированного в колонке белка в зависимости от количества поданного белка и объема промывного раствора: 1) 6,7 мг/мл БСА; 2) 5,0 мг/мл БСА, б – Количество сорбированного в колонке белка (на 1,0 г сорбента) в зависимости от количества поданного белка и объема промывного раствора: 1) 6,3 мг/мл БСА; 2) 4,8 мг/мл БСА.

Кривые, представленные на рис. 3, дают более наглядную картину процесса иммобилизации БСА на поверхности полученного полимерно-минерального сорбента. По мере увеличения количества поданного в колонку белка происходит постепенное насыщение колонки (сорбента) белком. После промывки колонок фосфатным буфером наблюдается снижение содержания белка до некоторого равновесного значения, соответствующего 47-49 мг БСА на 1,0 г сорбента. Очевидно, это количество белка ковалентно связано с поверхностью активированного сорбента. Таким образом, показана возможность нанесения полимерного слоя полиакриламидного геля на поверхность широкопористого микросферического силикагеля, в результате чего удастся блокировать все силанольные группы, вследствие чего связывание белковых

систем осуществляется только за счет активированного глутаровым альдегидом полиакриламидного геля.

Показана возможность ковалентного связывания БСА на поверхности полученного полимерно-минерального сорбента, активированного глутаровым альдегидом, непосредственно в хроматографической колонке, из чего можно сделать заключение о целесообразности создания новых РАМ-систем на основе такого сорбента.

ՑԼԻ ՇԻՃՈՒԿԻ ԱԼԲՈՒՄԻՆԻ ԻՍՈՔԻԼԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻՄԵՐՈՎ ՍՈՂԻՖԻԿԱՅՎԱԾ ՍՈՐԲԵՆՏԻ ՎՐԱ

Լ. Գ. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ցլի շիճուկի ալբումինի իմոբիլացումը գլուտարային ալդեհիդով ակտիվացված լայնածակոտկեն սիլիկաժելի և պոլիակրիլամիդային ժելի հիման վրա ստացված հիբրիդային հանքապոլիմերային սորբենտի մակերևույթին: Սորբենտի ակտիվացումը գլուտարային ալդեհիդով և սպիտակուցի իմոբիլացումը իրականացվել են անմիջականորեն քրոմատոգրաֆիական աշտարակում: Ցույց է տրվել, որ պոլիակրիլամիդային ժելի նստեցմամբ հնարավոր է ակտիվացված սիլանոլային խմբերի էկրանացումը, այսինքն սպիտակուցային համակարգի իմոբիլացումը տեղի է ունենում միայն գլուտարային ալդեհիդով պոլիակրիլամիդային ժելի ակտիվացման հաշվին:

BOVINE SERUM ALBUMIN IMMOBILIZATION ON THE POLYMER-MODIFIED SORBENT

L. G. MANGASARYAN

An immobilization of the bovine serum albumin on the surface of the hybrid mineral-polymer sorbent obtained on the base of the wideporous silica and polyacrylamide gel and activated by means of the glutaric aldehyde has been studied. An activation of the sorbent by glutaric aldehyde and the immobilization of the albumin were realized immediately in the chromatographic column. It has been shown that it is possible to provide an efficient screening of silanol groups by means of the acrylamide gel deposition, i.e. the immobilization of the protein system takes place solely by means of the glutaric aldehyde owing to the polyacrylamide gel activation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / под ред. Г.В. Лисичкина М., Химия, 1986, 248 с.
- [2] *Majors R.E.* // LC-GC International, April, 1998, p.7.
- [3] *Majors R.E.* // LC-GC International, April, 1997, p.220.
- [4] Keystone Scientific Catalogue, 2000, 150 p.
- [5] *Туркова Я.* Аффинная хроматография. М., Мир, 1982, 471 с.
- [6] Аффинная хроматография. Методы. М., Мир, 1988, 278 с.
- [7] *Остерман Л.А.* Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М., Наука, 1985, 536 с.

- [8] *Allenmark S., Bomgren B., Boren H.* // J. Chromatogr., 1983, v.264, p.63.
- [9] *Domenici E., Bertucci C., Salvadori P.* // Chromatographia, 1990, v.29, No.3/4, p.170.
- [10] *Yochio O., Ryo A.* // J. Liquid Chromatogr., 1987, v.10. p.1613.
- [11] *Wallwort D.M., Lee J.T.* Chiral bioanalysis. Chapt. 5, I.D. Wilson (Ed.), Bio-analytical Separations Handbook of Analytical Separations. v.4, Elsevier Sci., 2003,
- [12] *Andrisano V., Gotti R., Recenati M.* // J. Chromatogr. B, 2002, v.768, p.137.
- [13] *Fitos I., Visy J., Simoyi M.* J. Biochem. Biophys Methods, 2002, v.54, p.71.
- [14] *Keski-Hynnala H., Raanna K., Forsberg M.* // J. Chromatogr. B, 2001, v.759, p.227.
- [15] *Brunetto M.R., Morales A.R., Galignani M.* // Talanta, 2003, v.59, p.913.
- [16] *Brunetto M.R., Obando M.A., Fernandez A.* // Talanta, 2002, v.58, p.535.
- [17] *Schafer C., Lubda D.* // J. Chromatogr. A, 2001, v.909, p.73.
- [18] *Cass Q.B., Gomes R.F.* // J. Chromatogr. A, 2003, v.987, p.235.
- [19] *Waston D.D., Avrames S.* // Biochem. Biophys. Res. Commun., 1971, v.45. p.1574.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.0+547.29

ПРИРОДА ДВИЖУЩИХ СИЛ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ СПИРТАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, А. Т. ГАПОЯН и К. А. ПЕТРОСЯН

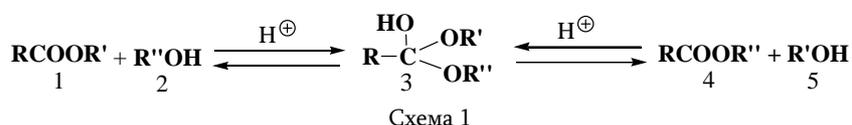
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 XII 2005

На основе экспериментальных фактов раскрыта природа движущих сил переэтерификации сложных эфиров спиртами. Установлено, что фрагментация промежуточных тетраэдрических аддуктов в смесь эфиров происходит благодаря противодействию большей электронодонорной силы высших алкоксильных групп, а не отгонке низкокипящих эфиров кислот.

Библ. ссылок 16.

Переэтерификация – одна из основных реакций сложных эфиров [1-4]. Реакция катализируется как кислотами, так и основаниями. Принято считать, что роль кислоты сводится к повышению электрофильности карбонильного углерода эфира 1, а основания – нуклеофильности кислорода спирта 2. Поскольку под влиянием основания спирт (2 или 5) превращается в алкоголят с существенно большей нуклеофильностью, полагают, что его атака на карбонильный углерод происходит непосредственно [1]. В итоге происходит зарождение тетраэдрического аддукта 3, который фрагментируется с образованием равновесной смеси эфиров (1 и 4) и спиртов (2 и 5). Доводом в пользу этой версии считается то обстоятельство, что путем удаления низкокипящего компонента удастся сдвинуть равновесие в сторону образования его низкокипящего компонента.



Однако, проанализировав проблему в свете последних достижений ионно-парной версии механизмов органических реакций [5-11], мы заметили, что это мнение о движущей силе переэтерификации соответствовать действительности не может; как и многие другие превращения в органической химии [7-11], эта реакция тоже должна быть обусловлена не физическими, а чисто электронными причинами.

Подтверждающие эту точку зрения доказательства нам удалось выявить при переэтерификации этилацетоацетата 6 бутанолом, гексанолам и октанолом с отгонкой этанола или нагреванием смеси реагентов. Выходы алкилацетоацетатов 7 колеблются в пределах 72-85%, а аналогичная реакция в обратном направлении (т.е. превращение 7(6) не происходит (схема 2).



Схема 2

Такой же результат наблюдается при переэтерификации эфиров других кислот [12-14]. В этом отношении показательны данные по переэтерификации триалкилборатов, у которых высшие гомологи были получены из низших путем отгона низкокипящих спиртов [14]. Однако, как показано в настоящем сообщении (схема 3), обратная реакция образования, например триметилбората из трибутилбората, не происходит; после 25-часового нагревания трибутилбората 9 (т.кип. 103-105°C/8 мм) с тремя эквивалентами метанола ожидаемого по классической версии сдвига равновесия не происходит, хотя триметилборат имеет гораздо более низкую точку кипения (всего 67-68°C при нормальном давлении), чем трибутилборат 8. Последний, как и высшие алкиловые эфиры ацетоуксусной кислоты 7 в аналогичной реакции, возвращается обратно без изменения.

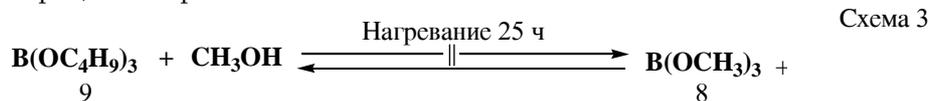


Схема 3

Совокупность этих данных говорит о том, что движущая сила переэтерификации и наблюдающейся региохимии вовсе не та, что общепринято в литературе; она происходит не благодаря установлению равновесия, а по совершенно иной причине.

Мы обнаружили, что это противоречие устраняется довольно просто, если рассмотреть его в свете версии механизмов органических реакций, в которой как хемо-, так и регио- и стереохимия превращения обуславливаются силами сродств атомов, принимающих участие во взаимодействии [5-11]. В ней силы сродств атомов оцениваются в единицах ионного характера связи атомов, т.е. на основе стандартных значений электроотрицательностей атомов. Это, как и

углеродная единица ($1/12$ его массы) для грамм-атома, является относительной мерой, характеризующей относительную силу сродств атомов друг к другу. Благодаря этому удастся выявить и решить такие задачи теории и синтеза, которые были и продолжают оставаться недоступными для классических представлений органической химии.

Положения этой версии приложимы также к региохимии переэтерификации эфиров 1 и 4. Для большей наглядности рассмотрим проблему на модельных примерах переэтерификации молекул 10 и 11 (схема 4) через образование аддукта 12 (аналога аддукта 3) и региохимии его фрагментации.

Начнем обсуждение с допущения, что реакция начинается с атаки электрофильного атома катализатора на карбонильный кислород эфира 10 (или 11). В случае кислотного катализа роль электрофила играет протон кислоты R_kOH , а основного катализа – катион основания. Согласно новой версии, это не просто контакт двух атомов реагента и субстрата, а противоположно заряженных частиц, отличающихся друг от друга также различием сродств. Например, в случае применения протонной кислоты R_kOH , как и в других случаях [7-11], допускается, что сила сродства протона кислоты равна 1,24, а электронодонорной силы карбонильного кислорода – 1,78 единицам ионного характера связи (е.и.х.), что в зарядных единицах ионного характера связи соответствуют значениям +1,24 и -1,78 е.и.х. Поэтому такое взаимодействие должно быть рассмотрено как контакт противоположно заряженных частиц, происходящий по схеме окисления-восстановления, останавливающийся по мере достижения равновесия сил сродств атомов. Нетрудно заметить, что установление равновесия сил – это условие возникновения химической связи, имеющей стандартное значение ионного характера связи. Таким образом, становится ясно, что при атаке протона катализатора R_kOH на карбонильный кислород (ПС-10-1, взаимодействие а) происходит погашение его заряда, а, следовательно, и освобождение карбонильного углерода от влияния “его противоиона,” роль которого играет карбонильный кислород. Это погашение доли заряда р-электронов связи $C=O$ с величиной -0,89 е.и.х. положительно заряженным атомом водорода (+1,24 е.и.х.), приводящее к возникновению переходного состояния ПС-10-2 (превращение ПС-10-1(ПС-10-2)).

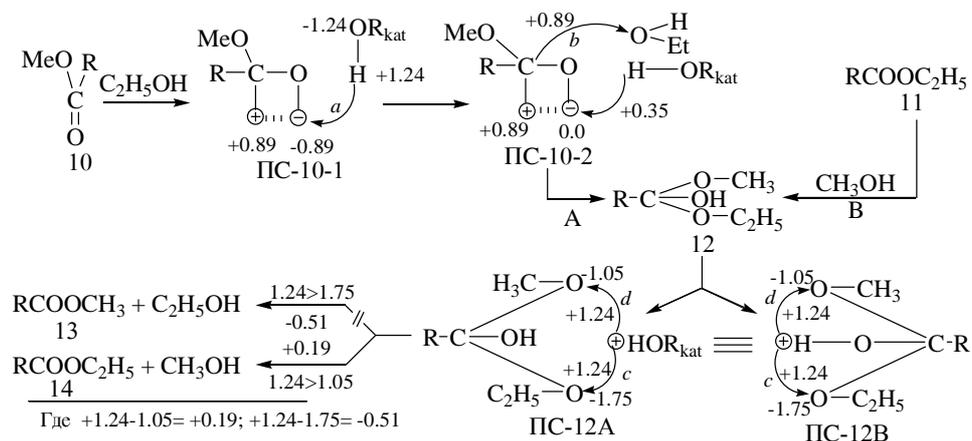


Схема 4

Такое взаимодействие приводит к изменению зарядного содержания как электрофильного центра самого катализатора, так и атомов субстрата. У катализатора $\text{H}-\text{OR}_{\text{kat}}$ величина положительного заряда водорода снижается до $+0,35$ е.и.х. ($-0,89+1,24=+0,35$), а у кислорода группировки $\text{C}=\text{O}$ – до $-0,89$ е.и.х., против первоначального его значения $-1,78$ е.и.х. Благодаря последнему обстоятельству на карбонильном углероде возникает дефицит электронов ($+0,89$ е.и.х.), численно равный доле отрицательного заряда кислорода, погашенного протоном кислоты HOR_{kat} . Затем начинается акт поиска путей погашения вновь возникшего заряда карбонильного углерода, т.е. вариантов контакта этого электрофила с донорами электронов (взаимодействие b силой сродства $+0,89$ е.и.х.) по схеме внутри- и межмолекулярного взаимодействия (на схеме 4 изображен последний вариант реакции), который завершается образованием аддукта 12 (превращение PC-10-2 (12)).

Аддукт 12 – реальное существующее (хотя и метастабильное) состояние, в котором взаимодействие протона связи $\text{O}-\text{H}$ с донорами электронов молекул вновь возобновляется. Формально эту роль электрофила может играть (или играет) протон самой кислоты $\text{R}_{\text{kat}}\text{OH}$ (PC-12A) или гидроксильный водород аддукта (PC-12B), но после усиления его сродства протоном кислоты $\text{R}_{\text{kat}}\text{OH}$ (этот акт на схеме не изображен). Таким образом, местом атаки такого водорода становятся электроны кислорода метоксильной и этоксильной групп (PC-12A или PC-12B, взаимодействия c и d), т.е. атомы, отличающиеся друг от друга по донорной силе алкильных заместителей (формально $-1,05$ и $-1,75$ е.и.х.).

По этой причине силы взаимовлияния атомов кислорода (доноров электронов) с атомом водорода $\text{O}-\text{H}$ -кислоты оказываются не одинаковыми, а различными. Такая атака обнаруживает превосходство силы сродства протона $\text{O}-\text{H}$ ($+1,24$) по отношению к электронодонорной силе кислорода метоксильной группы ($1,24 > 1,05$ и $+1,24 - 1,05 = +0,19$) и недостаток, но уже по отношению к донорной силе этоксильного кислорода (взаимодействие e , $1,24 < 1,75$). Поэтому в

первом случае образование метанола происходит, а во втором, когда фрагментация аддукта должна была привести к образованию этанола, – становится невозможным. Причина очевидна: хотя и в последнем случае взаимодействующие между собой силы неравны, но на этот раз превосходящей является электронодонорная сила кислорода этоксильной группы (+1,24-1,75=-0,51), которая (вопреки общепринятому мнению) играть роль движущей силы не в состоянии. Поэтому аддукт 12, независимо от способа его зарождения (А или В), фрагментируется с участием той из алкоксильных групп, сила противодействия которой меньше разрушающей силы реагента.

Аналогичная градация в различии донорных сил алкоксильных заместителей сохраняется при переходе к другим гомологам этих и родственных им молекул. Например, если различие между донорными свойствами метоксильного и этоксильного атомов кислорода составляет всего 0,70 (2x0,35) е.и.х., то в использованных нами парах спиртов это различие достигает еще больших значений. В случае пары этоксила и бутоксила (C₂H₅O и C₄H₉O) оно равно 1,40 (2x0,70=1,40), C₂H₅O и C₆H₁₃O – 2,80 (4x0,70=2,80), а C₂H₅O и C₈H₁₇O – 4,20 е.и.х. (6x0,70=4,20). Поэтому зависимость региохимии, которая обнаруживается при переэтерификациях спиртов, с точки зрения предлагаемой концепции является не только закономерной, но и предсказуемой.

Литература располагает множеством примеров, в которых подтверждается справедливость этой версии [12-16].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на спектрометре “Mercury-300” с рабочей частотой 300 МГц на протонах в растворе ДМСО-d₆-CCl₄, 1:3; внутренний стандарт – ТМС.

Переэтерификация ацетоуксусного эфира с отгонкой низкокипящего спирта. В колбу Клайзена с дефлегматором (10-15 см) помещают по 0,05 моля ацетоуксусного эфира и спирта (бутанола, гексанола, октанола) и нагревают на электрической плите так, чтобы температура реакционной среды не превышала 85-95°C. Через некоторое время при температуре 74-85°C начинает отгоняться и отгоняется почти эквимольное количество этанола. Реакция, как правило, завершается через 3-4 ч. Разгонкой в вакууме получают:

Бутилацетоацетат (7a), выход 84,9 %, т.кип. 89-90 °С (11 мм рт ст), ρ_D^{20} 1,4245. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д. (J, Гц): 0,97 (3H, т, J, 10,6, CH₃); 1,4-1,65 (4H, м, 2CH₂); 2,12 (3H, с, COCH₃); 3,4 (2H, с, CH₂); 4,1 (2H, т, J10,8, CH₂).

Гексилацетоацетат (7b), выход 84,5 %, т.кип. 125-126 °С (12 мм рт ст), ρ_D^{20} 1,4344. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д. (J, Гц): 0,98 (3H, т, J-10,6, CH₃); 1,4-1,7 (8H, м, 4CH₂); 2,11 (3H, с, COCH₃); 3,4 (2H, с, CH₂); 4,1 (2H, т, J-10,8, CH₂).

Октилацетоацетат (7c), выход 72 %, т.кип. 123-124 °С (4 мм рт ст), ρ_D^{20} 1,4405. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д. (J, Гц): 0,98 (3H, т, J-10,6, Me); 1,4-1,7 (12H, м, 6CH₂); 2,12 (3H, с, COCH₃); 3,4 (2H, с, CH₂); 4,1 (2H, т, J-10,8, CH₂).

Перезтерификация ацетоуксусного эфира октанолом без удаления этанола.

В двухтубусной колбе с обратным холодильником нагревают смесь ацетоуксусного эфира и спирта при температуре 65-70°C в течение 25 ч. Затем отогнают образовавшийся этанол и вакуумной перегонкой получают октилацетоацетат с выходом 79,4 %.

Перезтерификация трибутилбората метанолом. В двухтубусной колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, нагревают смесь 5,8 г (0,025 моля) трибутилбората и 2,4 г (0,075 моля) метанола при температуре 60-65°C 25 ч. При разгонке получают обратно 5,7 г трибутилбората с т. кип 117-119°C (16 мм рт ст) и 2,1 г метанола.

ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍՊԻՐՏՆԵՐՈՎ ՎԵՐԱԷՍՏԵՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՇԱՐԺԻՉ ՈՒԺԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԸ

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

Համաձայն գրականության մեջ իշխող պատկերացումների, էսթերների վերաէսթերացումը սպիրտներով իրականանում է միջանկյալ արգասիքի գոյացումով, որը հավասարակշռության մեջ է գտնվում էլային ռեազենտների հետ: Հեռացնելով գոյացող էսթերներից ցածրաեռը, հավասարակշռությունը շեղվում է դեպի ավելի բարձրաեռ էսթերի գոյացում: Քննարկելով այդպիսի փաստերը ռեակցիաների շարժիչ ուժերի մասին եղած վերջին պատկերացումների լույսի տակ, մենք եկանք այն եզրակացությանը, որ վերոհիշյալ ընդհանրացումը հավաստի փորձնական ապացույց չունի: Ի հաստատումն այդ կասկածների հողվածում բերվում են մի ամբողջ շարք ակնառու ապացույցներ: Նրանք ցույց են տալիս, որ այս ռեակցիաները կառավարվում են այն սկզբունքներով, որոնք նկարագրված են դասական C-նուկլեոֆուզ կապերի համար: Այստեղ նույնպես ռեակցիան տեղի է ունենում այն ուղղությամբ, որը հասու է ռեազենտի փոխարկում հարուցող ուժին: Դրա ամենաակնառու ապացույցը տրիբուտիլբորատի առաջացումն է տրիմեթիլբորատից և հակառակ ռեակցիայի բացակայությունը, երբ այդ նպատակով երեք էկվիվալենտ մեթանոլը 25 ժամ տաքացվում է մեկ էկվիվալենտ տրիբուտիլբորատի հետ: Չնայած վերջինիս և տրիմեթիլբորատի եռման ջերմաստիճանների բավականին մեծ տարբերություններին (գոնե 100°C), տրիբուտիլբորատը մնում է անփոփոխ:

THE ELECTRONIC NATURE OF THE ALCOHOL INFLUENCED TRANS-ESTERIFICATION

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

The ester trans-esterification occurring under the influence of alcohols is one of the most important organic reactions. It believes that this interaction occurs via transition formation and fragmentation of adducts to starting reactants. That is why if low boiling ester is boiled out the equilibrium is shifted to the higher boiling component formation. However this ester formation reaction consideration in the light of the recent principles on the chemical reaction drawing forces one may come to the conclusion, that the well

accepted point of view has not proper experimental evidences. The mentioned adduct fragmentation cannot be accidentally process, and it may be controlled under electronic rather than the kinetic (equilibrium) circumstances.

In this paper the evidences are described, which demonstrate that even after long time "equilibration" from the ester of lower alcohol with higher boiling ones proceeded in preparative yields, whereas the similar reaction of the ester of higher alcohol with low boiling alcohols failed. From this point of view most spectacular is the transesterification attempt of tributyl borate under the influence of three equivalent methanol. It was demonstrated, that contrary to difference of boiling points (60-65°C against 117-119°C/16 mm) the trimethylborate formation becomes impossible.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, с. 688.
- [2] *Марч Дж.* Органическая химия. т. 2, М., Мир, 1987. с. 130.
- [3] *Общая органическая химия.* т. 4, М.Химия, 1983, с. 305.
- [4] *Дженкс В.* Катализ в химии и энзимологии. Л., Мир, 1968, с. 379.
- [5] *Gevorgyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // Tetrahedron, 1997, v. 53, №23, p. 7947.
- [6] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, вып. 5, с. 776.
- [7] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, вып. 5. с. 821.
- [8] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Арм. хим. ж., 2003, т. 56. №1-2, с. 136.
- [9] *Геворкян А.А., Петросян К.А., Аракелян А.С.* // Арм. хим. ж., 2005, т. 58. №1-2, с. 137.
- [10] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ 2005, т. 41, вып. 1, с. 134.
- [11] *Геворкян А. А., Аракелян А. С. Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 92.
- [12] *Методы элементоорганических соединений,* Бор. М., Наука, 1973, с. 250.
- [13] *Общая органическая химия. Соединения фосфора и серы.* М., Химия, 1983, т. 5, с. 71.
- [14] *Perkins G.T., Growell T.Y.* // J. Am. Chem. Soc, 1956, 78, 6913.
- [15] *Hashimoto Sh., Furukawa I., Kuroda T.* // Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 2857.
- [16] *Olah G.A., Narang S.C., Salem G.F., Gupta V.G.B.* // Synthesis, 1981, p. 142.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

УДК 547.26¹118

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИФЕНИЛФОСФИНА С АКРИЛОВОЙ
КИСЛОТОЙ И ЭФИРАМИ 2,3-ДИБРОМПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, Н. В. ТОВМАСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

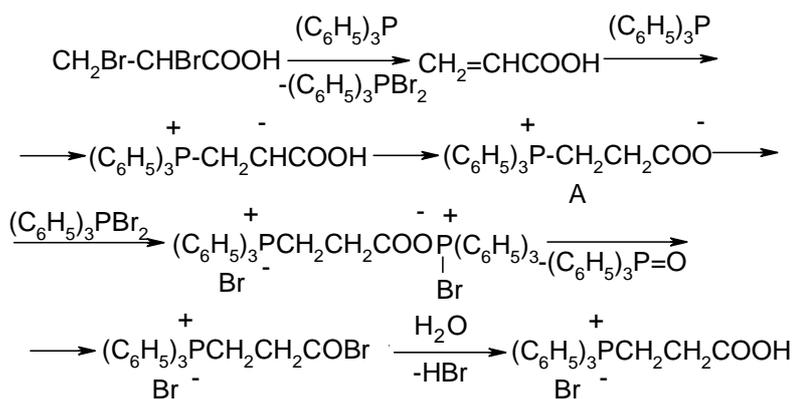
Поступило 25 XII 2005

Получены экспериментальные данные, подтверждающие предложенную ранее схему реакции 2,3-дибромпропионовой кислоты с трифенилфосфином, включающую промежуточное образование О-бетаина.

Показана ошибочность имеющихся в литературе данных о взаимодействии с трифенилфосфином эфиров 2,3-дибромпропионовой кислоты. Установлено, что промежуточно образующиеся в этой реакции С-фосфобетаины в эфире и бензоле стабилизируются высокомолекулярной группой с образованием α-кетенофосфониевой соли, переходящей после гидролиза в соль соответствующей кислоты. Найдено, что при проведении реакции в ацетонитриле последний каким-то образом стабилизирует С-фосфобетаин, затрудняя выскок алкоксильной группы.

Библ. ссылок 3.

Ранее нами было установлено, что 2,3-дибромпропионовая кислота при взаимодействии с двойным мольным количеством трифенилфосфина образует после гидролиза 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовую кислоту (1). Была предложена схема реакции, включающая дебромирование в акриловую кислоту, образующую со второй молекулой $(C_6H_5)_3P$ О-бетаин А, стабилизирующийся под действием $(C_6H_5)_3PBr_2$ в бромангидрид 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты.

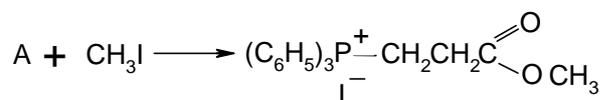


Для проверки предложенной схемы в настоящей работе нами изучена реакция трифенилфосфина с акриловой кислотой.

Проведенные нами исследования показали, что взаимодействие компонентов в бензоле в течение 6 сут при комнатной температуре приводит к образованию *O*-фосфобетаина с выходом 54% и т. пл. 171°. В спектре ЯМР ¹H имеются поглощения протонов метиленовых групп в α- и β-положениях к фосфониевому катиону при 2,6 и 3,9 м.д. Аналогичные данные получены в условиях нагревания в ацетонитриле при 50°. Полученный фосфобетаин успешно алкилируется йодистым метилом с образованием метилового эфира 3-(трифенилфосфониййодидо)пропионовой кислоты с почти количественным выходом и т. пл. 185°.

Следует отметить, что Р. А. Черкасов с сотр. в 1998 г. сообщили о том, что трифенилфосфин с акриловой кислотой в растворе хлороформа при комнатной температуре образует кристаллический продукт с т. пл. 137°, содержащий одну молекулу акриловой кислоты и две молекулы воды на три молекулы (-трифенилфосфонийэтилкарбоксилата, дающий с йодистым метилом метиловый эфир акриловой кислоты (2).

Различие результатов, полученных нами и названными авторами, можно было приписать влиянию растворителя. Однако тщательное повторение опыта Р. А. Черкасова с сотр. привело к образованию того же *O*-бетаина с т. пл. 171°, образующего с йодистым метилом соответствующий метиловый эфир с почти количественным выходом и т. пл. 185°.



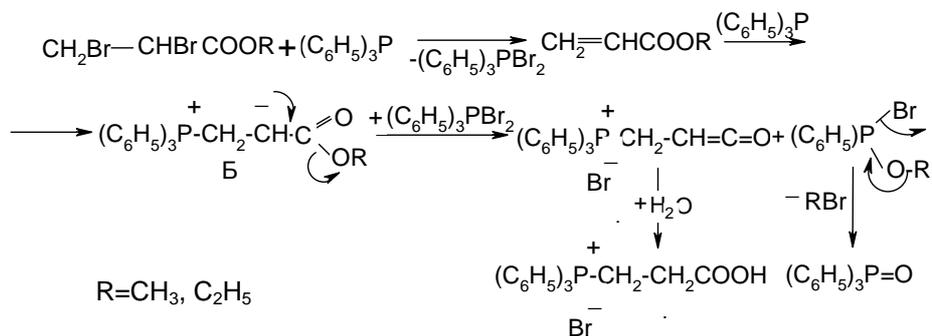
Таким образом, в результате проведенных исследований нами получены экспериментальные данные, подтверждающие предложенную схему реакции с промежуточным образованием *O*-бетаина.

В продолжение исследований по взаимодействию трифенилфосфина с 2,3-дибромпропионовой кислотой интересно было изучить реакцию с трифенилфосфином соответствующих эфиров, не содержащих способных участвовать в стабилизации бетаинов протонов карбоксильной группы.

В литературе мы нашли работу, посвященную взаимодействию трифенилфосфина с метиловым эфиром 2,3-дибромпропионовой кислоты. Согласно утверждению авторов, в реакции с эквимольным количеством $(C_6H_5)_3P$ в кипящем абс. эфире или абс. бензоле при комнатной температуре образуются $(C_6H_5)_3PBr_2$ и метиловый эфир акриловой кислоты, не изменяющийся при добавлении второй молекулы $(C_6H_5)_3P$ [3]. Нами показано, что, как и ожидалось, результаты оказались ошибочными. При точном повторении их опытов с двойным мольным количеством $(C_6H_5)_3P$ как в эфире, так и в бензоле после гидролиза, наряду с трифенилфосфиноксидом (66 и 80%, соответственно), была получена 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионая кислота с выходами 64 и 79%, соответственно. В спектре ЯМР 1H смеси до гидролиза сигналы алифатических протонов проявляются вместе с сигналами протонов ароматического кольца в виде мультиплета в слабом поле при 7,4-7,6 м.д. В ИК спектре имеются поглощения кетеновой группы при 2150 см^{-1} . В продуктах реакции в опыте, проведенном в эфире, обнаружен CH_3Br (ГЖХ).

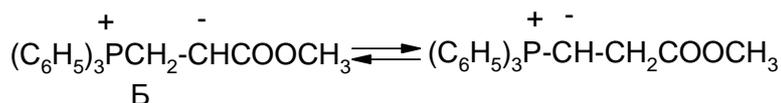
Аналогичная картина наблюдалась и в случае этилового эфира, выходы 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионой кислоты составили 66 и 80%, соответственно.

На основании полученных данных реакция представляется нам протекающей по схеме:



Как видно из схемы, полученный в результате дебромирования исходного эфира акриловый эфир с трифенилфосфином образует фосфобетаин Б, стабилизирующийся высокомолекулярной группой с образованием соли с α-кетеновой группировкой, переходящей после гидролиза в соответствующую кислоту. Образовавшийся же в результате дебромирования $(C_6H_5)_3PBr_2$ частично взаимодействует с алкоксильным анионом, переходя в алкилбромид и $(C_6H_5)_3P=O$, остальная его часть подвергается гидролизу.

Неожиданно иная картина наблюдалась при проведении взаимодействия эфиров дибромпропионовой кислоты с трифенилфосфином в кипящем ацетонитриле. В случае метилового эфира после гидролиза была выделена смесь 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты и ее эфира с общим выходом 76,4% в соотношении 4:1, в случае этилового эфира – исключительно соль этилового эфира той же кислоты. В спектре ЯМР ^1H продукта взаимодействия метилового эфира с трифенилфосфином до гидролиза наблюдались поглощения протонов метиленовой группы при 3,8-4,0 и метиновой – при 3,5-3,6 м. д., которые, по всей вероятности, могут быть приписаны бетаину Б или образованному из него илиду:



ацетонитрил каким-то образом стабилизирует фосфобетаин или илид, препятствуя выскоку алкоксильной группы.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P синтезированных соединений сняты на приборе "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС, ИК спектры – на приборе "Specord UR-75".

Фосфобетаин А. а) Смесь 0,36 г (0,005 моля) акриловой кислоты и 1,31 г (0,005 моля) трифенилфосфина в 10 мл бензола оставили на 6 дней при комнатной температуре. Наблюдалось образование маслообразного осадка. Бензольный слой декантировали, осадок промыли эфиром. Получили 0,8 г (54%) фосфобетаина А с т. пл. 171°. Найдено, %: С 74,5; Р 9,0. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 75,5; Р 9,3. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 1:3, δ , м.д.): 2,20-2,38 м (2H, CH_2COO^-), 3,45-3,60 м (2H, $\text{CH}_2\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7,50-7,78 м (15H, 3(C_6H_5)). Спектр ЯМР ^{31}P 18,7 м. д.

б) Тот же опыт в тех же количествах был проведен в CH_3CN в условиях нагревания при 50° в течение (12 ч. Реакционную смесь вылили в эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровали, хорошо промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,66 г (40%) фосфобетаина А. Т.пл., элементный анализ и данные спектров ЯМР ^1H и ^{31}P полностью соответствуют приведенным в предыдущем опыте.

в) Тот же опыт в тех же количествах был проведен в хлороформе в условиях перемешивания при комнатной температуре аналогично (2). После удаления в вакууме хлороформа и промывания эфиром получили 0,9 г (54%) фосфобетаина А. Т.пл., элементный анализ и данные спектров ЯМР ^1H и ^{31}P полностью соответствуют приведенным в предыдущих опытах.

Взаимодействие бетаина А с йодистым метилом. Смесь 0,1 г (0,0003 моля) фосфобетаина А, полученного каждым из методов, описанных в предыдущих опытах (в том числе в хлороформе по (2)), и 0,04 г (0,0003 моля) метилйодида в ацетонитриле оставили на сутки. Реакционную смесь вылили в эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровали, хорошо промыли эфиром, высушили в вакууме. Во всех случаях был получен почти количественно метиловый эфир 3-(трифенилфосфониййодидо)пропионовой кислоты с т. пл. 184-185°. Найдено, %: I 26,4; C 55,1; P 6,0. C₂₂H₂₂ IO₂P. Вычислено, %: I 26,7; C 55,5; P 6,5. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ + CCl₄ 1:3, δ, м.д.): 2,65-2,80 м (2H, CH₂COOCH₃), 3,6 с (3H, CH₃, эф.), 3,80-3,98 м (2H, CH₂P⁺(C₆H₅)₃), 7,70-7,80 м (15H, 3C₆H₅).

Взаимодействие метилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты с трифенилфосфином. а) Смесь 1,24 г (0,005 моля) метилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 2,62 г (0,01 моля) трифенилфосфина кипятили 3 ч в 13 мл абсолютного эфира. Образовавшийся осадок отфильтровали, обработали водой. Выпавшие в осадок кристаллы отфильтровали, промыли водой. Получили 0,91 г (66%) трифенилфосфиноксида с т. пл. 154°С. Из водного фильтрата экстрагированием хлороформом и осаждением эфиром получили 1,3 г (64%) 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты с т.пл. 186°С. Данные элементного анализа и спектров ЯМР ¹H и ³¹P совпадают с приведенными в работе (1).

б) Смесь 1 г (0,004 моля) метилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 2 г (0,008 моля) трифенилфосфина в 10 мл бензола оставили на 2 дня при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли бензолом и обработали аналогично предыдущему опыту. Получили 0,42 г (38%) трифенилфосфиноксида и 1,3 г (79%) 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты. Из бензольного слоя после удаления растворителя получили 0,46 г (42%) трифенилфосфиноксида.

в) Смесь 0,07 г (0,00028 моля) метилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 0,14 г (0,00056 моля) трифенилфосфина кипятили 5 ч в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь вылили в воду. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 0,058 г (75%) трифенилфосфиноксида с т. пл. 154° и 0,09 г смеси 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты и ее метилового эфира с общим выходом 76,4% в соотношении 4:1. Спектр ЯМР ¹H и ³¹P кислоты совпадает с приведенным (1). Спектр ЯМР ¹H эфира (ДМСО-d₆ + CCl₄ 1:3, δ, м.д.): 2,3-2,4 м (2H, CH₂COOCH₃), 3,6 с (3H, OCH₃), 3,9-4 м (2H, CH₂P⁺(C₆H₅)₃), 7,7-8,0 м (15H, C₆H₅). Спектр ЯМР ³¹P 30,02 м. д.

В аналогичном опыте без обработки водой выделен ирид. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ + CCl₄ 1:3, δ, м.д.): 3,8 с (3H, CH₃), 4,6 м (1H, CH), 7,4-7,6 м (15H, C₆H₅).

Взаимодействие этилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты с трифенилфосфином. а) Смесь 0,4 г (0,0015 моля) этилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 0,786 г (0,003 моля) трифенилфосфина в 10 мл абсолютного эфира кипятили 3 ч. Образовавшийся осадок обработали водой.

Получили 0,28 г (67%) трифенилфосфиноксида и 0,41 г (66%) 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты (1).

б) Смесь 1,04 г (0,004 моля) этилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 2 г (0,008 моля) трифенилфосфина в 10 мл бензола оставили на 2 дня при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли бензолом и обработали аналогично предыдущему опыту. Выходы 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты и трифенилфосфиноксида составили по 80%.

в) Смесь 1 г (0,0038 моля) этилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 2 г (0,0076 моля) трифенилфосфина в 10 мл ацетонитрила кипятили 5 ч. Реакционную смесь вылили в воду. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 0,88 г (83%) трифенилфосфиноксида и 1,36 г (80%) этилового эфира 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты с т. пл. 76°. Найдено, %: С 62,42; Н 5,50; Вг 18,24; Р 7,04. $C_{23}H_{24}BrO_2P$. Вычислено, %: С 62,3; Н 5,42; Вг 18,1; Р 6,99. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 1:3, δ , м.д.): 1,04-1,08 т (3H, CH_3 , эф), 2,60-2,70 м (2H, CH_2 , $CH_2COOC_2H_5$), 3,38-3,42 кв (2H, CH_2 , эф), 3,80-3,88 м (2H, $CH_2P^+(C_6H_5)_3$), 7,63-7,88 м (15H, $3C_6H_5$). Спектр ЯМР ^{31}P 30,20 м.д.

ՏՐԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՎՐԻԼԱԹՎԻ

ԵՎ 2,3-ԴԻԲՐՈՄՊՐՈՊԻՈՆԱԹՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ռ. Ջ. ԽԱՉԻԿՅԱՆ, Ն. Վ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ստացված են էքսպերիմենտալ տվյալներ, որոնք հաստատում են 2,3-դիբրոմպրոպիոնաթթվի հետ տրիֆենիլֆոսֆինի փոխազդեցության ռեակցիայի նախկինում առաջարկված սխեման, ներառելով Օ-բետայնի առաջացումը: Ձույց է տրված, որ 2,3-դիբրոմպրոպիոնաթթվի էթերի հետ տրիֆենիլֆոսֆինի փոխազդեցության գրականության մեջ եղած տվյալները սխալ են: Հաստատված է, որ այս ռեակցիայում միջանկյալ առաջացած Շ-ֆոսֆոբետայնը էթերում եւ բենզոլում կայունանում է ակտիվ խմբի հեռացումով, առաջացնելով α -կետենոֆոսֆոնիումային աղ, որը հիդրոլիզից հետո անցնում է համապատասխան թթվի աղի: Գտնված է, որ ռեակցիան ացետոնիտրիլում իրականացնելիս վերջինս ինչ-որ ձևով կայունացնում է Շ-ֆոսֆոբետայնը, դժվարացնելով ակտիվ խմբի հեռացումը:

ABOUT REACTION OF TRIPHENYLPHOSPHINE WITH ACRYLIC ACID AND ESTERS OF 2,3-DIBROMOPROPIONIC ACID

R. J. KHACHIKYAN, H. V. TOVMASYAN and M. H. INJIKYAN

We have obtained experimental data, which confirm the earlier by us proposed scheme of interaction of 2,3-dibromopropionic acid with triphenylphosphine including O-betaine intermediate. We have shown that literature data on interaction of

triphenylphosphine with esters of 2,3-dibromopropionic acid are incorrect. It is established, that in this reaction intermediate C-phosphobetaines in diethyl ether or benzene are stabilized by elimination of alkoxy group in formation of α -ketenphosphonium salt, transformed after hydrolysis into acid. It is found that by the same reaction in acetonitrile C-betaine is stabilized and elimination of alkoxy group takes no place.

ЛИТЕРАТУРА

- (1) *Хачикян Р.Дж., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2005, т. 75, вып. 12, с. 1978.
- (2) *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Полежаева Н.А., Галкина И.В., Черкасов Р.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, вып. 3, с. 404.
- (3) *Tung S.S., Speziale A.J.* // J. Organ. Chem., 1963, v. 28, №6, p. 1521.

ПЕРЕГРУППИРОВКА ЙОДИДА 1,4,6-ТРИМЕТИЛ-2-
ЭТОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛПИРИМИДИНИЯ
В АМИНОКИСЛОТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА

Г. Г. ДАНАГУЛЯН и Д. А. ТАДЕВОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 XII 2005

В рамках исследования перегруппировки Коста-Сагитуллина рециклизацией йодида 1,4,6-триметил-2-этоксикарбонилметилпиримидиния под действием различных аминокислот получены производные замещенной никотиновой кислоты, содержащие в положении 2 пиридинового кольца фрагменты соответствующих аминокислот. При действии на ту же соль в разных растворителях глицином или его этиловым эфиром перегруппировка не сопровождается переаминированием.

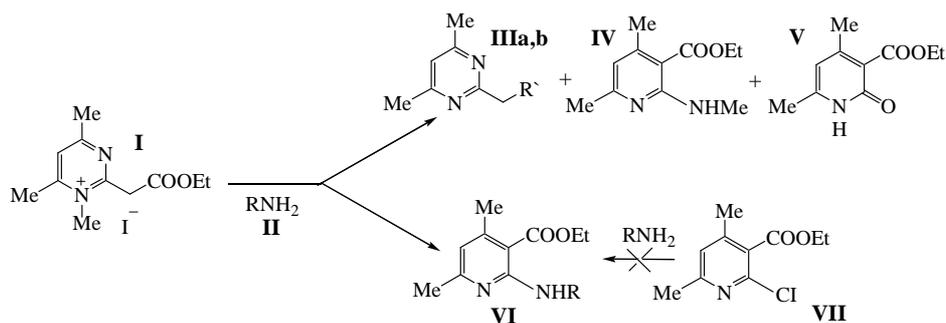
Табл. 3, библиограф. ссылок 13.

Основные исследования перегруппировки Коста-Сагитуллина проведены на примерах пиридинового [1,2] и пиримидинового ядер [3,4], их конденсированных аналогов [5-7]. Почти во всех случаях в качестве нуклеофила, раскрывающего гетероароматическое кольцо, использованы либо гидроксиды щелочных металлов [3,5-7], либо алкиламины [1,3,4]. При осуществлении рециклизации амином, содержащим иной радикал, чем у кватернизованного атома азота ядра, наряду с продуктом нормальной перегруппировки были выделены также продукты перегруппировки с переаминированием [2,8,10].

Позднее в развитие исследований перегруппировки Коста-Сагитуллина было изучено действие на йодиды 1,4,6-триметил-2-этоксикарбонилметилпиримидиния (I) и соответствующих амида и нитрила этиловых эфиров глицина и α -аланина [11, 12]. При действии эфира глицина (IIb) на соль I были получены продукты деметилирования IIIa, нормальной перегруппировки IV и пиридон V, в то время как в случае эфира α -аланина был выделен и продукт "перегруппировки с переаминированием", в котором в условиях реакции гидролизовалась эфирная группа аминокислотного фрагмента.

В продолжение исследований этой перегруппировки в разных условиях изучено действие производных различных аминокислот на соль I. В случае глицина и его этилового эфира при проведении реакции в ампуле в спиртовом растворе были получены соединения IIIa и IV, тогда как в изобутаноле был выделен и продукт переэтерификации IIIb. При проведении реакции в ДМФА и ДМСО основным стал продукт деметилирования IIIa, а в водной среде – пиридон V (табл. 1).

По-видимому, соседство аминогруппы в молекулах глицина и его этилового эфира с карбонильной группой ослабляет нуклеофильные свойства амина и препятствует или не способствует протеканию перегруппировки с переаминированием.



II, VI R = a. -CH₂COOH, b. -CH₂COOEt, c. -(CH₂)₂COOH, d. -(CH₂)₃COOH,
e. -(CH₂)₃COOH, f -(CH₂)₃CH(COOH)NH₂
III R' = a. -COOEt, b. -COOCH(CH₃)₂

Таблица 1

Данные по взаимодействию соли I с аминокислотами Па-е

| Амин | Время, ч | Выходы соединений, % | | | | Растворитель |
|------|----------|----------------------|----|----|----|------------------------------------------------|
| | | IIIa | IV | V | VI | |
| Па | 18 | 17 | 35 | 10 | – | этанол* ДМФА ДМСО вода изобутанол* |
| | 25 | 43 | 10 | 14 | – | |
| | 25 | 49 | 8 | 9 | – | |
| | 15 | 16 | – | 55 | – | |
| | 20 | 14(19**) | 28 | – | – | |
| Пб | 20 | 12 | 41 | – | – | этанол* ДМСО |
| | 15 | 32 | 6 | 12 | – | |
| Пс | 40 | 15 | 24 | 12 | 12 | этанол |
| Пд | 35 | 18 | 20 | 8 | 22 | этанол |
| Пе | 20 | 10 | 13 | 20 | 25 | этанол |

* Реакцию проводили в ампуле. ** Выход соединения IIIb.

В отличие от производных α-аминокислот при взаимодействии соли I с аминокислотами, в которых аминная группа удалена от электроноакцепторной карбоксильной группы несколькими метиленовыми группами, были получены

продукты "перегруппировки с переаминированием". Нами были предприняты попытки синтеза этих соединений встречным путем из 4,6-диметил-2-хлор-3-этоксикарбонилпиридина (VII). Однако опыты по взаимодействию соединения VII с глицином IIa, γ -аминомасляной кислотой (IId) и орнитином (IIe) в различных растворителях (этанол, вода и ДМСО) не привели к ожидаемым результатам.

Хотя выходы переаминированных продуктов перегруппировки VIc-e, полученных из соли I, невысокие (табл. 1), этим методом можно синтезировать вышеуказанные полизамещенные и труднодоступные соединения, сочетающие два важных фармакофорных фрагмента – производное никотиновой кислоты и различные аминокислоты.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре фирмы "Varian Mercury 300" (300 МГц), используемом в рамках программы US CRDF RESC 17-5. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре "МК-1321" с прямым введением образца в ионный источник при энергии ионизации 70 eV. ТСХ проведено на пластинках "Silufol UV-254"2, проявление – парами йода и реактивом Эрлиха. Препаративное деление осуществлено колоночной хроматографией на силикагеле (Silica gel L^{5/40} Мк). Соединения IIIa (R_f 0,67 (толуол:ацетон, 1:1)), IV (R_f 0,62 (толуол:ацетон, 4:1)) и V (R_f 0,52 (толуол:ацетон, 1:2)) по т.пл. и спектрам ЯМР ¹H идентичны заведомо известным образцам [3,9,13]. Выходы синтезированных продуктов приведены в табл. 1. Характеристики и данные спектров ЯМР ¹H синтезированных соединений IIIb и VIc-e приведены в табл. 2 и 3.

Методика взаимодействия соли I с аминокислотой и ее этиловым эфиром в абсолютном этаноле, изобутаноле, ДМФА, ДМСО и воде. Смесь 1,34 г (0,004 моля) соли I и 0,006 моля глицина или его этилового эфира кипятят в 10-15 мл соответствующего растворителя (в случае этанола реакцию проводят в ампуле) 15-25 ч, отгоняют растворитель и остаток делят на колонке (гексан-ацетон, 3:1) (табл. 1). При проведении реакции в изобутаноле при препаративном делении в качестве элюента используют гексан-толуол, 1:1.

Взаимодействие соли I в абсолютном этаноле с (-аминопропановой кислотой (IIc)). Смесь 2 г (0,006 моля) соли I и 1,07 г (0,012 моля) аминокислоты IIc нагревают в 15 мл абсолютного этанола 40 ч, отгоняют растворитель, остаток растворяют в 20 мл воды, экстрагируют толуолом (3x15 мл) и толуольный раствор сушат над MgSO₄. Отгоняют растворитель, остаток делят на колонке (толуол-ацетон, 3:1) и получают 0,19 г (12%) N-[(4,6-диметил-3-этоксикарбонил)пиридил-2]-(-аминопропановой кислоты (VIc), 0,18 г (15%) соединения IIIa и 0,3 г (24%) соединения IV. Из водного раствора после отгона растворителя препаративным делением на колонке (толуол-ацетон, 1:2) получают 0,14 г (12%) соединения V.

Таблица 2

Данные элементного анализа, т.пл. и значения R_f соединений III и VIc-e

| Соединение | Брутто-формула | Найдено, % Вычислено, % | | | R _f (элюент, толуол: ацетон) | Т. пл., °С |
|------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|
| | | С | Н | Н | | |
| III | C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ | <u>64,89</u> 64,84 | <u>8,28</u> 8,16 | <u>12,61</u> 12,60 | 0,77 (2:3) | светло-желтая жидкость 90-92 |
| VIc | C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₄ | <u>58,88</u> 58,63 | <u>6,68</u> 6,81 | <u>10,58</u> 10,52 | 0,64 (1:1) | |
| VIId | C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ | <u>60,08</u> 59,99 | <u>7,18</u> 7,19 | <u>10,02</u> 9,99 | 0,67 (2:1) | 89-90 |
| VIe | C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₄ | <u>62,28</u> 62,32 | <u>7,79</u> 7,84 | <u>9,18</u> 9,08 | 0,78 (2:3) | желтая жидкость |

Таблица 3

Спектры ЯМР ¹H соединений IIIb и VI c-e

| Соединение | Спектры ЯМР ¹ H (DMSO-d ₆), δ, м.д., КССВ (J, Гц) |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IIIb* | 0,90 д (6H, J=6,7, CH(CH ₃) ₂); 1,93 н (H, J=6,7, CH); 2,47 с (6H, 4- и 6-CH ₃); 3,92 д (2H, J=6,6, OCH ₂); 3,96 с (2H, 2-CH ₂); 6,92 с (H, 5-H) |
| VIc | 1,38 т (3H, J=7,1, OCH ₂ CH ₃); 2,32 с (3H, 4-CH ₃); 2,38 с (3H, 6-CH ₃); 2,51 т (2H, J=7,2, CH ₂ COOH); 3,67 т д (2H, J=7,2 и 5,3, NHCH ₂); 4,36 к (2H, J=7,1, OCH ₂); 6,19 с (H, 5-H); 7,79 уш т (NH, J=5,3, 2-NH); 11,7 уш с (H, COOH) |
| VIId | 1,38 т (3H, J=7,1, OCH ₂ CH ₃); 1,85 т т (2H, J=7,4 и 6,8, NHCH ₂ CH ₂); 2,27 т (2H, J=7,4, CH ₂ COOH); 2,29 с (3H, 4-CH ₃); 2,38 с (3H, 6-CH ₃); 3,49 т д (2H, J=6,8 и 5,3, NHCH ₂); 4,30 к (2H, J=7,1, OCH ₂); 6,20 с (H, 5-H); 7,86 уш т (NH, J=5,3, 2-NH); 11,4 уш с (H, COOH) |
| VIe | 1,39 т (3H, J=7,1, OCH ₂ CH ₃); 1,44-1,52 м (2H, 3'-CH ₂); 1,62-1,76 м (4H, 2'- и 4'-CH ₂); 2,37 с (3H, 4-CH ₃); 2,38 т (2H, J=7,4, CH ₂ COOH); 2,43 с (3H, 6-CH ₃); 3,53 уш т (2H, J=7,0 и 5,3, NHCH ₂); 4,34 к (2H, J=7,1, OCH ₂); 5,95 уш с (H, COOH); 6,24 с (H, 5-H); 7,91 уш т (NH, J=5,3, 2-NH) |

* Спектр ЯМР ¹H получен в CDCl₃.

Взаимодействие соли I с (-аминоасляной кислотой IIId в абсолютном этаноле. К раствору этилата натрия, приготовленному из 0,184 г (0,008 моля) натрия и 8 мл абсолютного этанола, прибавляют 1,3 г (0,008 моля) аминокислоты IIId и 1,34 г (0,004 моля) соли I, нагревают 35 ч. Растворитель отгоняют, остаток обрабатывают аналогично методике взаимодействия соединений I и IIc и получают 0,27 г (22%) N-[(4,6-диметил-3-этоксикарбонил)пиридил-2]-γ-аминоасляной кислоты (VIId), 0,14 г (18%) пиримидина IIIa, 0,17 г (20%) пиридина IV и 0,06 г (8%) пиридонa V. Масс-спектр соединения VIId, m/z (относ. %): 280 (M⁺, 30), 221 (84), 194 (17), 175 (100), 151 (14), 134 (33), 106 (26), 79(14), 53 (12).

Взаимодействие соли I с ω-аминокапроновой кислотой VIe в абсолютном этаноле. Смесь 1 г (0,003 моля) соли I и 0,79 г (0,06 моля) аминокислоты VIe

нагревают в 12 мл абсолютного этанола в течение 20 ч, отгоняют растворитель и остаток промывают хлороформом. Из хлороформной вытяжки удаляют растворитель, а остаток делят на колонке (гексан-ацетон, 6:1). Получают 0,23 г (25%) N-[(4,6-диметил-3-этоксикарбонил)пиридил-2]-ω-аминокапроновой кислоты (VIe), 0,06 г (10%) пиримидина IIIa, 0,08 г (13%) пиридина IV и 0,12 г (20%) пиридола V

.Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда науки и передовых технологий Армении и Фонда гражданских исследований и развития США (NFSAT RA –US CRDF, грант N CH 090-02 / 12040), а также в рамках научной темы 0543 Министерства науки и образования Республики Армения

1,4,6-SGԻՄԵԹԻԼ-2-ԷԹՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՍԵԹԻԼՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻՍԻՈՒՍ ՑՈՂԻԴԻ ՎԵՐԱՆՍԲԱՎՈՐՈՒՄԸ ՊԻՐԻԴԻՆԻ ԱՍԻՆԱԹՎԱՅԻՆ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ

Գ. Հ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ և Դ. Հ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Կոստ-Սագիտուլլինի վերախմբավորման ուսումնասիրման շրջանակներում 1,4,6-տրիմեթիլ-2-էթօքսիկարբոնիլմեթիլպիրիմիդինիում յոդիդի փոխազդեցությամբ տարբեր ամինաթթուների հետ ստացվել են պիրիդինային օղակի 2-րդ դիրքում համապատասխան ամինաթթվային բեկորներ պարունակող տեղակալված նիկոտինաթթվի ածանցյալներ: Նույն աղի փոխազդեցությունը գլիցինի և նրա էթիլ էսթերի հետ տարբեր լուծիչներում չի հանգեցնում “վերաամինացմամբ ընթացող վերախմբավորման” արգասիքի առաջացմանը, սակայն արձանագրվել է Կոստ-Սագիտուլլինի վերախմբավորման ընթացքը:

REARRANGEMENT OF 1,4,6-TRIMETHYL-2-ETHOXYCARBONYLMETHYLPYRIMIDINIUM IODIDE INTO AMINOACID PYRIDINE DERIVATIVES

G.G. DANAGULYAN and D.A. TADEVOSYAN

Within the framework of the Kost-Sagitullin rearrangement investigation, by recyclization of 1,4,6-trimethyl-2-ethoxycarbonylmethylpyrimidinium iodide under the action of various aminoacids were obtained derivatives of substituted nicotinic acid containing in position 2 of a pyridine ring fragments of the corresponding aminoacids. When the same salt was subjected to the action of glycine or its ethyl ester in various solvents the rearrangement was not accompanied by amine exchange.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Сагитуллин Р.С., Громов С.П., Кост А.Н.* // ДАН СССР, 1977, т. 236, №3, с. 634.
- [2] *Sagitullin R.S., Gromov S.P., Kost A.N.* // Tetrahedron, 1978, v. 34, p. 2213.
- [3] *Sagitullin R.S., Kost A.N., Danagulyan G.G.* // Tetrahedron Lett., 1978, №43, p. 4135.
- [4] *Кост А.Н., Сагитуллин Р.С., Данагулян Г.Г.* // ХГС, 1978, №10, с. 1400.
- [5] *Кост А.Н., Сагитуллин Р.С., Громов А.Н.* // ДАН СССР, 1976, т. 230, №5, с. 1106.
- [6] *Кост А.Н., Сагитуллин Р.С., Данагулян Г.Г.* // ХГС, 1977, №4, с. 558.

- [7] *Данагулян Г.Г., Бояхчян А.П., Сафарян А.А.* // ХГС, 1995, №11, с. 1577.
- [8] *Danagulyan G.G., Sahakyan L.G., Katrytzky A.R., Denisenko S.N.* // *Heterocycles*, 2000, v. 53, №2, p. 419.
- [9] *Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Катрицкий А.Р., Денисенко С.Н.* // ХГС, 1999, №11, с. 1572.
- [10] *Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Паносян Г.А.* // ХГС, 2001, №3, с. 351.
- [11] *Данагулян Г.Г.* // Автореф. дисс. "Исследования в области химии моно- и бициклических пиримидинов" докт. хим. наук. Ереван, 2000.
- [12] *Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Тадевосян Д.А.* // ХГС, 2004, №4, с. 560.
- [13] *Мамаев В.П., Загуляева О.А.* // ХГС, 1967, №1, с. 354.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

УДК 547.333+ 547.313+. 547.314

**СИНТЕЗ α,α -ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ
ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ СТИВЕНСА**

А. М. ОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

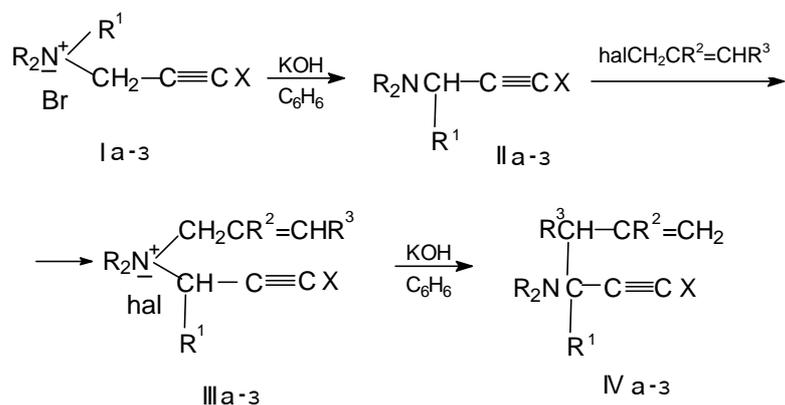
Поступило 15 IX 2005

Показано, что продукты стивенсовской перегруппировки аммониевых солей, содержащих наряду с ениновой или пропаргильного типа группой группу алильного типа, при взаимодействии с аллилгалогенидами образуют четвертичные соли аммония, которые под действием порошка едкого кали в кипящем бензоле подвергаются 3,2-перегруппировке, образуя с хорошими выходами непредельные третичные амины с разветвленной структурой.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Известно, что аммониевые соли, содержащие наряду с 2-пропинильной или ениновой группой 2-алкенильную группу, под действием бензольной суспензии порошка едкого кали [1] или едкого кали с добавлением нескольких капель метанола [2] образуют продукты 3,2-перегруппировки Стивенса, где в качестве мигрирующей выступает 2-алкенильная группа.

В продолжение исследований по стивенсовской перегруппировке аммониевых солей в настоящем сообщении нами осуществлена перегруппировка аммониевых солей с α -алкен-2-ильной группой, полученных в свою очередь стивенсовской перегруппировкой соответствующих аммониевых солей.



I, II а-г, е,,з: R=CH₃; I,II д: R₂ =(CH₂)₅; I, II ж: R₂ =(C₃H₇)₂; I,II а-ж: R¹=CH₂CH=CH₂; I, II з: R¹= CH₂C₆H₅; I, II а,б: X=H; I, II в-е: X=C₆H₅; I, II ,-з: X=CH=CH₂; III, IV а,в,д-з: R²= H; III, IV б,г: R²= CH₃; III, IV а-д,-з: R³=H; III, IV е : R³= C₆H₅; III, IV а,б: X=H; III, IV в,г,д,е: X=C₆H₅; III,IV ,-з: X= CH=CH₂; III б,г: hal=Cl; III а,в,д, е, ,з: hal=Br.

Следует отметить, что α,α-дизамещенные третичные ацетиленовые амины, полученные из аммониевых солей IIIа-з, могут служить ценными добавками для ракетного топлива [3]. Приведенные реакции позволяют получить третичные ацетиленовые амины как с двумя одинаковыми аллильными группами в α-положении, так и с разными (табл.1).

Таблица 1

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа соединений IV а-з, VI, VIIIа,б

| Аммониевая соль | Продукт перегруппировки | Выход,% | Т.кип., °С/мм рт ст | nd ²⁰ |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|------------------|
| III а | IV а | 68,1(90,0) ^x | 135-138/12 | 1,5035 |
| III б | IV б | 73,2(84,5) | 60-61/6 | 1,4855 |
| III в | IV в | 62,5(83,6) | 132-134/4 | 1,5480 |
| III г | IV г | 69,8(91,2) | 134-136/5 | 1,5718 |
| III д | IV д | – (87,5) | xx | – |
| III е | IV е | – (92,0) | xx | – |
| III е, | IV е, | 57,7(86,6) | 83-84/4 | 1,5081 |
| III ж | IV ж | 16,7(55,8) | 102-104/3 | 1,4956 |
| III з | IV з | 51,8(78,0) | 130,5-131/3 | 1,5550 |
| V | VI | 64,2(70,1) | 79-82/3 | 1,5340 |
| VIIа | VIIIа | – (93,1) | xx | – |
| VIIб | VIIIб | – (81,0) | xx | – |

^x В скобках приведены выходы до перегонки.

^{xx} Вязкая масса.

Продолжение таблицы 1

| Аммониевая соль | Продукт перегруппировки | Найдено, % | | | Брутто-формула | Вычислено, % | | |
|--------------------|-------------------------|------------|-------|-------|-----------------------------------|--------------|-------|-------|
| | | С | Н | N | | С | Н | N |
| III а | IV а | 80,69 | 10,18 | 8,40 | C ₁₁ H ₁₇ N | 80,98 | 10,42 | 8,58 |
| III б | IV б | 81,09 | 10,65 | 7,80 | C ₁₂ H ₁₈ N | 83,35 | 10,73 | 7,90 |
| III в | IV в | 85,01 | 8,49 | 5,58 | C ₁₇ H ₂₂ N | 85,35 | 8,78 | 5,85 |
| III г | IV г | 85,31 | 9,21 | 5,10 | C ₁₈ H ₂₃ N | 85,37 | 9,09 | 5,53 |
| III д | IV д | 85,95 | 8,70 | 5,00 | C ₂₀ H ₂₅ N | 86,02 | 8,96 | 5,01 |
| III е | IV е | 87,18 | 7,65 | 4,31 | C ₂₃ H ₂₅ N | 87,62 | 7,93 | 4,44 |
| III е ₁ | IV е ₁ | 82,30 | 9,82 | 7,83 | C ₁₃ H ₁₉ N | 82,54 | 10,05 | 7,41 |
| III ж | IV ж | 83,14 | 10,99 | 5,65 | C ₁₇ H ₂₇ N | 83,26 | 11,02 | 5,71 |
| III з | IV з | 85,39 | 8,80 | 5,65 | C ₁₇ H ₂₁ N | 85,35 | 8,78 | 5,85 |
| V | VI | 78,50 | 10,82 | 10,00 | C ₉ H ₁₅ N | 78,83 | 10,94 | 10,21 |
| VIIa | VIIIa | 83,02 | 8,57 | 8,11 | C ₁₂ H ₁₅ N | 83,23 | 8,67 | 8,09 |
| VIIб | VIIIб | 85,89 | 7,42 | 6,01 | C ₁₆ H ₁₇ N | 86,09 | 7,63 | 6,27 |

В ходе исследований с проведением реакций под действием едкого кали в кипящем бензоле нами улучшены выходы продуктов стивенсовской перегруппировки аммониевых солей I а, г, д, , з (табл.2) [1,4,5].

Таблица 2

Выходы продуктов стивенсовской перегруппировки аммониевых солей I а, г, д, , з

| Аммониевая соль | Продукт перегруппировки | Выход, % | Литература |
|-----------------|-------------------------|--------------------------|------------|
| Ia | IIa | 73,3 (43,0) [*] | [1] |
| Iг | IIг | 84,2 (80,0) | [4] |
| Iд | IIд | 95,4 (60,0) | [4] |
| I ₁ | II ₁ | 67,2 (61,0) | [5] |
| Iз | IIз | 71,9 (43,0) | [5] |

^{*}Выходы продуктов перегруппировки, полученные ранее.

Установлено, что соли III а- , з при взаимодействии с основными агентами, наряду с продуктами перегруппировки, образуют продукты α-отщепления с выходами 10,0-13,0% (по данным ГЖХ). Соответствующие неаминные продукты не выделены.

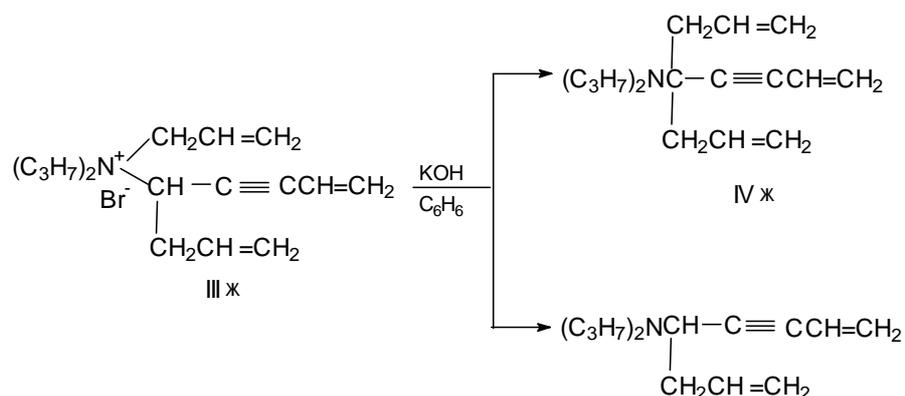
В случае соли IIIж, наряду с продуктом перегруппировки соли IIIж, получен также продукт нуклеофильного замещения – дипропил-(α-аллил-4-пентен-2-инил)амин (32,2%).

ИК и ЯМР ^1H спектры соединений IV а-з, VI, VIIа,б

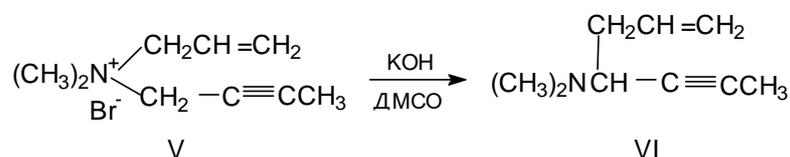
| Соединение | ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$ | Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J, Гц) |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVа | 920, 990, 1640, 3025, 3090 (CH=CH ₂), 2135, 3300 (C≡CH) | 1,93-1,97м (1H, C≡CH), 2,14с (6H, NCH ₃), 2,32 м (4H, CH ₂), 5,28 д.т (4H, =CH ₂ , J ₁ 10,3, J ₂ 1,5), 5,87 д.д.к (2H, CH=, J ₁ 17,2, J ₂ 10,4, J ₃ 5,4) |
| IVб | 890, 920, 990, 1640, 1645, 3015, 3085 (C=CH ₂ , CH=CH ₂), 2135, 3300 (C≡CH) | 1,75 с (3H, CH ₃ C=), 1,94-1,98м (1H, C≡CH), 2,22 с (6H, NCH ₃), 4,60-5,00 м (4H, C=CH ₂ , =CH ₂), 5,50-6,20 м (=1H, CH) |
| IVв | 918, 990, 1640, 3015, 3095 (CH=CH ₂), 720, 765, 1500, 1600, 3020, 3065 (C ₆ H ₅), 2235 (-C ^o C-) | 2,27 с (3H, NCH ₃), 2,32 с (3H, NCH ₃), 2,37-2,54 м (4H, CH ₂), 5,03-5,16 м (4H, =CH ₂), 5,91 м (2H, =CH), 7,26-7,40 м (5H, C ₆ H ₅) |
| IVг | 890, 920, 990, 1640, 1645, 3015, 3085 (C=CH ₂ , CH=CH ₂), 715, 770, 1500, 3015, 3065 (C ₆ H ₅), 2235(-C ^o C-) | 1,72 м [3H, C(CH ₃)=], 2,19 с (6H, NCH ₃), 2,24-2,42 м (4H, CH ₂), 4,45-5,18 м (4H, =CH ₂), 5,36-6,60 м (1H, =CH), 7,00-7,80 м (5H, C ₆ H ₅) |
| IVд | 920, 985, 1640, 3020, 3085 (CH=CH ₂), 718, 770, 1500, 1600, 3015, 3065 (C ₆ H ₅), 2235 (-C ^o C-) | 1,45 м (2H, C ₅ H ₁₀ N), 1,57 м (4H, C ₅ H ₁₀ N), 2,40 ддт (2H, CH ₂ , J ₁ 14,1, J ₂ 7,1, J ₃ 1,4), 2,55 ддт (2H, CH ₂ , J ₁ 14,1, J ₂ 7,1, J ₃ 1,4), 2,64 уш.т. (4H, CH ₂ , J 5,8), 5,03-5,10 м (4H, =CH ₂), 5,91 м (2H, =CH), 7,25-7,38 м (5H, C ₆ H ₅) |
| IVе | 890, 1630, 3020, 3090 (CH=CH ₂), 695, 760, 1605, 1820, 1945, 3020, 3060 (C ₆ H ₅), 2235 (-C≡C-) | 2,24с (6H, NCH ₃), 3,40д (1H, CHC ₆ H ₅ , J 13,0), 4,85-5,25 м (4H, =CH ₂), 5,80-6,20с (2H, =CH), 7,05 м (5H, C ₆ H ₅) |
| IV, | 920, 985, 1630, 1640, 3020, 3090 (CH=CH ₂), 2237 (-C≡C-) | 2,24с (6H, NCH ₃), 2,33 ддт (2H, CH ₂ , J ₁ 14,4, J ₂ 7,0, J ₃ 1,4), 2,42 ддт (2H, CH ₂ , J ₁ 14,4, J ₂ 7,0, J ₃ 1,4), 5,01-5,08м (4H, =CH ₂), 5,43дд (1H, =CH ₂ , J ₁ 10,9, J ₂ 2,4), 5,55дд (1H, =CH ₂ , J ₁ 17,5, J ₂ 2,4), 5,81дд (1H, =CH, J ₁ 17,5, J ₂ 10,9), 5,83м (2H, =CH) |

Продолжение таблицы 3

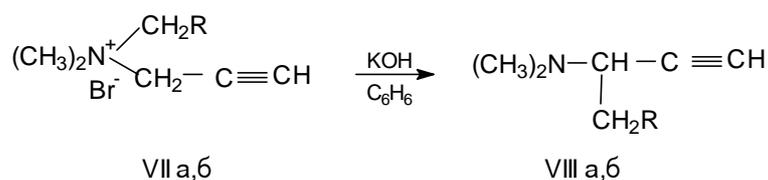
| | | |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVж | 915, 995, 1640, 3075 (CH=CH ₂), 2235 (-C≡C-) | 0,51т (6H, CH ₂ CH ₃ , J 8,0), 1,40 м (4H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2,3 м (4H, CH ₂ -C ₂ H ₅), 4,92- 5,05 м (4H, CH ₂ -CH=CH ₂), 5,35-5,58 м (6H, =CH ₂), 5,67-5,90 м (3H, =CH) |
| IVз | 918, 990, 1630,1640, 3020, 3085 (CH=CH ₂), 715, 770, 1500, 3020, 3065 (C ₆ H ₅), 2235 (- C≡C-) | 2,26дт (2H, CH ₂ -CH=CH ₂ , J ₁ 6,7, J ₂ 1,5), 2,33с (6H, CH ₃), 2,80д(1H, J ₁ 3,4) и 3,00д (1H, CH ₂ Ph, J ₁ 3,4), 4,98дк(1H, =CH ₂ J ₁ 17,2, J ₂ 1,5), 5,07 дк(1H, =CH ₂ J ₁ 10,4, J ₂ 1,5), 5,45дд(1H, =CH ₂ , J ₁ 10,9, J ₂ 2,3), 5,56 дд (1H, =CH ₂ , J ₁ 17,5, J ₂ 2,3), 5,83 дд (1H, =CH, J ₁ 17,5, J ₂ 10,9), 5,93ддт (1H, =CH, J ₁ 17,2, J ₂ 10,4, J ₃ 6,7), 7,13-7,31 м (5H, C ₆ H ₅) |
| VI | 920, 990, 1640, 3020, 3075 (CH=CH ₂), 2130 (-C≡C-) | 1,61с (3H, CH ₃ C≡), 1,95с (6H, NCH ₃), 2,98-3,07 т (1H, NCH, J 7,0), 4,69-4,73 (2H, =CH ₂), 5,20-5,80м (1H, =CH) |
| VIIIa | 695, 760, 1605, 1820, 1945, 3020, 3060 (C ₆ H ₅), 2130, 3300 (C≡CH) | 1,93-1,96с (1H, ≡CH), 2,25с (6H, NCH ₃), 2,83т (1H, NCH, J 8,0), 4,69-4,73д (1H, NCH, J ₁ 0,6), 5,10-5,61м (2H, CH ₂), 7,20- 8,20м (7H, C ₆ H ₅) |
| VIIIб | 720, 770, 810,1510, 1595, 1850, 1905, 3060 (C ₁₀ H ₇), 2130, 3300 (C≡CH) | 1,92-1,95с (1H, ≡CH), 2,32с (6H, NCH ₃), 3,10-3,51м (3H, CHCH ₂), 4,20м (1H, NCH), 7,20-8,10м (7H, C ₁₀ H ₇) |



Представлялось интересным вовлечение в перегруппировку Стивенса солей, сочетающих 2-бутильную и аллильную группы. Показано, что диметилаллил(2-бутинил)аммоний бромид (V) под действием едкого кали в ДМСО вовлекается в перегруппировку Стивенса, причем в качестве принимающей выступает 2-бутильная группа с образованием амина VI.



Определенный интерес представляло также изучение перегруппировки аммониевых солей VIIa,б, содержащих наряду с пропаргильной группой арилметильную. Как видно из табл. 1, выходы продуктов перегруппировки солей VIIa,б высокие.



a: R=C₆H₅, б :C₁₀H₇-1

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ¹H и ¹³C спектров, а чистота проверена методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах "UR-20" и "Specord IR-75", спектры ЯМР ¹H и ¹³C сняты на спектрометрах "Perkin-Elmer R-12B" и "Varian Mercury-300" с рабочей частотой 60, 300 и 75,46 МГц относительно внутреннего стандарта – ТМС в ССl₄ и D₃CSCD₃. Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 80-

220°C (16°C/МИН), колонка 2 м x 3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/МИН.

Общее описание перегруппировки солей. К тщательно перемешанной смеси порошков исследуемой соли и двойного мольного количества едкого кали прибавляли бензол, после прекращения экзотермической реакции кипятили в течение 1 ч. Для завершения реакции до прекращения нагревания прикапывали несколько капель абсолютного метанола, после чего добавляли воду, отделяли органический слой, а водный трижды экстрагировали эфиром. Объединенные бензольно-эфирные вытяжки сушили сульфатом магния и перегоняли (табл.1 и 2). Соединения IVд,е и VIIа,б идентифицировались после отгонки раство-рителей и выдерживания остатка в вакууме (5 мм рт ст) при 40-50°. Данные ИК и ЯМР ¹H спектров продуктов приведены в табл.3.

При перегруппировке соли IIIж, кроме амина IVж (табл. 1), получили 1,3 г (32,2%) дипропил((-аллил-4-пентен-2-инил)амин с т.кип. 70-72°/2 мм, n_D^{20} 1,4770. ЯМР ¹H спектр, δ , м.д. (J, Гц): 0,91 т (6H, CH₂CH₃, J 8,0), 1,4 м (4H, CH₂CH₃), 2,3 м (4H, CH₂C₂H₅), 2,8 д (2H, CH₂CH, J 9,0), 3,18 т (1H, NCH, J 7,3), 5,20 дк (4H, =CH₂, J₁ 10,3, J₂ 1,5), 5,87 ддт (2H, CH=, J₁17,2, J₂10,4, J₃ 5,4). ЯМР ¹³C: 11,365 (CH₃), 20,967, 38,109, 52,629(CH₂), 53,365(CH), 82,20, 88,35(C=),115,645, 125,206 (=CH₂), 116,834, 135,035(=CH).

α,α-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՍԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶՈՒ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՄԲ

Ա. Մ. ՕՍՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ ենինային կամ պրոպարգիլային տիպի խմբերի հետ մեկտեղ ալիլային խումբ պարունակող աղերի ստիվենայան վերախմբավորման արգասիքներից ալիլհալոգենիդների հետ փոխազդեցությամբ ստացվում են աղեր, որոնք կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ եռացող բենզոլում ենթարկվում են 3,2- վերախմբավորման, առաջացնելով ճյուղավորված կառուցվածքով չհագեցած երրորդային ամիններ լավ ելքերով: Դիպրոպիլ ամոնիումային աղի դեպքում ստացվում է նաև ալիլ խմբի նուկլեոֆիլ տեղակալման արգասիք:

SYNTHESIS OF α,α-DISUBSTITUTED TERTIARY AMINES BY STEWENS REARRANGEMENT

A. M. OSYAN

If has been shown that Stewens rearrangement products of ammonium salts containing allylic groups side by side enynic or propargylic groups interact with allylic halides in the formation of polyunsaturated ammonium salts. The last ones by potassium hydroxide in the boiling benzene undergo a rearrangement in the formation of branched unsaturated tertiary amines in good yields.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кочарян С.Т., Осян А.М., Карапетян В.Е., Григорян В.В., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №4, с. 229.
- [2] *Карапетян В.Е., Кочарян С.Т., Акопян А.Н., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №4, с. 234.
- [3] Пат. Великобритании 736505 (1955); С.А., 50, 3502 (1956).
- [4] *Бабаян А.Т., Ананян Э.С., Чухаджян Э.О.* // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №10, с. 849.
- [5] *Ананян Э.С., Тагмазян К.Ц., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №10, с. 131.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

УДК.547.491.8.07(0.88.8)

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
ОКСИПИРИДАЗОНА

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. А. ГОМКЦЯН, А. В. КАРАПЕТЯН и А. П. ЕНГОЯН

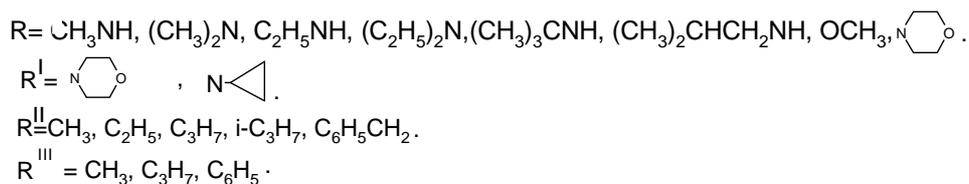
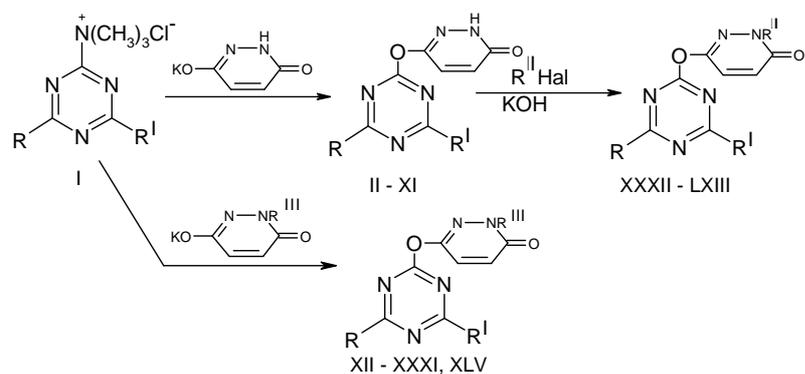
Государственный аграрный университет Армении, Ереван

Поступило 12 VII 2005

Хлориды 4,6-бис-замещенных-*симм*-триазинилтриметиламмония с калиевыми солями 3-оксипиридазонов образуют триазинилоксипиридазоны-6, алкилированием которых получены их N-замещенные производные. При действии указанных хлоридов на триазинил-оксипиридазон-6 образуются 3,6-бис-триазинилоксипиридазины. Триазинилоксипиридазоны с производными галогенкарбоновой кислоты образуют N-замещенные производные.

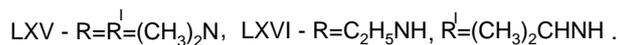
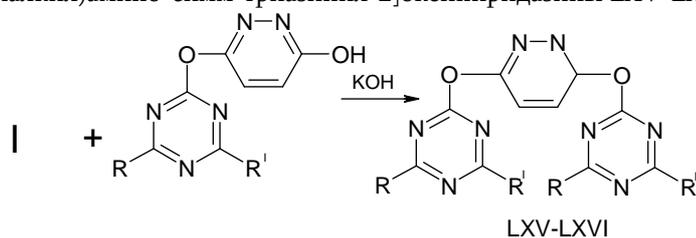
Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В продолжение исследований в области азинилоксипиридазонов[1- 4] нами синтезированы новые производные *симм*-триазины, в молекулах которых морфолино(циклопропиламино) группа сочетается с оксипиридазоновым кольцом. Учитывая то, что оксипиридазон реагирует в форме 3-оксипиридазона-6 [5], нами осуществлено взаимодействие калиевой соли 3-оксипиридазона-6 с хлоридами 4,6-алкил-(диалкил)амино-*симм*-триазинил-2-триметиламмония (I), приводящее к образованию O-замещенных производных пиридазонов II-XI. Показано, что соединения II-XI с алкил(арил)галогенидами образуют не O-, а N-замещенные производные XII-LXIII.

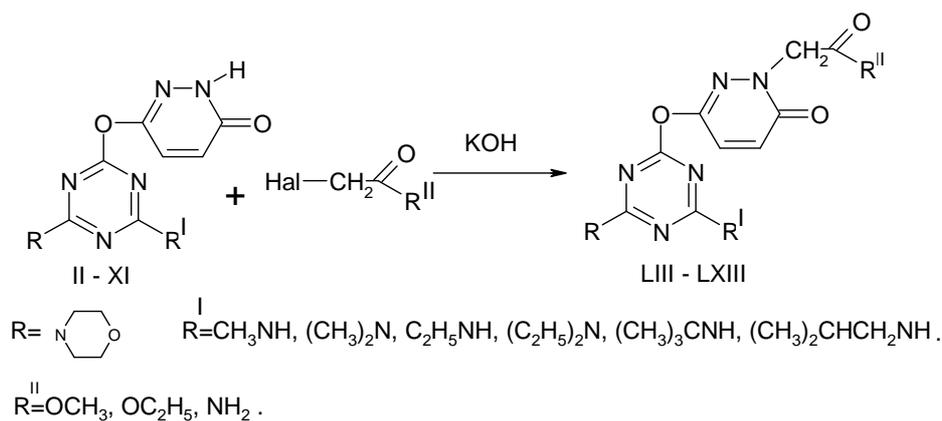


Строение полученных соединений установлено встречным синтезом на примере соединений XII-XXXI, XLV. Взаимодействием малеинангидрида с алкилгидразином с последующей реакцией с хлоридом 2-хлор-4,6-бисморфолино-симм-триазирил-2-триметиламмония получены соединения, оказавшиеся идентичными с соединениями XVIII и XLV.

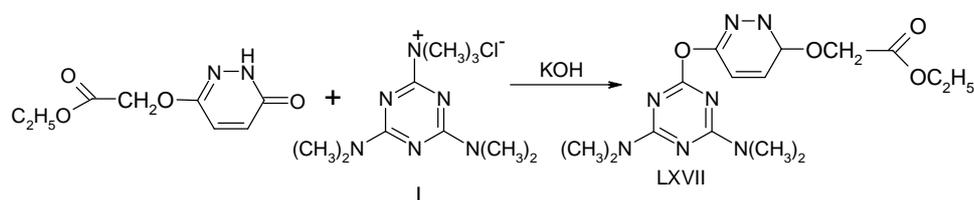
Изучено взаимодействие соединений II-XI с I. Установлено, что при этом образуются O-замещенные производные триазилилоксипиридазонов – 3,6-бис[алкил (диалкил)амино-симм-триазирил-2]оксипиридазины LXV-LXVI.



С целью усиления фито- и рострегулирующей активности соединений II-XI возникла необходимость превращения исходных триазилилоксипиридазонов в производные уксусной кислоты. Взаимодействием соединений II-XI с производными галогенуксусной кислоты были получены N-замещенные производные LIII-LXIII.



Взаимодействием хлорида *симм*-триазинилтриметиламмония I с 3-оксикарбэтоксиметилоксипиридазоном-6 в присутствии едкого кали был получен продукт О-замещения LXVIII с выходом 25%.



Помимо самостоятельного интереса, полученные соединения могут быть успешно применены в качестве исходных веществ для синтеза новых рядов биоактиваторов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-10" (в вазелиновом масле), спектры ЯМР ^1H – на приборе "Varian Mercury-300" с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО $-d_6$ + CCl_4 1:3. ТСХ проведено на пластинках "Silufol UV-254", проявление 2% AgNO_3 + 2% БФС + 4% лимонной кислоты.

Триазиноксипиридазоны II-XXXI. К смеси 0,001 моля калиевой соли 3,6-оксипиридазона или 1-алкил(фенил)-3-оксипиридазона-6 в 10 мл ацетона при 0-4°C порциями добавляют 0,001 моля хлорида триметилтриазиламмония, затем продолжают перемешивание при комнатной температуре до окончания выделения амина. После удаления ацетона остаток обрабатывают водой, отфильтровывают, промывают водой (табл. 1).

Триазинилоксипиридазоны и их N-замещенные производные II - LXIII

| Соединение | R | R ^I | R ^{II} | Выход, % | Т.пл., °С | Брутто-формула |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------|-----------|---------------------------------------------------------------|
| II |  | CH ₃ NH | H | 80 | 250-251 | C ₁₂ H ₁₅ N ₇ O ₃ |
| III | --- // --- | (CH ₃) ₂ N | H | 60 | 248-250 | C ₁₃ H ₁₇ N ₇ O ₃ |
| IV | --- // --- | C ₂ H ₅ NH | H | 75 | 238-240 | C ₁₃ H ₁₇ N ₇ O ₃ |
| V | --- // --- | (C ₂ H ₅) ₂ N | H | 74 | 214-215 | C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₃ |
| VI | --- // --- | (CH ₃) ₃ CNH | H | 70 | 254-255 | C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₃ |
| VII | --- // --- | (CH ₃) ₃ CNH | H | 87 | 254-255 | C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₃ |
| VIII | --- // --- | OCH ₃ | H | 65 | 220-222 | C ₁₂ H ₁₄ N ₆ O ₄ |
| IX | --- // --- |  | H | 87 | 262-264 | C ₁₅ H ₁₉ N ₇ O ₄ |
| X |  | (CH ₃) ₂ N | H | 75 | 220-221 | C ₁₂ H ₁₅ N ₇ O ₂ |
| XI |  | (CH ₃) ₃ CNH | H | 75 | 175-176 | C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₂ |
| XII |  | CH ₃ NH | CH ₃ | 87 | 230-232 | C ₁₃ H ₁₇ N ₇ O ₃ |
| XIII | --- // --- | (CH ₃) ₂ N | CH ₃ | 50 | 181-185 | C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₃ |
| XIV | --- // --- | C ₂ H ₅ NH | CH ₃ | 83 | 214-215 | C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₃ |
| XV | --- // --- | (C ₂ H ₅) ₂ N | CH ₃ | 83 | 124-125 | C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₃ |
| XVI | --- // --- | (CH ₃) ₃ CNH | CH ₃ | 80 | 230-232 | C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₃ |
| XVII | --- // --- | i-BuNH | CH ₃ | 70 | 230-232 | C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₃ |
| XVIII | --- // --- |  | CH ₃ | 70 | 182-184 | C ₁₆ H ₂₁ N ₇ O ₄ |
| XIX | --- // --- | OCH ₃ | CH ₃ | 45 | 158-160 | C ₁₃ H ₁₆ N ₆ O ₃ |
| XX |  | (CH ₃) ₂ N | CH ₃ | 80 | 200-202 | C ₁₃ H ₁₇ N ₇ O ₂ |
| XXI |  | (CH ₃) ₃ CNH | CH ₃ | 90 | 208-210 | C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₂ |
| XXII |  | CH ₃ NH | C ₆ H ₅ | 80 | 212-214 | C ₁₈ H ₁₉ N ₇ O ₃ |
| XXIII | --- // --- | (CH ₃) ₂ N | C ₆ H ₅ | 45 | 124-125 | C ₁₉ H ₂₂ N ₇ O ₃ |
| XXIV | --- // --- | C ₂ H ₅ NH | C ₆ H ₅ | 90 | 184-185 | C ₁₉ H ₂₁ N ₇ O ₃ |
| XXV | --- // --- | (C ₂ H ₅) ₂ N | C ₆ H ₅ | 90 | 129-130 | C ₂₁ H ₂₅ N ₇ O ₃ |
| XXVI | --- // --- | (CH ₃) ₃ CNH | C ₆ H ₅ | 86 | 210-212 | C ₂₁ H ₂₅ N ₇ O ₃ |
| XXVII | --- // --- | i-BuNH | C ₆ H ₅ | 95 | 210-212 | C ₂₁ H ₂₅ N ₇ O ₃ |

Продолжение таблицы 1

| | | | | | | |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----|---------|---------------------------------------------------------------|
| XXVIII | --- // --- |  | C ₆ H ₅ | 80 | 168-170 | C ₂₁ H ₂₃ N ₇ O ₄ |
| XXIX | --- // --- | OCH ₃ | C ₆ H ₅ | 66 | 124-125 | C ₁₈ H ₁₈ N ₆ O ₄ |
| XXX |  | (CH ₃) ₂ N | C ₆ H ₅ | 93 | 149-150 | C ₁₈ H ₁₉ N ₇ O ₂ |
| XXXI |  | (CH ₃) ₃ CNH | C ₆ H ₅ | 93 | 190-191 | C ₂₀ H ₂₃ N ₇ O ₂ |
| XXXII |  |  | C ₂ H ₅ | 50 | 220-222 | C ₁₇ H ₂₃ N ₇ O ₄ |
| XXXIII | --- // --- | CH ₃ NH | C ₂ H ₅ | 65 | 194-196 | C ₁₄ H ₁₉ N ₇ O ₃ |
| XXXIV | --- // --- | (CH ₃) ₂ N | C ₂ H ₅ | 58 | 118-120 | C ₁₅ H ₂₇ N ₇ O ₃ |
| XXXV | --- // --- | C ₂ H ₅ NH | C ₂ H ₅ | 65 | 134-135 | C ₁₅ H ₂₃ N ₇ O ₃ |
| XXXVI | --- // --- | (C ₂ H ₅) ₂ N | C ₂ H ₅ | 96 | 134-135 | C ₁₇ H ₂₅ N ₇ O ₃ |
| XXXVII | --- // --- | (CH ₃) ₃ CNH | C ₂ H ₅ | 66 | 219-220 | C ₁₇ H ₂₅ N ₇ O ₅ |
| XXXVIII | --- // --- | i-BuNH | C ₂ H ₅ | 63 | 128-129 | C ₁₇ H ₂₅ N ₇ O ₃ |
| XXXIX | --- // --- | CH ₃ NH | C ₃ H ₇ | 40 | 158-160 | C ₁₅ H ₂₁ N ₇ O ₃ |
| XL | --- // --- | (CH ₃) ₂ N | C ₃ H ₇ | 60 | 140-142 | C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₃ |
| XLI | --- // --- | C ₂ H ₅ NH | C ₃ H ₇ | 50 | 234-235 | C ₁₆ H ₂₅ N ₇ O ₃ |
| XLII | --- // --- | (C ₂ H ₅) ₂ N | C ₃ H ₇ | 94 | 119-120 | C ₁₈ H ₂₇ N ₇ O ₃ |
| XLIII | --- // --- | (CH ₃) ₃ CNH | C ₃ H ₇ | 64 | 159-160 | C ₁₈ H ₂₇ N ₇ O ₃ |
| XLIV | --- // --- | i-BuNH | C ₃ H ₇ | 81 | 169-170 | C ₁₈ H ₂₇ N ₇ O ₃ |
| XLV | --- // --- |  | C ₃ H ₇ | 75 | 176-177 | C ₁₈ H ₂₅ N ₇ O ₄ |
| XLVI | --- // --- | (CH ₃) ₂ N | i-C ₃ H ₇ | 76 | 138-140 | C ₁₆ H ₂₃ N ₇ O ₃ |
| XLVII | --- // --- | (C ₂ H ₅) ₂ N | i-C ₃ H ₇ | 68 | 117-118 | C ₁₈ H ₂₇ N ₇ O ₃ |
| XLVIII | --- // --- | i-BuNH | i-C ₃ H ₇ | 68 | 149-150 | C ₁₈ H ₂₇ N ₇ O ₃ |
| XLIX | --- // --- |  | i-C ₃ H ₇ | 58 | 188-190 | C ₁₇ H ₂₂ N ₈ O ₅ |
| L | --- // --- | (C ₂ H ₅) ₂ N | C ₆ H ₅ CH ₂ | 20 | 100-102 | C ₂₂ H ₂₇ N ₇ O ₃ |
| L | --- // --- | i-BuNH | C ₆ H ₅ CH ₂ | 46 | 164-165 | C ₂₂ H ₂₇ N ₇ O ₃ |
| LII | --- // --- |  | C ₆ H ₅ CH ₂ | 50 | 218-220 | C ₂₂ H ₂₅ N ₇ O ₄ |
| LIII | --- // --- | (C ₂ H ₅) ₂ N | CH ₂ CONH ₂ | 66 | 218-220 | C ₁₇ H ₂₄ N ₈ O ₄ |
| LIV | --- // --- | (CH ₃) ₃ CNH | CH ₂ CONH ₂ | 80 | 220-222 | C ₁₇ H ₂₄ N ₈ O ₄ |
| LV | --- // --- | i-BuNH | CH ₂ CONH ₂ | 81 | 249-250 | C ₁₇ H ₂₄ N ₈ O ₄ |
| LVI | --- // --- |  | CH ₂ CONH ₂ | 58 | 279-280 | C ₁₇ H ₂₂ N ₈ O ₅ |

| | | | | | | |
|-------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----|---------|---------------------------------------------------------------|
| LVII | --- // --- | CH ₃ NH | CH ₂ COOCH ₃ | 50 | 148-150 | C ₁₅ H ₁₉ N ₇ O ₅ |
| LVIII | --- // --- | (CH ₃) ₂ N | CH ₂ COOCH ₃ | 43 | 148-150 | C ₁₆ H ₂₁ N ₇ O ₅ |
| LIX | --- // --- | C ₂ H ₅ NH | CH ₂ COOCH ₃ | 93 | 184-185 | C ₁₆ H ₂₁ N ₇ O ₅ |
| LX | --- // --- | (C ₂ H ₅) ₂ N | CH ₂ COOCH ₃ | 75 | 124-125 | C ₁₈ H ₂₅ N ₇ O ₅ |
| LXI | --- // --- | (CH ₃) ₃ CNH | CH ₂ COOCH ₃ | 76 | 219-220 | C ₁₈ H ₂₅ N ₇ O ₅ |
| LXII | --- // --- | i-BuNH | CH ₂ COOCH ₃ | 95 | 189-190 | C ₁₈ H ₂₅ N ₇ O ₅ |
| LXIII | --- // --- |  | CH ₂ COOCH ₃ | 40 | 234-235 | C ₁₈ H ₂₃ N ₇ O ₆ |

4,6-Бис-морфолино-симм-триазинил-2-N-метил(пропил)-оксипиридазоны-6 XVIII, XLV. а) Аналогично из 0,16 г (0,001 моля) калиевой соли N-метилоксипиридазона и 0,3 г (0,001 моля) хлорида 2-хлор-4,6-бис-морфолино-симм-триазинилтриметиламмония получают 0,3 г (80%) соединения XVIII, т.пл. 182-84°C, а из 0,001 моля калиевой соли N-пропилоксипиридазона и 0,3 г (0,001 моля) хлорида 2-хлор-4,6-бис-морфолино-симм-триазинилтриметиламмония – 0,32 г (80%) соединения XLV, т.пл. 176-77°C. Спектры ЯМР ¹H приведены в табл. 2.

б) К 0,7 г (0,001 моля) 84% едкого кали в 10 мл диметилформаида прибавляют 0,001 моля триазинилоксипиридазона. Перемешивают 2-3 ч (до солеобразования) при комнатной температуре и добавляют 0,0011 моля метилйодида, продолжают перемешивание при 45-50°C до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают. Получают 0,3 г (80%) соединения XVIII, т.пл. 182-84°C. Аналогично из 0,001 моля калиевой соли 4,6-бис-морфолино-симм-триазинил-2-оксипиридазона и 0,14 г (0,0011 моля) пропилоксида получают 0,25 г (70%) соединения XLV, т. пл. 176-78°C. Спектры ЯМР ¹H приведены в табл. 2.

N-Алкилоксипиридазонилокситриазины XXXII-LII. К калиевой соли 0,001 моля триазинилоксипиридазона в 5 мл диметилформаида добавляют 0,001 моля алкилгалогенида и перемешивают при 50-60°C до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 1).

3,6-Бис-(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)оксипиридазон (LXV). К 2,8 г (0,001 моля) калиевой соли 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-оксипиридазона-6 в 10 мл ацетона при 0°C по порциям добавляют 2,6 г (0,001 моля) хлорида 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинилтриметиламмония. Перемешивают при комнатной температуре 3 ч и при 50-55°C до окончания выделения амина, охлаждают, прибавляют 30 мл воды, остаток отфильтровывают, промывают водой, 5% раствором KOH, а затем водой.

Таблица 2

**Спектры ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц) некоторых триазилиоксипиридазонов и их N-замещенных производных
(спектры сняты в ДМСО- d_6)**

| | |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| II | 2,77 д (0,75H, J 4,8) и 2,80 д (2,25H, J 4,8, NCH ₃); 3,56-3,84 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 6,80 д (0,25H, J 9,9) и 6,83 д (0,75H, J 9,9, H _{Ar}); 7,18 д (0,75H, J 9,9) и 7,22 д (0,25H, J 9,9, H _{Ar}); 7,03 к (0,25H, J 4,8) и 7,32 к (0,75H, J 4,8, NH); 12,49 уш (1H, NH) |
| III | 3,04 с (3H, NCH ₃); 3,11 с (3H, NCH ₃); 3,59-3,77 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 6,81 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 7,19 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 12,50 уш (1H, NH) |
| IV | 1,11 т (0,75H, J 7,2) и 1,13 т (2,25H, J 7,2, CH ₃); 3,23 кд (0,5H, J 7,2, 5,6) и 3,29 кд (1,5H, J 7,2, 5,6, CH ₂); 3,57-3,79 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 6,80 д (0,25H, J 9,8) и 6,83 д (0,75H, J 9,8, H _{Ar}); 7,18 д (0,75H, J 9,8) и 7,21 д (0,25H, J 9,8, H _{Ar}); 7,07 т (0,25H, J 5,6) и 7,37 т (0,75H, J 5,6, NH); 12,49 уш (1H, NH) |
| VI | 1,22 с и 1,35 с (9H, CH ₃); 3,56-3,70 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 6,88 д (1H, J 8,2, H _{Ar}); 7,45 д (1H, J 8,2, H _{Ar}); 6,90 уш. с и 7,10 уш. с (1H, NH); 12,53 ш (1H, NH) |
| VII | 0,90 м (6H, CH ₃); 1,85 м (1H, CH); 2,70 м и 3,14 м (2H, NCH ₂); 3,50-3,80 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 6,70 д (1H, J 8,3, H _{Ar}); 7,20 д (1H, J 8,3, H _{Ar}); 6,88 с и 7,37 с (1H, NH); 12,48 ш (1H, NH) |
| IX | 3,59-3,76 ш (16H, NC ₄ H ₈ O); 6,81 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 7,19 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 12,51 уш (1H, NH) |
| X | 0,48-0,54 м (2H) и 0,56-0,65 м (2H, C ₃ H ₅); 2,77 м (1H, NCH); 3,06 уш (3H, NCH ₃); 3,17 уш (3H, NCH ₃); 6,81 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 7,18 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 7,37 д (1H, J 4,0, NH); 12,47 с (1H, NH) |
| XI | 0,49-0,55 м (2H) и 0,58-0,68 м (2H, C ₃ H ₅); 1,32 с и 1,42 с (9H, CH ₃); 2,71 м (1H, NCH); 6,28 уш. с и 6,69 уш. с (1H, NH); 6,82 д (1H, J 9,9 H _{Ar}); 7,18 д (1H, J 9,9 H _{Ar}); 7,24 д и 7,41 д (1H, J 3,5, NHC ₃ H ₇); 12,47 ш (1H, NH) |
| XVIII | 3,59-3,76 ш (16H, NC ₄ H ₈ O); 3,62 с (3H, NCH ₃); 6,89 д (1H, J 9,8, H _{Ar}); 7,25 д (1H, J 9,8, H _{Ar}) |
| XXIII | 3,07 с (3H, NCH ₃); 3,12 с (3H, NCH ₃); 3,63 м (4H, O(CH ₂) ₂); 3,71 ш (4H, N(CH ₂) ₂); 7,02 д (1H, J 9,8, H _{Ar}); 7,05 д (1H, J 9,8, H _{Ar}); 7,33 м (1H, пара-C ₆ H ₅); 7,44 м (2H, мета-C ₆ H ₅); 7,65 м (2H, орто-C ₆ H ₅) |

Продолжение таблицы 2

| | |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| XXXII | 1,33 т (3H, J 7,1, CH ₃); 3,62 м (8H, O(CH ₂) ₂); 3,71 ш (8H, N(CH ₂) ₂); 4,04 к (2H, J 7,1, NCH ₂ CH ₃); 6,87 д (1H, J 9,8, H _{Ar}); 7,22 д (1H, J 9,8, H _{Ar}) |
| XXXVII | 1,33 т (3H, J 7,2, CH ₃); 1,26 с (2,7H) и 1,38 с (6,3H, CH ₃); 3,58-3,77 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 4,03 к (2H, J 7,2, NCH ₂); 6,30 ш (0,3H) и 6,74 ш (0,7H, NH); 6,87 д (1H, J 9,7, H _{Ar}); 7,20 д (1H, J 9,7, H _{Ar}) |
| XXXVIII | 0,58 д и 0,85 д (6H, J 6,6, CH ₃); 1,23 т (3H, J 6,6, CH ₃); 1,72 м и 1,83 м (1H, CH); 2,90 м и 3,05 м (2H, NCH ₂); 3,50-3,75 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 3,93 к (2H, J 6,6, NCH ₂ CH ₃); 6,95 д (1H, J 8,7, H _{Ar}); 7,45 д (1H, J 8,7, H _{Ar}); 7,50 с и 7,60 с (1H, NH) |
| LII | 3,54-3,76 м (16H, NC ₄ H ₈ O); 5,15 с (2H, CH ₂); 6,93 д (1H, J 9,7, H _{Ar}); 7,24 д (1H, J 9,7, H _{Ar}); 7,24-7,36 м (5H, C ₆ H ₅) |
| LV | 0,90 м (6H, CH ₃); 1,85 м (1H, CH); 2,70 м и 3,14 м (2H, NCH ₂); 6,80 с и 7,37 с (1H, NH); 6,80 д (1H, J 8,8, H _{Ar}); 7,30 д (1H, J 8,8, H _{Ar}); 4,50 с (2H, NCH ₂); 7,25-7,40 шс (2H, NH ₂) |
| LVII | 2,78 д (0,9 H) и 2,81 д (2,1 H, J 4,7, NCH ₃); 3,57-3,83 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 3,76 с (3H, OCH ₃); 4,71 с (2H, NCH ₂); 6,95 д (0,25 H) и 6,97 д (0,75 H, J 9,8, H _{Ar}); 7,33 д (0,75 H) и 7,35 д (0,25 H, J 9,8, H _{Ar}); 7,08 к (0,25 H) и 7,40 к (0,75 H, J 4,7, NH) |
| LVIII | 1,11 т (0,75 H) и 1,14 т (2,25 H, J 7,2, CH ₃); 3,24 кд (0,5 H) и 3,30 кд (1,5 H, J 7,2, 5,6, NCH ₂); 3,56-3,82 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 3,75 с (0,75 H) и 3,76 с (2,25 H, OCH ₃); 4,71 с (2H, NCH ₂); 6,94 д (0,25 H) и 6,97 д (0,75 H, J 9,8, H _{Ar}); 7,04 т (0,25 H) и 7,45 т (0,75 H, J 5,6, NH); 7,32 д (0,75 H) и 7,33 д (0,25 H, J 9,8, H _{Ar}) |
| XLII | 0,95 т (3H, J 7,4, CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1,08 т (3H, J 7,0, NCH ₂ CH ₃); 1,16 т (3H, J 7,0, NCH ₂ CH ₃); 1,78 скс (2H, J 7,3, CH ₂ CH ₂ CH ₃); 3,42 к (2H, J 7,0, NCH ₂ CH ₃); 3,53 к (2H, J 7,0, NCH ₂ CH ₃); 3,59-3,74 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 3,95 т (2H, J 7,2, NCH ₂); 6,86 д (1H, J 9,7, H _{Ar}); 7,19 д (1H, J 9,7, H _{Ar}) |
| LXIII | 3,59-3,74 ш (16H, NC ₄ H ₈ O); 3,75 с (3H, OCH ₃); 4,71 с (2H, NCH ₂); 6,97 д (1H, J 9,9, H _{Ar}); 7,30 д (1H, J 9,9, H _{Ar}) |
| XLV | 0,87 д (1,2 H) и 0,90 д (4,8 H, J 6,7, CH ₃); 1,77 м (0,2 H) и 1,86 м (0,8 H, CH); 3,02 т (0,4 H) и 3,07 т (16H, J 6,4, NCH ₂); 3,57-3,78 ш (8H, NC ₄ H ₈ O); 4,53 с (2H, OCH ₂); 6,90 д (0,2 H) и 6,92 д (0,8 H, J 9,7, H _{Ar}); 6,92 ш (1H) и 7,36 ш (1H, NH ₂); 7,26 д (1H, J 9,7, H _{Ar}); 7,13 т (0,2 H) и 7,54 т (0,8 H, J 6,4, NH) |

Получают 2 г (68%) соединения LXV, т.пл. 224-26°С. Найдено, %: N 38,4. C₁₈H₂₆N₁₂O₂. Вычислено, %: N 38,0. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., ДМСО-d₆: 2,98 уш. с (6H, NCH₃); 3,07 уш. с (6H, NCH₃); 3,10 уш. с (6H, NCH₃); 3,13 уш. с (6H, NCH₃); 7,48 д (1H, J 9,8, H_{Aγ}); 7,51 д (1H, J 9,8, H_{Aγ}).

3-(4,6-Бис-диметиламино-симм-триазинил-2'-илокси)-6-(4'-этиламино-6'-изопропиламино-симм-триазинил-2')-оксипиридазон (LXVI). Аналогично из 3,3 г (0,001 моля) калиевой соли 4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазинил-2-оксипиридазона-6 и 2,9 г (0,001 моля) хлорида 2,4-бис-диметиламино-симм-триазинилтриметиламмония получают 3 г (66%) соединения LXVI, т. пл. 150-52°С. Спектр ЯМР ¹H, δδ, м.д. ДМСО-d₆: 1,08-1,18 м (9H, CH₃); 3,17-3,36 м (2H, NCH₂); 3,86-4,17 м (1H, NCH); 6,48-7,03 ш (2H, NH); 3,05 уш. с (6H, NCH₃); 3,10 уш. с (6H, NCH₃); 6,90 д (1H, J 9,9, H_{Aγ}); 7,10 д (1H, J 9,9, H_{Aγ}).

Этиловый эфир бис-диметиламино-симм-триазинилоксипиридазонил-оксиуксусной кислоты LXVII. К калиевой соли 0,25 г (0,001 моля) 3-оксикарбэтоксиметилоксипиридазона в 10 мл ацетона при 0-4°С по порциям добавляют 0,26 г (0,001 моля) хлорида 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинилтриметиламмония, затем перемешивают при комнатной температуре до окончания выделения амина. После удаления ацетона остаток обрабатывают водой и получают 0,1 г (25%) соединения XLVII, т.пл. 108-110°С.

N-Замещенные производные триазинилоксипиридазонилуксусной кислоты LIII-LXIII. К калиевой соли 0,001 моля триазинилоксипиридазона в 5 мл диметилформамида при перемешивании добавляют 0,001 моля соответствующего производного галогенкарбоновой кислоты и продолжают перемешивание при 45-50°С до pH 7. Растворитель удаляют, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают, промывают водой (табл. 1).

ՕՔՍԻՊԻՐԻԴԱԶՈՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ.Վ.ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Տ.Ա.ԳՈՄԿՅՅԱՆ, Ա.Վ.ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ա.Փ.ԵՆԳՈՅԱՆ

4,6-Տեղակալված սիմ-տրիագինների չորրորդային ամոնիումային աղերի և N-ալ-կիլ(ֆենիլ)-3-օքսիպիրիդազոն-6-ի կալիումական աղերի փոխազդմամբ սինթեզվել են համապատասխան տրիագինիլօքսիպիրիդազոններ: Ստացված տրիագինիլօքսիպիրիդ-դազոնների կալիումական աղերը ենթարկվել են ալկիլման ալկիլ(արիլ)հալոգենիդներով և հալոգենքացախաթթվի ածանցյալներով: Արդյունքում ստացվել են տրիագինիլօքսիպիրիդազոնների համապատասխան N-տեղակալված ածանցյալներ: Հաստատվել է, որ տրիագինիլօքսիպիրիդազոնների և տրիագինիլտրիմեթիլամոնիումի քլորիդների փոխազդեցությունից ստացվում են տրիագինիլօքսիպիրիդազոնների O-տեղակալված ածանցյալներ՝ բիս-տրիագինիլօքսիպիրիդազոններ:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF OXYPYRIDAZONES DERIVATIVES

V. V. DOVLATYAN, T. A. GOMKTSYAN, A. V. KARAPETYAN and A. P. YENGOYAN

The interaction of trimethyl-4,6-substituted-simm-triazinylammonium chlorides with potassium salt of 3-oxypyridazone-6 and N-alkyl(aryl)-3-oxypyridazone-6 leads to corresponding triazinyl-oxypyridazones. By alkylation of synthesized triazinyl-oxypyridazones with help of alkyl(aryl) halides in the presence of potassium hydroxide corresponding N-substituted derivatives of triazinyl-oxypyridazones were obtained. It has been shown that by interaction of triazinyl-oxypyridazones with trimethyltriazinylammonium chlorides O-substituted derivatives of triazinyl-oxypyridazones are obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Хачатрян Н.Х. // Арм. хим. ж, 1971, т. 24, с. 51.
- [2] Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Оганисян М.Г., Енгоян А.П., Хачатрян Л.А. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 96.
- [3] Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Оганисян М.Г. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с. 68.
- [4] Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Оганисян М.Г., Хачатрян Л.А., Енгоян А.П. // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с. 75.
- [5] Эльдерфилд Р. Гетероциклические соединения. М., ИЛ, 1961, с.109.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

УДК 547.732:547.8

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАНО(ТИОПИРАНО)-
[4',3': 4,5]ПИРИДО[2,3-*b*]ТИЕНО[3,2-*d*]ПИРИМИДИНОВ И
ПИРИМИДО[5',4': 2,3]ТИЕНО[2,3-*c*]ИЗОХИНОЛИНОВ

Ш. Ф. АКОПЯН

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

Поступило 12 IV 2006

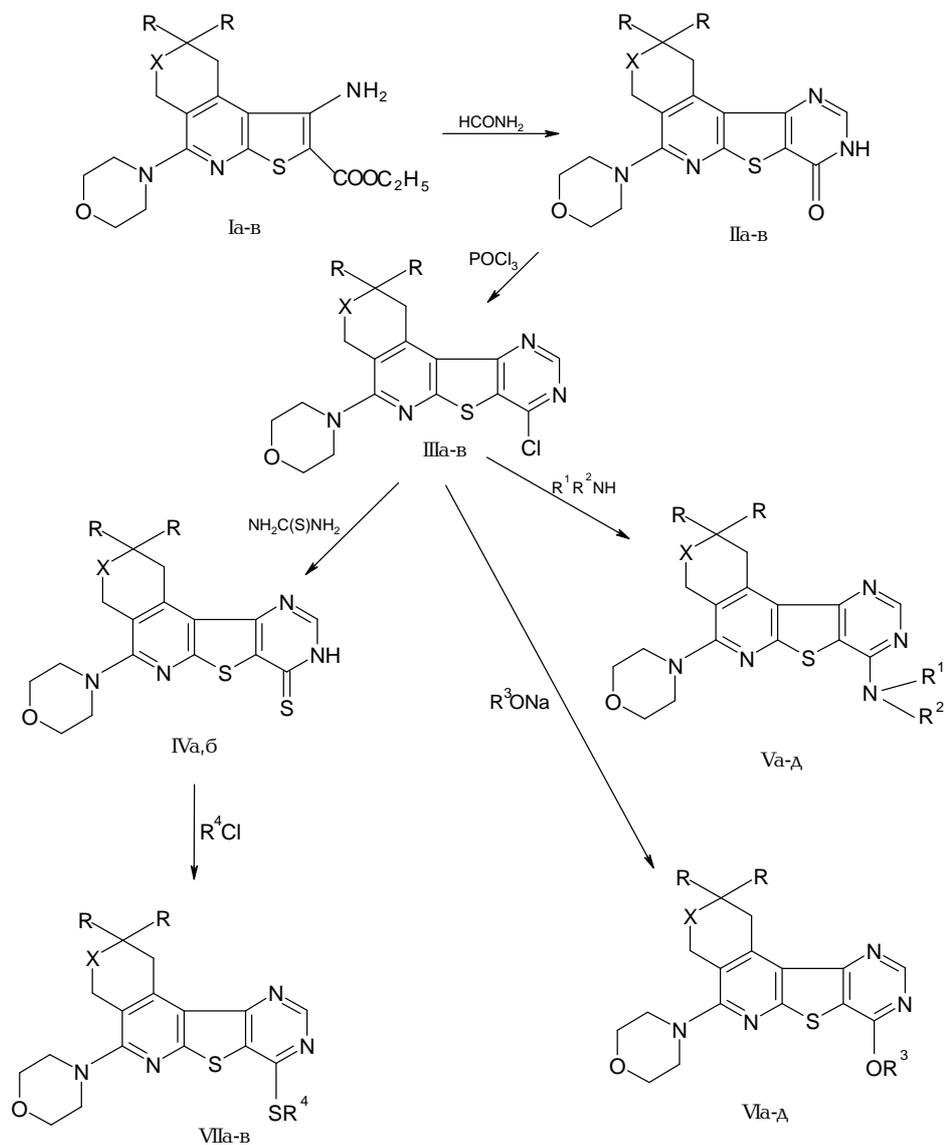
На основе 1-амино-2-этоксикарбонилпирано(тиопирано)[4,3-*d*]тиено[2,3-*b*]пиридинов и соответствующего тиено[2,3-*b*]изохинолина разработаны методы синтеза новых конденсированных производных тиено[3,2-*d*]пиримидинов. Выявлены тиоалкильные, оксиалкильные и аминопроизводные.

Табл. 1, библиографических ссылок 5.

В ряду пиридо[2,3-*b*]тиено[3,2-*d*]пиримидинов выявлены новые соединения, которые представляют интерес в качестве биологически активных соединений [1-3]. Пирано(тиопирано)[4,(3:(4,5)]пиридо[2,3-*b*]тиено[3,2-*d*]пиримидины и пиримидо[5,(4:(2,3)]тиено[2,3-*c*]изохинолины в литературе не описаны.

Целью данной работы является разработка методов синтеза конденсированных производных тиено[3,2-*d*]пиримидинов. В качестве исходных соединений для получения тетрациклических систем были использованы 1-амино-2-этоксикарбонилпирано(тиопирано)[4,3-*d*]тиено [2,3-*b*]пиридины (Ia,б) [4] и тиено[2,3-*b*]изохинолин (Iв) [5].

Конденсация соединений Ia-в с формамидом привела к тиено[3,2-*d*]пиримидин-4(3H)-онам IIa-в. С целью получения 4-хлортиено[3,2-*d*]пиримидинов IIIa-в соединения IIa-в поставлены во взаимодействие с хлорокисью фосфора. Далее взаимодействием соединений IIIa,б с тиомочевинной были получены тиено[3,2-*d*]пиримидин-4(3H)-тионы IVa,б, а под действием аминов – 4-аминопроизводные Va-д. Алкилирование 4-тиопроизводных IVa,б алкилгалогенидами приводит к тиоалкильным производным VIIa-в. Обработкой 4-хлортиено-[3,2-*d*]пиримидинов IIIa-в алколятами натрия синтезированы оксиалкильные производные VIa-д.



I - III a : X=O, R=CH₃, I - III б : X=CH₂, R=H, I - III в : X=S, R=CH₃.

IV a : X=O, R=CH₃, IV б : X=CH₂, R=H. V a : X=O, R=CH₃, R¹=H, R²=CH₂-,

V б : X=O, R=CH₃, R¹=H, R²=изо-C₄H₉, V в : X=CH₂, R=H, R¹=H, R₂=C₄H₉,

V г : X=S, R=CH₃, R¹=H, R²=CH₂CH₂OH, V д : X=S, R=CH₃, R¹=H, R²=CH₂CH₂CH₂OH.

VI a : X=O, R=CH₃, R³=CH₃, VI б : X=O, R=CH₃, R³=CH₂CH₃, VI в : X=O, R=CH₃, R³=CH₂CH₂CH₃,

VI г : X=CH₂, R=H, R³=CH₃, VI д : X=CH₂, R=H, R³=CH₂CH₃,

VII a : X=O, R=CH₃, R⁴=CH₂CONHCH₂-, VII б : X=CH₂, R=H, R⁴=CH₂CONH-C₆H₄CH₃-o,

VII в : X=CH₂, R=H, R⁴=CH₂CONC₆H₅-

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H – на приборе "Mercury 300" в ДМСО – d_6 , масс-спектры – на приборе "MX-1320" с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проведено на пластинках "Silufol UV-254" в системах: ДМФА-эфир, 2:5 (IIa-в); этанол-хлороформ, 2:1 (IIIa-в); хлороформ-пиридин, 3:1 (IVa,б); пиридин-этанол, 1:2 (Va-д); этанол-хлороформ, 2:3 (VIa-д); этилацетат-пиридин-эфир, 10:1:5 (VIIa-в), проявитель – пары йода.

10,10-Диметил-10,11-дигидро-7-морфолино-8Н-пирано[4,3(4,5)пиридо[2,3-б]тиено[3,2-д]пиримидин-4(3Н)-он (IIa). Смесь 3,9 г (0,01 моля) соединения IIa и 30 мл формамида кипятят с обратным холодильником 6 ч. После охлаждения образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, этанолом и перекристаллизовывают из ДМФА. Аналогично получают соединения II б,в(табл.). ИК спектры, ν , см^{-1} : 3170(NH), 1650(CO), 1580(C=Car). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., IIa: 12,58с(1H,NH); 8,05с(1H,CH); 4,72с(2H,ОСН₂); 3,79м[4H, O(CH₂)₂]; 3,42с(2H, СН₂); 3,22м[4H, N(CH₂)₂]; 1,38с(6H, 2СН₃); II в: 12,62 с (7H,NH); 8,09с (8H,CH); 3,82м[4H, O(CH₂)₂]; 3,80 с (2H, СН₂); 3,75 с(1H, СН₂); 3,24м [3H, N(CH₂)₂]; 1,38 с(6H, 2СН₃). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$) IIa: 372(M^+) (100), 357(13), 315(15), 341(30), 329(22), 315(23), 302(78).

10,10-Диметил-10,11-дигидро-7-морфолино-4-хлор-8Н-пирано[4,3(4,5)пиридо[2,3-б]тиено[3,2-д]пиримидин (IIIa). Смесь 3,7 г (0,01 моля) соединения IIa, 40 мл хлорокси фосфора и 0,5 мл пиридина кипятят с обратным холодильником 2 ч. Отгоняют избыток хлорокси фосфора, к остатку прибавляют 100 мл ледяной воды и нейтрализуют аммиачной водой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из раствора хлороформ-этанол (4:1). Аналогично получают соединения IIIб,в (табл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., IIIб: 8,91с (1H,CH); 3,81м [4H,O(CH₂)₂]; 3,57 т (2H, $J= 6,5$ Гц, 11-СН₂); 3,33м[4H,N(CH₂)₂]; 2,72т (2H, $J= 6,5$ Гц, 8-СН₂); 1,98м(2H, 9-СН₂); 1,79м (2H, 10-СН₂); IIIв: 8,97 с(7H,CH); 3,83м [4H, O(CH₂)₂]; 3,81с(2H, 2-СН₂); 3,37м [4H,N(CH₂)₂]; 3,35с (2H, 1-СН₂); 1,44 м(6H, 2СН₃); Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$) IIIa: 390(M^+)(100), 375(10), 359(28), 336(26), 332(15), 320(50).

10,10-Диметил-10,11-дигидро-7-морфолино-8Н- пирано[4',3':4,5] пиридо[2,3-б]тиено[3,2-д]пиримидин-4(3Н)-тион(IVa). Смесь 2 г (0,005 моля) соединения IIIa, 1,5 г (0,025 моля) тиомочевины и 30 мл изопропанола кипятят с обратным холодильником 6 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают метанолом и сушат. Получают 2 г изотиуруниевой соли, разлагают кипячением с раствором 0,56 г (0,01 моля) гидроксида калия в 20 мл воды с обратным холодильником в течение 2 ч. После охлаждения смесь подкисляют 10% раствором соляной кислоты, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из ДМФА. Аналогично получают соединение IVб. ИК спектры, ν , см^{-1} : 3310(NH); 1580(C=Car); 1180(C=S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.:

14,03с(1Н, NH); 8,27с(1Н, CH); 4,68с(2Н, OCH₂); 3,80м[4Н, O(CH₂)₂]; 3,43с(2Н, CH₂); 3,28м[4Н, N(CH₂)₂]; 1,37с(6Н, 2СН₃).

10,10-Диметил-10,11-дигидро-4-гидразино-7-морфолино-8Н-пирано-[4',3':4,5]пиридо[2,3-в]тиено[3,2-д]пиримидин (Va). К смеси 3,9 г (0,01 моля) соединения IIIа и 40 мл абсолютного этанола прибавляют 2 г (0,04 моля) гидразингидрата. Смесь кипятят с обратным холодильником 5 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, этанолом и перекристаллизовывают из раствора хлороформ-этанол (2:1). Аналогично получают соединения Vб-д. (табл.). ИК спектр Va, ν, см⁻¹: 3150-3300(NH, NH₂); 1600(C=Cар). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Va: 8,44 с (1Н, 8-СН); 8,38уш.с(1Н, NH); 4,69 с(2Н, 2-СН₂); 3,81м[4Н, O(CH₂)₂]; 3,79 с(2Н, 3-СН₂); 3,77м[4Н, J= 5,1Гц, СН₂OСН₂]; 3,20м(4Н, J= 5,1Гц, 2СН₂); 3,51с(2Н,1-СН₂); 3,21м[4Н, N(CH₂)₂]; 1,36с(6Н,2СН₃); Vб: 8,42с(1Н, 9-СН); 7,41уш.т.(1Н, J= 4,9 Гц, NH); 4,69с(2Н, OСН₂); 3,80м[4Н, O(CH₂)₂]; 3,79 с(Н, СН₂СН); 3,77с(2Н, СН₂СН); 3,51с(2Н, СН₂); 3,21м [4Н, N(CH₂)₂]; 1,36-0,96м(12Н, 4СН₃); Vв: 8,72с(1Н, СН); 4,70уш.т.(1Н,J= 5,9Гц, NH);3,89м[4Н, J= 5,1 Гц, O(CH₂)₂]; 3,69т(2Н, J= 7,7 Гц, NHСН₂); 3,64т(2Н, J= 4,3 Гц, 5- СН₂); 3,31м[4Н, J= 4,3 Гц, N(CH₂)₂]; 2,74т(2Н, J= 6,0 Гц, 4-СН₂); 1,97м(2Н, J= 6,0 Гц, 6-СН₂); 1,81м(2Н, J= 6,0 Гц, 7-СН₂);1,75м(2Н, J= 7,7 Гц, 9-СН₂);1,47м(2Н, J= 7,7 Гц, 10-СН₂); 0,99т(3Н, J= 7,7 Гц, СН₃); V г: 8,46с(1Н,5-СН);7,24уш.т.(1Н, J= 4,9 Гц,NH);4,45м(1Н, 2СН₂ОН); 3,86м[4Н, O(CH₂)₂]; 3,83с(2Н,1-СН₂); 3,81с(2Н, 2-СН₂);3,56-3,54м(4Н, J= 6,0 Гц,2СН₂ОН); 3,25м[4Н,N(CH₂)₂]; 1,39 м(6Н, 2СН₃); Vд: 8,46с(1Н, 5-СН);7,24уш.т.(1Н, J= 4,9 Гц, NH);4,45м(1Н, 3СН₂ОН); 3,86м[4Н, O(CH₂)₂]; 3,83с(2Н, 1-СН₂); 3,81с(2Н, 2-СН₂);3,56-3,54м(4Н, J= 6,7 Гц, СН₂СН₂СН₂ОН); 3,25м[4Н,N(CH₂)₂]; 1,81м(2Н, 3СН₂ОН); 1,39м(6Н, 2СН₃).

10,10-Диметил-10,11-дигидро-7-морфолино-4-оксиметил-8Н-пирано[4',3':4,5] пиридо[2,3-в]тиено[3,2-д]пиримидин (VIa). К метанольному раствору метилата натрия, полученного из 0,23 г (0,01 моля) натрия и 80 мл абс. метанола, прибавляют 3,86 г (0,01 моля) соединения IIIа. Смесь кипятят с обратным холодильником 10 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают метанолом и перекристаллизовывают из раствора хлороформ-этанол (1:1). Аналогично получают соединения VI б-д (табл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., VIa: 8,72с(1Н,СН); 4,71с(2Н,3- СН₂); 4,18с(3Н,ОСН₃); 3,79м[4Н, O(CH₂)₂] 3,42с(2Н, 2-СН₂); 3,22м[4Н, N(CH₂)₂]; 1,38с(6Н, 2СН₃); VIб: 8,72с(1Н,СН); 4,71-4,58м(4Н,1-СН₂, OСН₂СН₃); 3,79м[4Н, O(CH₂)₂] 3,42с(2Н, 2-СН₂); 3,22м[4Н, N(CH₂)₂]; 1,53м(3Н, СН₃);1,38с(6Н, 2СН₃); VIв: 8,68с(1Н,СН); 4,71-4,58м(4Н,2-СН₂,

Таблица

Выходы, т.пл. и данные элементного анализа соединений II, III, VII а-в, IV а,б, V, VI а-д

| Соединение | Выход, % | Тпл., °С | R _f | Найдено, % | | | | Брутто-формула | Вычислено, % | | | |
|------------|----------|----------|----------------|------------|------|-------|-------|------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|-------|-------|
| | | | | С | Н | N | S | | С | Н | N | S |
| II а | 92,8 | 371-372 | 0,64 | 58,12 | 5,42 | 15,09 | 8,65 | C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₃ S | 58,06 | 5,38 | 15,05 | 8,60 |
| II б | 87,5 | 354-356 | 0,67 | 61,54 | 5,87 | 15,28 | 8,51 | C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₂ S | 61,62 | 5,94 | 15,13 | 8,64 |
| IIв | 76,4 | >360 | 0,62 | 55,79 | 5,31 | 14,52 | 16,60 | C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ S ₂ | 55,67 | 5,15 | 14,43 | 16,49 |
| III а | 85,7 | 252-255 | 0,63 | 55,42 | 4,73 | 14,47 | 8,24 | C ₁₈ H ₁₉ ClN ₄ O ₂ S | 55,31 | 4,86 | 14,34 | 8,19 |
| IIIб | 91,2 | 219-220 | 0,67 | 58,73 | 5,39 | 14,52 | 8,30 | C ₁₉ H ₂₁ ClN ₄ OS | 58,68 | 5,40 | 14,41 | 8,24 |
| IIIв | 74,6 | 206-207 | 0,59 | 53,22 | 4,70 | 13,64 | 15,75 | C ₁₈ H ₁₉ ClN ₄ OS ₂ | 53,14 | 4,67 | 13,78 | 15,74 |
| IVа | 98,4 | 306-307 | 0,59 | 55,78 | 5,24 | 14,57 | 16,51 | C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ S ₂ | 55,67 | 5,15 | 14,43 | 16,49 |
| IVб | 74,6 | 290-292 | 0,64 | 59,16 | 5,78 | 14,65 | 16,66 | C ₁₉ H ₂₂ N ₄ OS ₂ | 59,06 | 5,69 | 14,50 | 16,58 |
| Vа | 88,2 | 217-219 | 0,64 | 60,74 | 6,42 | 15,27 | 7,11 | C ₂₃ H ₂₉ N ₅ O ₃ S | 60,66 | 6,37 | 15,38 | 7,03 |
| Vб | 71,3 | 185-187 | 0,62 | 61,85 | 6,64 | 16,45 | 7,51 | C ₂₂ H ₂₉ N ₅ O ₂ S | 61,82 | 6,79 | 16,39 | 7,49 |
| Vв | 79,4 | 205-207 | 0,57 | 63,49 | 6,79 | 17,77 | 8,10 | C ₂₁ H ₂₇ N ₅ OS | 63,47 | 6,80 | 17,63 | 8,06 |
| Vг | 95,2 | 244-247 | 0,61 | 55,74 | 5,84 | 16,35 | 14,87 | C ₂₀ H ₂₅ N ₅ O ₂ S ₂ | 55,68 | 5,80 | 16,24 | 14,84 |
| Vд | 82,3 | 247-249 | 0,60 | 56,79 | 6,11 | 15,79 | 14,46 | C ₂₁ H ₂₇ N ₅ O ₂ S ₂ | 56,62 | 6,06 | 15,73 | 14,38 |
| VI а | 81,4 | 214-215 | 0,65 | 59,13 | 5,71 | 14,56 | 8,33 | C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₃ S | 59,06 | 5,69 | 14,51 | 8,29 |
| VI б | 77,4 | 213-215 | 0,63 | 60,08 | 6,12 | 14,16 | 8,06 | C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₃ S | 60,00 | 6,00 | 14,00 | 8,00 |
| VI в | 71,5 | 180-182 | 0,62 | 61,08 | 6,12 | 13,57 | 7,84 | C ₂₁ H ₂₅ N ₄ O ₃ S | 61,02 | 6,05 | 13,55 | 7,74 |
| VI г | 80,5 | 185-186 | 0,64 | 60,75 | 5,68 | 15,76 | 8,79 | C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ S | 60,67 | 5,61 | 15,73 | 8,98 |
| VI д | 82,6 | 184-185 | 0,56 | 61,64 | 5,84 | 15,24 | 8,71 | C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₂ S | 61,62 | 5,94 | 15,13 | 8,64 |
| VII а | 82,7 | 231-232 | 0,60 | 57,23 | 5,27 | 13,54 | 12,28 | C ₂₅ H ₂₇ N ₅ O ₄ S ₂ | 57,14 | 5,14 | 13,33 | 12,19 |
| VIIб | 92,3 | 209-210 | 0,65 | 61,54 | 5,49 | 13,76 | 12,81 | C ₂₆ H ₂₇ N ₅ O ₂ S ₂ | 61,78 | 5,34 | 13,86 | 12,67 |
| VIIв | 77,9 | 226-227 | 0,63 | 61,54 | 5,49 | 13,76 | 12,81 | C ₂₆ H ₂₇ N ₅ O ₂ S ₂ | 61,78 | 5,34 | 13,86 | 12,67 |

8-CH₂); 3,79_м(4H, J= 4,0 Гц, O(CH₂)₂) 3,50_с(2H, 3-CH₂); 3,24_м(4H, J= 4,7 Гц, N(CH₂)₂); 3,23_т(2H, J= 4,0 Гц, 9-CH₂); 1,38_с(6H, 2CH₃); 1,12_м(3H, 10-CH₃); VIг: 8,91_с(1H, CH); 4,21_т(2H, J= 6,5 Гц, 3-CH₂); 3,81_м[4H, O(CH₂)₂]; 3,61_с(3H, CH₃); 3,57_т(2H, J= 6,5 Гц, 4-CH₂); 3,33_м[4H, N(CH₂)₂]; 2,72_т(2H, J= 6,5 Гц, 5-CH₂); 1,98_м(2H, 6-CH₂); VIд: 8,86_с(1H, CH); 4,75-4,58_м(4H, 3-CH₂, 8-CH₂); 3,81_м[4H, O(CH₂)₂]; 3,57_т(2H, J=6,5 Гц, 4-CH₂); 3,33_м[4H, N(CH₂)₂]; 2,72_т(2H, J= 6,5 Гц, 5-CH₂); 1,98_м(2H, 6-CH₂); 1,54_м(3H, CH₃).

10,10-Диметил-10,11-дигидро-7-морфолино-4-пропилтио-8Н-пирано [4',3':4,5]пиридо[2,3-б]тиено[3,2-д]пиримидин (VIIа). К раствору 0,28 г (0,005 моля) гидроксида калия в 30мл 80% этанола прибавляют 1,9 г (0,005 моля) соединения IVа. Затем к полученному раствору прибавляют при перемешивании 0,65 г (0,0053 моля) пропилбромид. Смесь перемешивают при температуре 20-22°C 8 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, этанолом и перекристаллизовывают из раствора хлороформ-этанол (1:2). Аналогично получают соединения VII б, в (табл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. VII а: 8,91_с(1H, NH); 8,42_с(1H, CH); 6,31_с(2H, 10-CH₂); 4,32_м(2H, SCH₂); 4,18_с(2H, 2-CH₂); 3,79_м[4H, O(CH₂)₂]; 3,50 _с(2H, 1-CH₂); 3,26_м[4H, N(CH₂)₂]; 2,89_с(3H, 3CH); 1,37_с(6H, 2CH₃); VIIб: 9,39_с(1H, NH); 8,97 _с(1H, CH); 7,56-7,00_м(4H, Ph); 4,31_с(2H, SCH₂); 3,79_м[4H, O(CH₂)₂]; 3,62_т(2H, J= 6,4 Гц, 4-CH₂); 3,31 _м[4H, N(CH₂)₂]; 2,73 _т(2H, J= 4,3 Гц, 3-CH₂); 2,24_с(3H, 14-CH₃); 1,95 _м(2H, J= 5,5 Гц, 5-CH₂); 1,81 _м(2H, 6-CH₂); VII в: 8,97 _с(1H, CH); 7,45-7,35_м(5H, Ph); 4,31_с(2H, SCH₂); 3,79_м[4H, O(CH₂)₂]; 3,62_т(2H, J= 6,4 Гц, 4-CH₂); 3,31_м[4H, N(CH₂)₂]; 3,27_с(3H, 9-CH₃); 2,73 _т(2H, J= 4,3 Гц, 3-CH₂); 2,24_с(3H, 14-CH₃); 1,95 _м(2H, J= 5,5 Гц, 5-CH₂); 1,81 _м(2H, 6-CH₂).

**ՊԻՐԱՆՈ(ԹԻՈՊԻՐԱՆՈ)[4',3':4,5]ՊԻՐԻՊԻՈ[2,3-б]ԹԻԵՆՈ-
[3,2-д]ՊԻՐԻՄԻՂԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՊԻՐԻՄԻՂԻՈ[5',4':2,3]ԹԻԵՆՈ[2,3-
с]ԻԶՈՔԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ**

Շ. Ֆ. ՀԱԿՈՒՅԱՆ

1-Ամինո-2-էթօքսիկարբոնիլպիրանո(թիոպիրանո)-[4,3-д]թիենո[2,3-б]պիրիդինների և համապատասխան թիենո[2,3-б]իզոքսիտիների հիման վրա մշակվել են թիենո[3,2-д]պիրիմիդինների կոնդենսացված ածանցյալների սինթեզի եղանակներ: Պիրիդո[2,3-б]թիենո[3,2-д]պիրիմիդինների շարքում հայտնաբերվել են նոր միացություններ, որոնք հետաքրքրություն են ներկայացնում որպես կենսաբանական ակտիվ միացություններ:

**SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF PYRANO(THIOPYRANO)
[4',3':4,5]PYRIDO[2,3-b]THIENO[3,2-d]PYRIMIDINES AND
PYRIMIDO[5',4':2,3]THIENO[2,3-c]ISOQUINOLINES**

Sh. F. HAKOBYAN

On the basis of 1-amino-2-ethoxycarbonylpyrano(thiopyrano)[4,3-d]thieno[2,3-b]pyridins and corresponding thieno[2,3-b]isoquinoline the methods of synthesis of condensed thieno[3,2-d]pyrimidines are elaborated. In the row of pyrido[2,3-b]thieno[3,2-d]pyrimidines the new biologically active compounds are revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bousquet E., Romero G., Guerrero F.* // *Farmaco Ed. Sci*, 1985, v.40, p.869.
- [2] Пат. DD 257830 (1988).США // *Chem.Abstr.*, 1989, v.110, 95262 p.
- [3] Пат.РСТ 9924440 (1999).США // *Chem. Abstr.*, 1999, v.131, 5266z.
- [4] *Пароникян Е.Г., Мирзоян Г.В., Норавян А.С.* // *Хим.-фарм. ж.*, 1997, т.31, №10,с.34.
- [5] *Gewald K., Hentschel M., Illigen U.* // *J. Prakt. Chem.*, 1974, v.316, №6, p.1030.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07(0.88.8)

СИНТЕЗ ВОЗМОЖНЫХ ПЕСТИЦИДОВ НА ОСНОВЕ
2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИЭТИЛБРОМИДА

Т. Л. ДЖИВАНШИРЯН

Государственный аграрный университет Армении, Ереван

Поступило 19 V 2005

В качестве возможных пестицидов синтезированы некоторые производные 2,4-дихлорфеноксиэтилбромида – сложный эфир и амид 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д), четвертичная аммониевая соль, производное гидразина, а также N-, S-замещенные производные дитиокарбаминовой кислоты.

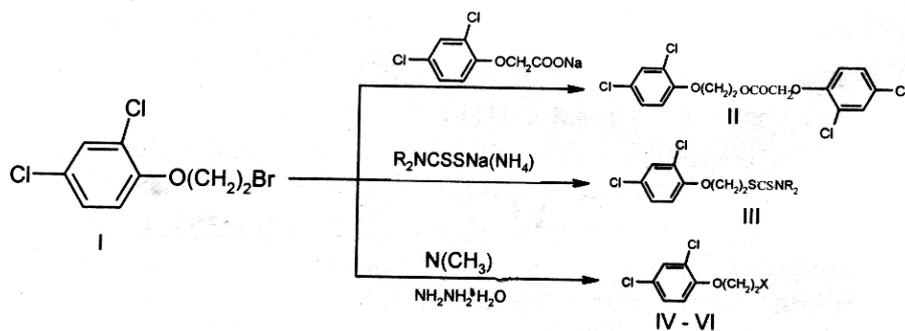
Некоторые из синтезированных соединений проявляют рострегулирующую активность, в частности, 2,4-дихлорфеноксиэтиловый эфир 2,4-Д – гербицид, а бромид 2,4-дихлорфеноксиэтиламмония – стимулятор роста и по активности сравним с гетероауксином.

Библ. ссылок 6.

Вовлечение 2,4-дихлорфеноксиэтилбромида I в сферу исследований, проводимых нами ранее по поиску пестицидов на основе арилоксиэтилбромидов, привело бы к разработке более эффективных препаратов ввиду наличия в них дихлорфеноксигруппы, являющейся одним из основных фрагментов, повышающих гербицидную активность соединений [1].

Ниже описаны некоторые синтезы возможных пестицидов на основе соединения I. Показано, что I с натриевой солью 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты образует 2,4-дихлорфеноксиэтиловый эфир II, а под действием солей дитиокарбаматов – соответствующие S-замещенные производные III.

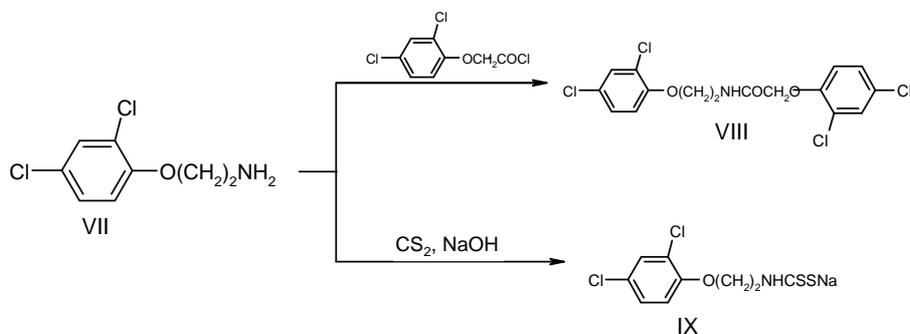
Взаимодействием I с триметиламином и гидразином получены четвертичная аммониевая соль IV и производные гидразина V, VI [2].



R = H (IIIa), CH₃ (IIIб), C₂H₅ (IIIб).

X = N⁺(CH₃)₃Br⁻ (IV), NHNH₂ (V), NHNH₂·HCl (VI).

Ацилированием ранее синтезированного 2,4-дихлорфеноксиэтиламина VII [3] получен соответствующий амид VIII. С учетом высокой активности N-, S-замещенных производных дитиокарбаматов [3-5] VII под действием смеси сероуглерода и щелочи переведен в N-(2,4-дихлорфеноксиэтил)дитиокарбамат IX.



В ряду синтезированных соединений найдены новые гербициды и регуляторы роста, из которых особый интерес в качестве гербицида представляет 2,4-дихлорфеноксиэтиловый эфир 2,4-Д, а бромистый триметил-2,4-дихлорфеноксиэтиламмоний является стимулятором роста растений и по активности сравним с известным регулятором роста гетероауксином [6].

Экспериментальная часть

Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках "Silufol UV-254" в системе ацетон-гексан (2:3), проявитель -2% AgNO₃ + 0,4% бромфеноловый синий + 4% лимонная кислота. Спектры ЯМР ¹H сняты на спектрометре "Mercury-300 Varian".

2,4-Дихлорфеноксиэтиловый эфир-2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (II). Смесь 2,8 г (0,01 моля) натриевой соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, 2,76 г (0,01 моля) I, 0,3 мл хлорхолинхлорида (кат.) в 10 мл

диметилформамида нагревают 8 ч при 100°C. Растворитель отгоняют, осадок промывают водой, фильтруют, сушат. Выход 3,1 г (76%). Т.пл. 83-85°C, R_f 0,50. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4,28 м (2H, OCH₂); 4,54 м (2H, OCH₂); 4,82 с (2H, OCH₂CO); 6,98 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,08 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,14 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,22 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,34 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}); 7,35 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}). Найдено, %: Cl 34,48. C₁₆H₁₂O₄Cl₄. Вычислено, %: Cl 34,60.

S-2,4-Дихлорфеноксиэтилдитиокарбамат (IIIa). К охлажденному раствору 2,65 г (0,024 моля) дитиокарбамата аммония в 10 мл диметилформамида прибавляют 6,5 г (0,024 моля) I. Нагревают 8 ч при 50°C, фильтрат сушат, промывают водой, перекристаллизовывают эфиром. Выход 5,5 г (82%). Т.пл. 53-55°C, R_f 0,52. Найдено, %: Cl 24,95; S 23,20. C₉H₉OCl₂NS₂. Вычислено, %: Cl 25,18; S 22,70.

N,N-Диметил-S-β-(2,4-дихлорфенокси)этилдитиокарбамат (IIIб) получен аналогично IIIa. Выход 98%. Т.пл. 77-79°C, R_f 0,55. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,43 уш. (3H, CH₃); 3,53 уш. (3H, CH₃); 3,68 т (2H, J 6,4, SCH₂); 4,25 т (2H, J 6,4, OCH₂); 7,10 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,21 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,33 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}). Найдено, %: Cl 22,77; N 4,33; S 20,35. C₁₁H₁₃OCl₂NS₂. Вычислено, %: Cl 22,90; N 4,52; S 20,64.

N,N-Диэтил-S-β-(2,4-дихлорфенокси)этилдитиокарбамат (IIIв) получен аналогично IIIa. Выход 83%. Т.пл. 45-47°C, R_f 0,55. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,27 т (3H, J 7,2, CH₃); 1,32 т (3H, J 7,2, CH₃); 3,68 т (2H, J 6,4, SCH₂); 3,78 к (2H, J 7,2, NCH₂); 4,00 к (2H, J 7,2, NCH₂); 4,26 т (2H, J 6,4, OCH₂); 7,10 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,21 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,33 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}). Найдено, %: Cl 20,83; N 4,09; S 18,70. C₁₃H₁₇OCl₂NS₂. Вычислено, %: Cl 21,00; N 4,14; S 18,93.

Бромистый триметил-(2,4-дихлорфеноксиэтил)аммония (IV). К раствору 0,3 г (0,005 моля) триметиламина в 10 мл бензола добавляют 1,35 г (0,005 моля) I. Через неделю фильтруют, сушат. Выход 1,42 г (87%). Т.пл. 138-40°C. Найдено, %: Br⁻ 24,15; N 4,10. C₁₁H₁₆OCl₂BrN. Вычислено, %: Br⁻ 24,32; N 4,25.

β-(2,4-Дихлорфенокси)этилгидразин (V). К 4,05 г (0,015 моля) I в 15 мл этилового спирта по каплям прибавляют 5,1 мл гидразингидрата, кипятят 6 ч. Избыточный гидразин и спирт отгоняют. К остатку прибавляют 1,15 г (0,016 моля) едкого кали, экстрагируют бензолом, перегоняют. Выход 2,0 г (91%). Т.кип. 180-82°C (4 мм рт ст) R_f 0,54. Найдено, %: Cl 32,02; N 12,56. C₈H₁₀OCl₂N₂. Вычислено, %: Cl 32,13; N 12,67.

Гидрохлорид β-(2,4-дихлорфенокси)этилгидразина (VI). К 0,3 г (0,0013 моля) V прибавляют 3 мл 10% раствора соляной кислоты, перемешивают, оставляют на ночь, сушат, промывают гексаном. Выход 0,23 г (70%). Т.пл. 170-72°C. Найдено, %: Cl⁻ 13,59; N 10,66. C₈H₁₁OCl₂N₂. Вычислено, %: Cl⁻ 13,79; N 10,87.

2,4-Дихлорфеноксиэтилаид 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (VIII). К смеси 0,52 г (0,0025 моля) VII и 0,25 г (0,0025 моля) триэтиламина в 10 мл бензола при охлаждении по каплям прибавляют 0,6 г (0,0025 моля) хлорангидрида 2,4-Д. Нагревают 5 ч при 50°C, удаляют растворитель,

промывают водой, фильтруют, сушат. Выход 0,9 г (87%). Т.пл. 125-126°C, Rf 0,53. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,65 к (2H, J 5,7, NCH₂); 4,12 т (2H, J 5,7, OCH₂); 4,55 с (2H, OCH₂); 7,03 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,08 д (1H, J 8,8, 6-H_{Ar}); 7,18 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,21 дд (1H, J 8,8, 2,6, 5-H_{Ar}); 7,34 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}); 7,35 д (1H, J 2,6, 3-H_{Ar}); 7,78 т (1H, J 5,7, NH). Найдено, %: Cl 34,45; N 3,31. C₁₆H₁₃O₃Cl₂N. Вычислено, %: Cl 34,70; N 3,42.

N-2,4-Дихлорфеноксигетилдитиокарбамат натрия (IX). К охлажденной смеси 2,2 г (0,011 моля) VII, 0,41 г (0,011 моля) едкого натра в 5 мл бензола прибавляют 0,84 г (0,011 моля) сероуглерода, оставляют на ночь. Фильтруют, сушат. Выход 3,0 г (91%). Т. пл. 135-137°C. Найдено, %: N 4,47; S 20,93; Cl 23,11. C₉H₈OCl₂NNaS₂. Вычислено, %: N 4,60; S 21,05; Cl 23,35.

2,4-ՂԻՔԼՈՐՖԵՆՕՔՍԻԷԹԻԼԲՐՈՄԻԴԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՀՆԱՐԱՎՈՐ ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Թ. Լ. ՋԻՎԱՆՇԻՐՅԱՆ

Որպես հնարավոր պեստիցիդներ սինթեզվել են 2,4-դիքլորֆենօքսիէթիլ տեղակալված 2,4-Ղ-ի բարդ էթերն ու ամիդը, հիդրազինային ածանցյալը, նրա հիդրոքլորիդը և չորրորդային ամոնիումային աղը: Սինթեզվել են նաև N- և S-(2,4-դիքլորֆենօքսիէթիլ)դիթիոկարբամատները:

Սինթեզված միացությունների շարքում որոշ ներկայացուցիչներ ցուցաբերում են աճակարգավորիչ ակտիվություն, դրանցից մասնավորապես 2,4-Ղ-ի 2,4-դիքլորֆենօքսիէթիլ էթերը հերբիցիդ է, իսկ 2,4-դիքլորֆենօքսիէթիլամոնիումի բրոմիդը՝ աճախթանիչ և ակտիվությամբ համեմատելի է հետերոաուկսինի հետ:

SYNTHESIS OF THE POSSIBLE PESTICIDES ON THE BASE OF 2,4-DICHLORPHENOXYETHYLBROMIDE

T. L. JIVANSHIRYAN

The 2,4-dichlorophenoxyethyl substituted ester and amide of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, hydrazine derivative, its hydrochloride and quaternary ammonium salt as possible pesticides are synthesized. The N- and S-(2,4-dichlorophenoxyethyl) dithiocarbamates are obtained also. Some representatives of these compounds show the growth regulating activity, in particular 2,4-dichlorophenoxyethyl ester of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid is herbicide, and 2,4-dichlorophenoxyethyl ammonium bromide is growth stimulator and in activity is compared with heteroauxine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Мельников Н.Н.* Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 267.
- [2] *Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Дживанширян Т.Л.* // ДНАН Армении, 2003, т.103, №2, с. 131.
- [3] *Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Папоян Т.З., Дживанширян Т.Л.* // ДНАН Армении, 2002, т. 102, №1, с. 57.
- [4] ՀՀ Արտոնագիր № 1323A2, 2003.
- [5] *Довлатян В.В., Аветисян Ф.В., Папоян Т.З., Геворкян Р.А., Киноян Ф.С.* // Хим.ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с. 85.
- [6] *Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н.* Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 36.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

УДК 547.391.1.484.37.66.095.3

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
1-АЦЕТИЛ - 1- КАРБЭТОКСИ - 3 - КАРБАМОИЛПРОПАНА**

Г. О. ТОРОСЯН, А. Р. АЛЕКСАНИЯН, Л. А. ИСАКОВА и Г. С. СИМОНЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Ереванский государственный университет

Поступило 12 VII 2005

Конденсацией ацетоуксусного эфира с акриламидом в условиях межфазного катализа получен 1-ацетил-1-карбэтоксиг-3-карбамоилпропан. Изучена хелатообразующая способность полученного соединения по отношению к кобальту и железу. Исследована кинетика образования карбамоилпропана УФ спектрофотометрическим методом.

Рис. 6, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Ранее нами было показано, что акриламид реагирует с ацетоуксусным эфиром в МФК условиях “твердая фаза-жидкость” [1]. С целью дальнейшего изучения процесса осуществлено взаимодействие ацетоуксусного эфира с акриламидом в МФК-системе “жидкость-жидкость”. Установлено, что реакция в этих условиях протекает с использованием как четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с высокой поверхностной активностью (катионоактивные ПАВ), так и анионоактивных ПАВ [2,3].

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе “Specord IR-75” в тонком слое. Для хроматографирования в тонком слое использовали пластинки “Silufol UV-254”, бензол-этанол (2:1), проявление – парами йода; Rf 0,82.

Кинетические исследования осуществляли методом УФ спектроскопии на спектрофотометре “Specord-50”, спектры получали с помощью компьютерной программы “ASPECT PLUS”.

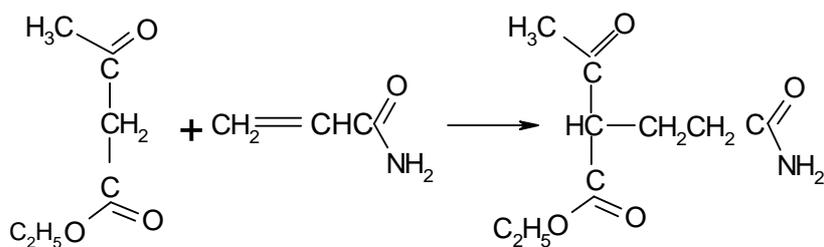
Взаимодействие ацетоуксусного эфира с акриламидом. Смесь 7,48 г (0,0576 моля) ацетоуксусного эфира, 0,048 моля КОН (4,8 мл 10N водного раствора) и 0,5 г (0,0024 моля) триметилцетиламмоний хлорида перемешивали в течение 20 мин при 25-30°C. После этого в течение 20 мин к смеси равномерно прикапывали раствор 3,4 г (0,048 моля) акриламида в 25 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, экстрагировали бензолом, затем водный слой подкисляли 5,9 мл 30% HCl и вновь экстрагировали бензолом. Бензольные вытяжки объединяли и высушивали над MgSO₄. После отгонки бензола получили 6,4 г (95%) 1-ацетил-1-карбэтокси-3-карбамоилпропана. Найдено, %: С 53,43; Н 7,81; N 7,12. С₉H₁₅NO₃. Вычислено, %: С 53,71; Н 7,46; N 6,96. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3200, 3450 (валентные колебания NH₂), 2960, 2945, 2926 (валентные асимметричные колебания CH₃), 1740, 1720, 1700 (валентные колебания COOC₂H₅), 1680, 1640, 1620 (деформационные колебания CONH), 1470, 1460, 1380, 1350 (симметричные деформационные колебания CH₃), 1290, 1260, 1140, 1090, 1030 (валентные колебания C-O-C), 770, 730, 640 (C-C).

Изучение хелатообразования. а. Экстракция иона кобальта. К смеси 10 мл 0,01 М бензольного раствора 1-ацетил-1-карбэтокси-3-карбамоилпропана и 1 мл 0,001 М водного раствора CoCl₂·6H₂O добавляли 4 мл H₂O и 5 мл 1М раствора KNO₃. Смесь перемешивали в течение 30 мин, затем оставляли на 15 мин. При этом имело место изменение цвета водного раствора от темно-розового к светло-розовому. Водный слой отделяли, обрабатывали роданитом аммония и раствором амилового спирта с эфиром, он окрашивался в синий цвет. Интенсивность окраски сравнивали с интенсивностью окраски спирто-эфирной вытяжки, полученной в аналогичных условиях при обработке смеси из 1 мл 0,001 М раствора CoCl₂·6H₂O и 9 мл воды.

б. Экстракция иона железа. К смеси 10 мл 0,01 М бензольного раствора 1-ацетил-1-карбэтокси-3-карбамоилпропана и 1 мл 0,001 М водного раствора FeCl₃ добавляли 5 мл 1 М раствора KNO₃, 4 мл H₂O. Смесь перемешивали в течение 30 мин, оставляли на 15 мин. При этом имело место изменение цвета водного раствора от светло-желтого к светло-сиреневому. Водный слой отделяли, обрабатывали роданитом аммония и смесью амилового спирта с эфиром, он окрашивался в кроваво-красный цвет. Полученный цвет сравнивали с цветом спирто-эфирной вытяжки, полученной при обработке начального раствора (1 мл 0,001 М FeCl₃ и 9 мл H₂O) в аналогичных условиях.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие ацетоуксусного эфира (АУЭ) с акриламидом (АА) осуществлено при комнатной температуре (25-30°C).



Было изучено влияние природы ЧАС на ход реакции, а также исследована хелатообразующая способность полученного соединения. Установлено, что в присутствии катионного ПАВ-триметилцетиламмоний хлорида (ТМЦАХ) выход продукта реакции 1-ацетил-1-карбэтокси-3-карбамоилпропана наибольший (табл.). По всей вероятности, увеличение поверхностной активности ЧАС способствует повышению выхода продукта присоединения [2].

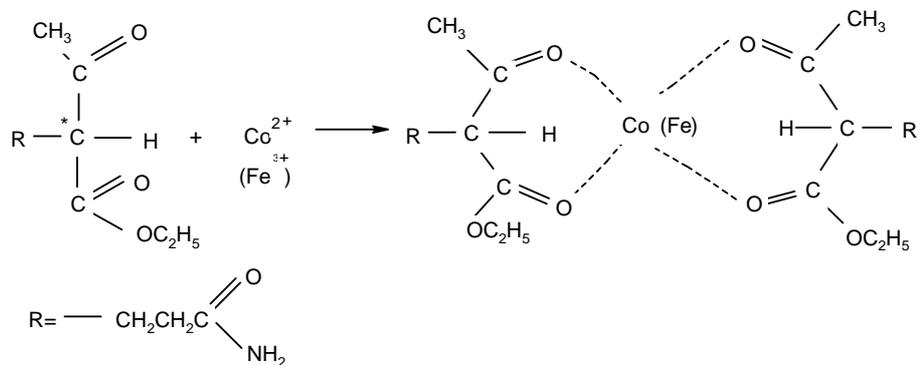
Таблица

Взаимодействие ацетоуксусного эфира с акриламидом в присутствии катализаторов межфазного переноса

| Катализатор | 1-Ацетил-1-карбэтокси-3-карбамоилпропан, выход, % |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| – | 3,75 |
| $(\text{CH}_3)_4\overset{+}{\text{N}}\overset{-}{\text{Cl}}$ (ТМАХ) | 75 |
| $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\overset{-}{\text{Cl}}\text{C}_6\text{H}_{13}$ (ТМБАХ) | 80 |
| $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\overset{-}{\text{Cl}}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (ТМГАХ) | 80 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\overset{-}{\text{Cl}}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (ТЭБАХ) | 85 |
| $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\overset{-}{\text{Cl}}\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (ТМЦАХ) | 95 |

Легкость присоединения органических С-Н кислот к акриламиду открывает возможности синтеза множества полифункциональных соединений с первичной амидной группой.

Далее была исследована хелатообразующая способность полученного соединения. Изучено взаимодействие с хлоридами кобальта и железа.



Полученные соединения отличаются интенсивной окраской, насыщенность которой изменяется в зависимости от концентрации органического раствора производного АУЭ.

Были получены электронные спектры поглощений как для исходного акриламида (АА), так и реакционной смеси на различных стадиях реакции.

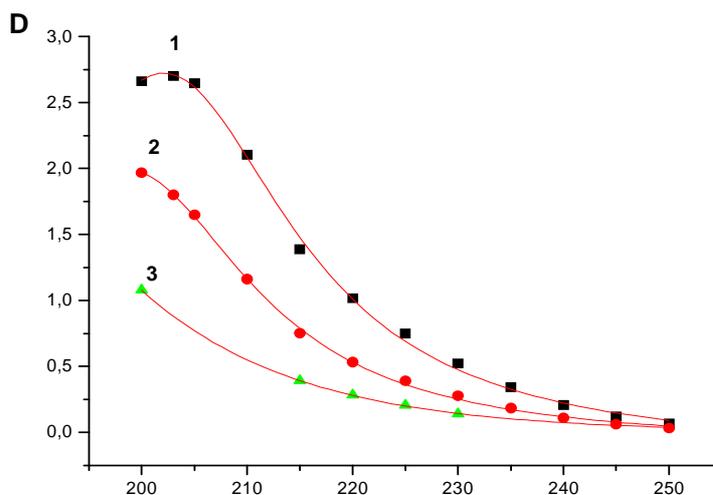


Рис. 1. УФ спектры поглощения акриламида при [АА]: $3,2 \cdot 10^{-4}$ (1); $1,6 \cdot 10^{-4}$ (2); $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3)

Как видно из рис. 1, максимум поглощения АА лежит при $\lambda_{\max}=220$ нм.

Далее были получены спектры поглощений ацетоуксусного эфира в водном растворе едкого кали (рис. 2).

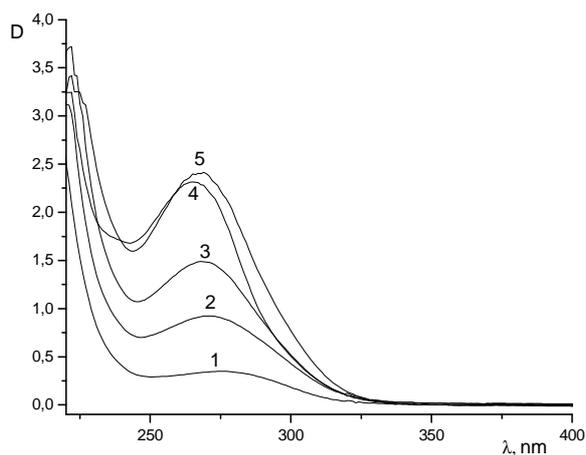


Рис. 2. УФ спектр поглощения системы АУЭ+ КОН в воде при $t=30^{\circ}\text{C}$ [АУЭ](моль/л): $5 \cdot 10^{-3}$ (1); 10^{-2} (2); $1,5 \cdot 10^{-2}$ (3); $2 \cdot 10^{-2}$ (5); $2 \cdot 10^{-2}$ (4).

Максимум поглощения АУЭ в воде в присутствии КОН наблюдается при ($\lambda_{\text{max}}=250 \text{ нм}$, а после 20-минутного перемешивания при 30°C – при 270 нм (рис.1). Это можно объяснить взаимодействием АУЭ с КОН, вследствие чего получаются продукты, в спектре поглощения которых максимум соответствует данной области.

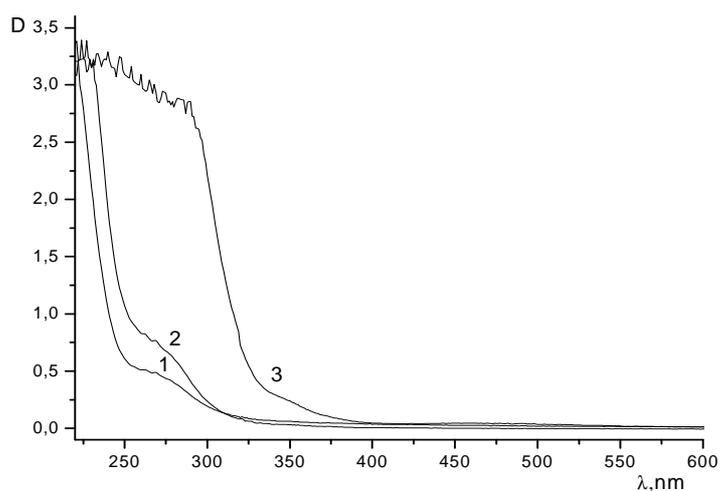


Рис. 3. УФ спектр поглощения системы АУЭ+ КОН+АА в воде $t=20^{\circ}\text{C}$ [АУЭ](моль/л) $=0,752 \cdot 10^{-3}$ (1), $1,52 \cdot 10^{-3}$ (2), $1,55 \cdot 10^{-2}$ (3).

За скоростью реакции следили с помощью измерения оптической плотности системы АУЭ+КОН+АА при $\lambda=270 \text{ нм}$. Образцы, взятые в течение реакции, разбавляли до 10^{-3} моль/л , в расчете на концентрацию АУЭ, и измеряли оптическую плотность. Для перехода с оптической плотности на

концентрацию измерялась оптическая плотность при различных концентрациях (рис.3), затем выводилась калибровочная кривая D-[АУЭ] (рис. 4).

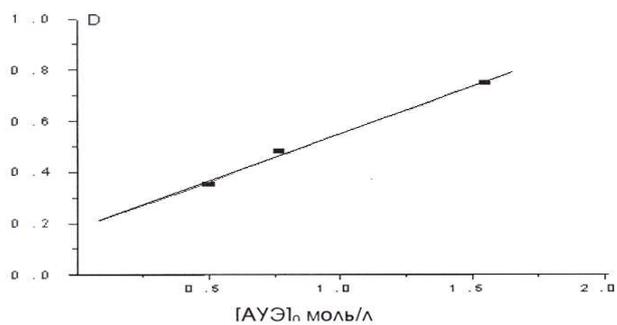


Рис. 4. D-[АУЭ] калибровочная кривая.

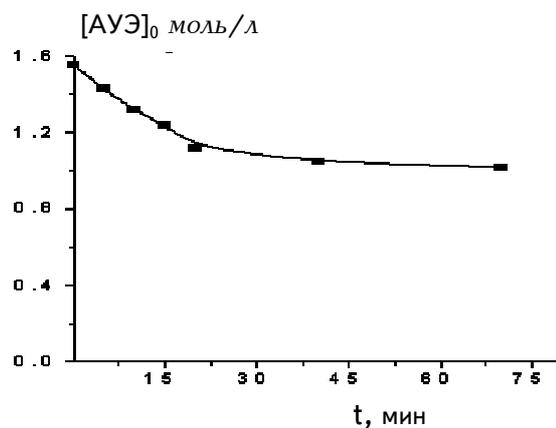


Рис. 5. Кинетическая кривая реакции АУЭ+КОН.

На рис.5 приведена кинетическая кривая зависимости оптической плотности системы от времени, из которой видно, что АУЭ превращается на ~30%. Скорость реакции определяется как $\text{ctg } \alpha$, где α – угол наклона касательной, проведенной к кинетической кривой.

$$W = \text{ctg } \alpha = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.с.}$$

Так как $W = k [\text{АУЭ}][\text{АА}]$, то $k = W / [\text{АУЭ}][\text{АА}]$, отсюда $k = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ л/мол.с.}$

Когда $[\text{АУЭ}] \approx [\text{АА}]$, константа скорости реакции может быть определена из зависимости $1/[\text{АУЭ}] - 1/[\text{АУЭ}]_0 = kt$ (рис.6). При таком способе расчета значение константы скорости также равно $k = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль.с.}$

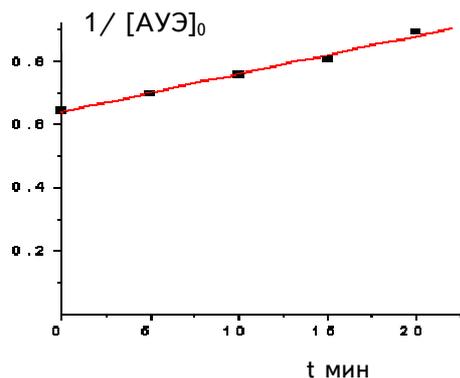


Рис. 6. Зависимость $1/[AУЭ]_0-t$ в реакции АУЭ+АА.

Проведенные исследования показали, что скорость реакции при использовании в качестве катализатора межфазного переноса триметилцетиламмоний хлорида повышается в два-три раза.

Таким образом, нами осуществлено взаимодействие акриламида с СН-кислотой в межфазнокаталитической системе “жидкость-жидкость”. Побочные реакции – полимеризация акриламида или другие превращения ацетоуксусного эфира, имеют место в незначительной степени и нами не рассматриваются.

ԱՑԵՏԱՔՍՅԱՆԽԱԹԹՎԱԿԱՆ ԵԹԵՐԻ ԱՇՄԱՆՑԱԼԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ԽԵԼԱՏԱԳՈՅՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ռ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Լ. Ա. ԻՍԱԿՈՎԱ և Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Միջֆազային կատալիզի «հեղուկ-հեղուկ» երկֆազ համակարգում իրականացվել է ացետոքացախաթթվական եթերի և ակրիլամիդի կոնդենսացման ռեակցիան (Միխայելի ռեակցիա) 25-30°C ջերմաստիճանային տիրույթում: Ուսումնասիրվել է չորրորդային ամոնիումային աղերի ազդեցությունը ռեակցիայի ընթացքի վրա, ինչպես նաև կատարվել են հետազոտություններ ստացված վերջնանյութի իսելատագոյացնող հատկությունների վերաբերյալ: Կատարվել են փոխազդեցության կինետիկական չափումներ:

Հաստատվել է, որ ացետոքացախաթթվական եթերի և ակրիլամիդի փոխազդեցության արդյունքում գոյանում է ացետոքացախաթթվական եթերի սկզբունքային նոր ածանցյալ՝ 2 պրոպիոն ամիդային խմբով:

SYNTHESIS AND CHELATION OF ACETOACETIC ESTER DERIVATIVE

G. H. TOROSYAN, A. R. ALEKSANYAN, L. A. ISAKOVA and G. S. SIMONYAN

By condensation of acetoacetic ester with acrylamide in the interphase catalysis conditions 1-acetyl-1-carbomoyl-3-carbamoylpropane was obtained. Chelation ability of

obtained compound in relation to cobalt and iron ions was investigated. Kinetics of carbamoylpropane formation by UV spectrometry method was studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Акопян А.А., Торсян Г.О.* //Информационные технологии и управление, 2000, вып.1, с. 128.
- [2] Hand Book of Phase Transfer Catalyses / Edited by Y.Sasson and R. Neumann, Blackie academic and Professional, 1997, p. 564.
- [3] *Старкс Ч.М.* Межфазный катализ. Химия, катализаторы и применение. М., Химия, 1991, с.158.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 678.02:66.095.2 + 547.398.1

ОСОБЕННОСТИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ АКРИЛАМИДА

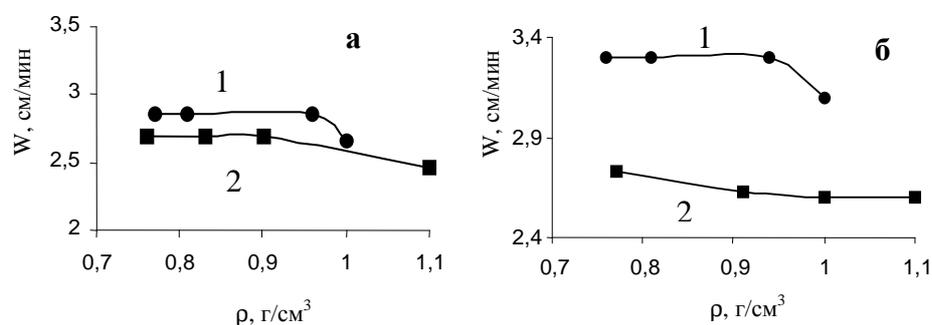
В настоящее время имеется достаточно много работ в области фронтальной полимеризации, посвященных структурам и устойчивости тепловых автоволн, влиянию различных факторов на скорость их распространения [1-3], конверсию мономеров [4-6] и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров [6]. Однако большинство этих работ относится к фронтальной полимеризации и поликонденсации жидких или вязких мономеров [3, 7-9], где особую роль, наряду с другими факторами, играют гравитационный массоперенос или естественная тепловая конвекция соответственно при распространении автоволн сверху вниз или наоборот. Однако аналогичных исследований для кристаллических мономеров крайне мало [10-12], несмотря на то, что этот класс мономеров представляет большой интерес как с научной, так и практической точек зрения.

Следует отметить, что в литературе нет сведений об исследованиях в столь важной области, как фронтальная полимеризация наполненных композиций на основе твердофазных мономеров. С целью восполнения этого пробела нами исследованы особенности инициированной фронтальной полимеризации наполненных смесей акриламида (ААм) в зависимости от типа и концентрации наполнителя, инициатора и плотности реакционной системы.

Фронтальную полимеризацию наполненных смесей ААм в зависимости от различных параметров изучали в вертикально установленных стеклянных ампулах. Инициирование полимеризации осуществляли импульсным воздействием тепла на верхнюю или нижнюю часть реакционной системы, при этом соответственно полимеризационная волна распространялась сверху вниз или наоборот.

Исследование зависимости скорости фронтальной полимеризации смесей ААм с бентонитом (содержание наполнителя 20 и 30 масс.%; инициатор – ПБ в количестве 0,5 масс.% от ААм) от плотности их упаковки при распространении

тепловых волн как сверху вниз, так и наоборот (рис.) показывает, что стационарная скорость фронта мало зависит от плотности системы (в пределах плотностей от 0,76 до 1,10 г/см³) как в случае поднимающихся, так и ниспадающих тепловых волн. Лишь при содержании в ААм 30 масс.% бентонита и распространении тепловых волн сверху вниз (рис. а, кр.2) скорость фронта несколько уменьшается при повышении плотности упаковки системы до 1,1 г/см³. Как и в случае фронтальной полимеризации ненаполненного ААм [12], эта зависимость несколько необычна, поскольку увеличение плотности реакционной среды должно способствовать возрастанию скорости фронта полимеризации за счет как увеличения количества вещества в единице объема, так и коэффициента теплопроводности среды.



Следует отметить, что при содержании в смеси 30 масс.% бентонита в интервале плотностей упаковки реакционной системы от 0,76 до 0,9 г/см³ наблюдаются вырождение и затухание фронта полимеризации, и поэтому для построения графика были использованы значения начальных скоростей стационарных участков фронта. Повышение плотности системы способствует стабилизации тепловой волны и соответственно стабильному распространению фронта по всей длине образца. Различие в скоростях для ниспадающих и поднимающихся волн в случае ненаполненного ААм объяснялось конвективным гравитационным массопереносом, который в случае ниспадающих волн усиливает проникновение расплавленного мономера в свободный объем кристаллического. Однако в случае наполненных систем такое явление должно приводить к существенной потере выделяющегося при полимеризации тепла (затрачиваемого не только на плавление кристаллического мономера, но и на прогрев наполнителя). Именно поэтому увеличение степени наполнения ААм бентонитом уже до 30 масс.% в случае ниспадающих волн приводит к вырождению фронта полимеризации в интервале малых плотностей реакционной системы (от 0,76 до 0,9 г/см³) при

прочих равных условиях. Дальнейшее повышение плотности наполненной смеси до $1,1 \text{ г/см}^3$ затрудняет гравитационный конвективный массоперенос, что и является причиной стабилизации фронта полимеризации и его распространения по всей длине образца.

Более детальное изучение кинетических особенностей фронтальной полимеризации наполненных смесей ААм является предметом наших дальнейших исследований.

ԱՎԻԼԱՄԻԴԻ ԼՅՈՆՎԱԾ ԽԱՌՆՈՒՐՆԵՐԻ ՖՐՈՆՏԱԿ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բենտոնիտի և ԱԱՄ-ի խառնուրդների (լցոնի պարունակությունը – 20 և 30% ըստ զանգվածի) բենզոլի պերօքսիդով (ԲՊ) հարուցված ֆրոնտալ պոլիմերման արագության կախվածությունը նրանց փաթեթավորման խտությունից, ջերմային ալիքի վերից վար և հակառակ ուղղությամբ տարածվելու դեպքերում: Ֆրոնտի ստացիոնար գծային արագությունը պրակտիկորեն կախված չէ համակարգի խտությունից (0,76-ից մինչև $1,1 \text{ գ/սմ}^3$ սահմաններում) ջերմային ալիքների ինչպես վերից վար, այնպես էլ հակառակ ուղղությամբ տարածվելու դեպքերում: Միայն ԱԱՄ-ում բենտոնիտի 30 զանգ.% պարունակության դեպքում և ջերմային ալիքների վերից ներքև տարածման ժամանակ ֆրոնտի արագությունը մի փոքր նվազում է համակարգի փաթեթավորման խտության մինչև $1,1 \text{ գ/սմ}^3$ մեծացմամբ: Ինչպես չլցոնված ԱԱՄ դեպքում, այս դեպքում ևս այդ կախվածությունը փոքր ինչ անսովոր է, քանի որ ռեակցիոն միջավայրի խտության աճը պետք է նպաստի պոլիմերիզացիոն ֆրոնտի արագության մեծացմանը պայմանավորված ինչպես միավոր ծավալում նյութի քանակի մեծացմամբ, այնպես էլ միջավայրի ջերմահաղորդականության գործակցի աճի հաշվին: Պետք է նշել, որ 30 զանգ.% բենտոնիտի պարունակության դեպքում ռեակցիոն համակարգի փաթեթավորման խտության 0,76 մինչև 0,9 գ/սմ^3 միջակայքում նկատվում է պոլիմերիզացիոն ֆրոնտի այլասեռում և մարում: Այդ պատճառով էլ գրաֆիկի կառուցման համար օգտագործվել են ֆրոնտի ստացիոնար մասի սկզբնական արագությունների արժեքները: Համակարգի խտության մեծացումը նպաստում է ջերմային ալիքների կայունացմանը, հետևաբար և ֆրոնտի կայուն տեղաշարժմանը նմուշի ողջ երկարությամբ: Չլցոնված ԱԱՄ-ի դեպքում ներքև իջնող և վեր բարձրացող ալիքների արագությունների տարբերությունը բացատրվում է կոնվեկտիվ գրավիտացիոն զանգվածատեղափոխությամբ, որը ներքև իջնող ալիքների դեպքում ուժեղացնում է հավված մոնոմերի թափանցումը բյուրեղական ազատ ծավալների մեջ: Սակայն լցոնված համակարգերի համար այսպիսի երևույթը պետք է բերի պոլիմերիզացիայի ժամանակ անջատվող ջերմության էական կորուստի (որը ծախսվում է ոչ միայն բյուրեղական մոնոմերի հալման, այլ նաև լցոնի տաքացման վրա): Հենց այդ պատճառով էլ լցոնման աստիճանի մեծացումը ԱԱՄ-բենտոնիտ խառնուրդում մինչև 30 զանգ.% ներքև տեղաշարժվող ալիքների համար բերում է ֆրոնտալ պոլիմերիզացիայի

մարմանը ռեակցիոն համակարգի ցածր խտությունների միջակայքում (0,76 մինչև 0,9գ/սմ³), մնացած բոլոր հավասար պայմանների դեպքում: Խտության հետագա աճը մինչև 1,1գ/սմ³ դժվարեցնում է գրավիտացիոն կոնվեկտիվ զանգվածատեղափոխությունը, որը և հանդիսանում է պոլիմերիզացիայի ֆրոնտի կայունացման պատճառը ու նրա տարածմանը նմուշի ողջ երկարությամբ:

THE PECULIARITIES OF FRONTAL POLYMERIZATION OF ACRYL AMIDE'S FILLED BLENDS

S. M. HAYRAPETYAN

The frontal polymerization of acryl amide-bentonite blends depending on reaction system density has been investigated. The density of reaction blend has no significant effect on stationary rate of the frontal polymerization for upward and downward heat waves within the densities range from 0,76 up to 1,10 g/sm³. Only small decrease the propagation rate of downward heat waves for the reaction blend containing 30 weight % of bentonite has been observed with increase the reaction blend density up to 1,10 g/sm³. This dependence is unusual because the increase the density of reaction blend must lead to increase the heat conductivity of reaction medium and concentration of monomer in the unit of volume and accordingly to frontal polymerization rate increasing. It has been noticed that in the range of low densities (from 0,76 to 0,90 g/sm³) there is degeneracy of the frontal polymerization propagation for AAm-bentonite blends containing 30 weight % of the filler therefore only initial rates of the stationary parts of the polymerization have been used for the plots constructing. Thus the increase the density of reaction medium results in stabilization of heat waves and accordingly to stable propagation of polymerization front along all length of sample. For unfilled AAm the difference between propagation rates of upward and downward waves has been explained by gravitation convection mass transfer. This phenomenon for filled systems must result in essential loss of polymerization heat spent not only for melting of crystalline monomer but also for warming up the filler. That is the reason of degeneracy of downward heat waves propagation for AAM blends containing 30 weight % of bentonite in the densities range from 0,76 to 0,90 g/sm³. The further increase the density of reaction blend up to 1,10 g/sm³ must prevent the gravitation convection mass transfer and stabilize the polymerization front propagation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г.* // Высокомолекулярные соединения, А, 1994, т. 36, №5, с. 759.
- [2] *Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Химическая физика, 2000, т. 19, №8, с. 83.
- [3] *Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Химическая физика, 2000, т. 19, №9, с. 100.
- [4] *Чечило Н.М., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1975, т. 221, N5, с. 1140.
- [5] *Давтян С.П., Жирков П.А., Вольфсон С.А.* // Успехи химии, 1984, №2, с.251.
- [6] *Ройман Я.А., Fortenberry D.I., Ilyashenko V.M.* // Int. J. Self-Borogating High-Temperature Sintesis, 1997, v.6, №3, p.335.
- [7] *Чечило Н.М., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1974, т. 214, №5, с. 1131.

- [8] *Алексян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Прут Э.В., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Шкадинский К.Г., Ениколопян Н.С.* // *Высокомолекулярные соединения, А*, 1975, т. 17, №5, с. 913.
- [9] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // *ДАН СССР*, 1975, т. 223, с. 657.
- [10] *Fortenberry D.I., Pojman I.A.* // *J. of Polym. Sci., P.A., Pol. Chem.*, 2000, v.38, p.1129.
- [11] *Davtyan S.P., Hambartzumyan A.F., Davtyan D.S., Топоян А.О., Наурапетян С.М., Вагян С.Е., Манукян Л.С.* // *European Polym. J.*, 2002, v. 38, №12, p. 2423.
- [12] *Айрапетян С.М., Манукян Л.С., Бабанова А.С., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // *Изв. НАН РА и ГИУА*, 2003, т. 56, №1, с. 52.

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

С. М. АЙРАПЕТЯН

Поступило 25 V 2006

**К МЕХАНИЗМУ ЗАРОЖДЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ
В МИЦЕЛЛЯРНОЙ СТАДИИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Эмульсионная полимеризация (ЭП) обладает, по крайней мере, двумя специфическими свойствами, которые сильно отличают ее от других способов полимеризации. Это – высокая скорость процесса и прямая зависимость между скоростью и степенью полимеризации [1,2]. Примером такой системы является мицеллярная эмульсия мономер-вода, в которой полимеризация эффективно инициируется водорастворимым инициатором. При ЭП с самой начальной стадии полимеризации мицеллы начинают исчезать [3], и в системе появляются микрокапли мономера, содержащие в себе полимерные молекулы и растущий радикал. Эти капли принято называть полимерно-мономерными частицами (ПМЧ). После 5-10% конверсии мицеллярная эмульсия превращается в дисперсию, состоящую из двух наборов частиц: из капель мономера и ПМЧ, диаметр которых достигает 20-50 нм. После исчезновения мицелл число ПМЧ не меняется, а диаметр их непрерывно растет и при 60% конверсии мономера достигает порядка 100 нм.

Факт исчезновения мицелл и постоянство числа ПМЧ после их исчезновения стали основой для создания мицеллярной модели ЭП [3], согласно которой, ПМЧ зарождаются в водной фазе при диффузионном столкновении первичных или олигомерных радикалов с мицеллами. Однако нами ниже приводится теоретическое обоснование возможности получения латексов в немицеллярных системах мономер-вода и при термическом инициировании ЭП [4-6], указывающее на то, что зарождение ПМЧ не связано со столкновением мицелл со свободными радикалами, а протекает по механизму фазообразования из пересыщенных водных растворов мономера.

На рисунке приведено схематическое изображение превращения воды в полистирольный монодисперсный латекс в статической двухфазной системе стирол-0,2% водный раствор $K_2S_2O_8$ в отсутствие эмульгатора [5,6]. Стабильный латекс получается также при ЭП хлоропрена в отсутствие инициирующих веществ в водной фазе [4].

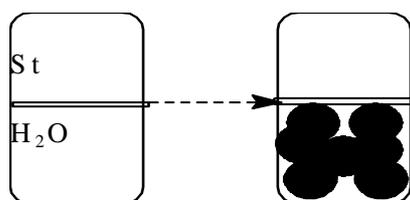


Рис. Схематическое изображение превращения водной фазы в латекс в статической двухфазной системе мономер–вода.

Для объяснения механизма зарождения ПМЧ в статической системе стирол–вода использована фундаментальная теория фазообразования из растворов. Согласно теории гетерогенных систем, новую поверхность раздела фаз можно создать путем упругой деформации межфазной поверхности, переводом некоторого количества веществ из одной фазы в другую и созданием на межфазной поверхности выпуклостей или впадин. Новую поверхность можно получить также разделением каждой из фаз на мелкие частицы. Если обе фазы жидкие, то минимальная работа для создания единицы поверхности при всех вышеуказанных способах одна и та же, она определяется только температурой и химическим потенциалом контактирующих фаз. Отсюда следует, что если выделившаяся теплота полимеризации способна перевести некоторое количество мономера из межфазной границы в объем воды, то можно считать, что реакции полимеризации способны также деформировать межфазную поверхность и дробить систему. Если же исходить из равновесного состояния исходной системы, то перенос некоторого количества мономера в насыщенную мономером водную фазу равносителен созданию пересыщения воды молекулами мономера, что и может послужить движущей силой образования микрокапель мономера в непосредственной близости от границы раздела фаз.

Для численных расчетов и количественной оценки движущей силы образования микрокапель мономера по описанному выше механизму мы использовали значение поверхностного натяжения (γ) на границе раздела мономер–вода. Для системы стирол–вода:

$$\gamma = 33 \text{ мДж/м}^2 \quad (1)$$

Площадь, которую занимает молекула на поверхности раздела фаз, равна $1/4$ ее поверхности[7], следовательно, поверхностная свободная энергия, приходящая на одну молекулу стирола, будет равна

$$E = \gamma/4\pi r_m^2 \approx 4 \cdot 10^{-18} \text{ мДж} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}, \quad (2)$$

где r_m – радиус молекулы стирола $\approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$

Для того, чтобы молекула стирола могла покинуть поверхность раздела фаз и дифундировать в водную фазу, необходима энергия, в три раза превышающая $4 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$ (своей остальной частью, составляющей $3/4$ площади, молекула стирола связана с соседними молекулами, находящимися в объеме мономерной фазы). При радикальной полимеризации выделившаяся теплота реакции

примерно равна 20 ккал/моль , что в расчете на одну молекулу составляет примерно $1,4 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$. Таким образом, в эмульсии при каждом акте возникновения активного центра полимеризации на границе раздела фаз мономер– вода примерно 10 молекул мономера могут покинуть поверхность и попасть в насыщенную мономером водную фазу. В воде молекулы неполярных углеводородов имеют тенденцию к ассоциации, и для зарождения устойчивой капли нужны небольшие пересыщения. Таким образом, реакции полимеризации на границе раздела фаз непременно приведут к попаданию новых молекул мономера в воду и образованию там устойчивых микрокапель. Согласно теории мицеллообразования в мицеллярных эмульсиях, появление микрокапель мономера в воде должно привести к растворению мицелл. Из теории мицеллообразования известно, что мицеллы в воде появляются тогда, когда концентрация молекулярно растворенного эмульгатора становится выше определенного критического значения, которое принято называть критической концентрацией мицеллообразования. При ККМ химические потенциалы молекул эмульгатора в воде μ_v и в мицеллах μ_m выравниваются и в системе устанавливается равновесие:

$$\mu_v = \mu_m. \quad (3)$$

Термодинамическим необходимым условием исчезновения мицелл в эмульсии является уменьшение химического потенциала молекулы эмульгатора в воде:

$$\mu_v < \mu_m. \quad (4)$$

Понижение концентрации эмульгатора в воде и нарушение условия равновесия (3) могут иметь место при появлении в системе новой межфазной поверхности и адсорбции молекул эмульгатора из водной фазы на эту поверхность.

Возможность образования микрокапель мономера при ЭП, вследствие полимеризации на поверхности раздела фаз мономер–вода, вытекает также из уравнения зависимости межфазного поверхностного натяжения от температуры:

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c)^n, \quad (5)$$

где n – постоянная, зависящая от природы веществ (для органических жидкостей $n \approx 1,22$), T_c – критическая температура жидкости, при которой имеет место смешение фаз. Следовательно при каждом акте выделения теплоты реакции на отдельных участках границы раздела фаз γ сильно падает и протекает частичное смешивание жидкостей. Очевидно, что при наличии ПАВ в воде этот процесс будет протекать необратимо, что приведет к образованию устойчивых микрокапель мономера.

Таким образом, генерация полимерно-мономерных частиц при эмульсионной полимеризации представляется нам как процесс зарождения микрокапель из пересыщенного водного раствора мономера. Движущей силой

этого процесса является пересыщение, которое задается и поддерживается реакцией полимеризации, протекающей на границе раздела фаз мономер–вода.

ՆԵՐՈՐՈՒՄ ԷՍՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՄԻՑԵԼՅԱՐ ԷՏԱՊՈՒՄ ԴԻՄՊԵՐՍ ՓՈՒԼԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄՈՒՄ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Մ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Հենվելով հետերոգեն համակարգերի հիմնարար տեսության վրա, թվային հաշվարկի օգնությամբ ցույց է տրված, որ միցելյար էմուլսիաներում լատեքսային մասնիկների առաջացումը մեծ հավանականությամբ ընթանում է գերհագեցած լուծույթներում ընթացող փուլազոյացման մեխանիզմով:

TO THE MECHANISM OF ORIGIN OF THE DISPERSE PHASE IN MICELLE STAGES OF EMULSION POLYMERIZATION

A. A. OGANESYAN, G. K. GRIGORYAN and G. M. MURADYAN

It is shown, that the mechanism of formation polymer-monomer particles at emulsion polymerizations is process of origin of a new phase of a water solution a monomer. It is shown, that driving force of this process is heat of polymerization which is allocated on border of the unit of phases monomer–water.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bovey F.A., Kolthoff I.M., Medalia A.I., Meehan E. J.* Emulsion polymerization, 1955, p.165, New York, London
- [2] *Peter A. Lovell, Mohamed S. El-Aasser.* Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, ISBN: Hardcover, 1997, p. 218.
- [3] *Harkins W.D*// J. Polymer Sci., 1950, v.5, p.217.
- [4] *Օգանեսյան Ա.Ա., Մելկոնյան Լ.Գ., Գրիցկովա Ի.Ա., Բաղդասարյան Բ.Վ.* // *Արմ. քիմ. ժ.*, 1971, տ.24, №3, ս. 284.
- [5] *Օգանեսյան Ա.Ա., Բոյժյան Վ.Գ., Գուկասյան Ա.Վ., Գրիցկովա Ի.Ա., Սիմոնյան Ա.Ն.* // *ԴԱՆ ՍՍՏՐ*, 1985, տ. 281, №5, ս. 1145.
- [6] *Օգանեսյան Ա.Ա., Գրիգորյան Գ.Կ.* // *Քիմ.ժ. Արմենի*, 2003, տ.56, №4, ս. 121.
- [7] *Ադամսոն Ա.Ա.* *Ֆիզիկական քիմիա մակրոմոլեկուլների համակարգերի համակարգերի*. Մ., Միր, 1979, ս. 567.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Ա. Ա. ՕԳԱՆԵՍՅԱՆ
Գ. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ
Գ. Մ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Поступило 3 III 2006

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

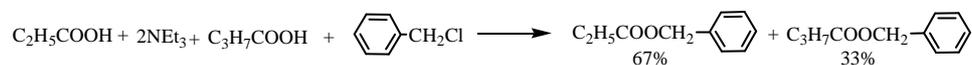
УДК 547.0+547.1

УТОЧНЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОЙ СИЛЫ АНИОНОВ
ПРОПИОНОВОЙ И МАСЛЯНОЙ КИСЛОТ

В современной органической химии установилось мнение, согласно которому, индукционный эффект алкильных групп передается вдоль цепи атомов, ограничиваясь 2-3 простыми связями С-С [1,2]. Недавно нами было показано, что это мнение не соответствует действительности – такое влияние групп отражается на поведении молекул даже на расстоянии 8-10 связей [3]. Если сказанное имеет общее приложение, то его нужно принимать как сигнал для уточнения или пересмотра многого из того, что до сих пор считалось незыблемой истиной. Например, к этому числу можно отнести данные литературы, согласно которым, пропионовая кислота наделена меньшей кислотностью ($pK_a=4,88$), чем масляная ($pK_a= 4,82$) [4]. Возможной причиной этого факта могло быть то нивелирование эффектов алкильных групп, о котором декларируется в учебной литературе [1-4]. Этому могло способствовать также превышение ошибки эксперимента над разностью эффектов заместителей, влияющих на свойства карбоксильной группы.

Нам показалось, что для внесения некоторой ясности в эту проблему можно использовать обнаруженную нами закономерность распространения индукционного эффекта алкильных групп на сверхдальние расстояния [3]. В частности, альтернативой могло стать конкурентное алкилирование пропионовой и масляной кислот хлористым бензилом. Ожидалось, что таким образом удастся, помимо получения доказательств о влиянии индукционного эффекта алкильных заместителей на больших расстояниях, внести уточнения в данные об относительной кислотности пропионовой и масляной кислот.

Однако, вопреки логике, экспериментальная проверка версии дала неожиданные результаты. Взаимодействие проводилось в условиях, описанных в литературе.



Это – нагревание смеси эквимольных количеств бензилхлорида с пропионовой и масляной кислот в присутствии двойного мольного количества

134

триэтиламина при 100-120°C. Выделение продуктов реакции также осуществлено по стандартной методике. Выяснилось, что в результате реакции образуется смесь бензиловых эфиров кислот в соотношении 67:33 с преобладанием именно эфира пропионовой кислоты.

Из этого факта следовало, что большей электронодонорной силой наделен анион не масляной, а пропионовой кислоты. Такой результат находится в явном противоречии как с классическими, так и с новейшими представлениями ионно-парной версии механизмов органических реакций [1-3]. Для достоверности отнесения структур каждый из эфиров был получен встречным синтезом – этерификацией кислот бензиловым спиртом.

Причина этого противоречия теории и эксперимента выясняется.

Экспериментальная часть

Спектр ЯМР ^1H регистрировался на спектрометре “Mercury-300” с рабочей частотой 300 МГц на протонах в растворе $\text{DMCO-d}_6\text{-CCl}_4$, 1:3, внутренний стандарт – ТМС.

Бензиловые эфиры пропионовой и масляной кислот. Смесь 3,15 г (0,025 моля) бензилхлорида, 1,85 г (0,025 моля) пропионовой кислоты, 2,2 г (0,025 моля) масляной кислоты, 7,4 мл (0,05 моля) триэтиламина кипятили с обратным холодильником 20 ч. Охладили, экстрагировали толуолом, высушили над сульфатом натрия. После удаления толуола остаток перегнали под вакуумом. Выход бензиловых эфиров пропионовой и масляной кислот 4 г с т. кип. 112-113°C (13 мм рт ст). Соотношение интегралов протонов метильных групп бензиловых эфиров пропионовой и масляной кислот составляет 67:33.

Бензиловый эфир пропионовой кислоты. Смесь 2 мл пропионовой кислоты, 3 мл бензилового спирта, 0,1 г *п*-толуолсульфокислоты кипятили с обратным холодильником 20 ч, охладили, обработали водным раствором карбоната натрия, экстрагировали толуолом, высушили над сульфатом натрия. После удаления толуола остаток перегнали в вакууме. Выход бензилового эфира пропионовой кислоты с т.кип. 110-111°C (13 мм рт ст) составляет 3 г (83 %). Спектр ЯМР ^1H (диметилсульфоксид- d_6), δ , м.д. (J, Гц): 1,18 t (3H, J=9,5, CH₃), 2,38k (2H, J=9,5, CH₂C=O), 5,05s (2H, OCH₂), 7,28m (5H, C₆H₅).

Бензиловый эфир масляной кислоты. По вышеописанной методике из 2 мл масляной кислоты, 3 мл бензилового спирта, 0,1 г *п*-толуолсульфокислоты получили 3,2 г (82,5%) бензилового эфира масляной кислоты с т.кип. 130-131°C (13 мм рт ст). Спектр ЯМР ^1H (диметилсульфоксид- d_6), δ , м.д. (J, Гц): 0,8t(3H, J=9,5, CH₃), 1,68m (2H, CH₂), 2,3m (2H, CH₂), 5,05s (2H, OCH₂), 7,25m (5H, C₆H₅).

**ՊՐՈՊԻՈՆԱԹՎԻ ԵՎ ԿԱՐԱԳԱԹՎԻ ԱՆԻՈՆՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐՈՆՈՐՈՒԹՅԱՆ ՃՇԳՐՏՈՒՄ**

Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրոպիոնաթթվի և կարագաթթվի բենզիլային էսթերների ստացումը բենզիլքլորիդից տրիէթիլամինի ներկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ հակառակ ալկիլ խմբերի ինդուկցիոն էֆեկտի, մրցակցային պայմաններում ռեակցիայի հիմնական արգասիքը լինում է հատկապես պրոպիոնաթթվի էսթերը: Այս անեղծվածի պատճառները բացահայտվում են:

**THE PROPIONIC AND BUTYRIC ACIDS ANIONS ELECTRON DONATIC
FORCE CORRECTION**

K. A. PETROSYAN

It was investigated the propionic and butyric acids benzylation reactions under the influence of triethyl amine. Therefore it was shown that in the competition reaction condition the mixture of benzyl esters are generated in the proportion 67:33 consisting mainly from the benzyl propionate. The elucidation of this unexpected electronic effect result is in progress.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ингольд К.* Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973, с. 1056.
- [2] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, с. 688.
- [3] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Гапоян А.Т.* // Хим. ж. Армении, 2006, 59, №1, с. 95.
- [4] *Физер А., Физер М.* Органическая химия. М., Химия, т. 1, 1970, с. 422.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

К. А. ПЕТРОСЯН

Поступило 12 IV 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, 111.

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

Авторефераты диссертаций

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

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

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

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

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

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

Հոբեյաններ

Մեմորնով Ն.Ն...... 3

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Դավթյան Դ.Ս., Տնտյան Ա.Հ., Ջաքարյան Հ.Հ., Դավթյան Ս.Պ. Ֆրոնտալ պոլիմերացման տեսությունում քվազիստացիոնար կոնցենտրացիաների սկզբունքի կիրառելիության պայմաններ.. 5

Արսենտեվ Ս.Դ. I-Իոնների օքսիդացումը կալիումի յոդիդի լուծույթում, կավիտացիայի պայմաններում..... 18

Բախչաջյան Ռ.Հ. Ացետիլ և պրոպիլոնիլ գերօքսիդային ռադիկալների կառուցվածքային պարամետրերը..... 23

Ալեքսանյան Ա.Գ. Գադոլինիումի փոխազդեցությունը ջրածնի հետ այրման ռեժիմում և արագացված էլեկտրոնների փնջով ճառագայթելիս 28

Անալիտիկ քիմիա

Առստամյան Ժ.Մ., Մկրտչյան Կ.Կ. Քրոմի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը ակրիդինային դեղինով բնական և հոսքաջրերում 39

Միրզոյան Ֆ.Վ., Հայրիյան Է.Խ., Միրզոյան Լ.Ա., Կարապետյան Ա.Ա., Օհանյան Ն.Ա., Հովհաննիսյան Լ.Մ. Մոլիբդաֆոսֆորական հետերոպոլիթթվի հիմնայնությունն ու ներքին կոորդինացիոն ոլորտի բաղադրությունը ըստ չեզոք կարմիրի հետ դրա ռեակցիայի 44

Ավետիսյան Գ.Ա. Հիբրիդային ածխասիլիկաժելային սորբենտ ցիանիդ-ինների սորբման համար..... 51

Մանգասարյան Լ.Գ. Յլի շիճուկի ալբումինի իմոբիլացումը պոլիմերով մոդիֆիկացված սորբենտի վրա 59

Օրգանական քիմիա

Գևորգյան Ա.Ա., Առաքելյան Ա.Ս., Գափոյան Ա.Թ., Պետրոսյան Կ.Ա. Էսթերների սպիրտներով վերահետերացման ռեակցիայի շարժիչ ուժերի բնույթը..... 67

Խաչիկյան Ռ.Ջ., Թովմասյան Ն.Վ., Ինճիկյան Մ.Հ. Տրիֆենիլֆոսֆինի փոխազդեցությունը ակրիլաթթվի և 2.3-դիբրոմպրոպիոնաթթվի էսթերների հետ..... 74

Դանազուլյան Գ.Հ., Թադևոսյան Դ.Հ. 1,4,6-Տրիմեթիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ-մեթիլպիրիմիդինիումյոդիդի վերախմբավորումը պիրիդինի ամինաթթվային ածանցյալների..... 81

Օսյան Ա.Ս. α,α-Երկտեղակալված երրորդային ամինների սինթեզը Ստիվենսի վերախմբավորմամբ..... 87

Դովլաթյան Վ.Վ., Գոմկցյան Տ.Ա., Կարապետյան Ա.Վ., Ենգոյան Ա.Փ. Օքսիպիրիդազոնի ածանցյալների սինթեզը և որոշ փոխարկումները..... 95

Հակոբյան Շ.Ֆ. Պիրանո(թիոպիրանո)[4',3':4,5]պիրիդո[2,3-b]թիենո[3,2-d]պիրիմիդինների և պիրիմիդո[5',4':2,3]թիենո[2,3-c]իզոքսինոլինների նոր ածանցյալների սինթեզ 105

Զիվանշիրյան Թ.Լ. 2,4-Դիքլորֆենօքսիէթիլբրոմիդի հիման վրա հնարավոր պեստիցիդների սինթեզ 112

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Թորոսյան Գ.Հ., Ալեքսանյան Ա.Ռ., Իսակովա Լ.Ա., Սիմոնյան Գ.Ս. Ացետաքացախաթթվական եթերի ածանցյալի սինթեզ և խելատագոյացման ուսումնասիրություն | 117 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

Նամակներ խմբագրությանը

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Հայրապետյան Ս.Ս. Ակրիլամիդի լցնված խառնուրդների ֆրոնտալ պոլիմերման առանձնահատկությունները | 125 |
| Հովհաննիսյան Ա.Ա., Գրիգորյան Գ.Կ., Մուրադյան Գ.Մ. Նորդրում էմուլսիոն պոլիմերման միցելյար էտապում դիսպերս փուլի առաջացման մեխանիզմում | 130 |
| Պետրոսյան Կ.Հ. Պրոպիոնաթթվի և կարագաթթվի անիոնների էլեկտրադոնորության ճշգրտում | 134 |

| | |
|-----------------------------------------|------------|
| Կանոններ հեղինակների համար | 137 |
|-----------------------------------------|------------|

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилей

| | |
|---------------------------|---|
| <i>Семенов Н.Н.</i> | 3 |
|---------------------------|---|

Общая и физическая химия

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Давтян Д.С., Тоноян А.О., Закарян А.О., Давтян С.П.</i> Условия применимости принципа квазистационарных концентраций в теории фронтальной полимеризации | 5 |
| <i>Арсентьев С.Д.</i> Окисление ионов Γ в условиях кавитации в растворе иодида калия | 18 |
| <i>Бахчаджян Р.А.</i> Структурные параметры ацетильных и пропионильных пероксидных радикалов | 23 |
| <i>Алексамян А.Г.</i> Взаимодействие гадолиния с водородом в режиме горения и при облучении пучком ускоренных электронов | 28 |

Аналитическая химия

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К.</i> Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома акридиновым желтым в природных и сточных водах | 39 |
| <i>Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Оганесян Л.М.</i> Основность и состав внутренней координационной сферы молибдофосфорной гетерополикислоты по ее реакции с нейтральным красным | 44 |
| <i>Аветисян Г.А.</i> Гибридный углесиликагелевый сорбент для сорбции цианид-ионов | 51 |
| <i>Мангасарян Л.Г.</i> Иммунизация бычьего сывороточного альбумина на полимерно-модифицированном сорбенте | 59 |

Органическая химия

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Геворкян А.А., Аракелян А.С., Гапоян А.Т., Петросян К.А.</i> Природа движущих сил переэтерификации сложных эфиров спиртами | 67 |
| <i>Хачикян Р.Дж., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г.</i> О взаимодействии трифенилфосфина с акриловой кислотой и эфирами 2,3-дибромпропионовой кислоты | 74 |
| <i>Данагулян Г.Г., Тадевосян Д.А.</i> Перегруппировка йодида 1,4,6-триметил-2-этоксикарбонилметилпиримидиния в аминокислотные производные пиридина | 81 |
| <i>Осян А.М.</i> Синтез α,α -дизамещенных третичных аминов перегруппировкой Стивенса | 87 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Карапетян А.В., Енгоян А.П.</i> Синтез и некоторые превращения производных оксипиридазона..... | 95 |
| <i>Акопян Ш.Ф.</i> Синтез новых производных пирано(тиопирано)-[4',3': 4,5]пиридо[2,3- <i>b</i>]тиено[3,2- <i>d</i>]пиримидинов и пиримидо[5',4': 2,3]тиено[2,3- <i>c</i>]изохинолинов..... | 105 |
| <i>Дживанширян Т.Л.</i> Синтез возможных пестицидов на основе 2,4-дихлорфеноксипропила..... | 112 |
| <i>Горосян Г.О., Алексанян А.Р., Исакова Л.А., Симонян Г.С.</i> Синтез и изучение хелатообразующей способности 1-ацетил-1-карбэтоксидо-3-карбамоилпропана | 117 |
| Письма в редакцию | |
| <i>Айрапетян С.М.</i> Особенности фронтальной полимеризации наполненных смесей акриламида..... | 125 |
| <i>Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М.</i> К механизму зарождения дисперсной фазы в мицеллярной стадии эмульсионной полимеризации | 130 |
| <i>Петросян К.А.</i> Уточнение электронодонорной силы анионов пропионовой и масляной кислот..... | 134 |
| П р а в и л а д л я а в т о р о в | 137 |

CONTENTS

Anniversaries

| | |
|---------------------------|---|
| <i>Semenov N.N.</i> | 3 |
|---------------------------|---|

General and Physical Chemistry

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Davtyan D.S., Tonoyan A.H., Zakaryan H.H., Davtyan S.P.</i> Critical conditions of quasi-steady-state assumption in theory of frontal polymerization..... | 5 |
| <i>Arsentiev S.D.</i> Oxidation of Γ in solution of KI under the effect of cavitation | 18 |
| <i>Bakhchadjyan R.H.</i> Structural parameters of acetyl and propionyl peroxy radicals..... | 23 |
| <i>Aleksanyan A.G.</i> Gadolinium interaction with hydrogen in the mode of combustion and in the accelerated electrons beam..... | 28 |

Analytic Chemistry

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Arstamyanyan Zh.M., Mkrtychyan K.K.</i> Extraction-absorptiometric determination of chromium by acridine yellow in natural and waste waters | 39 |
| <i>Mirzoyan F.V., Hairyan E.Kh., Mirzoyan I.A., Karapetyan A.A., Ohanyan N.A., Hovhanisyan I.M.</i> Basicity and composition of internally distributed spheres on molybdophosphoric heteropolyacid – according to its reaction with neutral red..... | 44 |
| <i>Avetisyan G.A.</i> A hybrid charcoal-silica sorbent for the sorption of the cyanid ions . | 51 |
| <i>Mangasaryan L.G.</i> Bovine serum albumin immobilization on the polymer-modified sorbent | 59 |

Organic Chemistry

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Gapoyan A.T., Petrosyan K.A.</i> The electronic nature of the alcohol influenced trans-esterification | 67 |
| <i>Khachikyan R.J., Tovmasyan H.V., Injikyan M.H.</i> About reaction of triphenylphosphine with acrylic acid and esters of 2,3 dibromopropionic acid..... | 74 |
| <i>Danagulyan G.G., Tadevosyan D.A.</i> Rearrangement of 1,4,6-trimethyl-2-ethoxycarbonylmethylpyrimidinium iodide into aminoacid pyridine derivatives..... | 81 |
| <i>Osyanyan A.M.</i> Synthesis of α,α -disubstituted tertiary amines by Stewens rearrangement | 87 |
| <i>Dovlatyan V.V., Gomktsyan T.A., Karapetyan A.V., Yengoyan A.P.</i> Synthesis and some transformations of oxypyridazones derivatives | 95 |
| <i>Hakobyan Sh.F.</i> Synthesis of new derivatives of pyrano(thiopyrano) [4',3':4',]pyrido[2,3-b]thieno[3,2-d]pyrimidines and pyrimido [5',4':2,3]thieno[2,3-c]isoquinolines..... | 105 |
| <i>Jivanshiryan T.L.</i> Synthesis of the possible pesticides on the base of 2,4-dichlorphenoxyethylbromide | 112 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Torosyan G.H., Aleksanyan A.R., Isakova I.A., Simonyan G.S.</i> Synthesis and chelation of acetoacetic ester derivative | 117 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

Letters to Editors

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Hayrapetyan S.M.</i> The peculiarities of frontal polymerization of acryl amide's filled blends | 125 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Oganesyan A.A., Grigoryan G.K., Muradyan G.M.</i> To the mechanism of origin of the disperse phase in micelle stages of emulsion polymerization..... | 130 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Petrosyan K.A.</i> The propionic and butyric acids anions electron donatic force correction..... | 134 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

| | |
|--------------------------------|-----|
| Rules for Authors | 137 |
|--------------------------------|-----|