

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

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻՍ

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԲԵԼԵՇԿԱՅԱ Ի.Պ. (Ռուսաստան), ԲԵՐԼԻՆ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԲՈՐԻՍՈՎ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԴԱՎԹՅԱՆ Ս.Պ., ՀԱՍՏԻՍՅԱՆ Գ.Վ., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍԱՐԿԻՍՈՎ Օ.Մ. (Ռուսաստան), ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

EDITORIAL BOARD

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

EDITORIAL COUNCIL

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

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

<http://chemjournal.sci.am>

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

ЮБИЛЕИ

ИВАН ЛЮДВИГОВИЧ КНУНЯНЦ

(к 100-летию со дня рождения)



Иван Людвигович Кнунянц принадлежит к плеяде блистательных химиков-органиков, принесших всемирную славу советской химической науке. Ученик одного из знаменитых классиков российской органической химии, А.Е.Чичибабина, он был предназначен для крупных свершений в органической химии и волею судьбы стал наследником лаборатории А.Е.Чичибабина. Это было не волей "госпожи удачи", а закономерностью, обусловленной блестящим образованием, смелой фантазией и трудолюбием. Его по праву называли "королем органической химии".

Научная деятельность И.Л.Кнунянца началась в 1928 г. после окончания одного из наиболее прославленных вузов Советской России – Высшего технического училища имени Баумана, когда он приступил к работе в кузнице кадров высшей квалификации под руководством А.Е.Чичибабина. В 1929-1932 г.г. он проводил исследовательские работы в лаборатории АН СССР по изучению и синтезу растительных и животных жиров, в 1938-1954 г.г. работал в Институте органической химии (ИОХ) АН СССР, а с 1954 г. до конца своих дней (21 декабря 1990 г.) – в Институте элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР. С 1932 г. И.Л.Кнунянц руководил также кафедрой Военной Академии химической защиты Советского Союза. В 1940 г. он стал

профессором, в 1946 г. – членом-корреспондентом, а в 1953 г. – академиком АН СССР.

Исследования И. Л. Кнунянца всегда отличались оригинальностью и смелостью замысла. Ему было свойственно обостренное чувство нового. Много сил и энергии он уделял поддержке новых перспективных научных идей и направлений, популяризации науки. С его именем связаны крупные достижения в области теоретической и синтетической органической химии, химии физиологически активных веществ, новые технологические процессы. Он умело сочетал блестящие фундаментальные исследования с неизбежно возникающими на их основе практическими разработками.

Еще на заре своих исследований (в 1928-1931г.г.) он сумел из α -диметиламинопиридина получить тетраметилдиаминодипиридилметан. С 1931 г., когда для страны злободневным стал поиск эффективных антималярийных препаратов, он переключился на решение этой проблемы и вскоре добился прекрасных результатов, осуществив синтез акрихина и плазмохина (1933 г.). В 1933 г. им был разработан метод синтеза ϵ -ацетилбутиролактона (лактона Кнунянца) и γ -ацетилпропилового спирта алкилированием ацетоуксусного эфира оксидом этилена – реакцией, нашедшей применение в промышленном производстве витамина В₁. Плодотворными оказались и поиски лекарственных веществ периода 1956-1960 г.г., когда им был синтезирован большой ряд хлорсодержащих аминокислот и пептидов противоракового действия. Среди них оказались соединения, получившие широкое признание в качестве лекарственных препаратов – эхлорбутил, пафенцил, гексафосфамид, гисфен и лофенал. Им разработан также уникальный метод синтеза широко известного в медицине препарата – 5-фторурацила. Немало его препаратов до сих пор не сходят со страниц медицинских справочников и продолжают применяться в лечебной практике.

Общегосударственное значение получили и исследования И.Л.Кнунянца (1942 г.) по линейной полимеризации ϵ -капролактама в капрон. Сначала он сумел показать, что, вопреки установившемуся мнению других исследователей Союза и Запада, эту молекулу можно полимеризовать и получить волокнистое вещество. Вслед за этим им был разработан исключительно простой метод синтеза динитрила адипиновой кислоты – исходного соединения для получения "найлона".

Наиболее весомым вкладом И.Л.Кнунянца в органическую химию является создание им широко признанной во всем мире школы химиков-фтороргаников в ИНЭОС и на кафедре Военно-химической Академии химической защиты СССР. Первые же проведенные реакции по введению атома фтора в органическую молекулу оказались сенсационными. Совместно с ближайшими соратниками ему удалось осуществить реакцию, которая тогда считалась практически невозможной. Они, вопреки установившемуся мнению, смогли показать, что взаимодействие безводного фтористого водорода с оксидом этилена можно проводить так, чтобы произошла не полимеризация, а гидрофторирование с образованием

этиленфторгидрина с препаративными выходами. Реакция вошла в анналы химии фторорганических соединений, прославив ее автора.

Особенно значимыми были исследования И.Л.Кнунянца по функционализации полифторированных этиленов (нитрование, нитрозирование, введение атомов серы и фосфора в молекулу, генерирование перфторированных карбанионов, синтеза полифторированных кетонов, эфиров, ангидридов кислот и т.д.). Среди них особенно следует отметить обнаружение уникальных фактов получения ациклического енола (енола пентафторацетона), геминальных аминов, устойчивых даже при высоких температурах, фторированных сультонов, гидрирования перфторнитрозосоединений бромистым водородом, доказательства механизма реакции Перкова-Аллена и др.

Закономерно, что за свои заслуги И.Л.Кнунянец трижды (в 1943, 1948 и 1950 г.г.) был удостоен Государственной, а в 1972 г. – Ленинской премии, награжден Орденами Ленина, Октябрьской Революции, Боевого Красного Знамени, Красной Звезды и множеством медалей. Он был генерал-майором и Героем социалистического труда (1966 г.).

И.Л.Кнунянец являлся главным редактором первых в Советском Союзе "Краткой химической энциклопедии" (1961-1967 г.г.) и "Химического энциклопедического словаря" (1983 г.), главным редактором созданного им "Журнала Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева" (с 1956 до 1959 г.г.), выходившего под названием "Химическая наука и промышленность". Он был также президентом Всесоюзного химического общества имени Д.И.Менделеева (1954-1955 г.г.), членом редколлегии "Большой Советской Энциклопедии", журнала "Знание – сила", международного специализированного журнала "Journal of Fluorine Chemistry" и т.д. Он являлся членом Государственной комиссии по присуждению Ленинских и Государственных премий СССР, способствовал (был редактором) изданию на русском языке лучших зарубежных руководств по органической химии (Л.Физер и М.Физер "Реагенты для органического синтеза", "Успехи органического синтеза" и т.д.).

Многое удивляло в личности этого разносторонне развитого человека. Например, на семинарах лаборатории химии фтора ИНЭОС он всегда был информирован раньше и больше остальных. Детищем этих семинаров стала также первая в Союзе Автоматическая информационная служба "Фтор" – прообраз появившихся позже аналогичных служб во ВНИИТИ.

Среди его наиболее знаменитых учеников были академики М.И.Кабачник и А.В.Фокин. Особую любовь и уважение он питал к академику Н.Н.Семенову. Отношение лауреата Нобелевской премии Н.Н.Семенова к Ивану Людвиговичу было таким же. Об этом говорит, например, тот факт, что, несмотря на недомогание, Н.Н.Семенов лично присутствовал на юбилее И.Л.Кнунянца. Юбиляр гордился также тем, что поздравительный адрес Министерства обороны СССР к его 70-летию подписал сам министр обороны страны, маршал Д. Устинов. В окружении И.Л.Кнунянца все дышало теплотой, легкостью и

простотой отношений, поэтому каждая встреча с ним становилась праздником души.

И.Л.Кнунянц родился 4 июня 1906 г. в г. Шуша Нагорного Карабаха. Его отец Иван Кнунянц и вся его родня знаменитых Кнунянцев – уроженцы Мартунинского района Нагорного Карабаха. От своих предков он унаследовал черты характера горца – честность, прямолинейность и преданность всему родному. Он с искренней любовью относился к тем уроженцам Армении, которым посчастливилось быть его учениками. Он как-то даже признался мне: "Ты знаешь, я люблю всех, но и всё армянское свято для меня". Особенно теплые отношения были у него с академиками Аракси Бабаян и Николаем Ениколопяном.

И.Л.Кнунянц был широко образованным, интересным, высоко порядочным и принципиальным человеком. Не менее, чем химией, он был увлечен живописью, музыкой и литературой. С увлечением живописью связано его широко известное хобби – реставрация произведений искусства XVIII-XX в.в. старинной мебели.

Его отличали смелость мышления и полное отсутствие боязни высказывать свои убеждения. Он одним из первых выступил против введения Советских войск в Чехословакию, неоднократно подвергал критике "лжеученого" Т. Лысенко, был ярким врагом антисемитизма и т.д.

В ИНЭОС его называли «самым демократичным» руководителем лаборатории. Он держал себя «на равных» со своими учениками и коллегами, чем снискал их глубокую любовь и уважение.

Таким был И.Л.Кнунянц, оставивший неизгладимый след в памяти его современников.

Александр Геворкян

АКАДЕМИКУ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
КОСТАНУ АРТАВАЗДОВИЧУ КОСТЯНЯНУ

80 ЛЕТ



В сентябре 2006 г. исполнилось **80 лет** со дня рождения и **50 лет** научной и научно-педагогической деятельности доктора технических наук, профессора, академика НАН РА **Костана Артаваздовича Костяняна**.

Работы К.А.Костяняна в области физико-химии стекла, синтеза новых составов стекол и технологий их электроварки, разработки и внедрения в стекольную промышленность гарнисажных электроваренных печей, электрических свойств расплавленных стекол широко известны во всех странах постсоветского пространства и за рубежом.

Научная и научно-производственная деятельность К.А.Костяняна, начиная с 1948 г. по настоящее время, тесно связана с Химическим институтом АН Армении (ныне ИОНХ НАН РА) и с основанным в 1969 г. и возглавляемым им до 1986 г. Ереванским филиалом НИИ электровакуумного стекла. Работы К.А.Костяняна и созданного им коллектива высококвалифицированных исследователей-стекольщиков позволили решить вопросы, имеющие большое народно-хозяйственное значение, и сыграли значительную роль в обеспечении ряда отраслей промышленности легко- и тугоплавкими стеклами.

Научные исследования К.А.Костяняна отражены в семи монографиях, 350 научных статьях, патентах, докладах на республиканских, всесоюзных и международных конференциях и симпозиумах.

К.А.Костанян много лет являлся членом редколлегии Всесоюзного журнала “Физика и химия стекла”, членом Президиума и председателем секции Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. В настоящее время К.А.Костанян является членом редколлегии “Химического журнала Армении” и журнала “Информационные технологии и управление”.

Научная деятельность К.А.Костаняна неразрывно связана с воспитанием научных и инженерных кадров. Под руководством К.А.Костаняна были защищены 25 кандидатских диссертаций. Более 50 лет профессор К.А.Костанян читает курс лекций по химии кремния и физической химии силикатов нескольким поколениям студентов Ереванского политехнического института (ныне Государственного инженерного университета Армении).

Профессор К.А.Костанян является председателем Специализированного совета по присуждению ученых степеней ГИУА.

Признанием больших заслуг К.А.Костаняна в развитии химической науки явилось награждение его орденом “Знак Почета” и другими наградами, а в 2003 г. – медалью РА Анания Ширакаци.

Отделение естественных наук НАН РА, вся химическая общественность Армении и редколлегия “Химического журнала Армении” поздравляют юбиляра и желают ему крепкого здоровья и больших творческих успехов.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

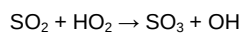
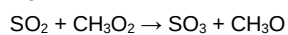
METHANE OXIDATION IN PRESENCE OF SULFUR DIOXIDE

A. A. MANTASHYAN, H. WANG, A. M. AVETISYAN and E. M. MAKARYAN

Institute of Chemical Physics NAS Armenia

Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Southern California, CA
90089, USA

The oxidation of methane in presence of sulphurous gas (SO_2) addition was studied experimentally. The experiments were conducted in a static reactor at temperatures of 728 and 786 K, and for mixture of $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$ at a pressure of 117 Torr with varying amount of SO_2 addition. It was observed that SO_2 addition accelerated the oxidation process in that it reduced the induction period and increased the extent of methane consumption. At the relatively short resident time (less than 50 sec) SO_3 was detected, but at longer residence times SO_3 was reduced spontaneously to SO_2 . On the basis of experimental data and detailed kinetic modeling studies, we propose that SO_2 can be oxidized by peroxy radicals through the reactions



and then reduced to SO_2 by:

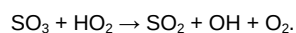
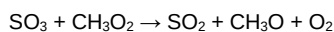


Fig. 7, table 1, references 39.

Introduction

In many parts of the world the emission of sulphurous gases, including SO_2 , from stationary power generation, marine Diesel, and metallurgical plants remains to be a serious environmental and ecological problem. Sulphurous gases are almost entirely produced from the combustion of sulfur-containing fuels [1]. While fuel desulfurization

and flue gas scrubbing is a viable solution, in developing countries it remains to be an economical challenge to implement these SO_x-reduction technologies.

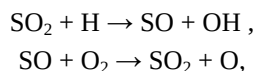
On the other hand, SO₂ emitted from combustors can be utilized as a source material for sulfuric acid production. Studies have been conducted for SO₂ oxidation over a vanadium- or other transition metal-oxide catalyst [1-4], in discharge plasma [5] and in photochemical [6] reactors. Little is known about the feasibility of directly converting SO₂ to SO₃ through gas-phase reactions.

The kinetic interactions of SO₂ and hydrocarbons during SO₂ oxidation have been qualitatively established. Studies [7-9] showed that the presence of hydrocarbon promotes SO₂ oxidation through gas-phase reaction

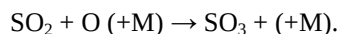


where R is an alkyl radical. The alkyl peroxy RO₂ is a key intermediate of low-temperature hydrocarbon oxidation [10-13]. In low-temperature oxidation of hydrocarbons the concentration of RO₂ may be as large as 10¹³ to 10¹⁵ cm⁻³ [14-17], which is sufficiently large to achieve high rates of SO₂ oxidation. Conversely, the presence of SO₂ also promotes hydrocarbon oxidation, in that reaction (1) converts the less reacting RO₂ radicals to the more reactive RO. As such the oxidation of SO₂ and hydrocarbon is mutually catalytic through a gas-phase, chain reaction sequence.

There have been several related studies reported in the past. Lyon et al. [18] demonstrated the selective reduction of SO₃ to SO₂ and the oxidation of NO to NO₂ by methanol. Through a kinetic modeling study, they concluded that methanol provided a source of HO₂ which then initiates the reactions NO + HO₂ = NO₂ + OH, SO₃ + HO₂ = HSO₃ + O₂, and HSO₃ + M = SO₂ + OH. Recently, Alzueta et al. [19] showed that SO₂ can also accelerate or inhibit moist CO oxidation at intermediate and high temperatures (800 and 1500 K). The acceleration of the oxidation process was attributed to its reactions involving high-temperature radical chain carriers, H, O, and OH,



whereas the inhibition effect of was attributed to the three body reaction



The kinetic interaction of SO₂ and hydrocarbon in the low-temperature regime is of importance to a variety of research fields. For example, recent studies [20] showed that SO₂ can markedly affect catalytic oxidation of propane on platinum over an Al₂O₃ support. SO₂ was found to inhibit the oxidation of propane at < 300 °C, but it promotes oxidation at higher temperatures. The observations were attributed to SO₂ surface reactions, whereas the potential contribution of gas-phase reactions was not considered. The influence of SO₂ on hydrocarbon oxidation is of relevance to combustion chemistry, as sulfur is found in coal, heavy oil, and marine Diesel. It is also of interest to atmosphere chemistry, because of the presence of both peroxy radicals and SO₂ in ambient air [21,22].

The objective of the present study was to experimentally investigate the oxidation of methane in the presence of SO₂ at the temperatures of 728 and 786 K. Specific attention was placed on the kinetics of methane oxidation accelerated by SO₂, and on the conversion of SO₂ to SO₃. The reaction mechanism was examined on the basis of intermediate species observed during methane oxidation.

Experimental

Experiments were carried out in a static reactor by following the reaction to completion. The reactor was made of a cylindrical quartz vessel of 7.4 cm in diameter and 26 cm in height. To minimize gas-surface reaction, the internal walls of the reactor were washed by a fluoric acid solution prior to each experiment. The reactor temperature was controlled by an electric furnace with a precision ± 3 K.

The SO₂ reactant was purified by freezing it in trap at the temperature of liquid nitrogen and pumped to remove possible gaseous contaminants. The concentrations of reactants and major reaction products were measured during the course of reaction by chromatography. The sample was extracted from the reactor with a medical syringe. Using special traps, gas samples were also extracted and frozen in liquid nitrogen. The contents in the trap was then carefully pumped out and dissolved in water. The solutions were analyzed for aldehyde and peroxides.

Analyses of CH₄, H₂, CO were carried out by gas chromatography (precision 1-2%). Methanol (CH₃OH) was analyzed by an adsorbent (Porapak-Q, 2.5 in length and 3 mm ID at 120 ° C). The precision of analysis was ~5%. The analysis of SO₂, CO₂ and H₂O was carried out in a similar manner as that of CH₃OH (precision ~2%). Formaldehyde (CH₂O) and hydrogen peroxide (H₂O₂) were analyzed photocolometrically using methods developed previously [23-27] (precision 5 to 8%). For formaldehyde, 0.5 ml of 2% just prepared solution of chromotropic acid and 5 ml of concentrate sulphuric acid were added to 1 ml of analyzed solution. Then, after boiling this mixture, it was diluted up to 50 ml [23-25]. For the analysis of hydrogen peroxide 5 ml of Ti-reactant and 20 ml of distilled water were added to 1 ml of analyzed solution sample [23, 26, 27]. The blank sample was prepared in the same way, but distilled water was used instead of the analyzed solution. Analysis of formaldehyde was carried out using a yellow filter ($\lambda = 590$ nm), and for hydrogen peroxide a blue filter ($\lambda = 490$ nm) was used. Quantitative speciation by the chromatographic and photocolometric methods was accomplished by calibration.

Organic peroxides were identified by iodometric titration. For SO₃ the BaCl₂ reagent was used following the approach of [23]. Specifically a frozen sample was dissolved in isopropyl alcohol (10 ml, 80%) to inhibit the oxidation of SO₂ to SO₃. Then a concentrated HCl (1.5 ml) and BaCl₂ (0.1 ml, 2N) were added to the sample. The turbidity of the solution was then examined in the presence of SO₄²⁻ ion with a precision around 5%.

Methane oxidation was studied at two constant temperatures equal to 728 and 786 K, for stoichiometric mixtures of CH₄ and O₂ (initial partial pressure $P_{\text{CH}_4} = 39$ Torr and

$P_{O_2} = 78 \text{ Torr}$). The pressure measurement is accurate to within 1 Torr. Various amounts of SO_2 were added to the initial mixture, as will be discussed later. The SO_2 gas used in experiments was purified before the experiment by freezing it in trap at temperature of liquid nitrogen and pumped to remove possible gaseous tracks. The conditions were chosen because they have been used in previous experimental [28-30] and kinetic modeling [31, 32] work of methane oxidation without SO_2 addition. These modeling studies used the 43-step reaction model of [15, 16], and showed that the proposed model predicted very well the experimental data. This model was therefore used as a basis to understand the influence of SO_2 on CH_4 oxidation and for extension to the SO_2 chemistry.

Results

Six series of experiments were conducted, each at the temperatures of 728 and 786 K. Each series uses the same CH_4 - O_2 mixture, but with different levels of SO_2 addition, ranging from 0 to 33 (mol) % in the initial mixture. The mixture compositions are presented in Table 1. Since the initial partial pressures or the concentrations of CH_4 and O_2 were held fixed in different series of experiment, the addition of SO_2 effectively raised the initial reactor pressure in an amount proportional to the amount of SO_2 addition, as shown in Table.

Table

Summary of reactant mixture compositions

Mixture	SO_2 addition (mol)%	Partial pressure (Torr)			Total pressure (Torr)
		CH_4	O_2	SO_2	
1	0	39	78	0	117
2	5	39	78	5.9	122.9
3	10	39	78	11.7	128.7
4	20	39	78	23.4	140.4
5	26.8	39	78	31.4	148.4
6	33	39	78	38.6	155.6

At both reaction temperatures, the addition of SO_2 reduces the induction time period and increases the rate of oxidation. Fig. 1 shows the pressure rise during the oxidation of methane at 786 K as a function of reaction time, comparing cases without and with SO_2 addition. Note that the net pressure rises are small relative to the total pressure of the reactor, and they are the consequence of reaction intermediates and production formation. Figs. 2 and 3 show the time profiles of CH_4 and CO, respectively, with different amounts of SO_2 addition, again at 786 K. The half-life time of CH_4 was reduced from 460 sec without SO_2 addition (mixture 1), to 190 sec with 33% SO_2 addition (mixture 6), as shown in Fig. 2.

Figure 4 shows the concentration profiles of methanol (CH_3OH) as a function of reaction time for methane oxidation at 786 K, again comparing the results obtained with

different level of SO_2 addition. It is seen that with an increased amount of SO_2 presence, the induction time to the formation of CH_3OH shortens. The peak concentration of CH_3OH decreases with an increase in SO_2 addition.

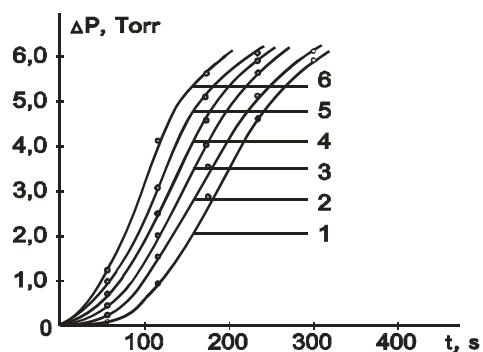


Figure 1. Variations of pressure as a function of reaction time during methane oxidation at 786 K. The numerical numbers correspond to the mixture numbers given in Table 1.

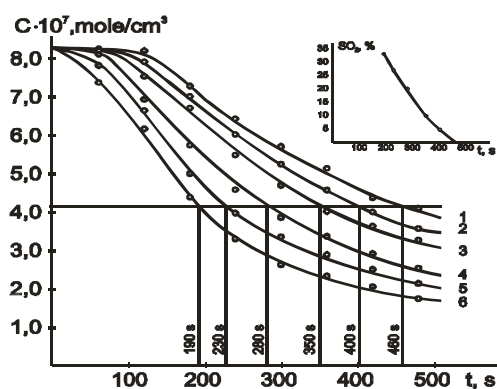


Figure 2. Variations of the methane concentration as a function of reaction time during methane oxidation at 786 K. The numerical numbers correspond to the mixture numbers given in Table 1. The inset shows the variation of half-life time of methane as a function of the amount of SO_2 addition.

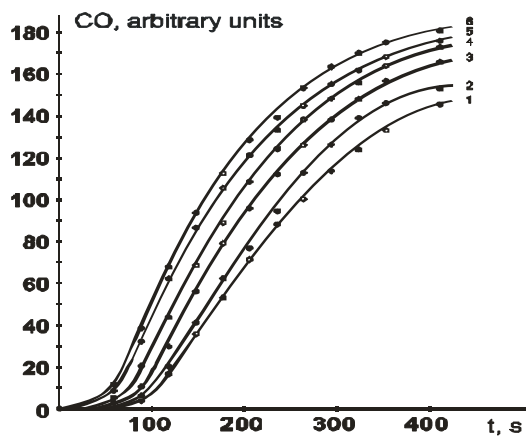


Figure 3. Variations of the CO concentration as a function of reaction time during methane oxidation at 786 K. The numerical numbers correspond to the mixture numbers given in Table 1.

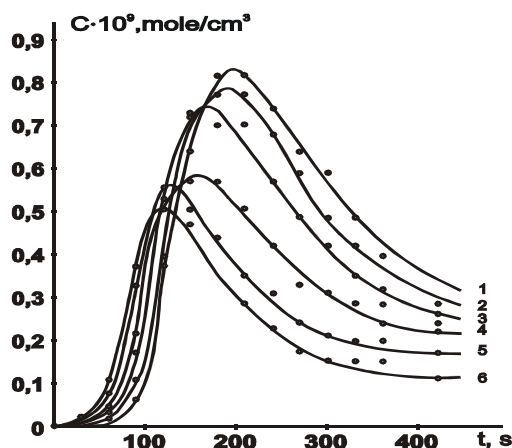


Figure 4. Variations of the CH_3OH concentration as a function of reaction time during methane oxidation at 786 K. The numerical numbers correspond to the mixture numbers given in Table 1.

Figures 5 and 6 present the concentration profiles of reactants, intermediates, and products during CH_4 oxidation at 786 K without SO_2 addition and with 20% SO_2 addition (mixture 4). It is seen that the kinetic features with and without SO_2 addition are similar. In particular, the formation and destruction of reaction intermediates, including CH_2O and CH_3OH , remain qualitatively similar. As in the case of CH_3OH , the peak concentration of CH_2O is drastically reduced with SO_2 addition. However, we caution that the analysis of CH_2O concentration turned out not as straightforward as we had anticipated. The presence of SO_2 in the sample could prevent an accurate determination of the CH_2O concentration using the photocolormetric analysis. Therefore, the CH_2O concentrations shown in Fig. 6 are qualitative at best.

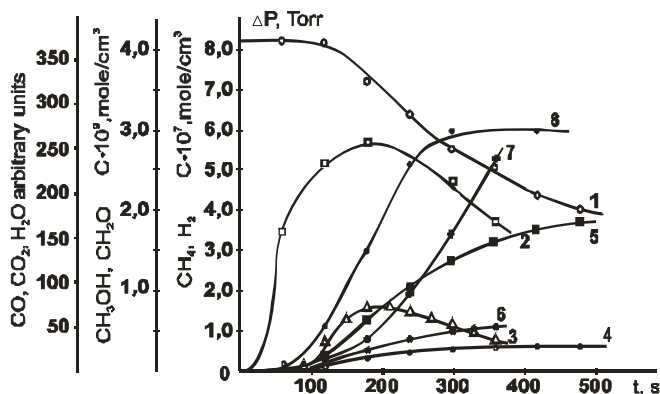


Figure 5. Species profiles measured during methane oxidation (mixture 1) at 786 K: (1) CH_4 , (2) CH_2O , (3) CH_3OH , (4) H_2 , (5) CO , (6) H_2O , (7) CO_2 , (8) pressure change, ΔP .

The kinetic features of methane oxidation, with or without SO_2 addition were found similar comparing the two reaction temperatures employed in the present study. The only difference is that the reaction at 728 K is slower than that at 786 K, as expected.

Fig. 7 compares the consumption rates of CH_4 at 728 and 786 K, without and with SO_2 addition (20%). At both temperatures, the consumption rates are notably larger for mixtures with SO_2 addition. From the maximal rates of methane consumption, we estimated the effective activation energies. It is interesting to note that the activation energy ($30 \pm 3 \text{ kcal/mol}$) was unaffected by SO_2 addition. This result suggests that the addition of SO_2 did not alter the reaction step that is rate-determining in methane oxidation. It follows that the chain-branching step remains the same with or without SO_2 presence.

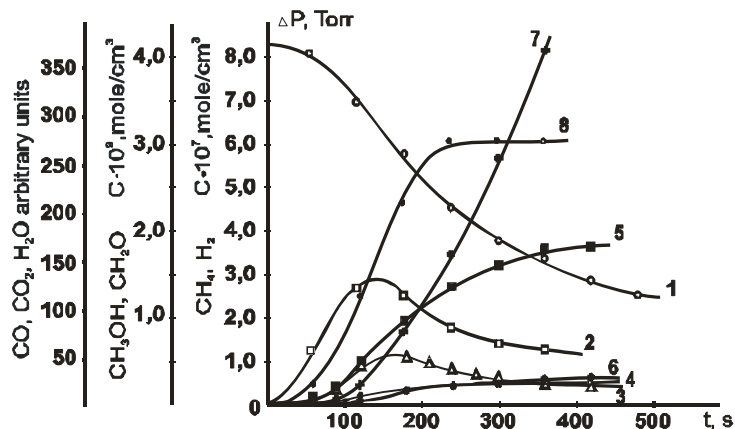


Figure 6. Species profiles measured during methane oxidation with 20% SO_2 addition (mixture 4) at 786 K: (1) CH_4 , (2) CH_2O , (3) CH_3OH , (4) H_2 , (5) CO , (6) H_2O , (7) CO_2 , (8) pressure change, ΔP .

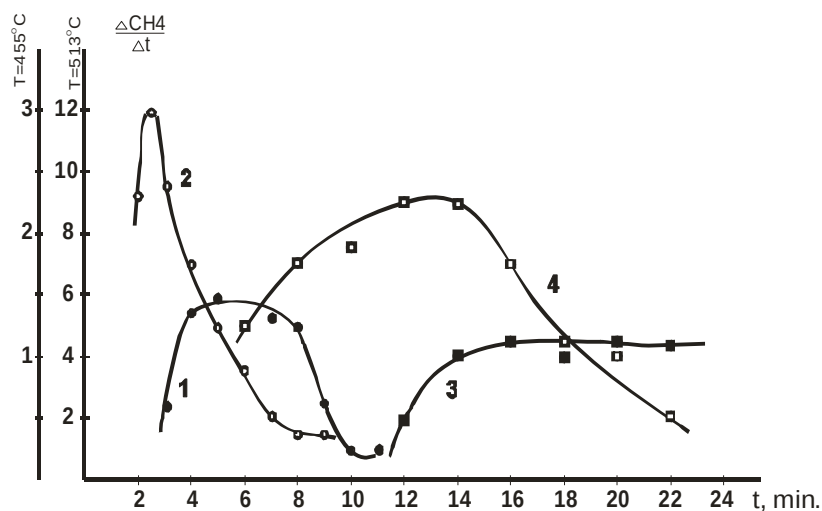


Figure 7. Variations of methane consumption rate as a function of reaction time. Curves (1) and (3): mixture 1; (2) and (4): mixture 4; (1) and (2): $T = 786 \text{ K}$; (3) and (4): $T = 728 \text{ K}$.

In spite of the ability of SO_2 to accelerate methane oxidation, its concentration is surprisingly unaffected during the course of reaction. This observation is pertinent to all experiments without exceptions. It was found that SO_3 is produced during an initial short period of time, but it disappears quickly (after 60 sec reaction time at 786 K). The

concentration of SO₃ peaked in the 30 – 50 sec reaction time range, and was not detectable beyond 60 sec.

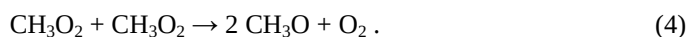
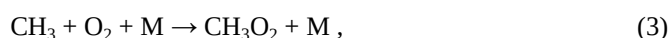
The turbidity analysis showed that the peak concentration of SO₃ was around 10¹⁴ to 10¹⁵ cm⁻³, which corresponds to 0.1 to 1% conversion of SO₂ to SO₃. Mass balance of sulfur indicated little to no production of sulfur-containing organic compounds during the entire course of reaction.

Discussion

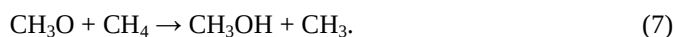
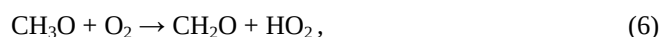
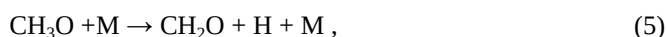
It is well known that the homogeneous oxidation of methane at temperatures relevant to the current study proceeds through the following reaction steps [11,12,14-17,31,32]. The initial radical pool is established by the reaction



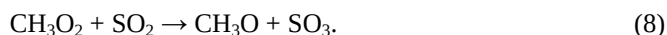
The subsequent reaction of CH₃ with O₂ and the self reaction of the resulting CH₃O₂ radicals give rise to radical chain branching, i.e.,



The CH₃O radical is very reactive and undergoes the following reactions



With the presence of SO₂, however, the initial conversion of CH₃O₂ to the more reactive CH₃O may be facilitated by the reaction



During the induction period, the concentration of CH₃O₂ is low. Therefore reaction (8) is expected to be much faster than reaction (4), and as such it increases the rate of initial radical pool buildup, reduces the induction time, and increases the overall reaction rate. This effect can be viewed by examining the ratio of the rates of reactions (4) and (8),

$$\frac{R_4}{R_8} = \frac{k_4[\text{CH}_3\text{O}_2]^2}{k_8[\text{CH}_3\text{O}_2][\text{SO}_2]} = \frac{k_4[\text{CH}_3\text{O}_2]}{k_8[\text{SO}_2]}$$

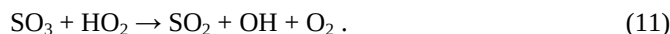
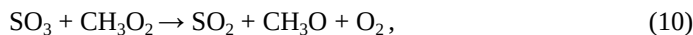
While k_8 is expected to be smaller than k_4 , the concentration of SO₂ is much larger than that of CH₃O₂ during the induction period. Beyond the induction period, the concentration of CH₃O₂ becomes relatively high, and that the reaction mechanism may relax to that of methane oxidation without SO₂ presence. The similarity of the kinetic features observed with and without SO₂ addition (*cf.* Figs 5 and 6) suggests that this may indeed be the case.

It is worth noting that SO_2 may also directly increase the production of the OH radicals via the reaction



The presence of the HO_2 radical under the condition of the current experiment was definitely confirmed from a previous study [33]. The resulting OH radical may also accelerate the overall oxidation process.

SO_3 is probably as reactive as, if not more than, SO_2 . Upon formation, it quickly reverts to SO_2 probably via the reactions,

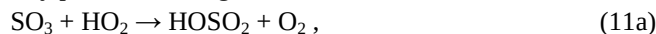


If reactions (10) and (11) are viable, they would aid the growth of radical pool through the chain reaction sequence given by reactions (8) and (9). At the same time, the sequence of reaction also explains the disappearance of SO_3 beyond the induction period, because the kinetics of SO_3 formation and destruction will follow those of the CH_3O_2 and HO_2 radicals.

The influence of SO_2 on methane oxidation was analyzed by detailed kinetic modeling. Specifically, reactions (8) and (9) were added into the 43-step reaction model of [15,16]. The rate constants of both reactions are highly uncertain. Sander and Watson [34] carried out a direct measurement for the rate constant of $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{products}$ in the temperature range of 298 to 423 K and for 0.33 Bar pressure, and reported an upper limit for the total rate constant $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{molecule-s}$. Three independent studies [35-37] yield the total rate constants in the range of $8\text{-}14 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molecule-s}$ at the room temperature and pressure up to 1 Bar. An indirect measurement by Nikisha et al. [38] gave a total rate constant equal to $5.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{molecule-s}$ at 623 K and 0.13-0.2 Bar pressure. The rate constant for $\text{HO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{products}$ is available only at the room temperature, and is $< 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{molecule-s}$ [39].

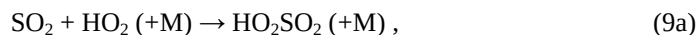
In our computational analysis possible heterogeneous surface reactions, including the reaction of SO_3 with the reactor wall, were not considered. This uncertainty, coupled with the fact that the production of SO_3 through reactions (8) and (9) and the destruction of SO_3 by reactions (10) and (11) are highly coupled and that k_{10} and k_{11} are completely unknown, prevents us from carrying out a quantitative modeling study. We used a conservative estimate of $10^{-18} \text{ cm}^3/\text{molecule-s}$ for k_8 and k_9 , based on previous studies just discussed. With these rate constants, we were able to reproduce all qualitative features of the experiment, in that with SO_2 addition the induction time was indeed shortened and the overall reaction accelerated. Including reactions (10) and (11) and assuming that $k_{10} = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molecule-s}$ and $k_{11} = 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molecule-s}$ enabled us to quantitatively predict the disappearance of SO_3 upon its formation. Of course, these rate constants are subject to uncertainties in k_8 and k_9 .

There are evidences that reactions (9) through (11) are global reaction steps. For example, reaction (11) probably proceeds through the HOSO_2 intermediate [18], i.e.,





Likewise, reaction (9) includes both the O-atom abstraction by SO_2 , and $\text{SO}_2 + \text{HO}_2$ addition followed by the decomposition of the adduct (or the chemically activated addition/dissociation),



It follows that the rate constants of these reactions are probably pressure dependent, and a quantitative modeling of the current experiments will require these reactions to be studied independently through, for example, a quantum chemistry and reaction rate theory analysis.

As discussed earlier, the initial pressure of the reactor increases with an increase in SO_2 addition. The accelerated methane oxidation, therefore, may also be attributed to the increase rates of three-body reactions (3) and (5), because of the increase in pressure and/or a larger third-body efficiency of SO_2 . These issues were also examined by kinetic modeling. The calculations show that indeed SO_2 as a third body can lead to an acceleration of the oxidation process. This acceleration is, however, not as strong as that observed in the experiment. For example, with 20% SO_2 addition the experiment induction period reduced from 125 sec to 45 sec. Computationally the pressure rise itself without considering reactions 8 through 11 led to the induction period of methane consumption to decrease from 95 to 90 sec. A 3-fold increase in the collision efficiency factor of SO_2 (relative to O_2) decreases the induction period to 80 sec. Taking into account reactions 8 through 11 and SO_2 as the third body, the induction time was computed to be 65 sec.

Conclusion

The oxidation kinetics of methane in the presence of SO_2 was examined experimentally in a static reactor at the temperatures of 728 and 786 K, and pressures around 120 Torr. It was found that SO_2 markedly affects the overall oxidation rate, in that it reduces the induction time and increases the methane consumption rate. The kinetic feature of methane oxidation remains similar, with or without SO_2 addition. SO_3 was produced only in the initial stage of reaction, and it disappeared quickly. The conversion of SO_2 to SO_3 amounts to < 1% over the entire reaction period. The increased rate of methane oxidation was attributed an increased rate of CH_3O radical formation in the induction period due to the reaction of SO_2 with the CH_3O_2 radical.

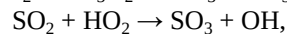
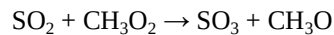
Acknowledgements

We wish to thank Dr. S. D. Arsentiev for valuable discussions and A. E. Eloyan for taking part in experiments. This work was supported by NFSAT#EC 035-01, SRDF#BGP7418 grant. HW also wish to take NSF for funding (Grant No. CTS-9874768).

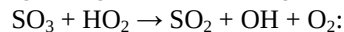
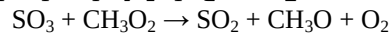
ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ԾՇՄԲԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Հ. ՎԱՆԳ, Ա. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ

Փորձնականորեն ուսումնասիրվել է մեթանի օքսիդացման պրոցեսը ծծմբային գազի՝ SO_2 , հավելումների առկայությամբ: Փորձերը իրականացվել են ստատիկ պայմաններում, փակ անոթում, երկու ջերմաստիճաններում՝ $T=728$ և 786 K, $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ բաղադրությամբ խառնուրդի, $P=117$ մմ ս.ս. ճնշման և SO_2 -ի տարբեր հավելումների դեպքում: Հաստատվել է, որ SO_2 -ի հավելումները արագացնում են օքսիդացման պրոցեսը՝ կրճատում ինդուկցիոն տիրույթը, և մեծացնում են մեթան-թթվածին խառնուրդի փոխարկման խորությունը: Համեմատաբար փոքր կոնտակտի տևողությունների դեպքում (մինչև 50 վրկ.) փոխարկման արգասիքներում հայտնաբերվում է SO_3 , իսկ մեծ կոնտակտի տևողությունների դեպքում SO_3 -ը վերականգնվում է մինչև SO_2 : Ստացված փորձնական տվյալների և կինետիկական մոդելավորման մանրակրկիտ ուսումնասիրությունների հիման վրա կատարվել է եղրակացություն, որ SO_2 -ը կարող է օքսիդանալ պերօքսիդային ռադիկալներով ըստ հետևյալ ռեակցիաների՝



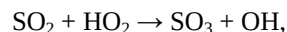
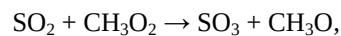
և այնուհետև կրկին վերականգնվել մինչև SO_2 ըստ հետևյալ ռեակցիաների՝



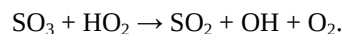
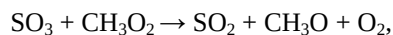
ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ДВУОКСИДА СЕРЫ

А. А. МАНТАШЯН, Х. ВАНГ, А. М. АВЕТИСЯН и Э. М. МАКАРЯН

Экспериментально изучено окисление метана в присутствии добавок сернистого газа (SO_2). Эксперименты проводились в статических условиях в замкнутом сосуде при двух температурах: 728 и 786 K, для смеси состава $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ при $P=117$ Торр и различных добавках SO_2 . Установлено, что SO_2 ускоряет процесс окисления: сокращает период индукции, увеличивает глубину превращения метан-кислородной смеси. При относительно малых временах контакта (до 50 с) в продуктах превращения обнаруживается SO_3 , а при больших временах контакта SO_3 восстанавливается до SO_2 . На основе полученных экспериментальных данных и детального изучения кинетического моделирования сделан вывод, что SO_2 может окисляться перекисными радикалами по реакциям:



и затем вновь восстанавливаться до SO_2 по реакциям:



REFERENCES

- [1] *Lapina O.B., Bal'zhinimaev B.S., Boghosian S., Eriksen K.M., Fehrmann R.* // *Catal Today*, 1999, v.51, p.469.
- [2] *Kamata H., Ohara H., Takahashi K., Yukimura A., Seo Y.* // *Catal. Lett.*, 2001, v.73, p.79.
- [3] *Petrushina I.M., Bandur V.A., Cappeln F., Bjerrum N.J.* // *J. Electrochem. Soc.*, 2000, v.147, p.3010.
- [4] *Dunn J.P., Stenger H.G., Wachs I.E.* // *J. Catal.*, 1999, v.181, p.233.
- [5] *Kim H.H., Wu C. X., Kinoshita Y., Takashima K., Katsura S., Mizuno A.* // *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 2001, v.37, p.480.
- [6] *Dudkin V.A., Rukhin V.B.* // *Chem. Phys. Rep.* 1998, v.17, p.1417.
- [7] *Манташян А.А., Демирчян Р.А., Вардересян Г.Ц.* // *А. с. 1281510 СССР, Б. И.*, 1986.
- [8] *Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // *Хим. физика*, 2002, т.21, с.33.
- [9] *Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Элоян А.Э.* // *Хим. ж. Армении*, 2002, т.55, №4, с.130.
- [10] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1958.
- [11] *Поладян Е.А., Григорян Г.Л., Хачатрян Л.А., Манташян А.А.* // *Кинетика и катализ*, 1976, т.17, №2, с.304.
- [12] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // *Журнал физической химии*, 1977, т.51, №2, с.341.
- [13] *Bozzelli J. W., Dean A.M.* // *J. Phys. Chem.*, 1990, v.94, p.3313.
- [14] *Hunter T.B., Wang H., Litzinger T.A., Frenklach M.* // *Combust. And Flame*, 1994, v.97, p.201.
- [15] *Манташян А.А.* // *Хим. физика*, 1996, т.15, №4, с.75.
- [16] *Mantashyan A.A.* // *Chem. Phys. Rep.*, 1996, v.15, p.545.
- [17] *Mantashyan A.A.* // *Proc. Combust. Inst.*, 1994, v.25, p.927.
- [18] *Lyon R.K., Cole J.A., Kramlich J.C., Chen S.L.* // *Combust. And Flame*, 1990, v.81, p.30.
- [19] *Alzueta M.U., Bilbao R., Glarborg P.* // *Combust. And Flame*, 2001, v.127, p.2234.
- [20] *Corro G., Montiel R., Vazquez C.* // *Catal. Commun.*, 2002, v.3, p.533.
- [21] *Курбанов М.А., Ибадов Н.А., Искендерова З.И.* // *Кинетика и катализ*, 1966, т.37, с.343.
- [22] *Dutkiewicz V.A., Burkhard E.G., Husain L.* // *Atmosph. Environ.* 1995, v.29, p.3281.
- [23] *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений, М., Химия, 1965, с.797.
- [24] *Scott F. W.* // *Chemist. Analyst.*, 1935, v.24, p.4.
- [25] *Scott F. W.* // *Chemist. Analyst.*, 1936, v.25, p.63.
- [26] *Eisenberg G.M.* // *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 1934, v.15, p.327.
- [27] *Bonet-Maury P.* // *Compt. Rend.*, 1944, v.218, p.117.
- [28] *Ниязян О.М., Хачатрян Л.А., Манташян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1977, т.30, №2, с.114.
- [29] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Арсентьев С.Д.* // *Кинетика и катализ*, 1981, т.22, №3, с.580.
- [30] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsent'ev S.D.* // *Combust. And Flame* 1981, v.43, p.221.
- [31] *Mantashyan A.A., Sarkisyan L.A.* // *Chem. Phys. Rep.*, 2000, v.19, p.419.
- [32] *Манташян А.А., Саркисян Л.А.* // *Химическая физика*, 2000, т.19, №2, с.115.
- [33] *Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Манташян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1981, т.34, с.267.
- [34] *Sander S.P., Watson R.T.* // *Chem. Phys. Lett.*, 1981, v.77, p.473.
- [35] *Kan C.S., Calvert J.G., Shaw J.H.* // *J. Phys. Chem.*, 1981, v.85, p.1126

- [36] *Simonaitis R., Heicklen J. // Chem. Phys. Lett., 1979, v.65, p.361.*
- [37] *Sanhueza E., Simonaitis R., Heicklen J. // Int. J. Chem. Kinet., 1979, v.11, p.907.*
- [38] *Nikisha L.V., Polyak S.S., Arutyunov V.S., Vedenev V.I. // Kinet. Catal., 1992, v.33, p.807.*
- [39] *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. // Atmos. Chem. Phys., 2004, v.4, p.1461.*

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ ПРОЦЕССА ФРОНТАЛЬНОГО
ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОТОКЕ

Դ. Տ. ԴԱՎՅԱՆ, Ս. Ա. ՓԻՐՄՅԱՆ, Տ. Ջ. ԲԱԳՅԱՆ, Ա. Օ. ՀԱԿԱՐՅԱՆ, Ա. Օ. ԹՈՆՅԱՆ, ԹՈՄԱՏ
ՄԱԻՐ և Տ. Ս. ԴԱՎՅԱՆ

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

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

Магдебургский университет, Германия

Поступило 12 V 2006

В условиях фронтального отверждения эпоксидных соединений под действием ароматических аминов в проточных трубчатых реакторах исследованы причины одномерной потери устойчивости фронтальных тепловых автоволн. Показано, что появление избыточной энтальпии перед зоной реакции приводит к возникновению колебательных режимов фронтального отверждения. При этом структура колебаний (амплитуда и частота) определяются величиной избыточного тепла в прогревом слое. На основе анализа результатов численного счета показано, что граница, разделяющая область устойчивых и пульсирующих режимов для процессов СВС и фронтального отверждения, описывается одинаковыми выражениями.

Рис. 3, библиограф. ссылки 27.

Неустойчивые режимы распространения тепловых волн химической природы для процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) достаточно полно исследованы [1–12]. В условиях фронтальной полимеризации одно-, двух- и трехзаходные спиновые режимы впервые экспериментально обнаружены в работе [13]. В дальнейшем для процессов фронтальной полимеризации различных мономеров колебательные и спиновые режимы экспериментально и теоретически изучены в ряде работ [14–23].

Цель данной работы – исследование причин одномерной потери устойчивости с появлением колебательных режимов для процессов

фронтального отверждения эпоксидных соединений в проточном трубчатом реакторе.

Постановка задачи. Фронтальное отверждение эпоксидных соединений ароматическими аминами осуществляется в трубчатом реакторе. С торца реактора инициируется фронт. Когда фронт отверждения достигает центральной части реактора, с противоположного торца включается поток исходных реагентов. Предполагается, что образовавшийся в зоне реакции твердофазный продукт превращения препятствует образованию градиентов течения по радиусу реактора и выводится из реактора со скоростью, равной скорости фронта. Предполагается также, что при реальных скоростях потока можно пренебречь как коэффициентом трения продуктов превращения со стенками реактора, так и диссипацией энергии.

Фронтальные режимы экзотермической реакции отверждения, распространяющейся в проточном реакторе с адиабатическими стенками, описываются уравнением теплопроводности и системой кинетических и балансных уравнений [24–27]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + QV_p; \quad V_p = \frac{\partial S}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial A_1}{\partial t} - u \frac{\partial A_1}{\partial x} = -K_1 A_1 \Xi - K_2 A_1 (\Xi C) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} + u \frac{\partial S}{\partial x} &= -K_1 A_1 \Xi - K_2 A_1 (\Xi C) - K_3 A_2 (\Xi C) \\ C + (\Xi C) &= \Xi_0 - S; \quad S = \Xi + (\Xi C) \\ (\Xi C) &= K_p \Xi C \\ 2A_1 + A_2 + (\Xi_0 - C) &= 2A_0 \end{aligned} \quad (3)$$

Начальными граничными условиями для (1), (2) являются:

$$T = T_0, A_1 = A_0, \Xi = \Xi_0, A_2 = A_3 = C = 0, \text{ для } t = 0, x < L \quad (4)$$

$$T = T_3 \text{ для } x = L, 0 < r < r_1 \text{ и при любых } t$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \text{ при любых } t \quad (5)$$

$$u = \begin{cases} 0, & \text{при любых } x > L/2 \\ V, & \text{при любых } x = L/2 \end{cases} \quad (6)$$

В уравнениях (1)–(5) a – коэффициент температуропроводности; u – скорость потока; Q – тепловой эффект раскрытия эпоксидных циклов; T – температура; t – время; x – координата по длине реактора; Ξ_1 , A_1 , A_2 – концентрации эпоксидных групп, первичных и вторичных аминов; Ξ_0 , A_0 – их начальные концентрации; C – продукт превращения; (ΞC) – комплекс Ξ с C ; L – длина реактора; T_z – температура внешнего источника тепла ($T_z > T_0$), прилагаемая к торцу реактора ($x=L$) для инициирования фронта отверждения; r_1 – радиус реактора; V – скорость фронта.

Из балансных уравнений (3) могут быть определены Ξ и C :

$$\Xi = \frac{2S}{[(1 - K_p m) + \sqrt{(1 - K_p m)^2 + 4K_p S}]}$$

$$C = \Xi - m; m = 2S - \Xi_0$$

При численном решении задачи (1)–(6) были введены безразмерные время – $\tau = t \cdot K_2 \cdot (T_*) \cdot \Xi_0$ и концентрации $\eta = \frac{\Xi_0 - S}{\Xi_0}$, A_1/Ξ_0 ; A_2/Ξ_0 ; C/Ξ_0 . В качестве

температурных зависимостей констант скоростей K_1 , K_2 , K_3 , K_p и значений параметров C , ρ , λ , Q использованы данные, приведенные в работах [24–27].

Необходимо также добавить, что скорость потока подбиралась таким образом, чтобы фронт стабилизировался в середине реактора. При этом за координату фронта принималась точка, где $\eta=0,5$. Для пульсирующих режимов фронтального отверждения соотношение (6) позволяет более точно определить скорость потока.

Обсуждение результатов численного счета. Численный счет системы (1)–(6), проведенный при варьировании начальных, граничных условий, а также ряда кинетических и теплофизических параметров, и их анализ показывают, что существуют два качественно различных фронтальных режима процесса отверждения.

Первый режим соответствует установлению стационарного фронта (рис. 1а, 1б) процесса отверждения, во втором скорость фронта совершает пульсации около своего стационарного значения (рис. 1в). Установление пульсирующих фронтальных режимов зависит от температуры потока, энергии активации (E_1), константы скорости (K_1), теплового эффекта реакции, теплоемкости и плотности. Для анализа причин возникновения колебательных режимов (рис. 1в, 1г) рассмотрим динамику изменения распределения температуры и глубины превращения по координате фронта. На рис. 2 изображено изменение продольных профилей температуры (а) и глубины превращения (б) за время, соответствующее одному периоду колебаний.

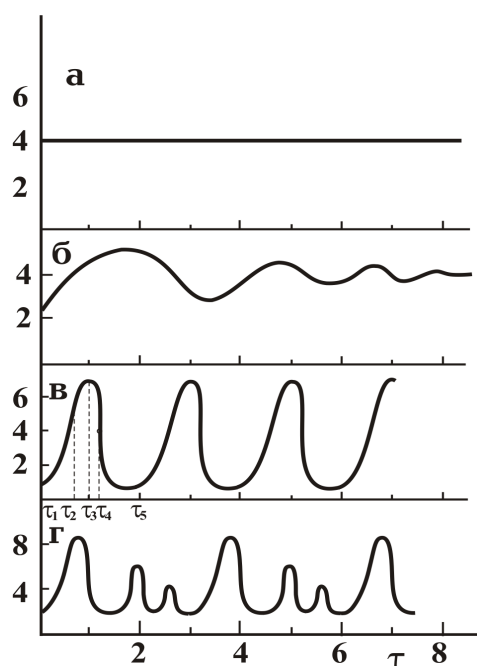


Рис. 1. Зависимость скорости фронта отверждения от времени при различных значениях S : а – 2,8; б – 3,43; в – 4,2; г – 5,1.

Рассмотрение периодического процесса имеет смысл начать с момента наибольшей депрессии, когда скорость фронта имеет минимальное значение (кр. 1 рис. 2). Здесь перед зоной реакции существует достаточно прогретый слой непрореагировавших исходных реагентов, при этом приток тепла из зоны реакции компенсируется отводом тепла в сторону потока исходных веществ. Таким образом, достаточно высокая температура перед зоной реакции благоприятствует увеличению скорости превращения, приводящей в конечном итоге к резкому повышению температуры (кр. 2, 3). Повышение температуры в свою очередь приводит к увеличению скорости фронта (точки τ_2 , τ_3 на кривой рис. 1в) и, как следствие, приводит к возрастанию градиентов профилей температуры и конверсии (кр. 2, 3, рис. 2). Увеличение скорости фронта может привести к смещению фронта отверждения из центра к началу реактора. Поэтому в нестационарном режиме скорость потока меняется синхронно скорости фронта.

Дальнейшее увеличение температуры приостанавливается из-за того, что увеличение скорости потока приводит к возрастанию теплопотерь. Более того, наличие интенсивных теплопотерь приводит к “остыванию” фронта превращения. Поэтому скорость фронта падает (точка τ_4, τ_5 на рис. 1в) и происходит возврат профилей температуры и конверсии в исходное состояние (кр. 6, рис. 2). Именно это состояние, как уже было отмечено, характеризуется наибольшей депрессией, имеющей наименьшую скорость фронта и наибольший избыток тепла. Начиная с этого момента заканчивается первый период колебаний и описанная картина повторяется.

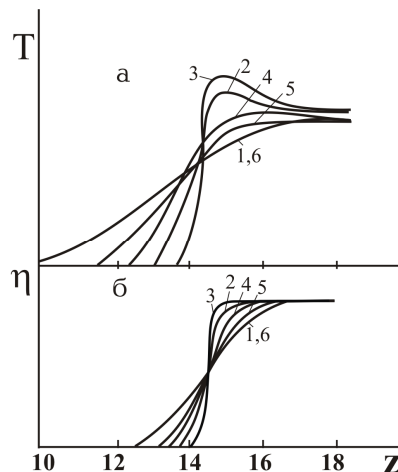


Рис. 2. Динамика изменений пространственно-временного распространения температуры и глубины превращения во фронте отверждения за один период колебания. $T_0=300\text{K}$, $Q=10,8 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $a=4,8 \text{ см}^2 \cdot \text{мин}^{-1}$; время (t) скорость (u) фронта: 1- $\tau=0$; $u=1,6 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$; 2- $\tau=0,75$; $u=3,1 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$; 3- $\tau=1$; $u=4,2 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$; 4- $\tau=1,4$; $u=2,3 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$; 5- $\tau=1,8$; $u=1,3 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$; 6- $\tau=2$; $u=1,6 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Необходимо отметить, что количество всплесков скорости фронта за один период колебаний, в общем случае, зависит от избытка тепла в прогретом слое. Пример трех всплесков скорости фронта за один период колебаний приведен на рис. 1г.

Избыток тепла, рассчитанный на единицу объема реактора (фронтального отверждения), равен разности энтальпий в данной точке фронта отверждения и удельной энтальпии исходной смеси при температуре потока, т.е.

$$\rho \Delta H = \rho H(T, \eta) - \rho H_1(T_0) = \rho c(T - T_0) - \rho Q \eta \quad (7)$$

где $H(T, \eta) = H_1(T)(1 - \eta) + H_2(T)\eta$

$H_1(T)$, $H_2(T)$ – удельные теплоемкости исходных веществ и продуктов превращения, $H_1(T) = H_1(T_0) + c\rho(T - T_0)$, $Q = H_1(T) - H_2(T)$.

Полный избыток тепла (избыток энтальпии), отнесенный к единице поверхности фронта, равен интегралу от величины $\rho \Delta H$. Величина этого интеграла пропорциональна разности площадей интегралов профилей температуры (модифицированной к виду $c \cdot \rho(T - T_0)/Q$) и глубины превращения (рис.3).

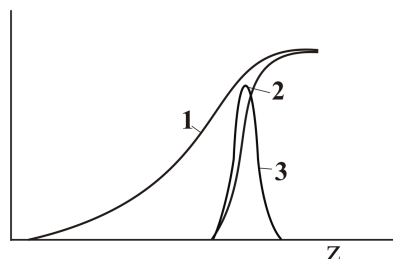


Рис. 3. Структура фронта отверждения в устойчивом стационарном состоянии. 1 – $c \cdot \rho(T - T_0)/Q$; 2 – η ; 3 – скорость тепловыделения.

Эта разность тем больше, чем меньше скорость стационарного фронта отверждения. Достаточное различие в характерных масштабах (рис. 3) изменения температуры и глубины отверждения является причиной возникновения избытка тепла в ходе фронтального отверждения. Необходимо также отметить, что избыток тепла в режиме стационарного отверждения первоначально образуется при инициировании фронтального отверждения внешним источником тепла. Таким образом, в условиях фронтальной полимеризации в реакторе с адиабатическими стенками, по аналогии с процессами СВС [1], появление колебательных режимов и их структура определяются величиной избыточного тепла.

Относительная величина избыточного тепла, вызывающая одномерную потерю устойчивости стационарного фронта, может быть представлена в виде

$$S = \frac{\int_0^L \rho \Delta H dx}{Q V_0 t_r}, \quad (8)$$

где $\int_0^L \rho \Delta H dx$ – полный избыток тепла в ходе фронта реакции; $Q V_0 t_r$ – тепло, выделяющееся в условиях стационарного распространения фронта реакции; V_0 – массовая скорость, а t_r – характерное время реакции при температуре фронта. Величина t_r для реакции первого порядка [1] определяется (СВС) как $t_r = K^{-1} \exp(E/RT)$.

Для процессов фронтального отверждения эпоксидных олигомеров под действием ароматических аминов в качестве величины t_r может быть выбрана $1/K_1 \Theta_0 + 1/K_2 \Theta_0$, где K_1 и K_2 – наименьшие значения констант скоростей каталитического и некаталитического взаимодействий [24–27] первичных и вторичных аминов с эпоксидными группами.

Для процессов СВС граница, разделяющая область устойчивости от пульсирующего горения, представлена [1] зависимостью:

$$\alpha(\gamma_r; \beta_r) = 9.1\gamma_r - 2.5\beta_r, \quad (9)$$

где $\gamma_r = \gamma[1 + \beta(\Theta_0 + 1/\gamma)]^2$, $\beta_r = \beta[1 + \beta(\Theta_0 + 1/\gamma)]$, а γ, β, Θ_0 – принятые в теории горения безразмерные параметры $\gamma = cRT_*^2/QE$, $\beta = RT_*/E$, $\Theta = (T_0 - T_*)E/RT_*^2$. При этом, если $\alpha(\gamma_r, \beta_r) > 1$, то стационарное состояние устойчиво, если же $\alpha(\gamma_r, \beta_r) < 1$, то фронт реакции распространяется в колебательном режиме.

Численный счет системы (1)–(6) показывает, что для достаточно широкого диапазона значений параметров T_0 , Q , c , ρ , λ , E_1 , E_2 произведение $S \cdot \alpha(\gamma_r, \beta_r)$ практически остается постоянным, т. е.

$$S = 3.42h^{-1} \quad (10)$$

В выражении (10) значение h определяет границу устойчивости стационарных тепловых волн отверждения и степень удаленности от этой границы. Действительно, как видно из рис.1, при $h > 1$ фронт отверждения является устойчивым (рис. 1а). При $h \approx 1$ выход на стационарное устойчивое состояние происходит через затухающие колебания (рис. 1б), а при значениях $h < 1$ наблюдается одномерная потеря устойчивости с появлением разнохарактерных колебаний (рис. 1в, 1г).

ԷՊՕՔՄԻԴԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՖՐՈՆՏԱՅԻՆ ՊՆԴԵՑՄԱՆ ՏԱՏԱՆՈՂԱԿԱՆ ՌԵԺԻՄՆԵՐԸ ՀՈՍՔԵՐԻ ԱՌԿԱՑՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

**Ղ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Պ. Հ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Ս. Հ. ԲԱԳՅԱՆ, Հ.Հ. ԶԱՔԱՐՅԱՆ,
Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, ԹՈՄԱՍ ՄԱԻՐ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է էպօքսիդային միացությունների պնդեցումն արժանապատիվ ամիններով ֆրոնտային պայմաններում հոսքերի առկայությամբ: Հետազոտվել են ֆրոնտալ ջերմային ալիքների կայունության միաչափ կորուստների պատճառները: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի փոխարկման տիրույթի առջև էնթալպիայի ավելցուկը հանգեցնում է ֆրոնտալ պնդեցման տատանողական ռեժիմների առաջացման: Տատանումների կառուցվածքը որոշում են տաքացված շերտում առկա ավելցուկային ջերմության մեծությամբ:

Թվային հաշվարկների արդյունքների վերլուծության հիման վրա ցույց է տրվել, որ կայուն տիրույթի և տատանողական ռեժիմները բաժանող սահմանը՝ ԻԲՄ և ֆրոնտալ պնդեցման պրոցեսների համար, նկարագրվում է միանման արտահայտություններով: Որոշվել է կայուն տիրույթի և տատանողական ռեժիմների բաժանող սահմանը:

OSCILLATORY MODES AT FRONTAL HARDENING OF EPOXY COMBINATIONS IN THE FLOW

D. S. DAVTYAN, P. H. PIRUMYAN, S. H. BAGYAN, H.H.ZAKARYAN, A. H. TONoyAN,
TOMAS MAIR and S. P. DAVTYAN

Causes of one-dimensional losses of stability of frontal thermal auto waves have been observed in the conditions of frontal hardening of epoxy compounds under the influence of aromatic amines in tube reactors in flow.

It is shown, that the appearance of excess of enthalpy before the reaction zone brings to occurrence of oscillatory modes of frontal hardening. At the same time the oscillatory structure (amplitude and frequency) are determined by the volume of excess heat in warmed-up layer.

On the bases of result analysis of numeric solution it has been shown, that the border separating stability field and pulsating modes for processes of SHS and frontal hardening are described by the same expression. A border separating stability field from pulsating modes has been determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва, 1971, №1, с.19.
- [2] Алдушин А.П., Мартемянова Т.М., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва, 1973, №5, с. 613.
- [3] Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Боровинская И.Б. // ДАН СССР, 1973, т. 208, №4, с. 892.
- [4] Филоненко А.К., Веринников В.И. // Физика горения и взрыва, 1975, №3, с. 353.
- [5] Алдушин А.П., Зельдович Я.Б., Магомед Б.А. // ДАН СССР, 1980, т. 251, №5, с. 1102.
- [6] Ивлева Т.П., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва, 1980, №2, с. 3.
- [7] Ивлева Т.П., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва, 1981, №1, с. 138.
- [8] Вольперт В.А., Вольперт А.И., Мержанов А.Г. // ДАН СССР, 1982, т. 262, №3, с. 642.
- [9] Дворянкин А.В., Струнина А.Г. // Физика горения и взрыва, 1991, №2, с. 41.
- [10] Volpert Vit.A., Volpert Vl.A., Davtyan S.P., Megrabova I.N., Surkov N.S. // SIAM J. Appl Math., 1992, v. 52, №2, p. 368.
- [11] Barzikin V.V., Merzhanov A.G. Unstable combustion in heterogeneous system with condensed reaction products // Int. J. SHS, 1997, v. 6, №4, p. 377.
- [12] Aldushin A.P., Matkovsky B.I. // Appl. Math. Lett., 1998, v. 11, №6, p. 57.
- [13] Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // ДАН СССР, 1985, т. 279, №4, с. 1075.
- [14] Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // Физика горения и взрыва, 1989, №1, с. 27.
- [15] Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П. // ДАН СССР, 1989, т. 307, №4, с. 899.
- [16] Меграбова И.Н., Вольперт Вит.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П. // Физика горения и взрыва, 1990, №4, с. 45.
- [17] Pojman J.A., Ilyashenko V.M. // Physica D, 1995, №84, p. 260.
- [18] Ilyashenko V.M., Pojman J.A. // CHAOS, 1998, v. 8, p. 285.
- [19] Epstein I.R., Pojman J.A. // CHAOS, 1999, v. 9, p. 255.
- [20] Masere J., Stewart F., Meehan T., Pojman J.A. // CHAOS, 1999, v. 9, №2, p. 315.

- [21] *Davtyan D.S., Bagdasaryan A.E., Tonoyan A.O., Davtyan S.P.* // Chem. Phys. Reports, 2001, v. 19, №8, p. 1537.
- [22] *Davtyan S.P., Hambardzumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Hayrapetyan S.A., Bagyan S.H., Manukyan L.S.* // European Polymer Journal, 2002, v. 38, p. 2423.
- [23] *Bidali S., Ducrot A., Marian A., Rustici M.* // e-Polymers, 2005, № 044.
- [24] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1974, т. 16А, №9, с. 2115.
- [25] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17А, №2, с. 289.
- [26] *Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17А, №8, с. 1647.
- [27] *Давтян С.П., Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 29А, №12, с. 2726.

**НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИНЦИПОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ГЛАВНЫХ ТАУТОМЕРОВ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

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

Ереванский государственный университет

Поступило 19 V 2004

Ранее были выявлены принципы определения главных таутомеров шестичленных гетероароматических соединений, содержащих в их ароматической форме одну, две или три группы ХН ($X=O$, NH , S). Согласно этим принципам, наиболее стабильные таутомерные формы данного соединения определяются без привлечения каких-либо результатов его экспериментальных исследований или теоретических расчетов. В данной работе приведены новые примеры применения этих принципов к теоретическому исследованию таутомерии различных моно-, ди- и тризамещенных пиридинов и диазинов. Достоверность принципа определения главных таутомеров данного гетероцикла, как и прежде, подтверждена квантовохимическими расчетами теплот образования всех его изомерных структур. Показано, что определение главных таутомеров и остальных таутомерных форм данного соединения позволяет легко выявить его потенциальную реакционную способность.

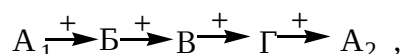
Табл. 3, библи. ссылок 6.

В работе [1] были выявлены принципы определения главных таутомеров (ОГТ) шестичленных гетероароматических соединений, содержащих в их ароматической форме А одну, две или три группы ХН ($X=O$, NH , S). Согласно этим принципам, наиболее стабильные таутомерные формы данного соединения определяются без привлечения результатов каких-либо его экспериментальных или теоретических исследований.

При теоретическом исследовании таутомерии гетероароматических соединений применен системный подход, который упорядочивает множество изомерных структур данного соединения таким образом, чтобы из его формы А образовались одна или несколько последо-

вательностей этих структур. Каждый последующий член данной последовательности образуется из предыдущего с помощью операции 1,3-переноса протона методом итерации. Каждая последовательность, образованная из формы А любого шестичленного гетероцикла, является конечной и ограниченной двумя ее резонансными формами А₁ и А₂. Число последовательностей, образованных из одной и той же формы А₁ данного соединения, зависит от числа и положения ХН групп в его форме А. Из формы А₁ любых моно- и подавляющего большинства ди- и тризамещенных шестичленных гетероциклов можно образовать соответственно одну, две и три последовательности, каждая из которых состоит из пяти членов. Однако из формы А₁ некоторых ди- и тризамещенных шестичленных гетероциклов можно образовать также дополнительные последовательности, которые содержат более пяти членов. Вследствие этих особенностей принципы ОГТ таких ди- и тризамещенных шестичленных гетероароматических соединений будут рассмотрены отдельно.

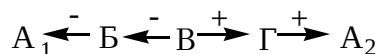
Из формы А любого монозамещенного шестичленного гетероцикла можно образовать одну последовательность, которая с учетом обеих ее резонансных форм А₁ и А₂ состоит из пяти членов. Обозначим знаками (+) и (-) направления переноса протона группы ХН по часовой и против часовой стрелок, соответственно. Тогда эту последовательность можно представить в виде следующего сонаправленного вектора:



где переход двух, не различимых по структуре и энергии форм А₁ и А₂ друг в друга происходит с изменением знака направления переноса протона.

Выбор одной из резонансных форм в качестве первого члена последовательности имеет существенное значение лишь тогда, когда группа ХН в форме А данного соединения находится в α-положении к кольцевому атому азота. В этом случае форма В должна содержать в молекуле группу NH-C=X (X=O, NH, S), и потому выбор формы А₁ такого шестичленного гетероцикла становится однозначным, а его форма В, взятая в кавычки, названа таутомером "В" [1]. Главными таутомерами любого α-замещенного шестичленного гетероцикла, согласно его принципу ОГТ, должны быть формы А и В.

В соответствии с вышеуказанной последовательностью построим схему таутомерных переходов данного соединения, в которой ключевая форма В является началом двух противоположно направленных векторов. Вид этой схемы следующий:

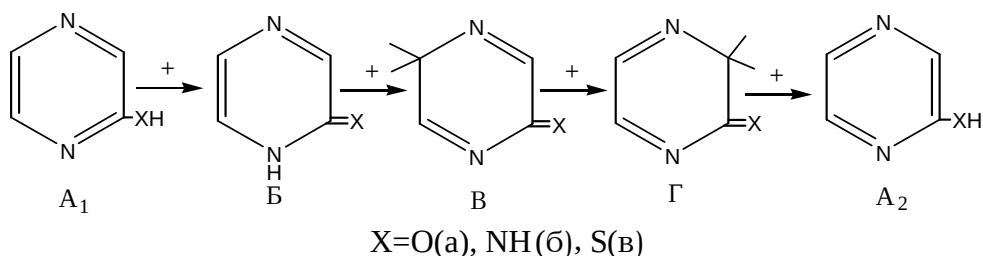


Ключевая форма схемы указывает на то направление переноса ее протона, в котором должны содержаться главные таутомеры данного соединения, и поэтому форма В должна быть менее стабильной, чем его формы А и Б. Если же форма В будет содержать группировку $\text{NH}-\text{CR}=\text{CR}-\text{C}=\text{X}$, которая является винилом группы $\text{NH}-\text{C}=\text{X}$, то устойчивость формы В увеличится. Главными таутомерами подобных соединений будут их формы А и В. В этих случаях ключевая форма схемы может соответствовать кинетическому продукту реакции, а ее переход в термодинамический продукт будет происходить с образованием интермедиатов Б или Г.

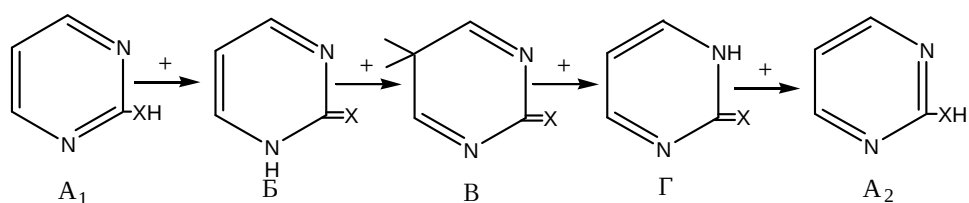
Достоверность принципов ОГТ шестичленных гетероциклов подтверждена квантовохимическими расчетами теплот образования всех возможных изомерных структур данного соединения. Такая проверка, осуществленная для некоторых моно- и дизамещенных гетероциклов, привела к полному соответствию с их принципами ОГТ [1].

В данной работе приведены новые примеры применения принципа ОГТ различных моно-, ди- и тризамещенных гетероциклов, которые также подтверждают правомерность его применения. Расчеты теплот образования всех изомерных структур данного соединения проведены, как и прежде, методом РМ-3 [2].

Выбор формы A_1 в качестве первого члена последовательности, образованной из формы А 2-замещенных гетероциклов, определяется возможностью получения из нее таутомера "Б". Вид этой последовательности, например, для 2-замещенных пиразинов (I), следующий:



Аналогично можно образовать одну последовательность из формы A_1 2-замещенных пиримидинов (II), однако их формы Б и Г будут одинаковыми из-за симметричного положения группы XH относительно кольцевых атомов азота.



Главными таутомерами 2-замещенных шестичленных гетероциклов, согласно их принципу ОГТ, должны быть формы А и Б. При этом $\Delta\Delta H$ формы Б должна быть незначительной для ОН-замещенных гетероциклов, тогда как форма А их NH₂- и SH-замещенных аналогов должна быть значительно стабильнее, чем форма Б. Приведенные в табл. 1 величины $\Delta\Delta H$ таутомерных форм соединений I и II находятся в полном соответствии с их принципом ОГТ. Структуры А и Б соединений Ia-в и IIa-в действительно являются их наиболее стабильными формами. Кроме того, величина $\Delta\Delta H$ формы Б этих соединений оказалась тем меньше, чем больше электроотрицательность гетероатома X в группе XH, содержащейся в их форме А. Величина $\Delta\Delta H$ формы Б соединений Ia и IIa составляет менее чем 3 ккал/моль, тогда как форма А NH₂- и SH-замещенных гетероциклов Ib,в и IIб,в значительно стабильнее, чем их соответствующая форма Б (табл. 1).

Таблица 1

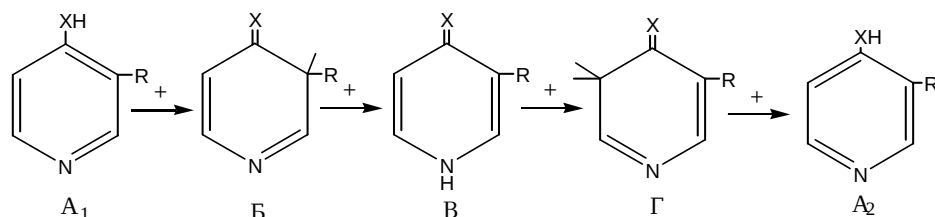
Относительная стабильность ($\Delta\Delta H$, ккал/моль) таутомерных форм соединений I – IV

Соединение	X	R	À	Á	Â	Ã
I а	O		0	1,83	13,3	12,38
I б	NH		0	11,98	19,63	20,02
I в	S		0	17,9	33,48	35,27
II а	O		0	2,63	12,65	2,63
II б	NH		0	13,7	20,36	13,7
II в	S		0	19,14	32,79	19,14
III а	O	H	0	11,12	8,67	11,12
III б	O	CH ₃	0	16,08	8,87	11,23
III в	NH	H	0	17,88	16,76	17,88
III г	NH	CH ₃	0	21,77	16,42	16,89
III д	S	H	0	31,57	22,28	31,57
III е	S	CH ₃	0	35,99	22,29	32,18
IV а	O		0	11,27	12,86	11,27
IV б	NH		0	16,26	16,92	16,26
IV в	S		0	33,49	32,62	33,49

Определение второй по стабильности структуры шестичленных гетероциклов позволяет легко выявить их потенциальную реакционную способность. Даже в том случае, когда разность энергий между структурами главных таутомеров незамещенных гетероциклов является довольно значительной, заместители кольца (алкил, галоген и т.д.) и сольватационные эффекты могут понизить величину ((Н их формы Б. Следовательно, при такой возможности форма Б amino- и меркаптозамещенных соединений может быть реализована в условиях катализа их реакций.

Форма Б соединений I и II в полярных растворителях будет стабилизирована больше, чем их форма А, т.к. в межмолекулярных взаимодействиях могут участвовать обе ее группы NH и C=X. Вследствие этого форма Б соединений Ia и IIa, ΔH которой в газовой фазе не превышает 3 ккал/моль (табл. 1), может оказаться наиболее стабильной, что и наблюдается в УФ спектрах их водных растворов [3]. Однако форма А NH₂- и SH-замещенных гетероциклов I б,в и II б, в должна быть также доминирующей в растворе, т. к. ΔH формы Б этих соединений в газовой фазе составляет более 10 ккал/моль, и межмолекулярные взаимодействия не могут привести к столь большому изменению этой величины (табл. 1). Этот вывод подтверждается спектральными исследованиями соединений I б и II б [3].

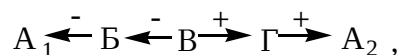
Последовательность, образованная из формы А 4-замещенных пиридинов (III), имеет следующий вид:



IIIa: X=O, R=H; IIIб: X=O, R=CH₃; IIIв: X=NH, R=H;
IIIг: X=NH, R=CH₃; IIIд: X=S, R=H; IIIе: X=S, R=CH₃.

Выбор формы А₁ в качестве первого члена последовательности не существен, т. к. ни одна из форм Б или Г соединений III не является таутомером "Б". Поэтому такую же последовательность можно образовать из другой резонансной формы А₂ посредством 1,3-переноса протона группы XH в направлении (-). Формы Б и Г при отсутствии заместителей в кольце не различаются, и поэтому оба направления таутомеризации ключевой формы В также не могут различаться. Схема таутомерных переходов, построенная в соответствии с последовательностью, образованной из формы А₁ соединений III, при R(H) имеет следующий вид:

где направление переноса протона ключевой формы В будет определять

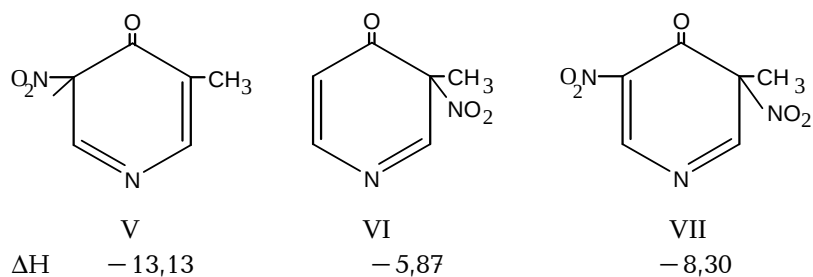


природа заместителей.

Главными таутомерами соединений IIIa-e, согласно их принципу ОГТ, должны быть формы А и В. Последняя содержит винилог группы $\text{NH}-\text{C}=\text{X}$, которая характерна для таутомера “Б”, и поэтому должна быть более стабильной, чем формы Б и Г рассматриваемых соединений. Кроме того, в одном из способов получения 4-гидроксипиридинов форма В является кинетическим продуктом реакции [4]. Величины ΔH таутомерных форм соединений IIIa-e подтверждают правомерность применения их принципа ОГТ (табл. 1).

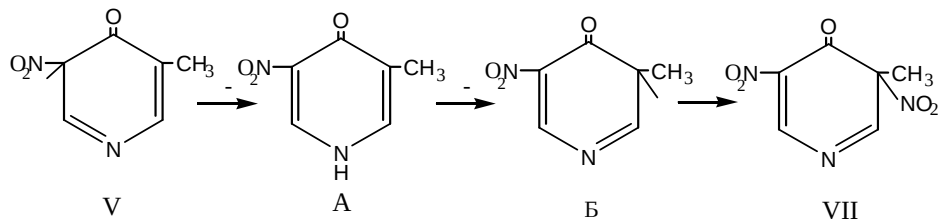
Состав равновесной смеси таутомерных форм соединений IIIa-e определяется термодинамической устойчивостью двух наиболее стабильных структур А и В. Известно, что в полярных растворителях преобладает форма В соединений III а и III д, а в газовой фазе или неполярных растворителях – их форма А [5]. Переход формы В в наиболее стабильную форму А этих соединений может происходить посредством внутримолекулярного переноса протона независимо от среды, в которой они находятся. Поскольку величина ΔH формы В в газовой фазе, например, для соединения III д составляет более 20 ккал/моль (табл. 1), то преобладание этой формы в полярных растворителях не может быть связано со взаимодействиями молекула – растворитель. Однако этот факт может быть обусловлен самоассоциацией форм В, в результате которой положение равновесия между формами А и В будет смещено в сторону последней. Такая самоассоциация возможна не только для соединений III, но и для таутомера “Б” любых моно-, ди- и тризамещенных гетероциклов. Однако переходы между структурами А и Б этих соединений могут происходить непосредственно, и поэтому положение равновесия между этими формами зависит только от величины ΔH их формы Б. Изменение ΔH форм А и Б в полярных растворителях возможно только для гидроксизамещенных гетероциклов, т. к. разность их энергий должна быть незначительной.

Выше было отмечено, что перенос протона ключевой формы В в направлениях (+) и (-) в схеме таутомерных переходов незамещенных соединений IIIa, IIIв и IIIд является инвариантным. Однако такой перенос протона в схеме 3-метилзамещенных соединений IIIб, IIIг и IIIе, согласно расчетам ΔH таутомерных форм Б и Г, должен происходить в направлении (+) (табл. 1). Поэтому в переходе $\text{B} \rightarrow \text{A}$ этих соединений может участвовать только интермедиат Г, который способен вступать в реакции электрофильного замещения. Этот интермедиат, например в реакциях нитрования, может образовать вначале 5-нитро-, а затем 3,5-динитропроизводные V и VII, соответственно. Расчеты теплот образования ΔH , ккал/моль 5-нитро- (V) и 3-нитропроизводных (VI) соединения III б указывают на термодинамическую устойчивость структуры V, которая соответствует строению субстрата Г. Заметим, что незамещенное соединение IIIa образует, в зависимости от условий реакции нитрования, как моно-, так и 3,5-динитропиридоны [6].



Нитрование первоначально образующегося продукта V связано с возможностью его таутомеризации, которую представим следующим образом:

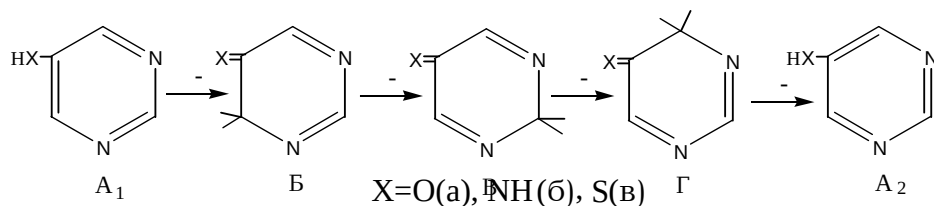
Последовательное смещение протона при C-5 приводит к образованию



интермедиата Б, который способен вступать в реакцию вторичного нитрования. Следовательно, применяя принцип ОГТ гетероароматических соединений, можно установить последовательность элементарных стадий их химических реакций. Очевидно, что большое разнообразие химических реакций данного соединения обусловлено, в первую очередь, возможностью реализации его таутомерных превращений.

В зависимости от природы заместителя R в положении 3 соединений III $\Delta\Delta H$ их форм Б и Г может быть изменена и форма Б может оказаться более стабильной. В этом случае продукт электрофильного замещения будет соответствовать субстрату Б. Вторичное замещение в образовавшемся продукте не может иметь место, т. к. в нем отсутствует атом водорода, подверженный таутомеризации. Поэтому, определив с помощью расчетов $\Delta\Delta H$ таутомерных форм Б и Г 3-замещенных пиридинов (III), можно легко выявить их потенциальную реакционную способность. Такие расчеты нужны только для тех моно- и дизамещенных гетероциклов, которые содержат соответственно одну или две одинаковые группы ХН, расположенные симметрично относительно кольцевых атомов азота. Во всех остальных случаях потенциальную реакционную способность данного соединения можно выявить без привлечения результатов эксперимента или расчетов. Направление переноса протона ключевой формы в схеме таутомерных превращений данного соединения определяется однозначно, и поэтому его реакционная способность зависит только от величины $\Delta\Delta H$ главных таутомеров. Качественное определение этой величины, в свою очередь, зависит от положения групп ХН в форме А данного соединения и электроотрицательности гетероатома Х в этих группах.

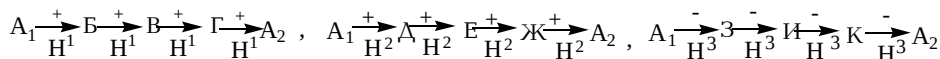
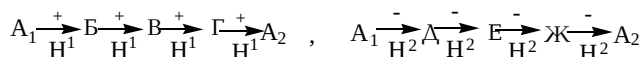
Выбор формы A_1 в качестве первого члена последовательности таутомерных форм 5-замещенных пиримидинов (IV) также не существен, т.к. ни одна из их форм Б или Г не является таутомером “Б”.



Группа ХН в соединениях IV расположена симметрично относительно кольцевых атомов азота, и поэтому их формы Б и Г при отсутствии заместителей в кольце являются идентичными.

Согласно принципу ОГТ тех гетероциклов, из формы А которых невозможно образовать таутомер “Б”, их форма А должна быть доминирующей, независимо от природы Х в группе ХН. Действительно, расчеты $\Delta\Delta H$ таутомерных форм соединений IVa-в указывают на доминирование их формы А даже в случае гидроксизамещенного аналога IV а (табл. 1).

Из формы A_1 подавляющего большинства ди- и тризамещенных шестичленных гетероциклов можно образовать соответственно две и три последовательности, каждая из которых состоит из пяти членов. Эти последовательности образуются с помощью 1,3-переноса протонов H^i ($i=1,2,3$), содержащих в их группах ХН, УН, ЗН, соответственно, и имеют следующий вид:

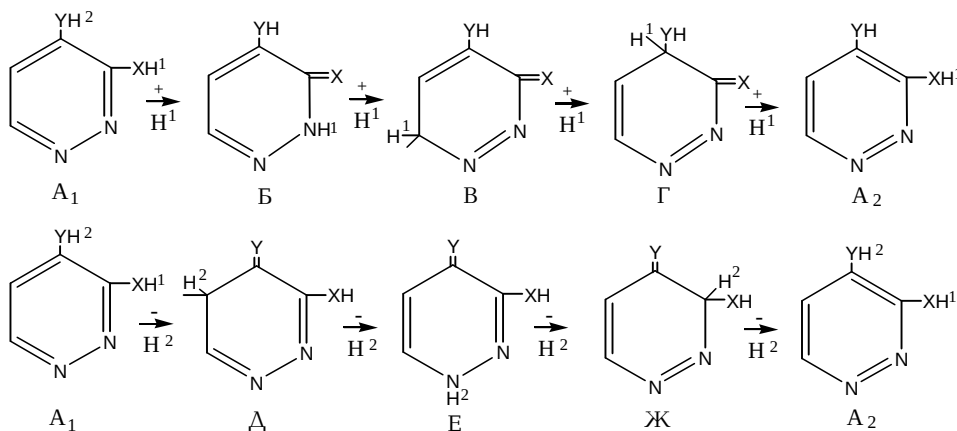


где знаки направления переноса протона H^i в зависимости от положения групп в форме А данного соединения могут быть другими.

Приведем примеры применения принципа ОГТ данного ди- и тризамещенного шестичленного гетероцикла, достоверность которого

установим также с помощью расчетов $\Delta\Delta H$ всех его возможных изомерных структур.

Выбор резонансной формы А для 3,4-дизамещенных пиридазинов (VIII) определяется возможностью образования из нее таутомера “Б”. Из формы А этих соединений можно образовать следующие две последовательности:



VIIIa: X=Y=O; VIIIб: X=Y=S; VIIIв: X=O, Y=NH; VIIIг: X=O, Y=S; VIII д: X=NH, Y=S; VIIIе: X=NH, Y=O; VIIIж: X=S, Y=O;

Выбор последовательности, в соответствии с которой должна быть построена схема таутомерных переходов соединений VIII, зависит от природы гетероатомов в группах XH и YH, содержащихся в их форме А. Если обе эти группы являются одинаковыми или X в группе XH является более электроотрицательным атомом, чем Y в группе YH, то такую схему следует построить в соответствии с первой последовательностью. Главными таутомерами соединений VIII а и VIII б должны быть их структуры А и Б, т.к. таутомер “Б” может быть получен из их формы А только с помощью переноса протона H¹ в направлении (+). Эти же формы должны быть наиболее стабильными и для соединений VIIIв-д, поскольку отрыв протона H¹ от более электроотрицательного гетероатома X должен происходить быстрее, чем отрыв протона H² от атома Y. Так как электроотрицательность гетероатомов увеличивается в ряду S<N<O, а степень делокализации в амидной группе является высокой, то разность энергий между формами А и Б соединений VIIIа, VIIIг и VIIIд должна быть незначительной. Структуры первой последовательности являются истинными таутомерными формами соединений VIIIа-д, а структуры второй – их квазиформами.

Расчеты таутомерных форм соединений VIII а-д находятся в полном соответствии с их принципом ОГТ. Действительно, наиболее стабильными структурами этих соединений являются их формы А и Б, а

разность энергий между этими формами для соединений VIII а, VIII в и VIII г является незначительной (табл. 2). Вместе с тем форма А для соединений VIII б и VIII д значительно стабильнее, чем их форма Б, т. к. эффект делокализации в группе NH-C=X, содержащейся в таутомере “Б”, является слабым (табл. 2).

Таблица 2

Относительная стабильность (ΔH , ккал/моль) таутомерных форм 3,4-дизамещенных пиридазинов (VIII).

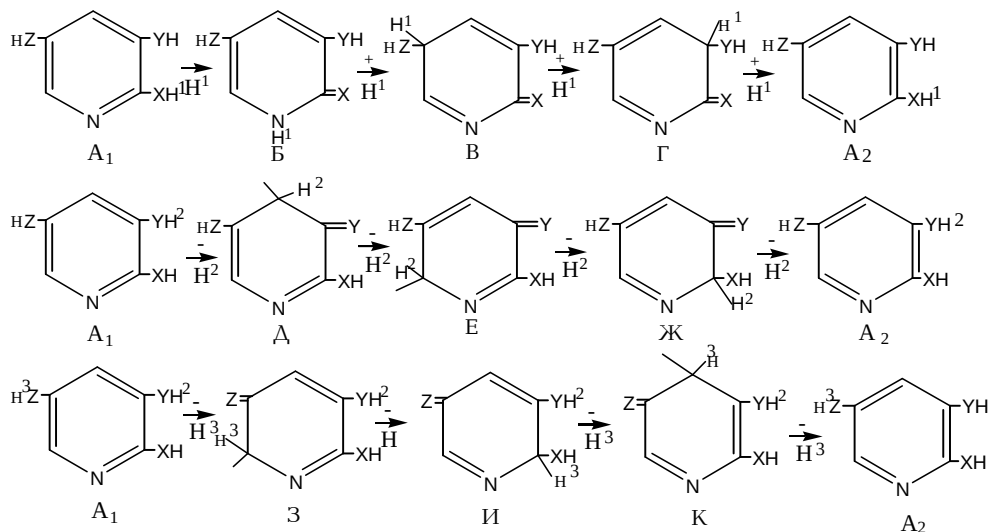
Соединение	X	Y	A	Б	В	Г	Д	Е	Ж
VIIIa	O	O	0	0,24	12,28	19,16	10,09	8,024	18,40
VIIIб	S	S	0	16,15	33,63	43,45	35,21	25,73	40,83
VIIIв	O	NH	0	0,62	8,23	17,11	14,69	15,81	22,68
VIIIг	O	S	0	0,56	9,25	19,86	34,8	26,21	40,34
VIIIд	NH	S	0	12,39	13,99	21,49	28,03	18,10	36,96
VIIIе	NH	O	0	9,97	12,37	19,3	2,98	2,62	13,63
VIIIж	S	O	0	14,69	33,49	43,11	12,92	9,97	19,98

Если Y в группе YH является более электроотрицательным гетероатомом, чем X в группе XH, то главные таутомеры таких соединений VIIIе и VIIIж будут находиться во второй последовательности. Принцип ОГТ этих соединений базируется также на различии в электроотрицательностях групп XH и YH, содержащихся в форме А данного соединения. Поскольку Y является атомом кислорода, то отрыв протона от наиболее электроотрицательного атома должен происходить быстрее. Кроме того, эффект делокализации в группах NH-C=X, содержащихся в форме Б для соединений VIIIе и VIIIж, является слабым, и потому их главными таутомерами должны быть формы А, Д и Е. При этом форма Е должна быть второй по стабильности структурой соединений VIII е и VIII ж, т. к. в ней содержится группировка NH-C=C-C=O, которая является винилом амидной группы. Члены второй последовательности, образованной из формы А1 соединений VIIIе и VIIIж, должны быть их истинными таутомерными формами, а формы Б, В и Г – квазиформами. Вероятность реализации последних равна нулю независимо от условий реакции или факторов, влияющих на ΔH таутомерных форм этих соединений.

Расчеты ΔH таутомерных форм соединений VIII е и VIII ж подтверждают достоверность их принципа ОГТ. Действительно, формы А, Д и Е оказались наиболее стабильными структурами этих соединений, причем их форма Е является второй по стабильности. Как и следовало ожидать, термодинамическая устойчивость форм Б и В для соединений VIII е и VIII ж оказалась ниже относительно соответствующих их форм Д и Е, и поэтому структуры Б, В и Г являются квазиформами этих соединений.

На примере 2,3,5-тризамещенных пиридинов (IX) покажем правомерность применения принципа ОГТ большинства тризамещенных шестичленных

гетероциклов. С помощью переноса протонов H^1 , H^2 и H^3 , связанных соответственно с гетероатомами X, Y и Z, из формы A соединений IX образуем следующие три последовательности:



IXа: X=Y=Z=O; IXб: X=Y=Z=S; IXв: X=O, Y=NH, Z=S; IXг: X=O, Y=S, Z=NH; IXд: X=NH, Y=O, Z=NH; IXе: X=S, Y=O, Z=NH; IXж: X=NH, Y=S, Z=O; IXз: X=S, Y=NH, Z=O

Выбор формы A₁ в качестве первого члена последовательностей, образованных из формы A данного соединения IX, определяется возможностью образования из нее таутомера "Б".

Принцип ОГТ данного соединения IX базируется также на различии в электроотрицательностях гетероатомов в группах XH, YH и ZH, содержащихся в его форме A. Поскольку эти группы для соединений IXа и IXб являются одинаковыми, то наибольшая вероятность переноса протона H^i ($i=1,2,3$) из их формы A₁ определяется возможностью образования из нее таутомера "Б". Так как этот таутомер может быть образован только с помощью переноса протона H^1 , то главными таутомерами соединений IXа и IXб должны быть их структуры A и Б. Эти структуры должны быть наиболее стабильными и для соединений IXв и IXг, поскольку X в их группе XH является самым электроотрицательным из трех гетероатомов X, Y и Z. Если же Y в группе YH является наиболее электроотрицательным из этих трех гетероатомов, то главными таутомерами таких соединений IX должны быть их формы A и Д. Поскольку самым электроотрицательным гетероатомом в группах XH, YH и ZH, содержащихся в форме A соединений IXж и IXз, является Z, то их главными таутомерами должны быть формы A и З.

Расчеты $\Delta\Delta H$ таутомерных форм соединений IXа-з подтверждают правомерность применения принципа ОГТ тризамещенных шестичленных гетероциклов. Действительно, наиболее стабильными структурами соединений

IXа-г являются их формы А и Б, а формы А и Д оказались главными таутомерами соединений IXд и IXе (табл. 3). Как и следовало ожидать, наиболее стабильные структуры соединений IXж и IXз содержатся в третьей последовательности, образованной из их формы А (табл. 3).

Таблица 3

Относительная стабильность (ΔH , ккал/моль) таутомерных форм 3,4-дизамещенных пиридазинов (IX)

Соединение	X	Y	Z	A	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К
IX а	O	O	O	0	1,28	19,57	18,43	11,81	9,67	17,37	9,58	18,18	12,23
IX б	S	S	S	0	15,78	42,47	43,5	36,12	35,58	42,18	33,6	40,67	33,13
IX в	O	NH	S	0	0,29	13,76	15,14	15,38	15,66	22,09	25,24	31,19	30,43
IX г	O	S	NH	0	3,96	18,86	12,33	27,13	22,33	30,94	17,98	23,9	17,81
IX д	NH	O	NH	0	18,31	21,71	15,89	0,12	0,13	8,9	11,07	19,99	13,08
IX е	S	O	NH	0	19,06	41,57	37,67	6,73	7,57	12,95	17,91	23,9	17,24
IX ж	NH	S	O	0	19,65	26,23	23,88	29,03	26,9	38,24	8,5	19,37	8,98
IX з	S	NH	O	0	14,38	39,7	44,14	19,34	20,17	26,53	7,66	15,91	8,01

Таким образом, результаты расчетов теплот образования всех изомерных структур данного соединения находятся в полном соответствии с его принципом ОГТ. Приведенные в данной работе и ранее [1] многочисленные примеры теоретического определения главных таутомеров различных моно-, ди- и тризамещенных пиридинов и диазинов показывают, что их принципы ОГТ должны быть общими для всех других подобных соединений. Определение всех истинных таутомерных форм, среди которых содержатся две, а в некоторых случаях и три наиболее стабильные структуры данного соединения, позволяет легко выявить его потенциальную реакционную способность.

**ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏՈՐՈԱՐՈՄԱՏԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԳԼԽԱՎՈՐ
ՏԱՌԻՏՈՄԵՐՆԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԿՋԲՈՒՆՔՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՄԱՆ ՈՐՈՇ
ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ**

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Ռ. Ֆ. ՊԱՊՈՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ավելի վաղ բացահայտվել են վեցանդամանի հետերոարոմատիկ միացությունների գլխավոր տաուտոմերների որոշման սկզբունքները: Հանաձայն այդ սկզբունքների, տվյալ միացության ամենից ավելի կայուն կառուցվածքները որոշվում են առանց նրա որևէ փորձարարական հետազոտությունների կամ տեսական հաշվարկների արդյունքների ներգրավման: Տվյալ աշխատանքում բերվել են այդ սկզբունքների կիրառման նոր օրինակներ, կապված տարբեր մոնո-, դի- և եռտեղակալված պիրիդինների և դիազինների տաուտոմերիայի տեսական հետազոտման հետ: Տվյալ միացության գլխավոր տաուտոմերների որոշման սկզբունքի ճշտությունը, ինչպես և նախկինում, հաստատվել է նրա բոլոր իզոմերային կառուցվածքների գոյացման ջերմությունների քվանտաքիմիական հաշվարկների միջոցով: Ցույց է տրված, որ տվյալ միացության գլխավոր տաուտոմերների և մնացած տաուտոմերային ձևերի որոշումը թույլ է տալիս հեշտ բացահայտել նրա պոտենցիալ ռեակցիոնունակությունը:

**SOME EXAMPLES OF APPLICATION OF THE PRINCIPLES
OF DETERMINATION OF THE MAIN TAUTOMERS OF SIX-MEMBER
HETEROAROMATIC COMPOUNDS**

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

Earlier the principles of determination of the main tautomers of six-member heteroaromatic compounds containing one, two or three XH groups ($X = O, NH, S$) in their aromatic form have been revealed. According to these principles the most stable tautomeric forms of the given compound are determined without drawing in any results of the experimental investigations or theoretical calculations. Some new examples of the application of these principles for theoretical study of the tautomerism of different mono-, di- and trisubstituted pyridines and diazines are given in the present work. The trustworthiness of the principle of determination of the main tautomers of the present heterocycle has been confirmed by means of quantum-chemical calculations of the heats of formation for all its isomeric structures. It has been shown that the determination of the main tautomers and the rest of the tautomeric forms of the present compound permits to reveal easily its potential reaction ability.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 21.
- [2] Stewart James J.P. // Comput.Chem., 1989, v.10, №2, p. 221.
- [3] Katritzky A.R., Lagowsky J.M. // Adv.Heterocyclic Chem., 1962, v. 1, p.131.
- [4] Kholý J.E.El., Mishrikey M.M., Atheh R.F. // J.Heterocyclic Chem., 1973, v.10, №2, p. 665.
- [5] Катрицкий А.Р. // Успехи химии, 1972, т. 41, №4, с. 700.
- [6] Brignell B.J., Katritzky A.R., Tarhan H.O. // J.Chem.Soc (B), 1968, №12, p. 1477.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА МЕДИ (II)
РАЗЛИЧНЫМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ
УСЛОВИЯХ

Е.Г. ГРИГОРЬЯН, О.М. НИАЗЯН И С.Л. ХАРАТЯН

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

Поступило 20 III 2006

Изучено взаимодействие оксида меди (II) с углеродом, полиэтиленом, полистиролом и уротропином в температурном интервале 20-1000°C с использованием дериватографического метода анализа. Показано, что реакция, приводящая к восстановлению металла из оксида, в случае полиэтилена и полистирола протекает по сравнению с углеродом при более низких температурах (начало реакции восстановления 290 и 320°C, соответственно, вместо 430°C) и с более низкой энергией активации (163 ± 4 и 125 ± 4 кДж/моль, соответственно, вместо 230 ± 8 кДж/моль). В исследованном диапазоне скоростей нагрева (2,5-20°/мин) уротропин не восстанавливает медь из оксида меди (II), что связано с низкой температурой его разложения и удаления из системы.

Рис. 7, библиографических ссылок 22.

При изучении процессов восстановления оксидов металлов в качестве восстановителей часто используют газы, такие, как водород [1,2], оксид углерода [3,4], а из твердых восстановителей употребляются углерод [5-7], активные металлы [8], а также кремний [9]. В литературе описаны случаи использования в качестве восстановителя метана и продуктов его цепного окисления [10,11].

Как показано в работе [12], твердыми восстановителями могут служить также органические соединения, которые содержат разные восстанавливающие элементы (C, H) и получили название «комбинированные восстановители». Нами ранее изучалось восстановление оксида меди (II) одним из таких комбинированных восстановителей – полистиролом с использованием дифференциально-термического метода [13].

При помощи этого метода возможно исследование химических реакций и физико-химических превращений, сопровождающихся экзо- или эндотермическими эффектами. Указанные тепловые эффекты могут быть обнаружены методом дифференциально-термического анализа (ДТА), характеризующегося высокой чувствительностью. Во многих случаях превращения сопровождаются также изменением массы, которое может быть с большой точностью определено при помощи термогравиметрического метода (ТГ) [14,15].

В настоящей работе представлены результаты сравнительных исследований восстановления оксида меди углеродом и рядом комбинированных восстановителей с помощью дифференциально-термического метода анализа. Проведена кинетическая обработка полученных экспериментальных данных для расчета эффективных кинетических параметров протекающих реакций.

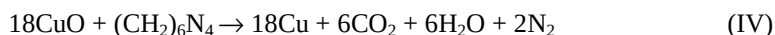
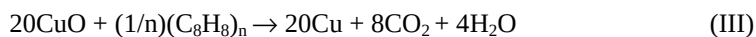
Экспериментальная часть

Исследования проводились на дериватографической установке марки “Derivatograph MOM Q-1500” (Венгрия), подключенной к персональному компьютеру, что позволило произвести одновременную запись всех параметров процесса и обработку полученных данных. Установка позволяет наблюдать за поведением изучаемой системы в режиме линейного нарастания температуры до 1000°C со скоростью нагрева от 2,5 до 20°C/мин.

Данный метод анализа позволил одновременно следить как за физико-химическими превращениями, происходящими в образце с поглощением или выделением тепла (ДТА), так и фиксировать изменение массы образца (ТГ) и скорость изменения последней (ДТГ) при повышении температуры с постоянной скоростью [16]. В качестве исходных реагентов использовались: порошкообразный оксид меди (II) (ГОСТ 6539-71, “ч.д.а.”) дисперсностью ~30÷50 мкм, углерод марки П-803 (ламповая сажа с удельной поверхностью 36 м²/г), полиэтилен марки Д-277 (ГОСТ 277276-273), полистирол марки ПЭС-1 (ГОСТ 20282-74) и уротропин (ТУ 6-09-09-353-74).

Исследованы реакции восстановления оксида меди (II) углеродом, полиэтиленом (ПЭ), полистиролом (ПС) и уротропином (УР) в условиях линейного нагрева в потоке азота и гелия.

При подготовке исходных смесей соответствующие молярные соотношения между реагентами были подобраны исходя из стехиометрии нижеприведенных реакций:



Образцы массой 100 или 200 мг, подготовленные путем предварительного перемешивания исходных порошков, помещались в тигель и нагревались до необходимой температуры с заданной скоростью. Отдельно изучалось также поведение самих комбинированных восстановителей (ПЭ, ПС и УР) в аналогичных условиях нагрева.

Результаты и их обсуждение

Система CuO-C

Дериватограмма, полученная для смеси 2CuO+C, приведена на рис. 1.

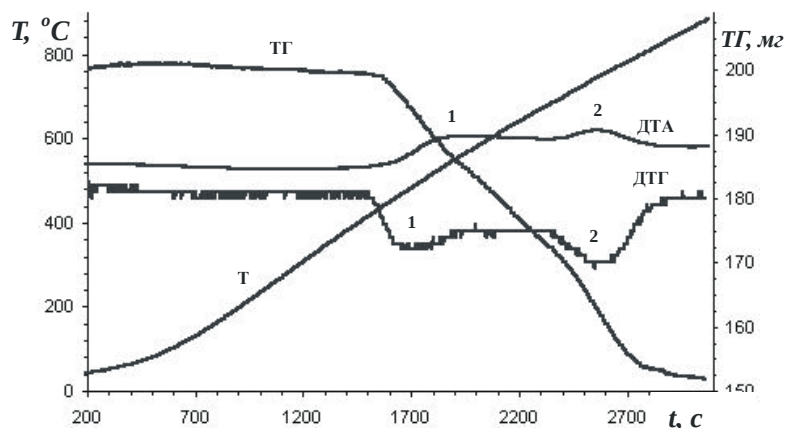


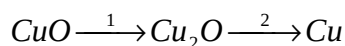
Рис. 1. Дериватограмма смеси 2CuO+C; V=20°/мин; m=200 мг.

Согласно дериватограмме, в данной системе имеет место экзотермическое двухстадийное превращение (кр. ДТА), следующее из ТГ и ДТГ кр. 1, 2. Температурные интервалы протекания стадий в случае повышения температуры со скоростью 20°/мин составляют:

для первой стадии: от 430 до 650°С

для второй стадии: от 650 до 850°С

Наличие стадийности, предположительно, можно объяснить образованием оксида меди (I) в промежуточной (первой) стадии и ее дальнейшим восстановлением до металлической меди:



Протекание реакции по вышеуказанной схеме подтверждено термогравиметрическими и дифференциально-термогравиметрическими исследованиями. Общее изменение массы, согласно кривой ТГ, составляет 25% исходного веса, что соответствует образованию металлической меди по брутто-реакции (I). Убыль массы ($\Delta m_1=12,8\%$), соответствующая первой стадии, указывает на образование Cu_2O , и затем на дальнейшее его восстановление до

металлической меди ($\Delta m_2=12\%$). При изменении количественного соотношения между реагентами в исследуемой смеси, а именно, уменьшении количества углерода в два раза (смесь $2\text{CuO}+0,5\text{C}$) наблюдается восстановление оксида меди (II) лишь до оксида меди (I) – протекание лишь первой стадии (рис. 2).

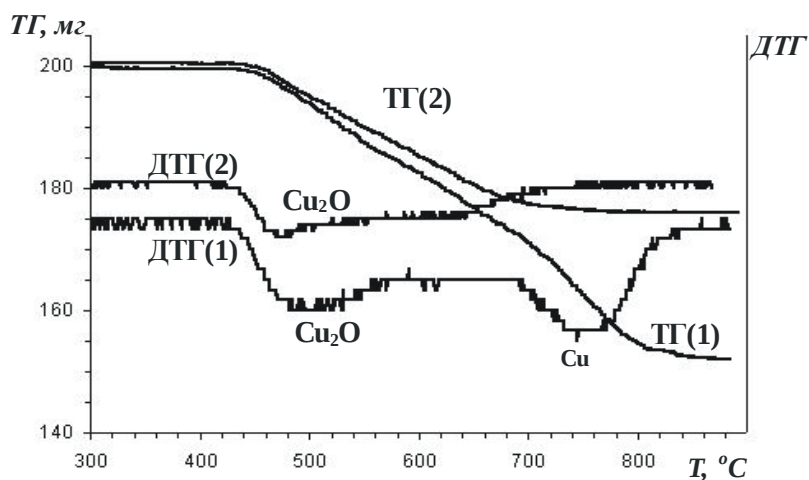
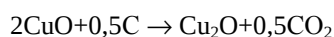
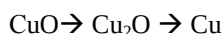


Рис. 2. Термогравиметрические и дифференциально-термогравиметрические кривые смесей: 1- $2\text{CuO}+\text{C}$; 2- $2\text{CuO}+0,5\text{C}$; $V=20^\circ/\text{мин}$; $m=200\text{ мг}$.

В этом случае в исследуемом интервале температуры (до 870°C) убыль массы равна 13% от исходной смеси, что соответствует образованию Cu_2O по реакции:



Следует отметить, что в литературе известны работы [7,17], в которых также показана как двухстадийность реакции восстановления CuO углеродом, так и зависимость стадийности от количественного соотношения между исходными веществами. Приведенные в указанных работах схемы реакции восстановления CuO углеродом совпадают со схемой, предложенной нами:



Система CuO-ПЭ

На дериватограмме, полученной для стехиометрической смеси 6CuO-ПЭ (рис. 3), видно, что в данной системе также имеет место двухстадийное экзотермическое превращение.

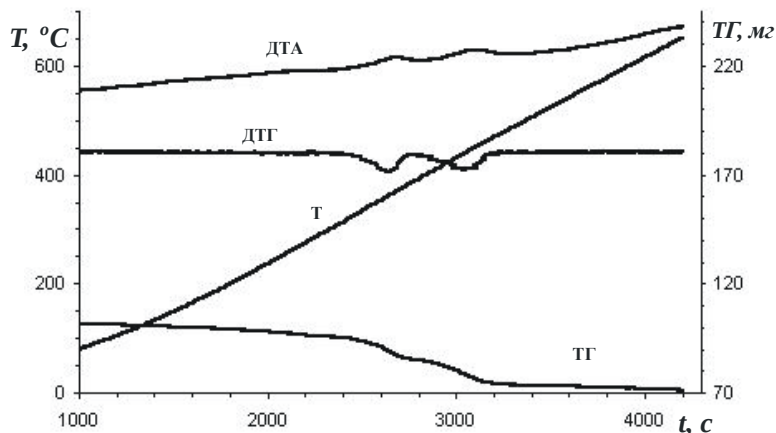


Рис. 3. Термографический анализ стехиометрической смеси CuO-ПЭ; $V=10^\circ/\text{мин}$, $m=100 \text{ мг}$.

Первая стадия, согласно кривой DTA, протекает в температурном интервале от 290 до 350°C, вторая – от 350 до 470°C. Описанный процесс приводит к полному восстановлению меди, подтверждением чему служит изменение массы исходной смеси согласно кривой ТГ (24.4%), что соответствует полному восстановлению оксида меди по реакции (II). При этом остаток массы (~75 %) соответствует содержанию элементарной меди в исходной смеси.

Интересно отметить, что, в отличие от системы CuO-C, в данном случае (система CuO-ПЭ) стадийность протекания процесса никак не связана с относительным содержанием восстановителя в исходной смеси. В пользу этого утверждения свидетельствует тот факт, что уменьшение относительного содержания ПЭ в два раза в исходной смеси не влияет на стадийность восстановления, и, следовательно, двухстадийность является результатом восстановительного характера ПЭ. Предполагаем, что суть этого явления заключается в том, что на начальных стадиях разложения ПЭ образуются легкие фрагменты, способные вести процесс при сравнительно низких температурах (первая стадия). Однако по мере расходования легких продуктов разложения ПЭ в системе остаются более тяжелые промежуточные продукты [18], с помощью которых восстановление протекает при более высоких температурах (вторая стадия).

Система CuO-ПС

Данная система была подробно изучена и описана нами ранее в работе [13]. Здесь она приводится лишь с целью сравнения. Отметим, что восстановление оксида меди ПС происходит в температурном интервале от 320 до 420°C (при нагревании со скоростью 10°/мин), имеет экзотермический характер и, в отличие от предыдущих реакций, протекает в одну кинетическую стадию.

Изучение процесса восстановления оксида меди углеродом, ПЭ и ПС в неизотермических условиях показало, что при увеличении скорости нагрева наблюдается смещение температуры начала процесса восстановления в область более высоких значений. Например, для системы CuO-ПС (рис.4) повышение скорости нагрева от 2,5 до 20°/мин приводит к смещению начальных температур превращения приблизительно на 50 градусов, для системы CuO-ПЭ – на 70 градусов, а в случае с системой CuO-С повышение скорости нагрева от 5 до 20°/мин смещает начальные температуры превращения на 35 градусов.

Аналогичное поведение наблюдается также при сравнении начальных температур разложения других комбинированных восстановителей.

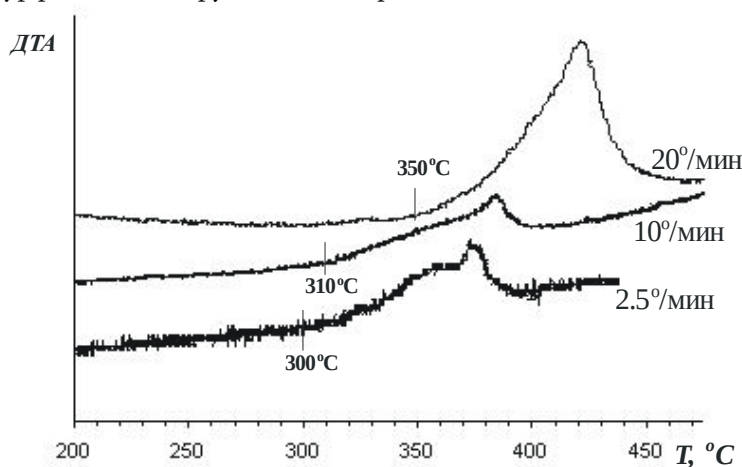


Рис. 4. Зависимость температурного интервала протекания реакции $20\text{CuO} + \text{ПС}$ от скорости нагрева.

Система CuO-УР

На рис. 5 приведена дериватограмма, полученная для стехиометрической смеси оксида меди и уротропина ($18\text{CuO} + (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$). Как следует из дериватограммы, в системе при 160°C протекает эндотермический процесс, сопровождающийся убылью массы. При этом количество вещества, остающееся в системе, равно исходному количеству оксида меди (91 мг).

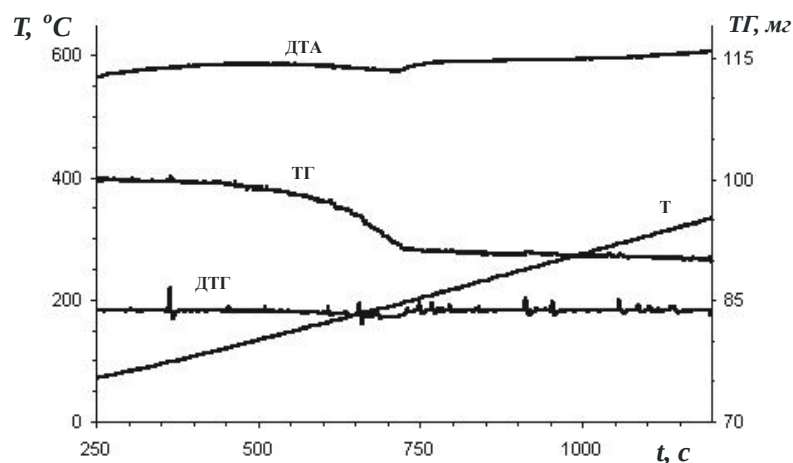


Рис. 5а. Дериватограмма смеси 18CuO+УР; $V=20^\circ/\text{мин}$; $m=100 \text{ мг}$.

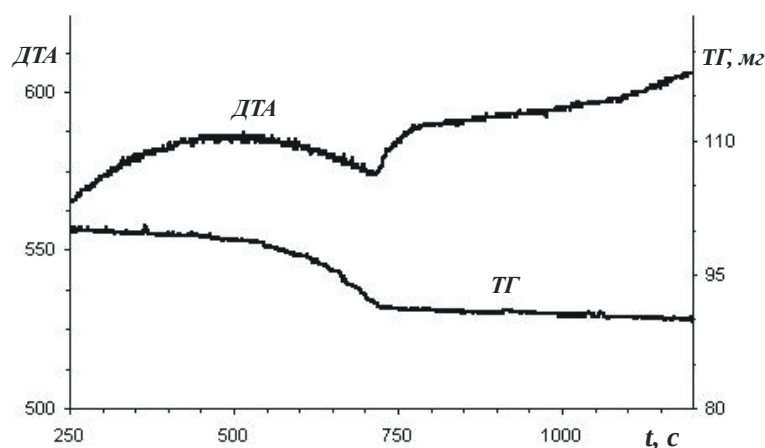


Рис. 5б. Кинетические кривые (ДТА и ТГ) смеси 18CuO+УР; $V=20^\circ/\text{мин}$; $m=100 \text{ мг}$.

Для объяснения процесса, имеющего место в данной системе, сравним дериватограмму, приведенную на рис. 5 (а и б) с дериватограммой разложения уротропина (рис. 6). Сопоставление показывает, что в указанных условиях при нагреве смеси 18CuO+(CH₂)₆N₄ происходит лишь разложение и удаление УР при характерной для этого соединения температуре 160°C (рис. 5а). При этом убыль массы, согласно кривой ТГ, точно соответствует содержанию УР в исходной смеси (рис. 5б).

Следует отметить что начальная температура разложения УР (160°C) значительно ниже начальных температур разложения ПС (360°C) и ПЭ (400°C) (рис. 6). Можно утверждать, что именно это обстоятельство в изучаемых условиях позволяет ПС и ПЭ, в отличие от УР, восстанавливать оксид меди. Это означает, что восстановление металла данным комбинированным восстановителем при определенной скорости повышения температуры зависит

от температурных областей разложения восстановителя и протекания восстановительной реакции. Если при данной скорости повышения температуры происходит перекрывание температурных областей процессов разложения комбинированного восстановителя и реакции восстановления, то имеет место восстановление.

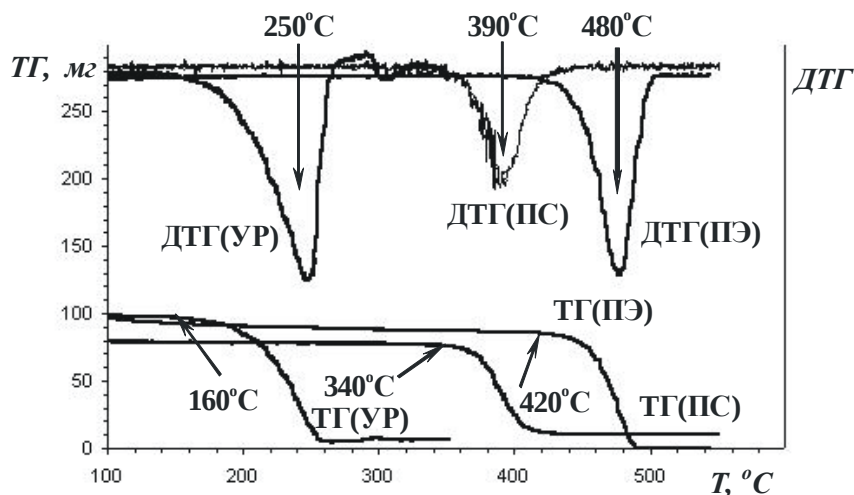


Рис. 6. Кривые разложения ПС ($m=80$ мг), УР и ПЭ ($m=100$ мг) при $V=10^\circ/\text{мин}$.

Таким образом, даже при максимально возможной для данного прибора скорости нагрева образца ($20^\circ/\text{мин}$) восстановление меди уротропином не происходит, т. к. последний разлагается и покидает систему, не успев прореагировать с оксидом меди. Однако, согласно вышеприведенным результатам, увеличение скорости нагрева приводит к смещению начальных температур разложения комбинированного восстановителя и реакции восстановления в область более высоких значений. Следовательно, можно предположить, что при скорости нагрева, превышающей $20^\circ/\text{мин}$, УР проявит свойства комбинированного восстановителя. Доказательством этому является восстановление оксида меди УР в режиме горения [12], где скорости нагрева намного выше ($150^\circ/\text{с}$).

Кинетический расчет

Кинетический анализ полученных экспериментальных данных был проведен с использованием известных неизотермических методов, позволяющих рассчитать эффективную энергию активации изучаемых реакций. Они основаны на классических понятиях химической кинетики, в которых учитываются особенности термического анализа. В частности, для расчета эффективной энергии активации сложного восстановительного процесса в

неизотермических условиях известны различные подходы, среди которых наиболее распространены метод Киссинджера [19] и метод Озавы [20].

Ранее авторами работы [21] было показано, что значения энергий активации, рассчитанные по двум указанным методам, практически совпадают. Учитывая это, в данной работе приведены расчеты только на основе метода Киссинджера. Согласно последнему, температура, соответствующая максимальному отклонению на кривой ДТА ($T_{\max}^{DTA}$), связана со скоростью нагрева (V °/мин) следующим уравнением:

$$\ln \left(\frac{V}{(T_{\max}^{DTA})^2} \right) = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{\max}^{DTA}} \right)$$

где $T_{\max}^{DTA}$ – температура (в Кельвинах), соответствующая максимальному отклонению на кривой ДТА; A – постоянная; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная.

Используя уравнение Киссинджера, проведен расчет значений эффективных энергий активации исследованных реакций. В частности, на рис. 7 приведены результаты обработки экспериментальных данных в соответствующих координатах для вторых стадий реакций восстановления оксида меди углеродом (пр. 1) и полиэтиленом (пр. 2), а также реакции восстановления оксида меди полистиролом (пр. 3).

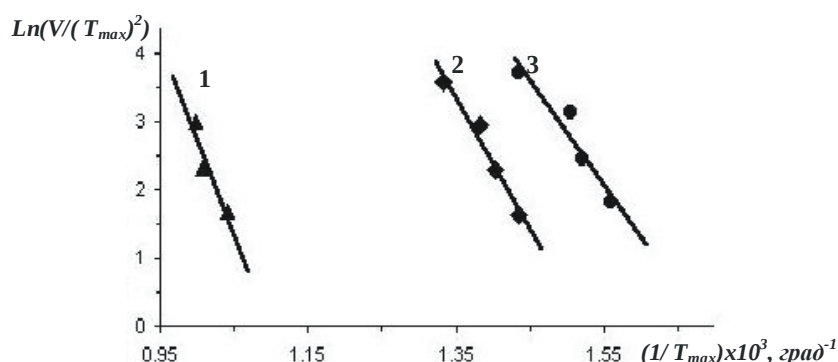


Рис. 7. Экспериментальные данные реакции восстановления CuO углеродом (1), ПЭ (2) и ПС (3), обработанные согласно уравнению Киссинджера.

Вычисленные значения эффективных энергий активации описанных реакций оказались равными соответственно:

для реакции $2\text{CuO} \cdot \text{C}$: $E_1 = 155 \pm 4 \text{ кДж/моль}$

(I стадия, образование Cu_2O);

$E_2 = 230 \pm 8 \text{ кДж/моль}$

(II стадия, образование металлической меди);

для реакции $6\text{CuO} + \text{ПЭ}$: $E_1 = 125 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ (I стадия);

$E_2 = 163 \pm 4 \text{ кДж/моль}$ (II стадия);
для реакции $20\text{CuO} + \text{ПС}$: $E = 125 \pm 4 \text{ кДж/моль}$

Отметим, что погрешность при расчете значений эффективных энергий активации составляет 3-6%.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что восстановление металла из оксида меди углеродом протекает по сравнению с ПЭ и ПС при более высоких температурах (начало реакции восстановления: 430°C вместо 290 и 320°C , соответственно) и со сравнительно большей энергией активации (соответственно $230 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ вместо 163 ± 4 и $125 \pm 4 \text{ кДж/моль}$). Это следовало ожидать, т. к. разложение ПС и ПЭ с образованием промежуточных газообразных активных частиц [18] приводит к восстановлению оксида с меньшей энергией активации, тогда как реакция $2\text{CuO} + \text{C}$, являющаяся твердофазной, протекет при более высоких температурах со значительно высокими значениями энергии активации. Полученное значение энергии активации для второй стадии реакции восстановления оксида меди углеродом близко к значению, известному в литературе [22]. Согласно [22], реакция восстановления Cu_2O графитом в вакууме в изотермических условиях протекает с энергией активации $206 \pm 16 \text{ кДж/моль}$.

Что касается уротропина, то в исследуемых условиях он не проявляет свойства восстановителя из-за низкой температуры разложения. Однако это не исключает возможность восстановления меди УР при более высоких скоростях нагрева.

Экспериментальное изучение процессов восстановления оксида меди(II) углеродом и комбинированными восстановителями (полистирол, полиэтилен и уротропин) методом дифференциально-термического анализа приводит к следующим заключениям.

а) В исследованном диапазоне скоростей нагрева ($2,5\text{-}20^\circ/\text{мин}$) как углерод, так и полиэтилен и полистирол восстанавливают оксид меди (II) и процесс имеет экзотермический характер.

б) Восстановление оксида меди углеродом и полиэтиленом является двухстадийным, а восстановление полистиролом – одностадийным процессом.

в) Определены значения эффективных энергий активации реакций восстановления оксида меди (II) углеродом, полиэтиленом и полистиролом.

г) В исследованном диапазоне скоростей нагрева уротропин не восстанавливает медь из оксида меди (II), что связано с его низкой температурой разложения.

**ՊՂՆՁԻ (II) ՕՔՍԻԴԻ ՏԱՐԲԵՐ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԻՉՆԵՐՈՎ
ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ**

Ե. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ և Ս.Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Օգտագործելով դիֆերենցիալ-ջերմային անալիզի մեթոդը ուսումնասիրվել է պղնձի (II) օքսիդի փոխազդեցությունը ածխածնի, պոլիէթիլենի, պոլիստիրոլի և ուրոտրոպինի հետ 20-1000°C ջերմաստիճանային տիրույթում: Ցույց է տրվել, որ մետաղօքսիդի փոխազդեցությունը պոլիէթիլենի և պոլիստիրոլի հետ բերում է մետաղի վերականգնման և ընթանում ածխածնով վերականգնման համեմատ ցածր ջերմաստիճանում (վերականգնման ռեակցիայի սկիզբը համապատասխանաբար 290 և 320°C, 430°C-ի փոխարեն), ինչպես նաև նկարագրվում է ցածր ակտիվացման էներգիայով (համապատասխանաբար 163±4 և 125±4 կՋ/մոլ, 230±8 կՋ/մոլ-ի փոխարեն): Տաքացման արագությունների հետազոտված տիրույթում ուրոտրոպինը չի վերականգնում պղինձը օքսիդից, ինչը պայմանավորված է ուրոտրոպինի քայքայման ցածր ջերմաստիճանով ու նրա քայքայման արգասիքների հեռացմամբ համակարգից:

**KINETICS AND MECHANISM OF COPPER (II) OXIDE REDUCTION BY
DIFFERENT REDUCERS UNDER THE NON-ISOTHERMAL CONDITIONS**

E. G. GRIGORYAN, O. M. NIAZYAN and S. L. KHARATYAN

Interaction between copper (II) oxide and carbon, polyethylene, polystyrene and urotropin within the temperature interval 20-1000°C using differential-thermal analysis method (DTA) has been studied. It has been shown that in the case of polyethylene and polystyrene the reaction of metal reduction takes place at lower temperatures as compared to carbon (the reduction reaction started at 290°C and 320°C, respectively, instead of 430°C) and with comparatively low activation energy (163±4 and 125±4 kJ/mol respectively, instead of 230±8 kJ/mol). It was revealed that under the studied interval of heating rates (from 2.5 to 20°C/min) urotropin does not reduce copper (II) oxide due to its low decomposition temperature and removing decomposition products from the system.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мамедов Э.А., Поповский В. А., Боресков Г.К. // Кинетика и катализ, 1970, т. 11, №4, с. 969.
- [2] Кузнецов А.И., Глыбин В.П. Некоторые закономерности кинетики и механизма получения и восстановления металлов. М., Наука, 1970.
- [3] Боресков Г.К., Наршнева В.И. // ДАН СССР, 1973, т. 213, с. 112.
- [4] Чепайкин Е.Г., Сальникова Е.Н., Хидекель М.Л. // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1987, №4, с. 455.
- [5] Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Яшин А.К., Костелов О.Л. Механизм и кинетика восстановления металлов. М., Наука, 1970, с. 24.
- [6] Sharma S.K., Vastola F.J., Walker P.L., Jr. // Carbon, 1997, v.35, p. 535.
- [7] Liu L., Zhang T.J., Cui K. // Jour. Mater. Res., 1999, v.14, p.4062.

- [8] *Вольский А.Н. Сергиевская Е.М.* Теория металлургических процессов. М., Мир, 1968.
- [9] *Бобкова О.С.* Силикотермическое восстановление металлов. М., Металлургия 1991.
- [10] *Манташян А.А., Ниязян О.М. Багдасарян В.Р.* А.с. 1301860 (1986) // Б.И. 1987, №13.
- [11] *Манташян А.А., Ниязян О.М. Багдасарян В.Р.* А.с. 119491А (1985) // Б.И. 1985, №44.
- [12] *Kharatyan S.L., Manukyan Kh.V., Yatsukyan M.H.* Abstracts of VII Intern. Symposium on SHS (Kracow, Poland, 6-9 July, 2003). Kracow, Book of Abstracts, 2003, p.60.
- [13] *Григорян Е.Г., Ниязян О.М., Арутюнян А.Б., Харатьян С.Л.* // Изв.вузов "Цветная металлургия", 2004, №5, с.72.
- [14] *Пилюян Г.О.* Введение в теорию термического анализа. М., Наука, 1964.
- [15] *Фиалко М.Б.* Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск. Изд-во ТГУ, 1981.
- [16] *Мержанов А.Г.* // Физика горения и взрыва, 1973, №1, с. 3.
- [17] *Yang H. Neguen G., McCormick P.G.* // Scr. Metall. Mater., 1995, v.32, p. 681.
- [18] *Peterson J.D., Vyazovkin S., Wight Ch.A.* // Macromol. Chem. Phys., 2001, v. 202, №6, p.775.
- [19] *Kissinger H.E.* // Anal. Chem., 1957, v. 29, p. 1702.
- [20] *Ozawa T.* // J. Thermal. Anal., 1975. v. 7, p. 601.
- [21] *Foend N.E., Mohamed M.A.* // J. Anal. Appl. Pirolisis., 2000, v. 56, p. 123.
- [22] *L'vov B.V.* // Thermochimica Acta., 2000, v. 360, p. 109.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №4, 2006 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7

**ОБРАЗОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА ПРИ
РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА В ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ ЧАСТИЦ, РАСПОЛОЖЕННЫХ НА
ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРА**

Г. Н. САРГСЯН

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

Поступило 16 XI 2005

Проведено исследование роли частиц с большим значением дипольного момента и ионов, адсорбированных на электронеutralной поверхности реактора, как источников формирования высококолебательно-возбужденных молекул при рекомбинации атомов в дальнедействующих электрических полях этих (адсорбированных) частиц. Для доказательства правильности математического моделирования обсуждаются результаты экспериментального исследования гетерогенной рекомбинации атомов водорода в ВЧ разряде в смеси H_2 , He, Cl_2 в случае, когда стенки стеклянной разрядной трубки покрыты слоем тефлона.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 19.

Известно, что при исследовании реакций окисления углеводородов различные покрытия стенок реакторов приводят к изменению скорости превращения исходных веществ [1–5]. В частности, в работах [6–9] показано, что взаимосвязь поверхностных и объемных процессов может быть причиной формирования различных структур в объеме, колебаний концентраций активных частиц в виде стоячих волн и, как следствие, различной эффективности протекания реакции в реакционной зоне.

В литературе также известны работы [10–14], в которых регистрировались возбужденные молекулы (H_2^*) в объеме, являющиеся продуктами гетерогенной рекомбинации атомов водорода на различных поверхностях. В частности, известно явление образования высококолебательно-возбужденных молекул водорода в продуктах высокочастотного разряда в случае, когда поверхность разрядной трубки покрыта тефлоновой пленкой [14–15].

Нами рассматривается конкретный механизм участия поверхностных активных центров в процессе гетерогенной рекомбинации с точки зрения интенсификации процесса генерации в объем колебательно-возбужденных частиц, образующихся в результате гетерогенной рекомбинации атомов в дальнедействующих полях этих центров.

Моделирование процесса рекомбинация атомов водорода в поле иона, расположенного на электронейтральной поверхности реактора. Для простоты расчетов рассматривается случай, когда на определенном участке электронейтральной поверхности реакционного сосуда адсорбирована частица с большим дипольным моментом или ион, создающий вокруг себя дальнедействующее электрическое поле. Частицы, например атомы водорода (H), попадая в область действия этого поля, будут поляризоваться, и между диполем и поляризованной частицей будут действовать силы притяжения.

Результат этого взаимодействия можно представить и без проведения особых математических расчетов. Диполь(ион) будет притягивать мимо летящие частицы (H), вследствие чего вокруг него будет иметь место их концентрирование и каждая из частиц (H) будет соударяться с диполем и со стенкой в поле диполя или иона.

Частицы (атомы H), входящие в поле диполя или иона, ускоряясь полем притяжения, будут непрерывно ударяться о поверхность вблизи диполя и, отражаясь от поверхности, окажутся в его поле притяжения, имея большой запас кинетической энергии. Те частицы, у которых энергия больше, чем энергия притяжения диполя(иона), смогут уйти в объем, а другие останутся вблизи поверхности в адсорбированном состоянии. Таким образом, диполь(ион) создает вокруг себя повышенную концентрацию частиц. В связи с этим актуально рассмотрение процесса рекомбинации атомов и радикалов в этой области. Очевидно, что если при рекомбинации частиц кинетическая энергия образованного из двух атомов H комплекса будет больше энергии притяжения диполя, то образованная частица покинет зону адсорбции.

Ниже приводится математическое описание рассматриваемого случая. Во избежание сложностей математического расчета рассматривается случай, когда на электронейтральной поверхности адсорбирован положительный ион. Таким образом, проблема сводится к решению математической задачи движения атомов в сферически симметричном кулоновском поле иона. Известно, что при движении в таких полях сохраняются как энергия, так и момент количества движения. В итоге для эффективной потенциальной энергии атома в поле адсорбированного иона получается формула [16]:

$$U_{\text{eff}} = U(r) + \frac{M_0^2}{2 \cdot m \cdot r^2}, \quad (1)$$

где U_{eff} – эффективная потенциальная энергия; $U(r)$ – потенциальная энергия, созданная ионом; M_0^2 – квадрат момента количества движения атома; m – масса атома; r – расстояние между атомом и ионом.

$$M_0 = [\vec{p} \times \vec{r}] = m \cdot v \cdot \delta, \quad (2)$$

где δ – прицельный параметр; v – скорость частицы. В случае, когда атом с поляризуемостью α находится в центрально-симметричном поле с напряженностью F , эффективный потенциал их взаимодействия, исходя из формулы (2), будет иметь вид [17]:

$$U_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot F^2 + \frac{E_{\text{kin}}}{\frac{r^2}{\delta^2}}, \quad (3)$$

где F – напряженность электрического поля силового центра; α – поляризуемость; r – расстояние до силового центра; E_{kin} – кинетическая энергия атома или системы атомов; δ – прицельный параметр.

Исходя из вышеизложенных представлений можно количественно оценить те изменения, которые будут происходить, когда два атома водорода попадут в поле адсорбированного на поверхности положительного иона, и в этом поле произойдет рекомбинация этих атомов с образованием молекулы водорода.

Для упрощения расчетов принимается, что два атома пролетают мимо силового центра с одинаковым прицельным параметром. Первоначально атомы находятся на таком расстоянии друг от друга, что они еще сохраняют свои характеристики (величина поляризуемости и т. д.). Потом происходит их рекомбинация и система двух атомов меняет свою поляризуемость (приобретая поляризуемость молекулы), а кинетическая энергия и момент количества движения системы, естественно, будут неизменны.

Если допустить, что кинетическая энергия каждого атома равна $E_{\text{kin}} = 2,6 \cdot 10^{-2}$ эВ, что соответствует кинетической энергии частицы при $T \cong 300\text{K}$, то множитель будет иметь вид:

$$\frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot F^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha \cdot e^2}{r^4},$$

в котором учитывается взаимодействие атома с полем. В случае далеких атомов вместо α ($\alpha_{\text{H}} = 0,67 \text{ \AA}^3$) берется сумма поляризуемостей двух атомов водорода – $2\alpha_{\text{H}}$, а в случае молекулы водорода – ее значение поляризуемости ($\alpha_{\text{H}_2} = 0,7437 \text{ \AA}^3$) [18]. Задача решается при $\delta = 4 \text{ \AA}$.

Подставив эти значения в уравнение (3), расчет проводим по программе МАТКАД (рис 1):

$$f(x) := \left[\frac{-9.6482}{x^4 \cdot 2} + \frac{2 \cdot 2.6 \cdot 10^{-2}}{\left(\frac{x}{4}\right)^2} \right]$$

$$g(x) := \left[\frac{-9.6481.11}{x^4 \cdot 2} + \frac{2 \cdot 2.6 \cdot 10^{-2}}{\left(\frac{x}{4}\right)^2} \right]$$

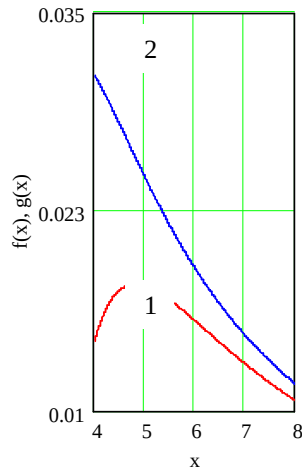


Рис. 1. Фрагменты крив эффективной потенциальной энергии, рассчитанной по формуле (4) для случаев: 1 – двух атомов водорода, находящихся далеко друг от друга, но в поле иона $f(x)$ – нижняя кривая; 2 – молекулы водорода, образованного в акте гетерогенной рекомбинации в поле иона $g(x)$ – верхняя кривая.

Ветвь падения на кривой $f(x)$ соответствует двум атомам водорода в поле положительного иона. В момент образования молекулы из этих двух атомов (при $r=2,6\text{\AA}$) система скачкообразно переходит с кривой $f(x)$ на кривую $g(x)$ (при $x = 4\text{\AA}$) и при этом оказывается вне барьера.

Ион вводит коррекцию в траекторию частиц. Если энергия системы двух свободных атомов водорода с суммарной поляризуемостью $2\alpha_H=1,34\text{\AA}^3$ не позволяет им покинуть поле иона $E_{2H} \leq f(x)_{\max}$ (при $x \leq 5\text{\AA}$), то при расстоянии между атомами $r \leq 2,6\text{\AA}$ появится возможность оказаться им в свободном состоянии, т. к. в этом случае два атома уже являются молекулой и поляризуемость уменьшается $\alpha_{H_2} = 0,7437\text{\AA}^3$, однако энергия системы достаточна для разлета атомов. Но когда они пытаются разлететься друг от друга, суммарная поляризуемость опять

увеличивается $2\alpha_H=1,34\text{\AA}^3$, и сила притяжения иона будет доминировать, тем самым заставит их оставаться в связанном состоянии. Таким образом, происходит круговое движение комплекса двух атомов водорода вокруг иона (на расстоянии $\cong 5\text{\AA}$ для рассматриваемых начальных условий) (рис. 1) до тех пор, пока комплекс стабилизируется (время лучистой стабилизации во внешнем

поле $\tau_{\text{индуцированное}} = 137 \cdot \frac{137 \cdot h}{2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot c \cdot a^2} \approx 10^{-6 \div -9} \text{ с}$, где ρ –

коэффициент, характеризующий распределение спектральной плотности равновесного излучения, c – скорость света, a – амплитуда колебаний [18]) и выходит в объем.

Экспериментальная часть

Образование высококолебательно-возбужденных молекул водорода в ВЧ разряде смеси $\text{H}_2 + \text{He}$ на поверхности стекла, покрытой тефлоновой пленкой и обработанной продуктами реакции в смеси H_2 , Cl_2 , Cl , HCl . Вышеуказанные механизмы можно применять для объяснения процесса образования высококолебательно-возбужденных молекул водорода на поверхности реактора, наблюдаемого в ВЧ разряде в смеси H_2 , He , если в разряд на короткое время подаются молекулы Cl_2 и сразу же скачиваются. Регистрация колебательно-возбужденных молекул водорода производилась на масс-спектрометрической установке «РМС-4» [14] по смещению порога ионизации молекул водорода.

На рис. 2 представлена схема установки, на которой было проведено экспериментальное изучение явления образования возбужденных молекул при гетерогенной рекомбинации атомов.

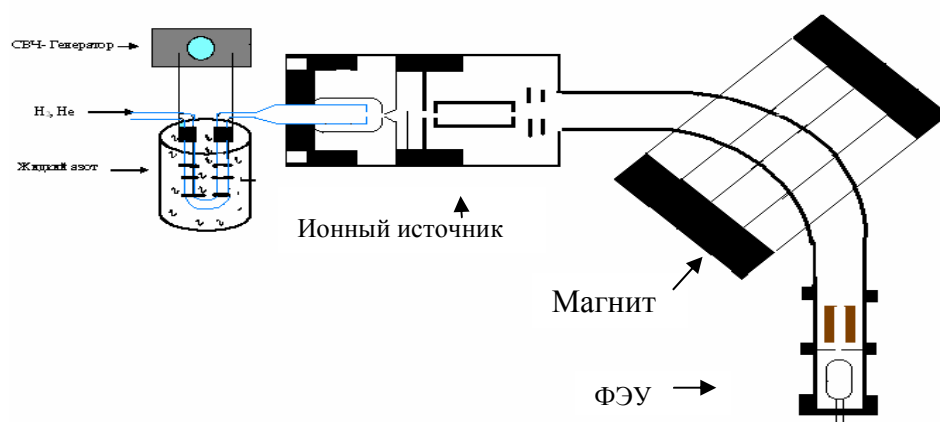


Рис. 2. Схематическое представление масс-спектрометра «РМС-4».

ВЧ разряд осуществлялся в стеклянной трубке с диаметром $d=30\text{ мм}$, покрытой тефлоновой пленкой. Зона разряда охлаждалась до температуры жидкого азота путем помещения разрядной трубки в дьюар с жидким азотом.

Условия эксперимента: Состав смеси, подающейся в ВЧ разряд: $1\%\text{H}_2 + 99\%\text{He}$; давление в зоне разряда $5,2\text{ Торр}$.

На короткое время в зону разряда подавались молекулы Cl_2 , после прекращения подачи которых зона разряда и подводящие трубки продувались потоком гелия с целью выдувания остатков хлора из зоны разряда. После этой процедуры начинается слежение за временным развитием концентраций атомов H и молекул H_2 .

Отметим, что сразу после «продувки» гелием из зоны разряда в масс-спектре отсутствовали пики, соответствующие атомам и молекулам хлора.

Кроме того, после выключения разряда молекул хлора также не наблюдалось. В момент прекращения подачи молекул хлора остается незначительное количество атомов водорода.

В таблице для сравнения приведены соотношения масс-спектральных пиков H и H₂ в зависимости от подачи Cl₂ в ВЧ разряд. Видно, что после подачи Cl₂ концентрация атомов водорода падает почти в шесть раз, в то время как концентрация возбужденных молекул водорода увеличивается более чем в два раза.

Таблица

Концентрации атомов и молекул водорода до и после подачи в зону разряда молекул хлора

Концентрация, отн. ед.	До подачи Cl ₂	Сразу после подачи Cl ₂	Фоновый сигнал
[H]	170 ± 2,5	30	0
[H ₂]	63 ± 3,6	140 ± 18	10

На рис. 3 приведены зависимости концентраций H и H₂(v) от времени после прекращения подачи Cl₂ в зону ВЧ разряда этой области потоком гелия. Видно, что в течение около одного часа концентрация атомов водорода возрастает до своего первоначального значения, в то время как концентрация H₂(v) падает также до своего первоначального значения.

Масс-спектрометрическое измерение концентраций колебательно-возбужденных молекул водорода проведено вблизи порога ионизации этих молекул. Значения энергий ионизирующих электронов приведены на рисунке.

Из полученной зависимости видно, что между ростом концентраций атомов H и падением концентраций возбужденных молекул H₂(v) существует хорошая корреляция, что говорит о поверхностном происхождении H₂(v).

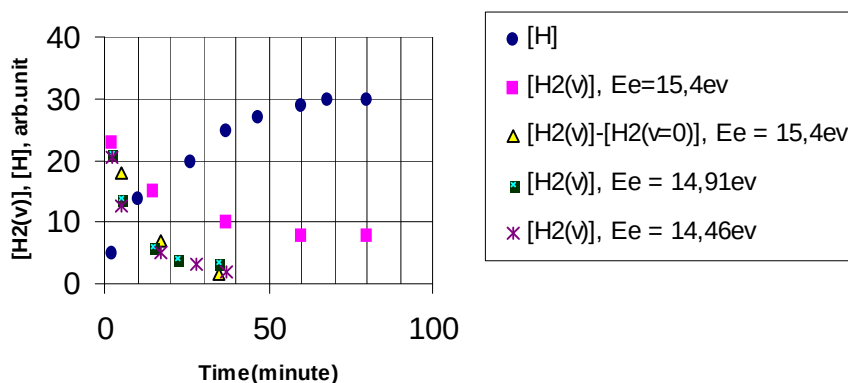


Рис. 3. Зависимости концентраций H и H₂(v) от времени после прекращения подачи молекул Cl₂ в зону ВЧ разряда, давление в зоне разряда P = 5,2 Торр.

Из-за того, что концентрация активных центров (атомов Cl) на стенке уменьшается из-за их увода десорбцией или реакциями типа $H+Cl \rightarrow HCl$, уменьшается количество рекомбинирующих на них атомов и, следовательно, в объеме увеличивается их количество с одновременным падением концентрации $H_2(v)$.

Альтернативный механизм образования $H_2(v)$ на поверхности тефлоновой пленки, покрытой атомами Cl в ВЧ разряде в смеси $H_2 + He$. При подаче молекул Cl_2 в зону ВЧ разряда в смеси 1% $H_2 + 99\%$ He, помимо молекул Cl_2 , в зоне разряда образуются также Cl и молекулы HCl из-за диссоциации молекул хлора $Cl_2 \rightarrow 2Cl$ и реакции $H+Cl_2 \rightarrow HCl+Cl$, и поверхность разрядной трубки, которая помещена в дьюар с жидким азотом, покрывается частицами Cl_2 , Cl, HCl.

Все эти адсорбированные частицы содержат атом хлора, который, как известно, обладает большим сродством к электрону ($A_{eCl} = 3,62 \text{ эВ}$), чем атом водорода ($A_{eH} = 0,7542 \text{ эВ}$). Электрон электронно-возбужденного атома водорода из разряда $H(n)$ (где n – главное квантовое число) с внутренней энергией $E = 12,088 \text{ эВ}$ при приближении к активному центру (атом хлора или хлорсодержащая частица) будет испытывать со стороны атома хлора силу притяжения, пропорциональную величине сродства к электрону атома хлора, равной $2,8658 \text{ эВ}$.

Так как энергия возбуждения электрона атома водорода в сумме с энергией его притяжения со стороны атома хлора $12,088 + 2,8658 = 14,95 \text{ эВ}$, что превышает потенциал ионизации атома водорода $I_H = 13,595 \text{ эВ}$, происходит ионизация атома водорода и образуется комплекс H^+Cl^- на электронейтральной поверхности тефлоновой пленки $H^*(n) + Cl_{ads} \rightarrow H^+Cl^-_{ads}$.

В случае, когда атом хлора входит в состав какого-то вещества типа HCl, Cl_2 и т. д., этот процесс можно представить как $H^*(n) + ClM_{ads} \rightarrow H^+Cl^-M_{ads}$.

Вторая стадия процесса является присоединением к этому комплексу атома H из объема $H + H^+Cl^-_{ads} \rightarrow (H_2^+Cl^-_{ads})^* \rightarrow H_2^* + Cl_{ads} \rightarrow H_2(v) + Cl_{ads} + hv$. Происходит образование возбужденного комплекса $(H_2^+Cl^-_{ads})^*$ с последующей рекомбинацией ионов H_2^+ и Cl^- [19] с выходом в объем колебательно-возбужденной молекулы $H_2(v)$, что и наблюдается экспериментально.

Из приведенных данных можно с уверенностью сделать заключение, что поверхностно-активные центры, а именно, ионы и частицы с большим дипольным моментом могут являться источниками генерации в объеме колебательно- и электронно-возбужденных частиц.

**ՋԴԱՇՆԻ ԱՏՈՄԱԵՐԻ ՌԵԿՈՄԲԻՆԱՑԻԱՆ ՌԵԱԿՏՈՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԵՅՏՐԱԼ
ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎԴԱ ՏԵՂԱԿԱՅՎԱԾ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ
ՀԵՌԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՕԺՏՎԱԾ ՄԱՍՆԻՎՆԵՐԻ ԴԱՇՏՈՒՄ
Գ. Ն. ՍԱԳՍՅԱՆ**

Կատարված է էլեկտրոնային մակերևույթի վրա տեղակայված մեծ դիպոլային մոմենտ ունեցող մասնիկների և իոնների դերի հետազոտումը որպես բարձր տատանողական գրգռված ջրածնի մոլեկուլների առաջացման աղբյուրներ: Մաթեմատիկորեն հաշվարկված է գրգռված ջրածնի մոլեկուլների առաջացման հնարավորությունը էլեկտրոնային պատի վրա տեղակայված իոնի դաշտում ջրածնի ատոմների ռեկոմբինացիայի արդյունքում: Բերված են փորձնական տվյալներ ջրածին + հելիում խառնուրդում բարձր հաճախականության պարպման ժամանակ բարձր տատանողական գրգռված ջրածնի մոլեկուլների առաջացումը հաստատող արդյունքների մասին: Այդ մոլեկուլները առաջանում են պարպման խողովակի պատերին քլոր + ջրածին ռեակցիայի արգասիքներով պատելու հետևանքով: Քննարկվում է բարձր տատանողական գրգռված ջրածնի մոլեկուլների առաջացման հնարավորությունը մակերևույթային իոնիզացիայի և այնուհետև իոնների ռեկոմբինացիայի արդյունքում:

FORMATION OF EXCITED MOLECULES OF HYDROGEN AT THE RECOMBINATION OF ATOMS OF HYDROGEN IN LONG-ACTING ELECTRIC FIELDS OF THE PARTICLES LOCATED ON THE ELECTRO NEUTRAL SURFACE OF REACTOR

G. N. SARGSYAN

The role of particles with the great dipole moment and ions situated on an electro neutral surface, as source of high vibrational excited molecules of hydrogen, a corollary of a recombination of atoms of hydrogen in their long-range electric fields is considered.

At chemical reactions with the chain mechanism, frequently products or the active intermediate particles are adsorbed on a surface of a reaction vessel. Great magnitudes of the dipole moment have the majority of these products or owing to the composite rearrangements with other particles can, will undergo a surface ionization.

Such particles create around of themselves a long-range electric field and can be centers of condensation atoms and radicals. These particles gradually lose the kinetic energy and, eventually, they are stabilized at the bottom of an energy barrier.

For avoiding unnecessary mathematical complexities in the given operation, the problem about a recombination of atoms of hydrogen in a long-acting field of an ion is considered.

Results show, that if two atoms of hydrogen initially captured by a field of an ion and are inside a barrier after a recombination appears outside of an energy barrier in a free state, carrying away majority of an energy of a recombination with them.

The new mechanism of formation high vibrational excited molecules of hydrogen in a high-frequency discharge, owing to a surface ionization of excited atoms of hydrogen and is reduced by subsequent recombination $H_2^+ Cl^-$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Штерн В.Я.* Окисление углеводородов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1961.
- [2] *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, взрыв и пламя в газах. М., Химия, 1986.
- [3] *Азатян В.В., Шварц Л.А., Гуссак Б.Л., Интезарова Е.Н.* // ДАН СССР, 1975, т. 224, №4, с. 841.

- [4] *Гарибян Е.Г., Варданын И.А.* // Кинетика и катализ, 1983, т. 24, №2, с. 496.
- [5] *Налбандян А.Б., Варданын И.А.* Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1986.
- [6] *Саргсян Г.Н.* // ДАН Арм. ССР, 1986, т. 95, №3, с. 162.
- [7] *Sargsyan G.N., Yessayan R.S., Vardanyan I.A.* // 26th International Symposium on Combustion, Napoly, Italy, 1995, Abstracts of Work-in-Progress Posters, p.56.
- [8] *Sargsyan G.N., Yessayan R.S., Vardanyan I.A.* // Applied Catalysis A; General, 2000, v. 203, p.285.
- [9] *Sargsyan G.N. Vardanyan I.A.* // Modeling of Cool Flame Combustion of Gas Mixtures In flow Conditions, 9th Intern.l Symposium on Flow Visualization, Edinburgh, Scotland, UK, Proceedings, 2000, p.2661.
- [10] *Крылов О.В.* // В сб. «Проблемы химической кинетики». М., Наука, 1979.
- [11] *Кислюк А.Б., Третьяков Н.Н., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ, 1976, т. 17, №4, с. 963.
- [12] *Wood B.J., Meels J.S., Wise H.* // J. Phys. Chem., 1963, v. 7, №11, p. 1462.
- [13] *Remond P.P., Claine M.A.* // J. Chem. Faraday Translation, 1977, v. 73, p. 394.
- [14] *Додонов А.Ф., Кудров Б.В., Зеленов В.В., Разников В.В., Тальрозе В.Л.* Кинетическая масс-спектрометрия. М., Наука, 1979.
- [15] *Саргсян Г.Н., Зеленов В.В., Малхасян Р.Т., Додонов А.Ф., Хачикян Г.А.* // Арм. хим. ж., 1985, т.38, №1, с. 675.
- [16] *Ольховский И.И.* Курс теоретической механики. М., Наука, 1970.
- [17] *Фано У., Фано Л.* Физика атомов и молекул. М., Наука, 1980.
- [18] *Соколов А.А., Тернов И.М., Жуковский В.Ч.* Квантовая механика. М., Наука, 1979.
- [19] Sir Harrie Massey NEGATIVE IONS, Cambridge University Press, Cambridge- London-New York-Melbourne, 1976.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ИОДИДА КАЛИЯ
И МОЩНОСТИ УЛЬТРАЗВУКА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ИОНОВ I^-
В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИИ**

С. Д. АРСЕНТЬЕВ

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

Поступило 23 III 2006

Изучено влияние концентрации раствора иодида калия на закономерности выделения иода при воздействии ультразвуковых колебаний частотой 22 кГц в условиях кавитации. Установлено, что зависимость скорости накопления иода от концентрации KI наблюдается только при $[KI] < 2\%$. Обнаружено существенное влияние интенсивности ультразвука на скорость выделения иода.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Известно, что при возникновении кавитации в растворах иодистого калия происходит окисление иона I^- , сопровождающееся накоплением в реакционном объеме молекулярного иода [1-3]. Механизм процесса в настоящее время неизвестен. Возможно, что образующиеся при диссоциации KI в водных растворах анионы в условиях высоких давлений и температур, достигаемых в парогазовых пузырьках, теряют электрон с образованием атомов иода, которые при рекомбинации образуют молекулярный иод.

Ранее нами было обнаружено, что в определенных условиях накопление иода в растворе может протекать в колебательном режиме [4]. При этом было установлено, что скорость выделения иода не зависит от концентрации иодида калия в интервале $[KI] = 5-10\%$. В данной работе была поставлена задача изучения зависимости скорости накопления молекулярного иода от исходной концентрации раствора KI и мощности ультразвука в условиях кавитации.

Методика эксперимента

Методика измерений подробно описана в [4]. Реактором служила цилиндрическая ($d=2,5$ см, $l=15$ см) кварцевая кювета с водяным охлаждением. С целью измерения концентрации иода в заданный момент времени озвучивание раствора прекращалось, из реактора отбиралась проба и определялась оптическая плотность раствора (d). При использовании растворов KI с концентрацией менее двух процентов количество йода, образующегося в результате реакции, оказывалось недостаточным для прямого колориметрирования. В этом случае концентрация иода определялась в присутствии специфического индикатора – крахмала, значительно понижающего порог определения концентрации иода.

В ряде случаев с целью изучения кинетики выделения иода в ходе одного и того же эксперимента озвучивание водных растворов KI производилось в кварцевой кювете, схематически представленной на рис. 1. В отличие от реакционной кюветы, использовавшейся в [4], данная кювета снабжена цилиндрической ($d=1,8$ см, $l=3,5$ см) камерой с плоскими торцами. Камера помещалась в измерительный отсек фотоэлектроколориметра "КФК-2", что позволяло непрерывно измерять оптическую плотность раствора. Поскольку в зоне кавитации оптическая плотность раствора существенно возрастает из-за появления кавитационных пузырьков, то измерительный отсек прибора "КФК-2" размещался на некотором расстоянии (~ 1 см) от визуально наблюдаемой границы зоны кавитации. Объем раствора иодистого калия при этом составлял $V = 36$ мл.

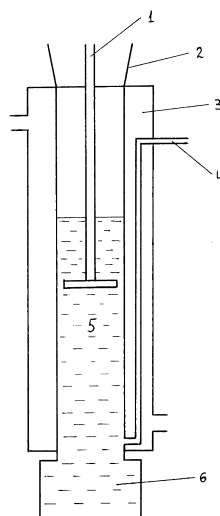


Рис. 1. Схема реакционного узла: 1 – волновод, 2 – шлиф, 3 – водяная рубашка, 4 – капилляр для подачи газообразных реагентов, 5 – зона кавитации, 6 – измерительная камера.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления I_2 , полученные при озвучивании растворов KI разных концентраций в реакторе с непрерывным измерением оптической плотности. Как видно из рисунка, наблюдается периодическое изменение скорости накопления иода во времени. Однако, в отличие от [4], происходит непрерывное накопление иода без уменьшения его концентрации. Отсутствие спадов на кинетической кривой накопления иода обусловлено тем, что его концентрация измеряется в камере, удаленной от зоны кавитации, где происходит образование иода. В результате определяется концентрация не образовавшегося иода, а диффундировавшего из реакционной зоны в измерительную камеру, что приводит к сглаживанию кинетической кривой. Несмотря на искажения кинетики выделения иода, полученной в кювете с непрерывным измерением оптической плотности, подтверждается сделанный ранее [4] вывод о том, что колебания концентрации иода являются реальным фактом, а не ошибкой эксперимента, проводимого с прерыванием озвучивания и новой порцией раствора для получения каждой точки на кинетической кривой. Кроме того, видно, что, как и в [4], кинетические кривые, полученные при $[KI] = 5$ и 10% , практически совпадают, что говорит о независимости процесса от концентрации иодистого калия в данном диапазоне концентраций. В то же время при достаточно низких $[KI]$ уменьшение концентрации иодистого калия приводит к снижению скорости процесса и количества выделяемого иода (пунктирная линия на рис. 2).

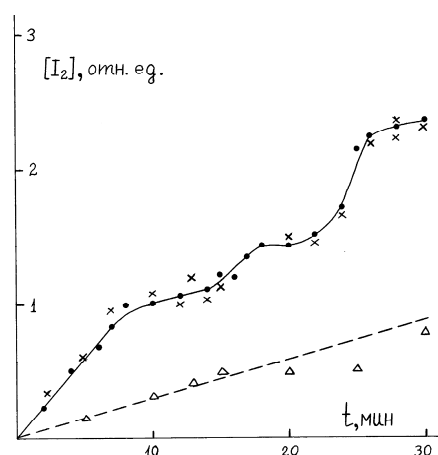


Рис. 2. Кинетика накопления молекулярного иода при озвучивании растворов иодистого калия с непрерывной фиксацией оптической плотности раствора. • – $[KI] = 5\%$, x – $[KI] = 10\%$, Δ – $[KI] = 0,5\%$, $v = 22$ кГц, $A = 31$ мм.

В дальнейших экспериментах проводилось прерывание озвучивания для определения концентрации иода и каждый опыт проводился с новой порцией раствора.

В связи с тем, что накопление иода в условиях кавитации протекает в колебательном режиме, нет возможности однозначно выявить зависимость скорости этого процесса от концентрации исходного реагента. Поэтому в качестве критерия принималась максимальная концентрация иода, достигаемая в промежутке времени 120-130 мин. Предварительно специальными опытами было показано, что кинетическая кривая накопления иода достигает стационарного уровня за 100-110 мин, т. е. при временах, превышающих ~1,5 ч, концентрация иода в ходе продолжающегося озвучивания не меняется. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость максимальной концентрации молекулярного иода от исходной концентрации KI. $A = 31$ мкм, $\nu = 22$ кГц

[KI], %	0,5	1	2	5	7	10	12	15
$[I_2]_{\max} \cdot 10^4$, моль/л	1,6	2,9	4,0	4,3	4,5	4,4	4,4	4,6

Как видно из данных таблицы, скорость накопления иода зависит от исходной концентрации иодида калия только при [KI] < 2%.

Поскольку при [KI]=5-15% ход процесса не зависит от концентрации исходного реагента, было сделано предположение [4], что скорость процесса в условиях эксперимента лимитируется не концентрацией KI, а скоростью генерации активных частиц в парогазовых пузырьках, образующихся в растворе в результате кавитации. Исходя из того, что интенсивность процесса кавитации зависит от мощности ультразвука, можно было ожидать, что в указанном диапазоне концентраций скорость выделения молекулярного иода будет зависеть от амплитуды колебаний торца волновода. Данные по влиянию интенсивности кавитации на максимальную концентрацию иода, образовавшегося в растворе KI, подтверждающие такое предположение, приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость максимальной концентрации молекулярного иода от амплитуды колебания торца волновода. [KI] = 5%, $\nu = 22$ кГц

A, мкм	10	17	24	31	34
$[I_2]_{\max} \cdot 10^4$, моль/л	0,6	1,8	3,0	4,3	4,7

Из данных таблицы следует, что количество выделяемого иода действительно возрастает с ростом интенсивности кавитации.

Таким образом, установлено, что скорость окисления ионов I^- при озвучивании водных растворов KI при концентрациях иодистого калия, превышающих 2%, не зависит от концентрации раствора, но возрастает с увеличением интенсивности кавитации.

**ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՅՈՂԻՊԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ ԵՎ ՈՒԼՏՐԱՋԱՅՆԻ
ՀԶՈՐՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ Ի ԻՈՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ ԿԱՎԻՏԱՑԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրվել է կալիումի յոդիդի լուծույթի կոնցենտրացիայի և ուլտրաձայնի հզորության ազդեցությունը յոդի անջատման օրինաչափությունների վրա, 22 կՀց հաճախականությամբ ուլտրաձայնային տատանումների ազդեցության դեպքում, կավիտացիայի պայմաններում: Բացահայտվել է, որ յոդի կուտակման պրոցեսը ընթանում է տատանողական ռեժիմում, իսկ նրա կինետիկական բնութագիրը $[KI] = 5 - 15\%$ սահմանում KI-ի կոնցենտրացիայից կախված չէ: Յոդի կուտակման արագության կախումը KI-ի կոնցենտրացիայից դիտվում է միայն $[KI] < 2\%$ -ի դեպքում: Հայտնաբերվել է ուլտրաձայնի ինտենսիվության զգալի ազդեցություն յոդի առաջացման արագության վրա:

**THE INFLUENCE OF KI CONCENTRATION AND ULTRASOUND
INTENSITY ON THE KINETICS OF I⁻ OXIDATION UNDER THE EFFECT
OF CAVITATION**

S. D. ARSENTIEV

The effect of KI concentration and cavitation intensity on the molecular iodine formation during 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 photocolometric analysis. It was shown that when the intensity of vibration at frequency 22 kHz provides the appearance of the cavitation 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 the rate of iodine formation was found not to depend on initial reagent concentration if $[KI]=5-15\%$. The decrease of initial reagent concentration in the range $[KI] < 2\%$ results in deceleration of iodine formation rate. At this the increase of cavitation intensity raises the rate of iodine formation and its maximal concentration reached in the process.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Weissler A., Cooper H.* // J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1769.
- [2] *Renaud P.* // J. Chem. Phys., 1951, v. 48, p. 336.
- [3] *Дмитриева А.Ф., Маргулис М.А.* // ЖФХ, 1985, т. 59, №10, с. 2620.
- [4] *Арсентьев С.Д.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 18.

**ПОЛУЧЕНИЕ Fe, Cu, Co, Cr СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ CO,
CH₄, CH₃OH НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ**

Р. Р. ГРИГОРЯН, Л. А. ВАРТИКЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. О. САРГСЯН

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

Поступило 10 II 2006

На основе природных цеолитов-клиноптилолитов Армении Ноемберянского месторождения «Нор Кохб» синтезированы активные, стабильные и селективные металлсодержащие (Cu, Cr, Co, Fe) катализаторы глубокого окисления вредных газовых выбросов CO, CH₄, CH₃OH и их смесей. Установлено, что активность катализаторов зависит от фазового состава, структуры, вида и количества вводимого катиона переходных металлов: (Cu²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Fe³⁺) и метода приготовления. В качестве активного катализатора предложен СоО-клиноптилолит, полученный методом ионного обмена, и СуО-клиноптилолит, полученный методом пропитки с одновременным воздействием ультразвука (УЗ) в ходе приготовления.

Рис. 4, табл. 3, библиографических ссылок 12.

Природные цеолиты в большинстве случаев относятся к типу клиноптилолитов, которые представляют собой минералы с общей формулой (ММ₂)OAl₂O₃nSiO₂ mH₂O, где М – одновалентный катион (Na⁺, K⁺, Li⁺), а М₂ – один из двух валентных катионов (Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺). Природа входящих в состав цеолита катионов и их соотношение определяют свойства этого материала, в том числе термостабильность, адсорбционные и каталитические характеристики. Породы разных месторождений по своим физико-химическим свойствам и содержанию основного минерала заметно различаются [1]. Эти различия явно замечены при использовании природных цеолитов в качестве катализаторов превращения углеводородов и других органических соединений [1–6]. Широкие потенциальные возможности цеолитов как катализаторов обусловлены тем, что они имеют молекулярные полости (цеолитные ячейки) и различные каналы, размер которых определяется структурой цеолита. Ячейки и

каналы цеолитов могут, следовательно, «принять» только молекулы определенной величины и геометрии. Известно также, что цеолиты обладают своеобразными адсорбционными, ионно-обменными, каталитическими и другими характеристиками [1–6], которые дают возможность применять их в различных областях.

Внедряя разные переходные металлы в структуру цеолитов в зависимости от типа металлов и их количества, можно создать селективные катализаторы превращения органических соединений. Согласно литературным данным [2–11], катионное модифицирование цеолитов переходными металлами и использование физических (ультразвуковое-УЗ [7], механическое и др.) воздействий в ходе их приготовления дают возможность синтезировать дешевые, активные, стабильные каталитические системы для дезактивации вредных газовых выбросов, что является актуальной и перспективной задачей. Известно, что для дезактивации вредных выбросов каталитические реакции, в частности глубокое окисление [12], являются наиболее надежным методом.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать возможность использования в качестве носителя цеолитов Ноемберянского месторождения «Нор Кохб» для синтеза катализаторов, содержащих различные количества переходных металлов Cu, Cr, Co, Fe, для полного окисления CO, CH₄, CH₃OH и их смесей.

Экспериментальная часть

Химический (табл. 1) и рентгенофазовый (рис. 1а) анализы отобранных образцов цеолитов (по 6-и образцам) показали, что в цеолитах "Нор Кохб" основной минерал клиноптилолит (65-85%), из других минералов присутствуют кварц (5-10%), монтмориллонит (4%), полевошпат (1-2%) и другие [8].

Таблица 1

Средний химический состав клиноптилолита Ноемберянского месторождения "Нор Кохб" (вес. %)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	SO ₃	Другие
67,11	0,20	11,69	1,43	0,36	1,28	5,48	0,79	2,22	0,13	3,01	0,1	7,58
67,53	0,10	11,49	0,91	0,35	0,97	2,52	1,83	2,17	–	4,42	0,45	7,67

Количество вредных примесей (фтор, мышьяк, свинец, ртуть и др.) менее 10⁻⁴%. Как видно из таблицы, молярные отношения SiO₂/Al₂O₃ составляют 9,7–10. По данным рентгенофазового анализа (рис.1), преобладающим минералом является клиноптилолит с характерными для него следующими рефlekсами d₍₀₂₀₎–8,93–9,01; d₍₂₀₀₎–7,9; d₍₂₀₁₎–6,7–6,8; d₍₁₃₁₎–3,97–3,99; d₍₁₅₁₎–2,97 [8].

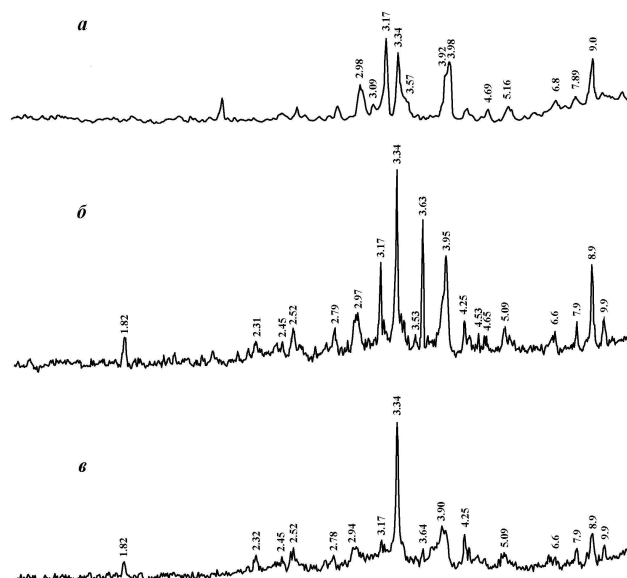


Рис. 1. РФА: (1а) – исходного образца клиноптилолита, (1б) – образца CuO- клиноптилолит до реакции и (1в) – CuO-клиноптилолит после реакции.

Клиноптилолит отличается от других цеолитов своей термо- и кислотной устойчивостью и до температур 973-990К не подвергается фазовым изменениям. Для синтеза катализаторов была использована фракция цеолита 50-70 мкм, величина удельной поверхности – 28-30 м²/г. На базе вышеописанного цеолита – клиноптилолита были синтезированы катализаторы, содержащие различные количества металлов (Cu, Cr, Co, Fe). При синтезе использовались следующие водорастворимые соли металлов: Cu(NO₃)₂·6H₂O, CrCl₃·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O и Fe(CH₃COO)₃.

Катализаторы были приготовлены следующими методами:

1. Ионный обмен. Ионный обмен образцов клиноптилолита был проведен в термостатических условиях при температуре 353К в стеклянных сосудах. Время химической обработки от 2 до 4 ч. Количество вводимого металла регулировалось временем обработки и концентрацией раствора соответствующей соли. После обработки раствор подвергался фильтрации, промывке порошка и сушке при 383К.

2. Пропитка. Для приготовления нанесенных катализаторов с заданным количеством металла (Cu, Cr, Co, Fe) определенное количество водного раствора соли соответствующего металла прибавлялось к определенному количеству клиноптилолита. Полученная суспензия оставлялась в течение 24 ч в атмосфере воздуха при комнатной температуре, периодически встряхивалась, затем сушилась при 383К.

3. Пропитка с одновременным УЗ воздействием. Другая порция суспензии (метод 2) подвергалась УЗ воздействию при комнатной температуре в течение

60 мин [7] на установке “УЗДН-2Т” при частоте 22 КГц, затем сушилась при 393К.

Порошки, полученные тремя способами, отжигались при 623К в атмосфере воздуха в течение 3 ч, затем из них были приготовлены таблетки (вес – 1 г, диаметр – 2 см, толщина – 0,15 см). Количества оксида металла в синтезированных катализаторах, определенных атомно-адсорбционным методом на установке “ААС-30” (вес. %) приведены ниже:

а) ионный обмен: CuO – 1,92; 3,2; 3,87; 4,57; CoO – 1,5; 3,9; 6,18; Cr₂O₃ – 2,5; 3,1; 4,56; Fe₂O₃ – 1,8; 2,6; 3,4;

б) пропитка: CuO – 1,2; 2,045; 3,8; CoO – 1,59; 2,4; 3,75; Cr₂O₃ – 1,2; 2,4; 3,47; Fe₂O₃ – 2,0; 2,89; 3,40;

в) пропитка с УЗ воздействием: CuO – 1,2.

Полученные катализаторы были испытаны в процессах глубокого окисления CO, CH₃OH, CH₄ и их смесей кислородом воздуха. Составы смесей были следующие: 1,7 об.% CO + воздух, 1,5 об.% CH₃OH + воздух, 2 об.% CH₄ + воздух и 1,7 об.% CO + 5 об.% CH₃OH + 2 об.% CH₄ + воздух. Эксперименты были проведены в кварцевом реакторе, расположенном вертикально, в проточных условиях (струя проходила снизу вверх), при атмосферном давлении. В конце горячей зоны реактора над кварцевой насадкой ($V=5,5 \text{ см}^3$) располагался слой катализатора ($V_{\text{кат}}=1 \text{ см}^3$). Скорость потока менялась в пределах 20-400 см³/мин, а температура – от комнатной до 823К. Все катализаторы подвергались обработке при 773К в потоке воздуха, затем смесью 1,7 об.% CO + воздух, т. к. известно, что CO является реагентом, легко восстанавливающим переходные металлы.

Исходные реагенты (CO, CH₃OH, CH₄) и конечные продукты реакцией CO₂, H₂O, H₂, CO были анализированы хроматографическим методом [7]. Для оценки состояния полученных катализаторов до и после реакции использовали спектрометр фирмы “Varian –E104A” и РФА (“ДРОН-2”). Для каждого соответствующего анализа брались одинаковые количества исследуемых образцов.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было показано, что окисление CO, CH₃OH и CH₄ воздухом в реакторе, заполненном только кварцевой насадкой, начинается при температурах 623, 773, 873К, соответственно. Установлено, что в присутствии носителя-цеолита “Нор Кохб” ($V_{\text{кат}}=1 \text{ см}^3$) при максимальном времени контакта 0,3 с температуры начала окисления CO, CH₃OH и CH₄ равны 663, 723, 823К, соответственно.

В первой серии экспериментов на медьсодержащих катализаторах, полученных методами пропитки и ионного обмена, была изучена кинетика глубокого окисления CO, CH₃OH и CH₄ (Т = 623К). Было установлено, что

максимальное превращение CO и CH₄ наблюдается при времени контакта 0,3 с, а для СН₃ОН – при 0,16 с.

При этих же временах контакта была исследована температурная зависимость превращения CO, CH₄ и СН₃ОН на катализаторах с различным содержанием оксидов металлов (Cu, Cr, Co, Fe). На рис.2 приводится зависимость конверсии СН₃ОН при 623К для смеси 1,5 об.% СН₃ОН + воздух от количества введенного оксида металла (Cu, Cr, Co, Fe) для катализаторов, полученных методами ионного обмена и пропитки. Как видно из рис.2, увеличение количества оксида металла CuO (>2%) на катализаторах, полученных двумя методами, приводит к уменьшению конверсии СН₃ОН. Подобные зависимости наблюдаются и при глубоком превращении CO и CH₄. Таким образом, 2 вес.% CuO достаточно для получения активного катализатора глубокого превращения CO, СН₃ОН и CH₄ в изучаемых условиях.

В случае же других оксидов металлов (Cr, Co, Fe) увеличение их количества на клиноптилолите приводит к увеличению конверсии СН₃ОН (рис.2). Аналогичная картина наблюдается также в случае CO и CH₄.

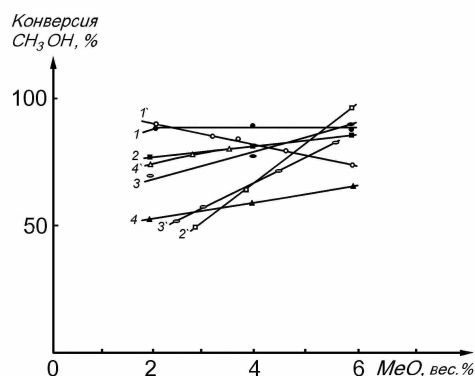


Рис. 2. Зависимость конверсии метанола от количества введенного металла (вес.%), Тр=623К, метод пропитки: 1 – CuO, 2 – CoO, 3 – Cr₂O₃, 4 – Fe₂O₃; ионный обмен: 1' – CuO, 2' – CoO, 3' – Cr₂O₃, 4' – Fe₂O₃.

На рис. 3 приведена температурная зависимость окисления CO на катализаторах, приготовленных методами пропитки, пропитки с УЗВ и ионного обмена, соответственно. Как видно из рис. 3, для превращения CO катализаторы по активности можно расположить в следующий ряд.

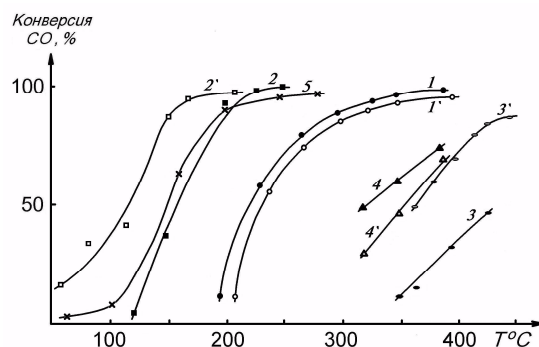


Рис. 3. Температурная зависимость превращения СО на катализаторах, приготовленных методами пропитки, пропитки с УЗВ и ионного обмена. Метод пропитки, вес.-%: 1 – 2,04 CuO, 2 – 3,8 CoO, 3 – 3,77Cr₂O₃, 4 – 3,4Fe₂O₃; 5 – 2 CuO+УЗВ. Ионный обмен, вес.-%: 1' – 1,92 CuO, 2' – 6,18 CoO, 3' – 3,1 Cr₂O₃, 4' – 3,5 Fe₂O₃.

а. Метод пропитки и пропитка с УЗВ. 1,2вес.-% CuO-клиноптилолит с УЗВ > 3,8вес.-%CoO-клиноптилолит > 1,2вес.-%CoO-клиноптилолит > 2,04 вес.-% CuO-клиноптилолит > 3,4вес.-%Fe₂O₃-клиноптилолит(3.1вес.-% Cr₂O₃ – клиноптилолит

б. Ионный обмен. 6,18 вес.-% CoO-клиноптилолит > 1,92 вес.-% CuO-клиноптилолит > 3,5 вес.-% Fe₂O₃-клиноптилолит > 3,1 вес.-% Cr₂O₃-клиноптилолит. Исходя из полученных данных (рис. 3), наилучшим катализатором для превращений СО является 6,18 вес.-% CoO-клиноптилолит, приготовленный методом ионного обмена, на котором уже при комнатной температуре наблюдается заметное превращение СО, а при 180°C конверсия достигает 100%.

В табл. 2 и 3 приведены температурные зависимости глубокого превращения СН₃ОН (1,5 об.-% в воздухе, время контакта 0,16 с) и СН₄ (2 об.-% в воздухе), СО (1,7 об.-% в воздух, время контакта 0,3 с) на катализаторах, приготовленных методами пропитки, пропитка с УЗВ и ионного обмена, соответственно. Знак минус означает, что нет экспериментальных данных.

Как видно из полученных данных, для глубокого окисления СН₃ОН наилучшим катализатором является 6,18 вес.-% CoO-клиноптилолит, полученный методом ионного обмена (температура 623К, конверсия 100%, селективность 95%).

В температурной области (выше 723К), где наблюдается существенное превращение СН₄, катализаторы по активности можно расположить в следующий ряд: 1,92 вес.-% CuO-клиноптилолит (ионный обмен) > 6,18вес.-% CoO-клиноптилолит (ионный обмен) > 1,2 вес.-% CuO-клиноптилолит (пропитка с УЗВ) > 3,4 вес.-% Fe₂O₃-клиноптилолит (пропитка) > Cr₂O₃-клиноптилолит.

Таблица 2

**Температурные зависимости глубокого превращения CH_3OH , CH_4 и CO
(методами пропитки и с УЗВ)**

Катализатор MeO /клинопти- лолит, вес. %	ТК	Конверсия, %			Селективность, по CO_2 , вес.%, в отмеченных процессах		
		CH_3OH	CO	CH_4	CH_3OH	CO	CH_4
1,2%CuO	573	75	92	—	100	100	—
	623	90	100	—	100	100	—
	663	95	100	—	100	100	—
	753	—	—	50	—	—	52
2,04%CuO	468	35	13	—	100	100	—
	573	70	92	—	100	100	—
	623	90	98	—	100	100	—
	753	—	—	49	—	—	50
3,8%CuO	573	68	92	—	100	100	—
	623	88	96	—	100	100	—
	663	90	100	—	100	100	—
	753	—	—	20	—	—	40
1,2%CoO	473	—	89	—	—	100	—
	518	—	100	—	—	100	—
	573	55	—	—	98	—	—
	623	76	—	—	96	—	—
	763	—	—	16	—	—	50
3,8%CoO	473	—	98	—	—	100	—
	503	—	100	—	—	100	—
	518	81	—	—	95	—	—
	623	85	—	—	93	—	—
	763	—	—	28	—	—	60
1,2%Cr ₂ O ₃	636	75	11	—	75	100	—
	689	88	42	—	75	100	—
	773	—	70	2	—	100	100
3,77%Cr ₂ O ₃	636	92	11	—	70	100	—
	671	98	45	—	75	100	—
	773	—	77	7	—	100	100
2,26%Fe ₂ O ₃	623	53	32	—	95	100	—
	668	80	54	—	95	100	—
	763	—	—	4	—	—	100
3,4%Fe ₂ O ₃	623	65	60	—	90	100	—
	668	90	78	—	90	100	—
	763	—	—	14	—	—	100
1,2%CuO+УЗВ	337	—	4	—	—	100	—
	553	34	100	—	70	100	—
	623	85	—	—	80	—	—
	763	—	—	65	—	—	60

Таблица 3

**Температурные зависимости глубокого превращения CH_3OH , CH_4 и CO
(методом ионного обмена)**

Катализатор Ме О/клино- птилолит, вес. %.	ТК	Конверсия, %			Селективность, по CO_2 , вес.%, в отмеченных процессах		
		CH_3OH	CO	CH_4	CH_3OH	CO	CH_4
1,92%CuO	598	82	94	–	100	100	–
	623	90	96	–	100	100	–
	673	100	99	–	100	100	–
	753	–	–	80	–	–	52
3,2%CuO	623	88	92	–	100	100	–
	673	99	94	–	100	100	–
	753	–	–	70	–	–	50
4,57%CuO	598	66	90	–	100	100	–
	623	80	92	–	100	100	–
	673	97	93	–	100	100	–
	758	–	–	50	–	–	38
3,9%CoO	530	–	38	–	–	100	–
	596	44	66	–	88	100	–
	623	65	100	–	86	100	–
	763	–	–	19	–	–	100
6,18%CoO	325	–	16	–	–	100	–
	596	64	100	–	95	100	–
	623	100	100	–	95	100	–
	763	–	–	56	–	–	100
2,5%Cr ₂ O ₃	550	5	–	–	80	–	–
	633	72	–	–	80	–	–
	640	–	50	–	–	100	–
	763	–	98	5	–	100	55
3.1% Cr ₂ O ₃	550	16	–	–	85	–	–
	633	80	–	–	85	–	–
	640	–	60	–	–	100	–
	763	–	100	7	–	100	58
1.8% Fe ₂ O ₃	550	14	–	–	50	–	–
	623	72	17	–	60	100	–
	675	74	33	–	60	100	–
	763	–	–	8	–	–	100
3.5% Fe ₂ O ₃	605	66	–	–	50	–	–
	623	81	45	–	60	100	–
	675	91	72	–	60	100	–
	763	–	–	10	–	–	100

Отметим, что в условиях эксперимента при 753К на приведенных первых трех катализаторах конверсия CH_4 – 80, 56 и 50%, соответственно. А для селективности получены следующие значения – 52, 100 и 60%, соответственно.

Из полученных результатов видно, что УЗ воздействие также повышает каталитическую активность катализатора и понижает температуру начала реакции.

Микроскопические исследования (“МИН-8”) образцов 1,2 вес.% CuO-клиноптилолит (пропитка с УЗВ) показали, что если до реакции крупная фракция имеет размерность 130-170 мк, мелкая фракция 10(15 мк и составляет 50-55%, то после реакции превращения CO, CH₃OH и CH₄ наблюдается увеличение количеств мелкой фракции до 60-65%, со средним размером 10 мк. В образце 1,2 вес.% CuO-клиноптилолит (пропитка) до реакции мелкая фракция 15-25 мк составляет 25-30%, от общего количества, а после реакции мелкая фракция – 10 мк составляет 55-60%. Таким образом, УЗВ приводит к значительному увеличению доли мелкой фракции и, как следствие, к увеличению активности катализатора.

Сравнение активностей катализаторов, полученных тремя способами, показывает, что самым активным и стабильным в процессах глубокого окисления CO, CH₃OH и CH₄ являются катализаторы 6,18 вес.% CoO-клиноптилолит, полученный методом ионного обмена, и 1,2 вес.% CuO-клиноптилолит, полученный методом пропитки с одновременным воздействием УЗ в ходе приготовления.

По сравнению с конверсиями отдельных компонентов (табл. 2,3) при подаче смеси 1,7 об.% CO +5 об.% CH₃OH+2 об.% CH₄ +воздух на катализаторе 1,92 вес.% CuO-клиноптилолит (ионный обмен) конверсия CO, CH₃OH и CH₄ при 623К увеличивается и становится равной 98, 100 и 50%, соответственно.

За изменением состояния катализаторов до и после реакции глубокого превращения CO, CH₃OH и CH₄ следили методом ЭПР в атмосфере воздуха, при комнатной температуре и одинаковой навеске образцов.

В поликристаллических порошках, к которым можно отнести и природный клиноптилолит, содержащий SiO₂/Al₂O₃ около 9,7-10 и ряд примесных оксидов (табл. 1), радикалы расположены беспорядочно. Поэтому наблюдаемый сигнал ЭПР имеет вид кривой, огибающей все возможные спектры радикалов в микрокристалле. Спектр ЭПР исходного клиноптилолита (рис. 4а), прокаленного при 623К, имеет широкий сигнал синглет с g сред. =2,59±0,015, ΔH=700 Эрс, общей шириной 4800 Эрс. Значения эффективных g факторов при введении ионов Cu, Cr, Co, Fe лежат вблизи 2, но точная величина их существенно зависит от ближайшего окружения ионов. Введение ионов Cu в клиноптилолит и сушка его при 623К приводят к некоторому смещению сигнала ЭПР в области высоких полей (рис 4б). При этом начинает проявляться сверхтонкая структура, которая еще более заметна при исследовании этого образца (рис. 4в) после проведения на нем реакции превращения CO, CH₃OH и CH₄. Известно, что при 573К ионы Cu²⁺ легко восстанавливаются как в CO, так и в CH₃OH (Cu⁺ не имеет спектра ЭПР). Однако, поскольку нами исследовались реакции окисления вышеуказанных соединений в избытке O₂, то в спектре ЭПР образцов CuO-клиноптилолит спектр, присущий Cu²⁺, наблюдается, что

подтверждается РФА анализами. РФА анализы образцов до (рис. 1 б) и после реакции (рис. 1 в) глубокого окисления CO, CH₃OH и CH₄ показали, что для всех катализаторов после реакции наблюдается уменьшение интенсивности следующих рефлексов d₍₀₂₀₎-8,93-9,01; d₍₂₀₀₎-7,9; d₍₂₀₁₎-6,7-6,8; d₍₁₃₁₎-3,97-3,99; d₍₁₅₁₎-2,97[8]. Здесь, по-видимому, происходит либо образование какого-нибудь поверхностного соединения, либо структурно-поверхностные изменения клиноптилолита.

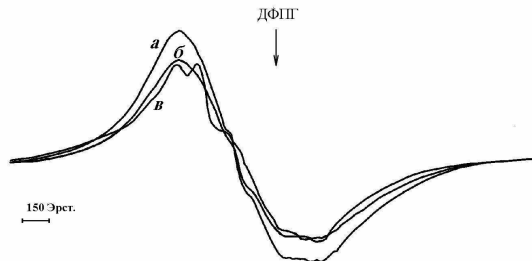


Рис. 4. Спектр ЭПР образцов CuO-клиноптилолит: а – исходный клиноптилолит, б – CuO-клиноптилолит до реакции, в – CuO-клиноптилолит после реакции.

На образцах CuO-клиноптилолит до и после реакции методом РФА фиксируются Cu₂O и CuO, на Cr₂O₃-клиноптилолит до реакции CrO₃ больше, чем Cr₂O₃ после реакции Cr₂O₃~CrO₃, в случае CoO-клиноптилолит до реакции кристалличность ~60-65 % (35-40% аморфная часть), после реакции фиксируется 100% кристаллов CoO.

Таким образом, используя природные цеолиты – клиноптилолиты Армении, можно синтезировать стабильные, активные и селективные дешевые катализаторы глубокого окисления вредных газовых выбросов, в частности CO, CH₃OH и CH₄, в воздух. Для превращения CO в CO₂ можно предложить 6,18 вес.% CoO-клиноптилолит, полученный методом ионного обмена и 1,2 вес.% CuO-клиноптилолит, полученный методом пропитки с одновременным воздействием УЗ в ходе приготовления.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке ANSEF (GRANT N PS61).

ԲՆԱԿԱՆ ՑԵՈԼԻԹՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ CO-ի, CH₄-ի, CH₃OH-ի ՎՆԱՍԱԿԱՐ ԳԱԶԱՅԻՆ ԱՐՏԱՆԵՏՈՒՄՆԵՐԻ ԽՈՐԸ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ Fe, Cu, Co, Cr ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻՅԱՆ, Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ և Հ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Հայաստանի Նոյեմբերյանի շրջանի “Նոր Կողմ” տարածքի բնական ցեոլիտների-կլինոպտիլոլիտների հիման վրա սինթեզված են մետաղ պարունակող (Cu, Cr, Co, Fe) ակտիվ, կայուն և արդյունավետ խորը օքսիդացման կատալիզատորներ CO-ի, CH₄-ի, CH₃OH-ի և նրանց խառնուրդների վնասակար գազային արտանետումների վնասազերծման

համար: Հաստատված է, որ կատալիզատորների ակտիվությունը կախված է ֆազային բաղադրությունից, կառուցվածքից, ներմուծված կատիոնի տեսակից (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+}), քանակից և այլն: Որպես ակտիվ կատալիզատոր առաջարկված է CoO -կլինոպտիլոլիտ պատրաստված իոնափոխանակման եղանակով և CuO -կլինոպտիլոլիտ պատրաստված ներծծման եղանակով գերձայնի միաժամանակյա ազդեցությամբ պատրաստման ընթացքում:

USE OF NATURAL ZEOLITES FOR CREATION OF CATALYSTS CONTENING Cu, Cr, Co, Fe FOR TOTAL OXIDATION CO , CH_4 , CH_3OH GAS WASTES

R. R. GRIGORYAN, L. A. VARTIKYAN, T. A. GHARIBYAN and H. H. SARGSYAN

On the basis of cheap natural zeolites (clinoptilolite) of “Nor Koghb” from Noyemberyan Region of Armenia various quantities of metal containing (Cu, Cr, Co, Fe) catalysts were synthesized by methods of:

1. Impregnation
2. Impregnation by ultrasonic treatment (UST)
3. Ion exchange

It was studied physico-chemical properties of synthesized catalysts with the help of X-ray, ESR and electronic microscope.

Catalytic activity of synthesized catalysts is studied in the processes of deep oxidation by air under atmospheric pressure of methanol, carbon oxide and methane.

It is shown that increase of quantity of CuO >2 weight % in clinoptilolite leads to decrease of CO , CH_3OH and CH_4 conversion and increase of quantity of CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 (2-6 weight %) leads to increase of above mentioned conversion.

These catalysts preserve their catalytic activity for a long period of time. Comparison of catalytic activity obtained by methods of ion exchange, impregnation and impregnation with simultaneous UST shows that the most active and selective catalysts of clinoptilolite in the processes of deep oxidation of CH_3OH , CO is 6,18 weight % CoO /clinoptilolite obtained by methods of ion exchange and for CH_4 is 1,92 weight % CoO /clinoptilolite obtained by methods of ion exchange and 1,2 CuO /clinoptilolite obtained by methods of impregnation with simultaneous UST.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М., Химия, 1985, с. 224.
- [2] Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М., Мир, 1980, т. 1, с. 442.
- [3] Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М., Мир, 1980, т. 2, с. 301.
- [4] Боресков Г.К., Миначев Х.М. Применение цеолитов в катализе. М., Наука, СО, Новосибирск, 1977, с. 192.
- [5] Тодчнева В.К., Тахмаровна Г.Н., Лескина Н.В. // Нефтехимия, 1971, т. 11, №2, с. 210.
- [6] Миначев Х.М., Исаков Я.Ш. Металлосодержащие цеолиты в катализе. М., Наука, 1976.
- [7] Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Е.А., Манукян Н.С. // Кинетика и катализ, 1993, т. 34, №4, с. 742.
- [8] Gevorgyan R.G., Sargsyan H.H., Karamyan G.G., Keheyan Y.M., Yeritsyan H.M., Hovhannesyan A.S., Saakyan A.A. // Chem. Erde, 2002, v. 62, p. 237.

- [9] *Gevorkyan R.G., Heide K., Keheyanyan Y.M., Sargsyan H.H., Karamyan G.G., Gharibyan T.A., Grigoryan R.R.* Earth Sciences into the 3 Millenium: Methods, Materials, Mechanisms 22-25, september, 2203.
- [10] *Шелдон Р.А.* Химические продукты на основе синтеза газа. М., Химия, 1987, с.74.
- [11] *Саакян Е.Ф., Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А.* // Хим.ж.Армении, 1998, т. 51, №3-4, с. 110.
- [12] *Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я.* Глубокое окисление органических соединений. М., Химия, 1985.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61 + 546.562 + 549.6 + 543.3

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ МАЛАХИТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Ж. М. АРСТАМЯН и С. Г. МАНГАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 II 2006

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

Табл. 1, библи. ссылок 6.

Охрана окружающей среды требует систематического контроля содержания токсичных элементов, в частности меди, в сточных и природных водах. Медь встречается в природных водах как в ионной форме, так и в виде комплексных соединений. Содержание меди в природных водах обычно не превышает нескольких *мкг/л*. Более высокие концентрации встречаются, как правило, в промстоках и в других загрязненных водах. Для определения микрограммовых количеств меди известен ряд фотометрических методов с использованием органических реагентов. Наиболее простым является метод с применением в качестве реагента диэтилдитиокарбамината свинца, который позволяет определить медь (менее 10^{-1} *мг/л*) в водах любой минерализации. Однако он мало чувствителен ($\epsilon=1,4 \cdot 10^4$) [1]. Предложен метод атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительным концентрированием меди на колонке с силикагелем [2,3].

В настоящее время для определения микрограммовых количеств элементов применяются экстракционно-фотометрические методы с применением основных красителей. Однако литературные данные по определению меди почти отсутствуют [4]. С этой целью ранее нами был применен основной краситель трифенилметанового (ТФМ) ряда – кристаллический фиолетовый. Метод отличается чувствительностью ($\epsilon=8,5 \cdot 10^4$) и избирательностью [5].

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения другого представителя ТФМ ряда малахитового зеленого (МЗ) для определения микрограммовых количеств меди.

Экспериментальная часть

Раствор меди (II) готовили растворением навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки "ч.д.а." в дистиллированной воде, добавляя по каплям разбавленный раствор серной кислоты для подавления гидролиза ($\text{pH} \sim 1,0$). Титр запасного раствора устанавливали комплексонометрическим методом. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой.

Навески препаратов МЗ (марки "для микроскопии"), аскорбиновой кислоты (витамина С) и хлорида калия (марки "ч.д.а.") растворяли в воде и отфильтровывали (кроме KCl). Уксуснокислый буфер готовили из CH_3COOH и CH_3COONa . Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16", а pH растворов – на потенциометре "ЛПУ-01" со стеклянным электродом.

Известно, что при взаимодействии ионов меди (II) и хлора образуются комплексы состава CuCl_n^{2-n} , где n может принимать значения от 1 до 4 [6]. Ранее нами было показано, что хлоридные комплексы меди (II) оказались нереакционноспособными. В качестве восстановителя была применена аскорбиновая кислота в среде уксуснокислого буфера ($\text{pH} \sim 5-5,5$). Для образования хлоридного анионного комплекса добавляли KCl . Экстракцию ИА проводили из солянокислых растворов.

Для установления оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата опыты проводили в зависимости от основных факторов. Так, для выбора экстрагента-растворителя были испытаны ароматические углеводороды, хлорпроизводные предельных углеводородов, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Наиболее подходящим оказался бензол. Так как ОП "холостого опыта" равна нулю, далее в качестве раствора сравнения использовали бензол. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны $\lambda=620-630 \text{ нм}$. Далее измерения проводили при $\lambda=625 \text{ нм}$.

Для образования ионного ассоциата уксуснокислая среда оказалась недостаточной, поэтому экстракцию проводили в присутствии соляной кислоты. Опыты показали, что медь (II) практически полностью извлекается из $1,0 \text{ М}$ по HCl растворов. Применение HCl одновременно обеспечивает концентрацию хлор-иона для образования хлоридного анионного комплекса меди(I). Поэтому далее опыты проводили без добавления хлорида калия.

Оптимальная концентрация красителя составляет $1,35 \cdot 10^{-3}$ – $2,16 \cdot 10^{-3}$ М, а аскорбиновой кислоты – $4,54 \cdot 10^{-2}$ – $5,68 \cdot 10^{-2}$ М. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R=0,98$. Медь (I) извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается за 1 мин. ОП экстрактов сохраняется постоянной в течение 2 ч.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации меди 0,125–10 мкг/мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент погашения: $\bar{\epsilon} = 8,7 \cdot 10^4 \pm 500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение анионного комплекса меди (I) к катиону красителя МЗ в ионном ассоциате равно 1:1.

Исследовано также влияние ионов, сопутствующих меди в водах различной минерализации. Определению 2,0 мкг меди ($1,04 \cdot 10^{-5}$ М) не мешают: $6,0 \cdot 10^4$ -кратные количества Са, Mg; $4,8 \cdot 10^4$ -кратные Al; $4,9 \cdot 10^4$ -кратные Mn; $3,9 \cdot 10^4$ -кратные Ni; $2,9 \cdot 10^4$ -кратные Zn; $1,96 \cdot 10^4$ -кратные Со; $1,9 \cdot 10^2$ – кратные Сг. Мешают Cd и Fe(III).

Разработанная методика применена для определения меди в промстоках гальванического производства и загрязненной речной воде.

Определение меди в промстоках гальванического производства и речной воде. Пробу воды¹ (25 мл) выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе, фильтрованием переносят в 25 мл мерную колбу и доливают до метки тем же буферным раствором.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 0,5 мл 0,05М раствора аскорбиновой кислоты, через 1–2 мин приливают 2 мл 1,0М раствора HCl, 0,6 мл 0,01% раствора МЗ, 4 мл бензола, встряхивают 1,0 мин. После разделения измеряют ОП органической фазы на спектрофотометре “СФ-16”, $b=0,1 \text{ см}$, $\lambda=625 \text{ нм}$.

Результаты математической обработки приведены в таблице.

Таблица

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

Объект	Cu, мкг		$\Delta \bar{C}_x$	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\Delta \bar{C}_x \pm t_\alpha \frac{S}{\sqrt{n}}$ мкг
	введено	найдено			
Речная вода	–	3,36	4,96	1,42	$4,96 \pm 0,08$ (5,04–4,88)
	5,0	8,32		1,09	$10,20 \pm 0,126$
	10	13,56			$10,326 - 10,074$
Промстоки	–	10,50	5,15	1,33	$5,15 \pm 0,078$ (5,228–5,072)
	5,0	15,65		1,26	$9,97 \pm 0,14$
	10	20,47			$10,11 - 9,83$

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

**ՊՂՆՁԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԱԼԱՔԻՏԱՅԻՆ
ԿԱՆԱԶՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՀՈՍՔԱԶՐԵՐՈՒՄ**

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է պղնձի (II) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ՝ մալաքիտային կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է բենզոլով: Որպես վերականգնիչ կիրառվել է ասկորբինաթթուն: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվայնությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն: Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է պղնձի միկրոգրամային քանակները գետի ջրում և գալվանական արտադրամասի հոսքաջրերում որոշելու համար:

**EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF COPPER
BY MALACHITE GREEN IN NATURAL AND WASTE WATERS**

Zh. M. ARSTAMYAN and S. H. MANGASARYAN

In interaction of Cu (II) anionic complex with threephenylmethane basic dye – malachite green has been studied. The colored ionic associate could be extracted by benzene in 1.0 M hydrochloric acid solution. The method is based on the reduction of Cu(II) to Cu(I) with ascorbic acid. The calibration graph obeyed Beer's law over the range 0,125-10,0 *mg/ml* copper. The apparent molar absorptivity of the extract was $8,7 \cdot 10^4 \pm 500 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The molar ratio between Cu(I) chloride complex and cation of malachite green in ionic associate has been determined by method Asmuse wich (1:1). The influence of foreign ions on the determination of copper has been studied. Methods was applied for determination of copper in natural and waste waters. The method is very sensitive and simple than those reported earlier.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М., Гостеолтехиздат, 1963, с. 249.
- [2] Цизин Г.И., Седых Э.М., Банных Л.Н., Сорокина Н.М., Золотов Ю.А. // ЖАХ, 1995, т. 50, №1, с. 76.
- [3] Шемирани Ф., Миррошандел А.А., Ниасари М.С., Козани Р.Р. // ЖАХ, 2004, т. 59, №3, с. 261.
- [4] Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970, с. 13.
- [5] Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г. // Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №2, с. 48.
- [6] Кирпичникова И.П., Налбандян Р.М. // Ж. физической химии, 1969, т. 43, с. 2256.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.44+547.48

ИОННЫЙ ХАРАКТЕР КАК ПРИРОДНАЯ МЕРА ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ РЕГИОХИМИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО СВЯЗИ C=C

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

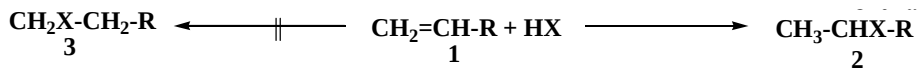
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 XII 2005

Предложен подход полуколичественной оценки полярности связи C=C и предсказания региохимии присоединения электрофилов по ней. В подходе мерой сродства атомов принят ионный характер связи по Полингу. Таким путем удастся предсказать региохимию превращения молекул без привлечения понятий сопряжения, мезомерии и т.д.

Библ. ссылок 29.

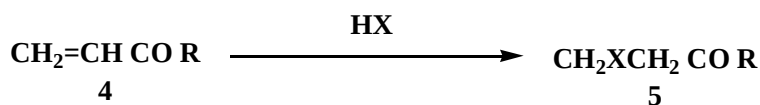
Принято считать, что в отличие от хемо- и стереоселективности органических реакций, проблема региохимии присоединения по связи C=C решена давно [1-10]. Однако критический анализ проблемы показывает, что это мнение не соответствует действительности; известно немало молекул типа $RCH=CHR'$, в которых присоединение кислот HX происходит как в соответствии, так и против общей полярности молекулы. Например, вопреки ожиданию, как пропен и его 1-замещенные алкильные аналоги, так и 3-галогенпропены, аллиловый спирт и ряд других, обнаруживают региохимию присоединения кислот HX по правилу Марковникова (схема 1).



R - a=Alkyl, b=Aryl, c=CH₂Cl, d=CH₂OH, e=J, f=Br, g=Cl, h=F, i=R(CH₂)_{n+1}COR' etc

Схема 1

Имеются и исключения. Например, 3,3,3-трифторпропен и 3,3,3-трихлорпропен уже дают продукты присоединения (3) против правила Марковникова, т.е. так, как молекулы (4), у которых непосредственно связанный с винильным углеродом атом имеет кратные связи ($RC=O$, $RC=N$, $C\equiv N$, $RS=O$, $RP=O$, $RP=N$ и т.д.) [1-9] (схема 2).



где R=Alkyl, Aryl, J, F, Cl, Br, OR' etc.

Схема 2

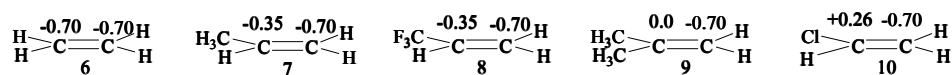
В связи с этим возникает ряд вопросов, на которые современная теория органической химии не имеет однозначного ответа. Например, если полярность двойной связи (и ее региохимия) на самом деле обуславливается индукционными константами заместителей [10], тогда почему 3-хлорпропен (1c), аллиловый спирт (1d) и родственные им соединения дают продукты присоединения не по полярности двойной связи, а по правилу Марковникова, образуя соединения (2)? Разве на основе общеизвестных представлений [1-10] можно оспаривать, что как хлорметильная, так и гидроксиметильная группировки имеют большие электроакцепторные свойства, чем водород метиленового углерода двойной связи?

По нашему мнению, причину этой загадки нам удалось найти. Ни в одном, ни в другом случае какого-либо нарушения принципа Полинга не происходит. На самом деле, известное мнение о природе индукции полярности по атомам углерода двойной связи не соответствует, а противоречит экспериментально наблюдающимся фактам. Этот вывод становится очевидным, если проблему рассмотреть в свете уточненных представлений о движущих силах органических реакций [11-23].

Начнем обсуждение с упоминания, что по этой версии химическая реакция – окислительно-восстановительный процесс, в котором роль реагента играет окислитель, а субстрата – донор электронов. Поэтому любая реакция начинается с атаки электрофила (реагента) на наиболее электроноотрицательный атом субстрата [19], являющийся также наиболее эффективным донором электронов. Кроме того, начало реакции – это также начало конкуренции между положительно заряженными атомами реагента и субстрата за электронодонорный центр субстрата. Завершается она образованием нового продукта реакции лишь при условии, что сила сродства реагента к электронам, т.е. величина его положительного заряда превосходит силу субстрата, противодействующую разрыву связи C–нуклеофуг [20]. В противном случае взаимодействие останавливается на стадии образования метастабильного комплекса, который находится в равновесии с исходными реагентами. Поэтому, если у молекул (1) заместитель R является алкильной

группой, атака протона направляется на наиболее богатый электронами атом углерода двойной связи C=C. По предлагаемой версии эта градация донорных свойств атомов субстрата (т.е. атомов связи C=C) оценивается количественно с учетом электроотрицательности атомов [24,25]. Делается это путем придания ионным характеристикам связей химического смысла. Для этого учитывается одно неоспоримое обстоятельство. Это положение о том, что химическая связь возникает и существует благодаря взаимному притяжению противоположно заряженных атомов. Поэтому, придавая величинам ионного характера связи признаки тензоров с положительным и отрицательным знаками, мы надеялись оценить зарядную цену взаимного сродства атомов. Таким образом, заряд электроотрицательного атома связи был обозначен отрицательным, а электроположительного – положительным знаком. В случае же связи между одноименными атомами (как и общепринято) ионный характер и заряды на них считаются равными нулю. Кроме этого, возникает необходимость введения также понятия о зарядном содержании поливалентных атомов, т.е. их электронодонорной и электроакцепторной емкости (ЭДЕ и ЭАЕ), также оценивающихся в единицах ионного характера (е.и.х.) связи [11,15,16,19]. Это алгебраическая сумма зарядов, индуцированных на поливалентный атом непосредственно связанными с ним атомами (схемы 3-8).

В подходе лишь одно обстоятельство нуждается в некотором уточнении. Это нелогичность обозначения электронодонорной емкости (ЭДЕ) атома положительным зарядом. Обусловлено это тем несоответствием, которое существует между реально передающейся малой и применяющейся в расчете завышенной долями зарядов. Поэтому в таких случаях для предотвращения недоразумения нужно руководствоваться правилом: чем больше величина отрицательного заряда ЭДЕ углерода двойной связи, тем более электронодонорным становится этот атом; большие значения положительных знаков ЭДЕ соответствуют меньшей, а меньшие – большей донорной силе атома.



где 0,35=2,55-2,20; +0,61=2,55-3,16; 0,0=2,55-2,55 – ионные характеры связей C-H, C-Cl и C-C; -0,35, -0,7=-0,35x2, +0,26=(-0,35+0,61) и 0,0 – заряды атомов в е.и.х. связи, 2,20, 2,55 и 3,16 – электроотрицательности водорода, углерода и хлора, соответственно [24,25].

Схема 3

Например, для атомов углерода C=C-связи алкенов (6-10) (схема 3) такая характеристика зарядов атомов этена (6) соответствует величинам – 0,70 и -0,70 е.и.х., пропена (7) и трифторпропена (8) – -0,35 и -0,70 е.и.х., изобутена (9) – 0,0 и -0,70 е.и.х., а хлорэтена (хлорвинила) (10) – уже +0,26 и – 0,70 е.и.х. Но не это важно, а то, что между этими оценочными характеристиками зарядов атомов и региохимией присоединения по C=C-связи имеется ожидаемая (предсказуемая) связь. Следовательно, подход не только облегчает количественное сравнение свойств атомов реагента и субстрата, но и планирование эксперимента.

Рассмотрим это на примере аномалии присоединения кислот НХ по двойной связи аллиловых соединений, т.е. попытаемся ответить на вопросы: почему аллилхлорид, аллиловый спирт и родственные им соединения присоединяют НХ по правилу, а трифтор- и трихлорпропены – против правила Марковникова? Возможно ли говорить о пороге электронного эффекта заместителя или реагента, при котором происходит инверсия региохимии присоединения?

О существовании порога электронного эффекта, после которого наступает инверсия региохимии присоединения, говорит тот факт, что одни из указанных соединений (1) (3-галогенпропены, аллиловый спирт и т.д.) реагируют по, а другие (трифторпропен, трихлорпропен и т.д.) – против правила Марковникова.

Оказывается, на эти вопросы удастся найти ответы, если обратить внимание на отражении величины и знака заряда двойной связи С=С на региохимии присоединения электрофилов по ней. Действительно, если химическая реакция наступает в результате донорно-акцепторного взаимодействия противоположно заряженных частиц, то она должна происходить по принципам сложения зарядов. Иными словами, если у одного из атомов связи под влиянием внешнего воздействия (растворитель, реагент, тепло и т.д.) индуцируется какой-то заряд, нарушающий равновесие зарядов, то это сопровождается либо разряжением (если частицы имеют противоположные знаки), либо сложением (если они одноименны), как это показано в схеме 4.

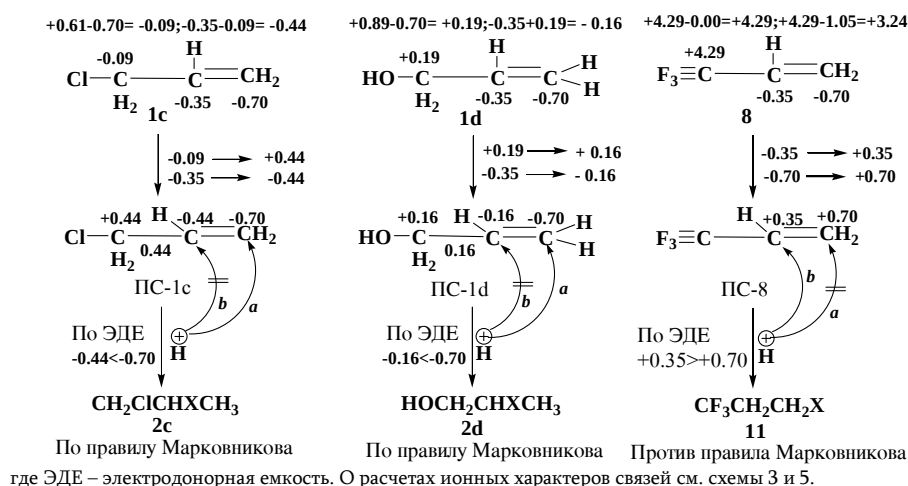


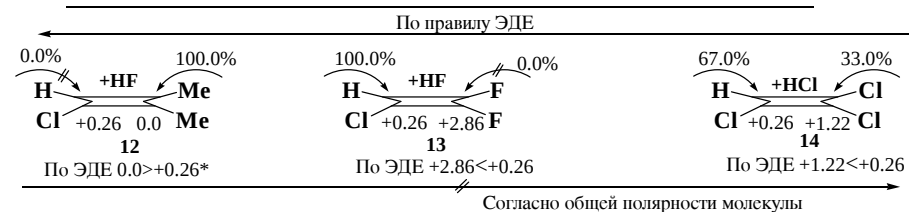
Схема 4

Из схемы следует, что на хлорметильном атоме углерода хлористого аллила (1c) каждый атом водорода связи С-Н наводит -0,35 (всего -0,70 е.и.х.), а хлор, – +0,61 е.и.х. заряда. Считается, что результирующий заряд этой группировки соответствует величине -0,09 е.и.х. (т.е. алгебраической сумме +0,61 и -0,70). Иными словами, хлорметильная группа по этой шкале оценки свойств имеет не электроноакцепторную, а электронодонорную природу, заряд (-0,09 е.и.х.) которой, суммируясь с зарядом -0,35 π-углерода аллильной системы, доводит

эту величину до $-0,44$ е.и.х. Аналогичный расчет показывает, что заряд углерода гидроксиметильной группы аллилового спирта (1d) имеет уже положительный знак ($+0,19$ е.и.х.), а прирост заряда β -углерода системы оказывается еще меньшим (всего $-0,16$ е.и.х.; $+0,19 - 0,35 = -0,16$), чем в предыдущем случае. Из этих данных следует также, что как в первом, так и во втором случае величины отрицательных зарядов γ -углерода аллильных систем оказываются большими (соответственно $-0,44 < -0,70$ и $-0,16 < -0,70$), чем у β -углерода. Оказывается, если обусловить направление атаки электрофила на β - или γ -атомы углерода величиной отрицательного заряда последних, то экспериментальные данные становятся вполне ожидаемыми (схема 4). Такие результаты фиксируются как для кислот Н-Х, так и ряда других электрофилов [4, 26]. Поэтому не исключается, что именно такое различие в донорных силах атомов углерода двойной связи становится причиной изменения направления атаки электрофилов, а следовательно, и образования продуктов реакции по или против правила Марковникова. Действительно, аналогичный расчет зарядов атомов углерода трифторпропена (8) приводит к совершенно иному соотношению отрицательных зарядов β - и γ -атомов углерода аллильной системы, чем в двух предыдущих случаях (схема 4). Как видно из схемы, положительный заряд, который индуцируется на α -аллильном углероде трифторпропена (8), настолько весом ($+4,29$ е.и.х.), что оказывается достаточным для погашения не только отрицательного заряда β -углерода связи С-Н ($-0,35$ е.и.х.), но и γ -углерода ($-0,70$ е.и.х.) системы. Действительно, если бы в этом взаимовлиянии участвовали только заряды α - и β -атомов углерода, то трифторпропен показал бы такую же региохимию присоединения НХ, как и пропен. Но это противоречит эксперименту. Следовательно, влияние заряда Π -углерода системы отражается и на электронной плотности Π -атома углерода. Причем, по всей вероятности, погашение заряда ограничивается не доведением его величины до нулевого порога, а гораздо глубже. Для простоты суждений допускается, что этот процесс "окисления-восстановления" развивается до возникновения заряда величиной ($+0,70$ е.и.х.), численно равной электронодонорной емкости γ -атома углерода ($-0,70$ е.и.х.). Таким образом создается состояние взаимовлияния зарядов атомов углерода молекулы трифторпропена (1с), описанного в ПС-1с. Из него следует, что процесс взаимовлияния зарядов приводит к возникновению большего положительного заряда именно на γ -, а не на β -углеродном атоме системы (соответственно $+0,70$ и $+0,35$ е.и.х.). Предполагается, что именно это изменение и становится причиной той инверсии электронодонорной емкости (зарядного содержания) β - и γ -атомов углерода, в результате которой атака электрофила направляется уже на β -, а не на γ -атом углерода. Реальность версии становится очевидной, если обратить внимание на то, что по электронодонорной емкости (ЭДЕ) $+0,35$ больше, чем $+0,70$ (см. выше). Подтверждающие это обобщение факты описаны на примерах присоединения кислот НОХ (галогеноватистых кислот) по С=C-связи

аллиловых молекул [1,4]. Аналогичная ситуация наблюдается и у других алкенов (схема 5).

Региохимия присоединения НХ по и против классической полярности этиленовой связи



* Чем меньше положительный заряд атома, тем большей донорностью он наделен

где 0,35=2,55-2,20; +0,61=2,55-3,16; 1,43=3,98-2,55; 0,0=2,55-2,55 – ионные характеры связей С-Н, С-Cl, С-Н и С-С; -0,35, -0,7=-0,35x2; +0,26=(-0,35+0,61), +2,86 и 0,0 – заряды атомов углерода в е.и.х. связи, 2,20, 2,55, 3,16 и 3,98 – электроотрицательности водорода, углерода, хлора и фтора [24,25], соответственно.

Схема 5

Совокупность этих данных позволяет утверждать, что молекулы (1) всегда с кислотами НХ реагируют не вопреки, а только в соответствии с полярностью связи С=С. Но самое главное, оценка полярности зарядными единицами атомов ВСЕГДА совпадает с экспериментально наблюдающимися данными, а общепринятая – НИКОГДА. Еще более важно то, что таким образом угадывается не просто одно из возможных, а основное направление превращения молекулы [28]. Таким образом, вопреки общепринятому мнению, региохимия молекул типа (12-14) (схема 5) и их алкильных аналогов контролируется полярностью не всей молекулы, а всего лишь связи С=С.

По той же причине, например, хлористый кротил 15 присоединяет электрофильный атом бора связи В-Н не по β-, а по γ-атому углерода, т. е. не по общей полярности молекулы, а в соответствии с зарядным содержанием атомов С=С системы (схема 6). Очевидно, что причина та же, что и у обсужденных выше молекул: по ЭДЕ характеристике γ-С-атом превосходит (-0,35x4=-1,40 е.и.х.) β-С-атом (-0,35x3+0,61=-0,44 е.и.х.) аллильной системы молекулы [27] и образуется именно аддукт (16), а не (17).

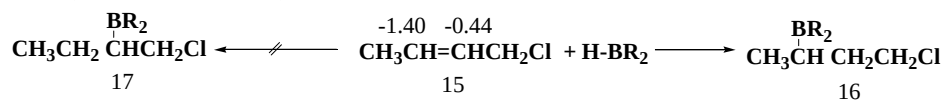
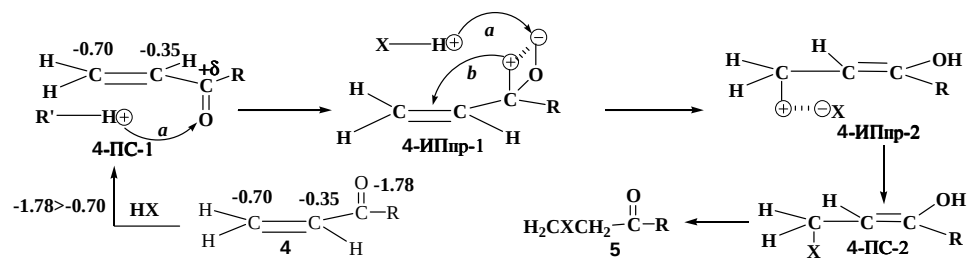


Схема 6

Следовательно, существующее в органической химии заблуждение относительно роли общей полярности молекулы в определении региохимии присоединения к двойной связи обусловлено неточностью понимания сути движущей силы этой реакции. Видимо, именно из-за этого и возникла та необходимость поиска причин “аномального” поведения молекул и “открытия” эффектов мезомерии и сопряжения [3-8]), которые на самом деле не имеют экспериментальных доказательств [22,23].

Иными словами, и у этих соединений первый акт реакции (атака протона) всегда направляется на наиболее богатый электронами центр молекулы. Точно такая же ситуация возникает в случае взаимодействия кислот НХ с молекулами типа (4). Таким центром у них (естественно) является карбонильный кислород, плотность электронов которого (-1,78 е.и.х.) существенно больше, чем у метиленового углерода (-0,70 е.и.х.). Но самое примечательное то, что все стадии реакции соединений (4) с кислотами НХ уже описаны в литературе [3-9] и находятся в полном соответствии с приведенным выше обобщением. Причина совпадения двух предсказаний в том, что на этот раз результаты эксперимента интерпретировать иначе, чем предлагается нами, просто невозможно.

Суть происходящего присоединения в следующем. После атаки протона на карбонильный кислород (схема 7, 4-ПС-1, взаимодействие а) происходит смещение электронов р-связи в сторону индуктора реакции (т.е. происходит растяжение связи C=O) и зарождение одной из известных ионных пар (на схеме это ИПпр) по связи C=O (превращение 4-ПС-1 → 4-ИПпр-1), как это было описано ранее [16].



где 0,89=3,44-2,55, 1,78=2(0,89) – ионные характеры связи C-O и C=O; 2,55 и 3,44 – электроотрицательности углерода и кислорода, соответственно. О определении других значений ионных характеров связей и зарядов атомов углерода см. схемы 3 и 5.

Схема 7

Таким образом, зарождается ионная пара 4-ИПпр-1 по неклассической связи C-нуклеофуг (C=O), электрофильный центр которой наделен силой, пропорциональной величине заряда взаимодействия. По существу, это порция дефицита заряда, которая освобождается у углерода ионной пары связи C=O по мере погашения заряда его противоиона (заряда кислорода с ЭДЕ -1,78 е.и.х.) положительным зарядом протона связи R'-H (взаимодействие а). Вслед за этим начинается погашение возникшего дефицита электронов ионной пары. Происходит оно за счет электронов связи C=C (взаимодействие б). В итоге новый катионоидный центр зарождается уже у β-углерода аллильной системы (превращение 4-ИПпр-1 → 4-ИПпр-2), реакция которой завершается присоединением донора электронов X и образованием аддуктов 4-ПС-2 (продуктов т.н. 1,4-присоединения). Последние далее претерпевают прототропию (превращение 4-ПС-2 → 5), приводя к образованию продуктов анти-Марковниковского присоединения НХ (5).

Наглядным подтверждением этой версии служит региохимия взаимодействия металлоорганических соединений RM с молекулами (4). Это примеры молекул, на которых удастся найти количественную причинно-следственную связь между величиной положительного заряда металла реагента и региохимией реакции. Действительно, соединения магния, лития и натрия (ионные характеры связей $C-Mg$, $C-Li$ и $C-Na$ которых 1,24, 1,57 и 1,62 е.и.х., соответственно) с винилкетонами дают продукты присоединения по карбонильной группе, а с купратами (ионный характер связи $C-Cu$ которых всего 0,65 е.и.х.) – продукты 1,4-присоединения [9,29]; как и следовало ожидать, слабые индукторы реакции (кислоты Льюиса) дают 1,4-, а сильные – 1,2-продукты присоединения [схема 8, соединения (5) и (18)].

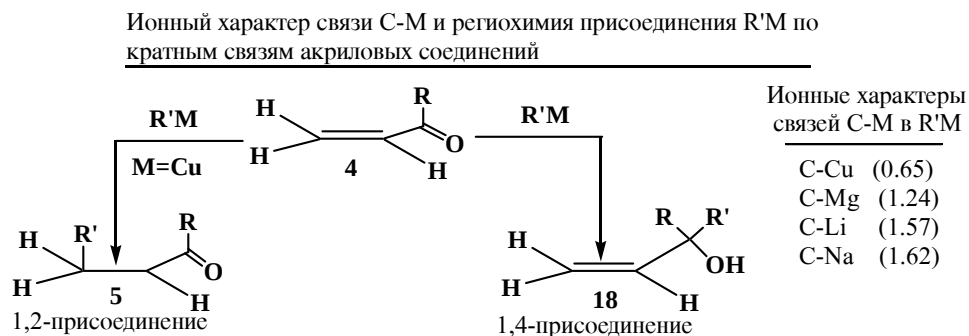


Схема 8

Совокупность этих данных показывает, что существование реакции, которая предполагает взаимодействие атомов против полярности химической связи по Полингу, невозможно.

ԻՌԱԿԿԱՆ ԲՆՈՒՅԹԸ ՈՐՊԵՍ $C=C$ ԿԱՊԻ ՌԵԳԻՈՔԻՄԻԱՅԻ ԿԱՆՈԱՏԵՍՄԱՆ ԲՆԱԿԱՆ ՉԱՓԱՆԻՇ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Թ. ԳԱՓՈՅԱՆ,
Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ա. Ա. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Առաջարկվել է $C=C$ կապի պոլյարության և էլեկտրոֆիլների նրա միացման ռեգիոքիմիայի կանխատեսման կիսաքանակական պարզ մոտեցում: Այդ նպատակով որպես ատոմների խնամակցության և պոլյարության չափանիշ օգտագործվել է քիմիական կապի մասնակի իոնական բնույթը: Այդպես, հակառակ դասական մոտեցումների, հնարավոր է դառնում կրկնակի կապի միացման ռեգիոքիմիան կանխատեսել առանց որևէ սխալի կամ բացառության՝ առանց զուգորդման, մեզոմերիայի կամ նման մի այլ հասկացողության գոյություն նկատի առնելու: Այս անվերապությունն ունի մի պատճառ միայն. քիմիական կապի իոնական բնույթը աստիճանաբար իրական խնամակցության համար կատարում է այնպիսի հարաբերական չափանիշի դեր, ինչպիսին ածխածնային միավորը (նրա զանգվածի 1/12-ը) ատոմի և մոլեկուլի հարաբերական զանգվածների որոշման պարագայում:

PARTIAL IONIC CHARACTER AS AN INNATE MERIT FOR DOUBLE BOND ADDITION REGIOCHEMISTRY PREDICTION

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

For the double bond electrophilic addition regiochemistry prediction a simple semi quantitative approach is suggested. The problem is solved if as a merit of atom affinity (and bond polarity) the charge units are applied formally equal to bond partial ionic character. More exactly: negative charges were registered to electronegative atoms of the bonds and positive charges – to more electropositive ones. Therefore the double bond regiochemistry becomes predictable without any fail and without any recourse to the conjugation, mesomerism or any other indication of molecule; unlike the well recognized one, this charge-lead approach hasn't any exception. This is mostly conditioned by the reason, that partial ionic character is the chemical force affinity merit which resembles to carbon units (1/12 of its actual weight) for atom and molecule mass characterization in the chemistry.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Де ла Мар, Р. Болтон.* Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М., Мир, 1968, 318 с.
- [2] *De La Mare, P.B.D.* Electrophilic Halogenation. L., N.-Y., 1976, Melbourne, 230 p.
- [3] *Марч Дж.* Органическая химия. М., Мир, 1987, т. 1-4.
- [4] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977.
- [5] *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. М., Химия, 1979.
- [6] *Lowry Th.H.; Richardson S.K.* Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper & Row, New York, 1981, p. 283.
- [7] *Sykes P.A.* Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. Longman, Singapore, 1996, p. 96.
- [8] *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. М., Изд. МГУ, т. 1-4, 2005.
- [9] *Агрономов А.Е.* Избранные главы органической химии. М., Изд. МГУ, 1975, 444 с.
- [10] *Жданов Ю.А., Минкин В.И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, Изд. Ростовского университета, 1966, с. 85.
- [11] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 93.
- [12] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Косян С.М.* // ЖОрХ, 1987, т. 23, с. 1660.
- [13] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // Tetrahedron, 1977, v. 53, p. 7947.
- [14] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, с. 676.
- [15] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, с. 821.
- [16] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 136.
- [17] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Обосян Н.Г., Есаян В.А.* // ЖОрХ, 1999, т. 35, с. 315.
- [18] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2000, т. 70, с. 1757.
- [19] *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.

- [20] *Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.* Enicolopov's Readings, Yerevan, 2003, Abstract book, 25.
- [21] *Геворкян А.А., Саргсян М.С.* // ЖОрХ, 1990, т. 26, вып. 8, с. 1810.
- [22] *Геворкян А.А., Петросян К.А., Аракелян А.С., Каннингем И.Д.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с. 137.
- [23] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Косян С.М.* // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, с. 163.
- [24] *Полинг Л., Полинг П.* Химия, М., Мир, 1978, 684 с.
- [25] *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. М., Химия, 1987, 695 с.
- [26] *Kraft V.M., Jones W.D.* // J. Am. Chem. Soc., 2002, v. 124, p. 8681.
- [27] *Михайлов Б.М.* Химия бороводородов. М., Наука, 1967, с. 220.
- [28] *Preparativni Reakce v Organické Chemii*, Praha, 1955, v. 2, p. 194.
- [29] *Ахрем А.А., Левина И.С., Титов Ю.А.* Алкилирование непредельных карбонильных соединений реактивом Гриньяра. Минск, Наука и техника, 1973, с. 325.

**СИНТЕЗ АХИРАЛЬНЫХ Ni^{II} КОМПЛЕКСОВ ОСНОВАНИЯ ШИФФА
(Е)- И (Z)-ДЕГИДРОАМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ РАЦЕМИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ**

А. С. САГИЯН, Л. Л. МАНАСЯН и А. М. ОГАНЕСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 VI 2006

Описаны синтез ахирального комплекса Ni^{II} основания Шиффа (Е)- и (Z)-дегидроаминомасляной кислоты и (2-бензоилфенил)амидопиридил-2-карбоновой кислоты (РВР) и его применение для синтеза рацемических аминокислот путем присоединения нуклеофилов к $C=C$ связи фрагмента комплексов дегидроаминомасляной кислоты.

Рис.1, табл.1, библиограф.ссылки 17.

Компонентами многих физиологически активных пептидов, антибиотиков и других фармпрепаратов являются небелковые α -аминокислоты [1-4], включая и β -замещенные производные α -аминомасляной кислоты [5,6]. Наиболее актуальным методом синтеза энантиомерно чистых небелковых аминокислот является каталитический асимметрический синтез с использованием ахиральных предшественников аминокислот [7].

Недавно сообщалось об использовании хиральных катализаторов фазового переноса в реакциях асимметрического синтеза α -аминокислот с использованием комплексов иона Ni^{II} на основе ахирального вспомогательного реагента, содержащего пиколиновую кислоту [8]. Превращения аминокислот в ахиральных комплексах в отсутствие хиральных катализаторов приводят к образованию рацемических аминокислот, которые необходимы, в частности, для определения энантиомерной чистоты синтезированных новых небелковых β -аминокислот в качестве стандартов методами хиральных ГЖХ и ЖХ анализов [9,10].

Исходя из работы по синтезу энантиомерно чистых производных β -аминомасляной кислоты с использованием реакции нуклеофильного присоединения к хиральным Ni^{II} комплексам основания Шиффа (Е)- и (Z)-

дегидроаминомасляной кислоты [11] в настоящей работе нами получены ахиральные аналоги этих комплексов и использованы для синтеза рацемических производных α -аминомасляной кислоты.

Исходный ахиральный вспомогательный реагент – (2-бензоилфенил)амидопиридил-2-карбоновая кислота (РВР), был получен согласно ранее описанной методике [8] (схема 1). Комплекс иона Ni^{II} основания Шиффа глицина с РВР (**1**) был получен с использованием стандартных методик по синтезу аналогично построенных хиральных комплексов глицина [12]. За ходом реакции комплексообразования удобно наблюдать с помощью ТСХ [SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (3/1)].

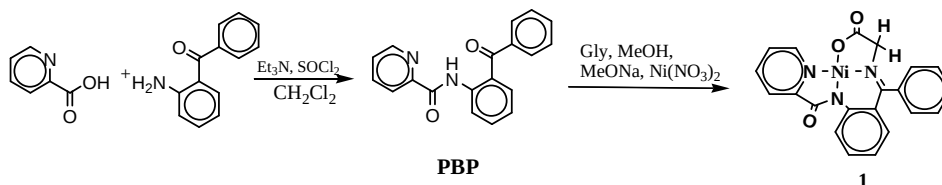


Схема 1

На рисунке приведена структура ахирального комплекса глицина **1**, определенная методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Кристаллическая структура комплекса **1** представляет собой центросимметричный димер, в котором энантиомерные конформеры находятся на довольно коротком расстоянии благодаря слабым взаимодействиям $\text{Ni}(1)\dots\text{N}(1)$ с $\text{Ni}(1\text{A})\dots\text{N}(3\text{A})$ и $\text{N}(3)$ одного конформера с (-системой остатков пиридина другого конформера [$\text{N}(3)\dots\text{C}(2\text{A})$ 3.319 Å].

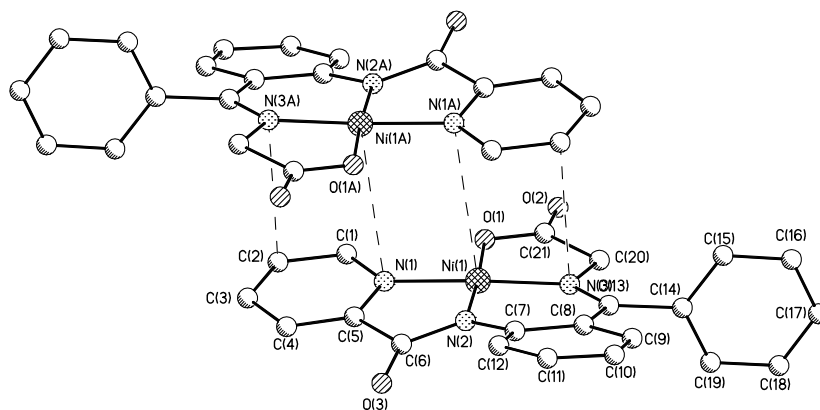


Рис. Молекулярная структура комплекса **1**.

Комплекс **1** был использован для синтеза ахиральных комплексов (E)- и (Z)-дегидроаминомасляной кислоты. Конденсация **1** с ацетальдегидом в среде

CH₃ONa дает **2**, представляющий собой Ni^{II} комплекс основания Шиффа рацемического треонина и **РВР** (схема 2). Ацетилирование комплекса **2** уксусным ангидридом и последующее деацетилирование под действием CH₃COONa обеспечивают образование ахиральных комплексов дегидроаминомасляной кислоты **4**.

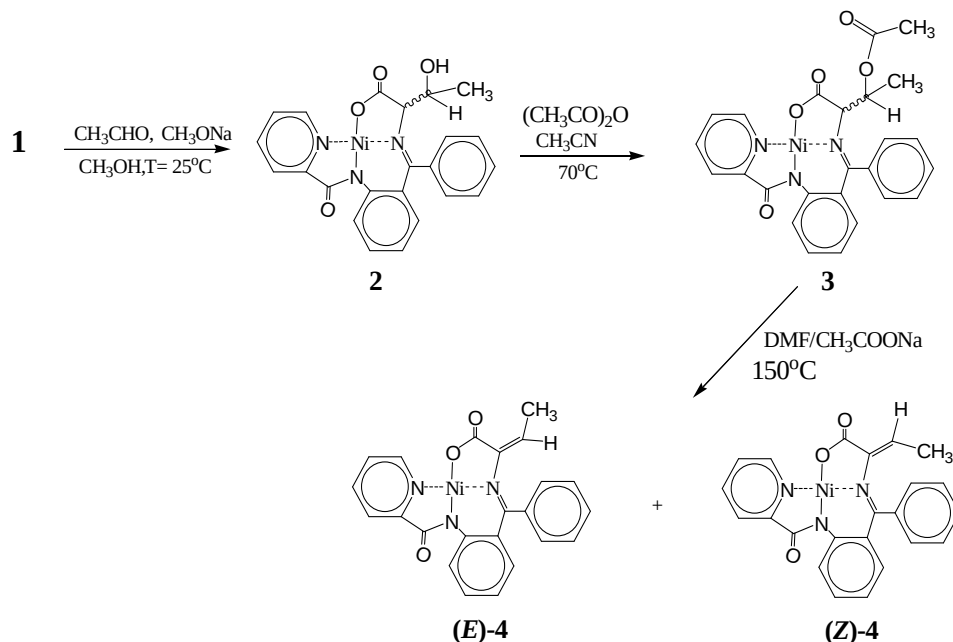


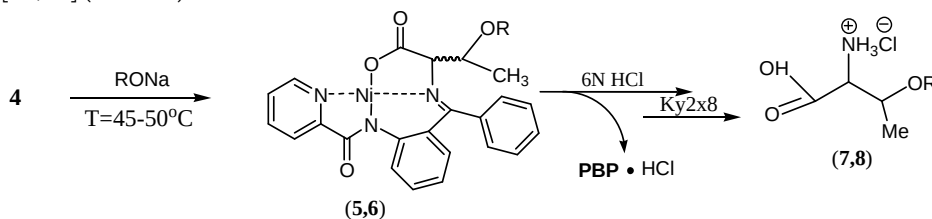
Схема 2

Соотношение (*E*)- и (*Z*)-изомеров комплексов дегидроаминомасляной кислоты [(**E**)-**4**, (**Z**)-**4**] было определено методом ЯМР ¹H по соотношению относительных интенсивностей сигналов СН протонов дегидроаминомасляного фрагмента: оно составляет 7:3, соответственно.

Отнесение (*E*) и (*Z*) конфигураций изомеров комплекса **4** было проведено на основании анализа ЯМР ¹H спектров индивидуальных изомеров. В спектре изомера с большим значением R_f на SiO₂ [CHCl₃/ CH₃COCH₃ (5:1)] сигналы протонов СН₃-группы расположены в относительно слабых полях (1,74 м.д.), что характерно для (*E*) конфигурации фрагмента дегидроаминомасляной кислоты [13,14]. Аналогичные сигналы для изомеров с меньшим значением R_f на SiO₂ расположены в более сильных полях (0,99 м.д.) вследствие значительного экранирования протонов метильной группы за счет магнитной анизотропии фенильного заместителя при связи C=N, характерного для (*Z*)-конфигурации дегидроаминомасляного фрагмента этого изомера. Комплексы **4** исследованы в реакциях нуклеофильного присоединения.

Присоединение алкоголят-ионов к C=C связи дегидроаминомасляной кислоты в комплексах **4** было осуществлено согласно ранее разработанной

методике для аналогично построенных хиральных комплексов дегидроаминомасляной кислоты с хиральным вспомогательным реагентом PBP [13,14] (схема 3).



R = CH₃ (5,7); C₂H₅ (6,8)

Схема 3

Ахиральные комплексы **5** и **6** были выделены методом колоночной хроматографии [SiO₂, 2x20 см, CHCl₃/CH₃COCH₃ (5:1)] и охарактеризованы спектральными методами.

Были исследованы как индивидуально чистые комплексы (**E**)- и (**Z**)-дегидроаминомасляной кислоты [(**E**)-**4**, (**Z**)-**4**], так и их смесь. Во всех случаях были получены одинаковые выходы продуктов.

При разложении комплексов и выделении целевых рацемических аминокислот **7**, **8** исходный ахиральный реагент PBP легко регенерируется с выходом более 90%.

Структуры выделенных рацемических производных α-аминомасляной кислоты (О-метилтреонина и О-этилтреонина) установлены на основании данных ЯМР ¹H и элементного анализа.

Таким образом, синтезированные ахиральные комплексы иона Ni^{II} основания Шиффа ахирального реагента PBP и (**E**) и (**Z**)-дегидроаминомасляной кислоты могут быть использованы для синтеза рацемических производных α-аминомасляной кислоты в качестве ахиральных субстратов.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе "Mercury-300 Varian" (300 МГц), химические сдвиги (δ, м.д.) измерены относительно внутреннего стандарта ТМС. В качестве растворителя была использована смесь *d*₆-DMSO/CCl₄ (1/3) (если не указано иначе). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ¹H сделано на основании экспериментов по двойному резонансу, а также двумерных экспериментов 2D-COSY.

Использовали реагенты фирмы "Aldrich". Все использованные растворители очищали по стандартной методике [15]. Для колоночной хроматографии использовали стеклянную колонку (2x20 см), носитель – Silicagel L 40/100, а для ТСХ – стеклянные пластинки (5x10 см) фирмы "Merck".

Ахиральный лиганд – (2-бензоилфенил)амидопиридил-2-карбоновая кислота (РВР), был синтезирован по ранее разработанной методике [8].

Комплекс Ni(II) основания Шиффа глицина и РВР (1) синтезирован согласно методике [8]. К раствору 70,0 г (0,232 моля) РВР, 74,2 г (0,255 моля) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 19,14 г глицина (0,258 моля) в 400 мл MeOH добавили 71,4 г (1,28 моля) KOH в 250 мл MeOH. Реакционную смесь перемешивали при 50-60°C 30 мин, охладили до комнатной температуры, добавили 72 мл AcOH и реакционную смесь вылили в воду (1 л). Выпавший красный осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой (3x150 мл) и высушили под вакуумом.

Комплекс (1). Выход 97 %. Т.пл. 280-282°C (разл.). Найдено, %: C 60,58; H 3,60; N 10,05. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{Ni}$. Вычислено, %: C 60,62; H 3,63; N 10,10. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , (, м.д.): 3,80 с (2H, CH_2), 6,8-8,9 м (13H, Ar).

Конденсация комплекса 1 с ацетальдегидом проведена согласно методике [16]. К раствору 10 г (0,024 моля) комплекса 1 в 30 мл 0,6N CH_3ONa в атмосфере аргона при перемешивании добавили 17,5 мл 40% водного раствора CH_3COH . Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. За ходом реакции следили методом ТСХ [SiO_2 , $\text{CHCl}_3/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (3:1)]. После окончания реакции смесь нейтрализовали CH_3COOH до pH 5-6, добавили CHCl_3 (30 мл), промыли водой, органический слой упарили досуха.

Комплекс Ni^{II} основания Шиффа треонина и РВР (2). Выход 75%. Т.пл. 225-226°C. Найдено, %: C 60,10; H 4,19; N 9,19. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3\text{Ni}$. Вычислено, %: C 60,04; H 4,16; N 9,13. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1,98 д (3H, β - CH_3 Thr, $J = 6,3$ Гц); 3,84 м (1H, α -H Thr); 4,21 м (2H, β -H Thr); 6,80-9,00 м (13H, Ar).

О-Ацетилирование комплекса 2 и деацетилирование комплекса 3 проведены согласно ранее разработанной для аналогичных хиральных комплексов треонина методике [16,14]. К раствору 10,87 г (0,024 моля) комплекса 2 в 50 мл CH_3CN в атмосфере аргона при перемешивании добавили 30 мл $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Реакционную смесь перемешивали при 70°C 1 ч. За ходом реакции следили методом ТСХ [SiO_2 , $\text{CHCl}_3/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (3:1)]. После окончания реакции смесь упарили досуха. Остаток растворили в CHCl_3 , промыли водой, упарили досуха. Небольшую часть (~1 г) ацетилированного комплекса 3 дополнительно хроматографировали [SiO_2 , $\text{CHCl}_3/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (3:1)] и исследовали его структуру.

Для деацетилирования к раствору 6,66 г (0,013 моля) комплекса 3 в 23 мл ДМФА в атмосфере аргона при перемешивании добавили 5,6 г (0,17 моля) CH_3COONa . Реакционную смесь перемешивали при 138-150°C 1,5 ч. За ходом реакции следили методом ТСХ [SiO_2 , $\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{CHCl}_3$ (3:1)]. После окончания реакции смесь разбавили 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровали. Полученную смесь комплексов (E)- и (Z)-дегидроаминомасляной кислоты [(E)-4 и (Z)-4] разделили колоночной хроматографией на SiO_2 [$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5/\text{CHCl}_3$ (3:1)].

Комплекс Ni^{II} основания Шиффа О-ацетилтреонина и РВР (3). Выход 95%. Т.пл. 210-212°C. Найдено, %: С 59,78; Н 4,26; N 8,40. C₂₅H₂₁O₅N₃Ni. Вычислено, %: С 59,80; Н 4,22; N 8,37. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1,77 д (3H, β-CH₃Thr, J = 6,5 Гц); 1,91 с (3H, CH₃COOCH-); 4.13 д (1H, α-H Thr, J = 6,1 Гц); 5.35 д.кв (1H, β-H Thr, J = 6,5 Гц, J = 6,1 Гц); 6,70 -9,00 м (13H, Ar).

Комплекс Ni^{II} основания Шиффа (Е)-дегидроаминомасляной кислоты и РВР [(Е)-4]. Выход 67,4%. Т.пл. 208-210°C. Найдено, %: С 62,42; Н 3,90; N 9,46. C₂₃H₁₇O₃N₃Ni. Вычислено, %: С 62,49; Н 3,88; N 9,50. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1,74 д (3H, >C=CH(CH₃), J = 7,5 Гц); 5,25 к (1H, >C=CH(CH₃), J = 7,5 Гц); 6,65- 8,21 м (13H, Ar).

Комплекс Ni^{II} основания Шиффа (Z)-дегидроаминомасляной кислоты и РВР [(Z)-4]. Выход 32,6%, Т.пл. >220°C. Найдено, %: С 62,45; Н 3,89; N 9,53. C₂₃H₁₇O₃N₃Ni. Вычислено, %: С 62,49; Н 3,88; N 9,50. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0,99 д (3H, >C=CH(CH₃), J = 7,6 Гц); 5,61 кв (1H, >C=CH(CH₃), J = 7,6 Гц); 6,69 – 8,19 м (13H, Ar).

Присоединение алкоголят-ионов к комплексу 4. К раствору 1 г (2,25 ммоль) комплекса (Е)-4 [или (Z)-4, или (Е)-4+(Z)-4] в 12 мл СН₃ОН (или С₂Н₅ОН) добавили 12 мл 0,2N СН₃ОНa (или 0,04N С₂Н₅ОНa). Реакционную смесь перемешивали в атмосфере аргона при 60°C. За ходом реакции следили методом ТСХ [SiO₂, СНCl₃/(CH₃)₂СО (3:1)] по исчезновению пятна исходного комплекса 4. Через 1,5 ч после окончания реакции к реакционной смеси добавили 20 мл СНCl₃ и 50 мл Н₂О, органический слой отделили, промыли водой и концентрировали под вакуумом.

(±)Комплекс 5. Выход 75%. Т.пл. 188-190°C. Найдено, %: С 60,85; Н 4,49; N 8,83. C₂₄H₂₁O₄N₃Ni. Вычислено, %: С 60,80; Н 4,46; N 8,86. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1,05 д (3H, >CH-CH(CH₃), J = 6,4 Гц); 3,29 кд (1H, >CH-CH(Me), J = 6,4 Гц, J = 2,2 Гц); 3,56 с (3H, -ОСН₃); 3,57 д (1H, >CH-CH(CH₃), J = 2,2 Гц); 6,59- 8,26 м (13H, Ar).

(±)Комплекс 6. Выход 80%. Т.пл. 166-168°C. Найдено, %: С 61,53; Н 4,78; N 8,58. C₂₅H₂₃O₄N₃Ni. Вычислено, %: С 61,51; Н 4,75; N 8,61. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 0,98 д (3H, >CH-CH(CH₃), J = 6,4 Гц); 1,37 т (3H, -ОСН₂CH₃, J = 7,0 Гц); 3,46 кд (1H, >CH-CH(CH₃), J = 6,4 Гц, J = 2,2 Гц); 3,65 д (1H, >CH-CH(CH₃), J = 2,2 Гц); 3,72 к (2H, -ОСН₂CH₃, J = 7,0 Гц); 6,59-8,26 м (13H, Ar).

Разложение комплексов 5 и 6 и выделение аминокислот проводили по стандартной методике, разработанной для комплексов на основе немещенного хирального реагента (*S*)-BPB [17]. К смеси 0,5 г (1,05 ммоль) комплекса 5 (или 0,5 г (1,02 ммоль) комплекса 6 в 50 мл СН₃ОН добавили 50 мл 2N HCl и перемешивали при 50°C до полного исчезновения характерного для комплексов красного цвета (~30 мин). Затем смесь упарили досуха, добавили 100 мл Н₂О, отфильтровали исходный реагент РВР. Фильтрат пропустили через ионообменную колонку со смолой Ку-2(8 в Н⁺ форме,

аминокислоту элюировали 8% NH_4OH . Аммиачный элюат концентрировали под вакуумом, аминокислоту кристаллизовали из смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (1:1).

(±)-О-метилтреонин (7). Выход 80%. Т.пл. 220-224°C. Найдено, %: С 45,12; Н 8,36; N 10,50. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 45,10; Н 8,33; N 10,52. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1.59 д (3H, CH_3 , $J = 6,8$ Гц); 3.73 с (3H, OCH_3); 4.35 м (1H, $-\text{C}-\text{CH}-$, $J = 6,8$ Гц, $J = 3,2$ Гц); 4.62 д (1H, $\alpha\text{-H}$, $J = 3,2$ Гц).

(±)-О-этилтреонин (8). Выход 78%. Т.пл. 214-216°C. Найдено, %: С 48,80; Н 8,92; N 9,49. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 48,97; Н 8,90; N 9,52. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 1,18 т (3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $J = 7,0$ Гц); 1,25 д (3H, CH_3CH , $J = 6,5$ Гц); 3,53 (ABX₃, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $J = 10,0$ Гц, $J = 7,0$ Гц); 3,90 д (1H, $\alpha\text{-H}$, $J = 3,3$ Гц); 4,01 к (2H, $-\text{C}-\text{CH}-$, $J = 6,5$ Гц, $J = 3,3$ Гц),

Рентгеноструктурное исследование комплекса 1.

Таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных температурных параметров для соединения **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (Fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www.ccdc.cam.ac.uk).

Таблица

Длина связей [Å] и углы [°] для 1

Ni(1)-N(3)	1,843(2)	N(3)-Ni(1)-O(1)	87,62(10)
Ni(1)-O(1)	1,851(2)	N(3)-Ni(1)-N(2)	95,63(11)
Ni(1)-N(2)	1,861(3)	O(1)-Ni(1)-N(2)	176,67(11)
Ni(1)-N(1)	1,876(3)	N(3)-Ni(1)-N(1)	176,00(11)
O(1)-C(21)	1,289(4)	O(1)-Ni(1)-N(1)	90,82(11)
O(2)-C(21)	1,231(4)	N(2)-Ni(1)-N(1)	85,99(11)
O(3)-C(6)	1,220(4)	C(21)-O(1)-Ni(1)	115,7(2)
N(1)-C(1)	1,333(4)	C(1)-N(1)-C(5)	118,7(3)
N(1)-C(5)	1,352(4)	C(1)-N(1)-Ni(1)	127,9(2)
N(2)-C(6)	1,381(4)	C(5)-N(1)-Ni(1)	113,4(2)
N(2)-C(7)	1,395(4)	C(6)-N(2)-C(7)	120,6(3)
N(3)-C(13)	1,292(4)	C(6)-N(2)-Ni(1)	113,4(2)
N(3)-C(20)	1,486(4)	C(7)-N(2)-Ni(1)	125,9(2)
C(1)-C(2)	1,388(5)	C(13)-N(3)-C(20)	119,1(3)
C(2)-C(3)	1,368(5)	C(13)-N(3)-Ni(1)	129,1(2)
C(3)-C(4)	1,383(5)	C(20)-N(3)-Ni(1)	111,76(19)
C(4)-C(5)	1,374(4)	N(1)-C(1)-C(2)	121,7(3)
C(5)-C(6)	1,492(5)	C(3)-C(2)-C(1)	119,5(3)
C(7)-C(12)	1,399(4)	C(2)-C(3)-C(4)	119,0(3)
C(7)-C(8)	1,433(4)	C(5)-C(4)-C(3)	118,9(3)
C(8)-C(9)	1,408(5)	N(1)-C(5)-C(4)	122,1(3)
C(8)-C(13)	1,457(4)	N(1)-C(5)-C(6)	113,8(3)
C(9)-C(10)	1,377(5)	C(4)-C(5)-C(6)	124,1(3)

C(10)-C(11)	1,388(5)	O(3)-C(6)-N(2)	128,4(3)
C(11)-C(12)	1,381(5)	O(3)-C(6)-C(5)	120,1(3)
C(13)-C(14)	1,503(4)	N(2)-C(6)-C(5)	111,5(3)
C(14)-C(19)	1,381(5)	C(12)-C(7)-N(2)	121,5(3)
C(14)-C(15)	1,395(4)	C(12)-C(7)-C(8)	117,7(3)
C(15)-C(16)	1,392(5)	N(2)-C(7)-C(8)	120,8(3)
C(16)-C(17)	1,368(5)	C(9)-C(8)-C(7)	118,6(3)
C(17)-C(18)	1,372(5)	C(9)-C(8)-C(13)	117,3(3)
C(18)-C(19)	1,386(5)	C(7)-C(8)-C(13)	124,1(3)
C(20)-C(21)	1,503(4)	C(10)-C(9)-C(8)	122,2(3)
		C(9)-C(10)-C(11)	118,7(3)
		C(12)-C(11)-C(10)	120,9(3)
C(11)-C(12)-C(7)	121,8(3)	C(17)-C(16)-C(15)	119,9(3)
N(3)-C(13)-C(8)	122,7(3)	C(16)-C(17)-C(18)	121,5(3)
N(3)-C(13)-C(14)	119,4(3)	C(17)-C(18)-C(19)	119,0(3)
C(8)-C(13)-C(14)	117,9(3)	C(14)-C(19)-C(18)	120,4(3)
C(19)-C(14)-C(15)	120,0(3)	N(3)-C(20)-C(21)	108,8(3)
C(19)-C(14)-C(13)	120,0(3)	O(2)-C(21)-O(1)	124,0(3)
C(15)-C(14)-C(13)	120,0(3)	O(2)-C(21)-C(20)	120,2(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119,0(3)	O(1)-C(21)-C(20)	115,8(3)

Авторы выражают благодарность Хрусталеву В.Н. за рентгеноструктурный анализ (Лаборатория РСА, ИНЭОС РАН).

**(E)- ԵՎ (Z)-ԴԵՀԻԴՐՈԱՄԻՆԱԿԱՐԳԱԹՎԻ ՇԻՖԻ ՀԻՄՔԻ ԱՔԻՐԱԼԱՑԻՆ
Ni^{II} ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՌԱՅԵՄԻԿ α-
ԱՄԻՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ**

Ա. Ս. ՍԱՂՅԱՆ, Լ. Լ. ՄԱՆԱՍՅԱՆ և Ա. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Նկարագրված է (E)- և (Z)- դեհիդրոամինակարագաթվի և (2-բենզոիլֆենիլ)ամիդոպիրիդիլ-2-կարբոնաթթվի (PBP) Շիֆի հիմքի հետ Ni^{II} իոնի առաջացրած կոմպլեքսի սինթեզը և նրա փորձարկումը դեհիդրոամինաթթվային մնացորդի C=C կապին նուկլեոֆիլների միացման ռեակցիաներում: Արդյունքում իրականացվել է Օ-մեթիլթրեոնինի և Օ-էթիլթրեոնինի ռացեմատ խառնուրդների սինթեզը:

**SYNTHESIS OF ACHIRAL Ni^{II} COMPLEXES OF SHIFF'S BASE OF (E)-
AND (Z)-DEHYDROAMINO BUTYRIC ACID AND THEIR USAGE
IN THE SYNTHESIS OF RACEMIC α -AMINO ACIDS**

A. S. SAGHIYAN, L. L. MANASYAN and A. M. HOVHANISYAN

Achiral complexes of Ni^{II} ion of Schiff's base of (E)- and (Z)-dehydroaminobutyric acid with (2-benzoylphenyl)pyridine-2-carboxamide (PBP) have been synthesized and tested in the reactions of the nucleophilic addition to C=C double bond of (E)- and (Z)-dehydroaminobutyric acid moiety.

After acid decomposition of the reaction mixtures O-methylthreonine and O-ethylthreonine were isolated with yield >75%, these racemic α -amino acids are necessary in particular for definition of enantiomeric purity of their newly synthesized chiral analogs by methods of chiral GLC and LC analyses. During the isolation of the target racemic amino acids the initial achiral auxiliary PBP was recovered with a quantitative chemical yield > 90%, that allows to use it repeatedly in reactions of synthesis of racemic amino acids. All the complexes and their precursors and the target racemic amino acids (O-methylthreonine and O-ethylthreonine) have been isolated and characterized by physicochemical methods of analysis –NMR ¹H and element analysis.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Chida N., Takeoka J., Ando K., Tsutsumi N., Ogawa S. // *Tetrahedron*, 1997, v.53, p.1628.
- [2] Cativele C., Diaz-de Villegas M.D., Galvez J.A., Lapena Y. // *Tetrahedron*, 1997, v.53, p.5891.
- [3] Izumi Y., Chibata I. // *Angew.Chem.Int.Ed.*, 1978, v.17, p.176.
- [4] Садовникова М.С., Беликов В.М. Применение аминокислот в промышленности и фармакологии, М.,ОНТИТЭМ микробиопром., 1977.
- [5] Mori Y., Truboi M., Fukushima K., Aroi T. // *Jour. Soc. Chem. Comm.*, 1982, p.94.
- [6] Shio Y., Ahemi A., Nakamori S. // *Agr. and Biol. Chem.*, 1973, v.37, p.2053.
- [7] a) Dehmlow E.V.; Dehmlow S.S. // *Phase Transfer Catalysis*, 3rd ed., VCH, Weinheim, 1993. b) Starks C.M. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v.93, p.195. c) Hughes D.L., Dolling U.H., Ryan K.M., Schoenewaldt E.F., Grabovski E.I.J. // *J. Org. Chem.*, 1987, v.52, p.4745.
- [8] Belokon Y.N., Kochetkov, K.A., Churkina T.D., Ikonnikov N.S., Larionov O.V., Harutyunyan S., North M., Vyskočil ŠŠ., ŠKagan H.B. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, v.40, p.1948.
- [9] Белокопъ Ю.Н., Ченаглазова Н.И., Кочетков К.А., Гарбалинская Н.С., Рыжов М.Г., Бахмутов В.И., Сапоровская М.Б., Пасконова Е.А., Малеев В.И., Витт С.В., Беликов В.М. // *Изв. АН. СССР, сер. хим.*, 1984, №4, с.804.
- [10] Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Petrosyan S.G., Ghochikyan T.V., Haroutunyan V.S., Avetisyan A.A., Belokon' Yu.N., Fisher K. // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2004, v.15, №4, p.705.
- [11] Belokon' Y.N., Sagyan A. S., Djamgaryan S., Bakhmutov V.I., Belikov V. // *Tetrahedron*, 1988, v.17, p.5507.
- [12] Belokon' Y.N., Maleev V.I., Petrosyan A.A., Savel'eva T.F., Ikonnikov N.S., Peregodov A.S., Khrustalev V.N., Saghiyan A.S. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2002, v.51, №8, p.1593.
- [13] Belokon Yu.N., Saghyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Vitt S.V., Batsanov A.S., Struchkov Yu.T., Belikov V.M. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1990, p.2301.

- [14] *Saghiyan A.S., Hambardzumyan H.H., Manasyan L.L., Petrosyan A.A., Maleev V.I., Peregudov A.S. //Synthetic Comm., 2005, v.35, p.459.*
- [15] *Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 437*
- [16] а) *Belokon Yu.N., Saghiyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Vitt S.V., Batsanov A.S., Struchkov Yu.T., Belikov V.M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1., 1990, p.2301. б) Belokon Yu.N., Bulychiev A., Vitt S., Struchkov Yu., Batsanov A., Timofeeva T., Tsygrypkina V., Ryzhov M., Lysova L., Bakhmutov V., Belikov V. // J. Am. Chem. Soc., 1985, v.107, p.4252.*
- [17] *Belokon' Yu.N., Tararov V.I., Maleev V.I., Savel'eva T.F., Ryzhov M.G. // Tetrahedron: Asymmetry, 1998, v.9, p.4249.*

СЕЛЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Au^{3+} ОТ ИОНОВ Pd^{2+} И Pt^{2+}
ИЗ КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ α,α' -ДИ-(1,3,5-ТРИМЕТИЛПИРАЗОЛ-4-
ИЛ)ДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Г. В. АСПАТЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 IX 2006

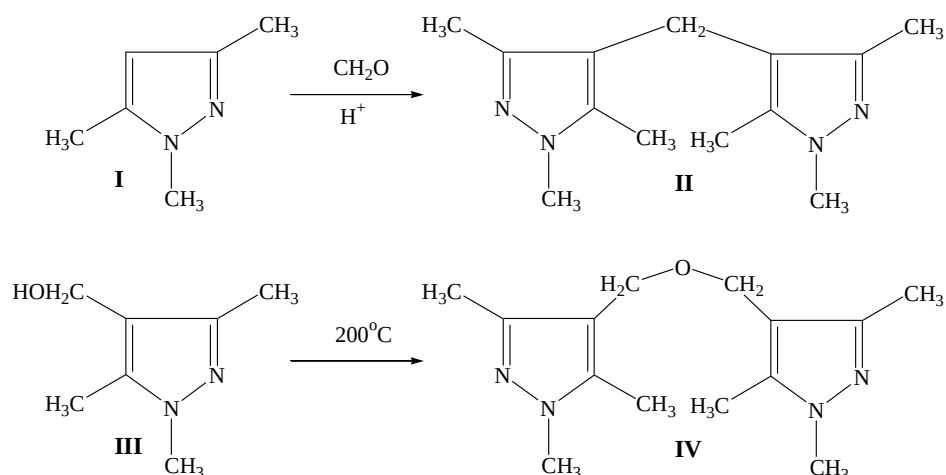
Показана возможность селективного разделения ионов Au^{3+} от ионов Pd^{2+} и Pt^{2+} из кислотных растворов α,α' -ди-(1,3,5-триметилпиразол-4-ил)диметиловым эфиром.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Как известно, пиразольное кольцо является хорошим лигандом для образования координационных соединений с солями Ag^{1+} , Au^{3+} , Pd^{2+} и Pt^{2+} [1,2]. Комплексообразование происходит за счет азота пиразольного кольца, на котором сосредоточен отрицательный π -электронный заряд. Характер образующихся соединений наряду с природой катиона зависит от наличия и характера заместителей в пиразольном кольце. Это дало нам возможность селективного извлечения золота и металлов платиновой группы из солянокислых растворов, содержащих одновременно Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} [3].

Дальнейшее модифицирование молекулы пиразола позволило нам осуществить селективное разделение ионов Au^{3+} от ионов Pd^{2+} и Pt^{2+} из кислых растворов.

Взаимодействием 1,3,5-триметилпиразола (I) с формальдегидом был получен лиганд II, нагреванием 4-оксиметил-1,3,5-триметилпиразола (III) при $200^{\circ}C$ – лиганд IV.



Установлено, что лиганд **II** не пригоден для желаемой цели, т.к. образует комплекс как с Au³⁺, так и с Pd²⁺ и Pt²⁺. В отличие от этого лиганд **IV** координируется только с Au³⁺. Концентрация ионов Au³⁺ в водной среде через 10 мин снижается, а концентрация ионов Pd²⁺ и Pt²⁺ остается без изменений.

Таким образом, варьированием заместителей в молекуле пиразола нами получен лиганд **IV** для селективного разделения ионов Au³⁺ от ионов Pd²⁺ и Pt²⁺ в кислых растворах.

Комплексные соединения состава L[AuCl₃] представляют собой порошки бурого цвета, стабильные на воздухе.

Данные элементного анализа и некоторые физико-химические константы комплексов приведены в таблице.

Таблица

Физико-химические свойства, элементный анализ и колебательные частоты в ИК спектрах комплексных соединений II и IV состава L[AuCl₃]

L лиганд	Цвет комп- лекса	Т. плав., °C	Содержание N, %		ν, см ⁻¹ (кольцо)	
			найдено	вычислено	в лиг.	в комп.
соединение II	бурый	180-185	10,13	10,45	1530	1550
соединение IV	бурый	160-165	9,73	9,90	1530	1555

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе "Specord 75-IR" в тонком слое и в таблетках KBr. Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборе "Varian Mercury-300" в (CD₃)₂SO. В работе использован 1,3,5-диметил-4-оксиметилпиразол (III), полученный по методике [4].

Растворы для опытов готовились упариванием исходных растворов соляной и азотной кислот, а затем многократным упариванием концентрированной соляной кислоты. Контроль металла в водной фазе после добавления лигандов I

и III проводился атомно-адсорбционным методом [5]. Измерения проводились на спектрометре “Спектр-1” (ААС-1, РДР “Карл Уейсе”). Исходная концентрация Au^{3+} , Pd^{2+} и Pt^{2+} составляла 50 мг/мл.

Ди-(1,3,5-триметилпиразол-4-ил)метан (II). В смесь 11 г (0,1 моля) 1,3,5-триметилпиразола (I), 3,5 г параформа и 25 мл дихлорэтана при 50-60 °С пропускали ток сухого хлористого водорода в течение 2 ч и кипятили реакцию массу 5 ч. Затем добавляли 25 мл разбавленной соляной кислоты, смесь охлаждали и отделяли водный слой. Водный слой нейтрализовывали поташом, экстрагировали хлороформом и разгоняли. Получили 9,8 г (84,4%) ди-(1,3,5-триметилпиразол-4-ил)-метана, т. кип. 197-199°C (1 мм рт ст), т.пл. 66-67°C (из петролейного эфира). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1530 (кольцо). Найдено, %: N 24,28. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4$. Вычислено, %: N 24,15. Спектр ЯМР ^1H спектр, δ , м.д.: 2,08 с (6H, 3- CH_3), 2,17 с (6H, 5- CH_3), 3,64 с (6H, NCH₃), 3,25 с (2H, CH_2).

α,α' -Ди-(1,3,5-триметилпиразол-4-ил)диметиловый эфир (IV). Из 14 г (0,1 моля) пиразолилкарбинола (III) перегонкой в вакууме при 200°C получено соединение IV. Выход 10,6 г (82%), т.кип. 165-166°C/1 мм рт ст, т.пл. 60-62°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1530 (кольцо). Найдено, %: N 21,30. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: N 21,37. Спектр ЯМР ^1H спектр, δ , м.д.: 2,06 с (6H, 3- CH_3), 2,15 с (6H, 5- CH_3), 3,64 с (6H, NCH₃), 4,14 с (4H, OCH₂).

**ԹԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻՑ Au^{3+} -ԻՈՆՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ
 Pd^{2+} - ԵՎ Pt^{2+} -ԻՈՆՆԵՐԻՑ α,α' -ԴԻ-(1,3,5-ՏՐԻՄԵԹԻԼ ՊԻՐԱԶՈԼ-4-ԻԼ)
ԴԻՄԵԹԻԼ ԵԹԵՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ**

Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պիրազոլային օղակի մոդիֆիկացիան հնարավորություն է տալիս թթվային միջավայրից Au^{3+} -իոնները ընտրողաբար անջատել Pd^{2+} - և Pt^{2+} -իոններից: Այդ նպատակով սինթեզվել են α,α' -դի-(1,3,5-տրիմեթիլպիրազոլ-4-իլ)մեթանը և դի-(1,3,5-տրիմեթիլպիրազոլ-4-իլ) դիմեթիլ եթերը: Ի տարբերություն առաջին միացության՝ երկրորդ միացությունը ցուցաբերել է ընտրողականություն Au^{3+} -իոնների նկատմամբ:

**THE SELECTIVE SEPARATION OF Au^{3+} - IONS FROM Pd^{2+} - AND Pt^{2+} -IONS
FROM ACIDIC SOLUTIONS WITH THE HELP OF
 α,α' -DI-(1,3,5-TRIMETHYLPYRAZOLE-4-YL) DIMETHYLETHER**

G. V. HASRATYAN

It is shown that the modification of pyrazole ring allows selectively to separate Au^{3+} -ions of acidic medium from Pd^{2+} - and Pt^{2+} -ions. Therefore di(1,3,5-trimethylpyrazole-4-yl)methane and α,α' -di(1,3,5-trimethylpyrazole-4-yl)dimethylether were synthesized. Unlike the first compound the second one displays selectivity in reference to Au^{3+} -ions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Пронин В.А., Угольцева М.В., Шастина З.Н., Волков А.Н., Серая В.И.* // ЖНХ, 1974, т. 19, вып 3, с. 800.
- [2] *Пронин В.А., Угольцева М.В., Шастина З.Н., Волков А.Н., Соколянская Л.В.* // ЖНХ, 1976, т. 31, вып 9, с. 1767.
- [3] *Асратян Г.В.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 62.
- [4] *Аттарян О.С., Геворкян А.А., Антаносян С.К., Мартиросян С.С., Паносян Г.А., Мацюян С.Г.* // ЖОХ, 2005, т. 75, вып. 9, с. 1575.
- [5] *Аполицкий В.И., Галинова А.П., Кудрявина А.К., Латышева Ю.П., Пронин В.А.* // Журнал прикладной спектроскопии, 1972, т. 17, с. 759.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИМЕТИЛ- И ДИМЕТИЛФЕНИЛ- β -
БРОМЭТИЛАММОНИЙ БРОМИДОВ С Р-НУКЛЕОФИЛАМИ**

Р. Дж. ХАЧИКЯН, С. Л. ДАВТЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 XII 2005

Установлено, что триметил- β -бромэтиламмоний бромид в присутствии алкоголятов натрия не образует продуктов присоединения Р-нуклеофилов к промежуточно получающейся виниламмониевой соли. Реакции приводят к продуктам β -распада последней. Показана несостоятельность имеющихся в литературе данных о присоединении малонат-аниона к виниламмониевой соли.

Найдено, что диметилфенил- β -бромэтиламмоний бромид образует с трифенилфосфином продукт его метилирования, под действием же дифенилфосфиноксида и диметилфосфита в присутствии алкоголятов – продукт метилирования получающегося в результате дегидробромирования β -распада диметиланилина, в первом случае, исходной аммониевой солью, во-втором – диметилфосфитом.

Библ. ссылок 3.

Известно, что фосфониевые и сульфониевые соли с винильной группой легко вступают в реакции нуклеофильного присоединения. В отличие от этого для сходно построенных аммониевых соединений такие реакции почти неизвестны. Доеринг с сотр. привели недостаточно убедительные данные о взаимодействии триметилвиниламмоний йодида с HJ [1]. Инертность виниламмониевых соединений в реакциях нуклеофильного присоединения была объяснена ими с точки зрения "d-орбитального резонанса", т.е. тем, что промежуточно образующиеся в результате β -атаки нуклеофила α -карбанионы в случае фосфониевых и сульфониевых соединений стабилизируются наличием мезомерной формы с двойной связью Э-С, что в случае аммониевых соединений невозможно.

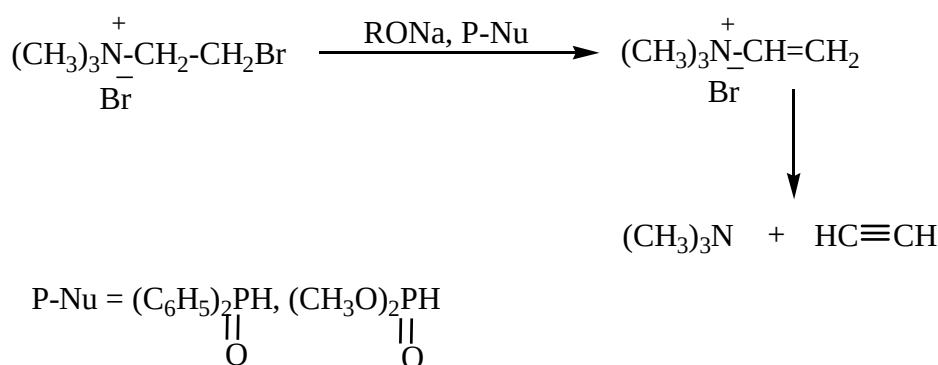
В недавно вышедшей работе С. Т. Кочарян с сотр. сообщили о присоединении малонат-аниона к триметилвиниламмоний бромиду [2]. Однако триметилвиниламмоний бромид в исследовании авторов являлся лишь предполагаемым промежуточным, поскольку они исходили из триметил- β -

бромэтиламмоний бромида. Поэтому интерпретация полученных ими данных вызывает некоторые сомнения. Малонат-анион мог прореагировать с триметил-β-бромэтиламмоний бромидом по схеме нуклеофильного замещения с промежуточным образованием (γ,γ-диэтоксикарбонил)пропиламмониевой соли, β-расщепление которой и привело к полученным продуктам реакции. Кроме того, не исключена возможность, что винильная соль, если и образовалась в качестве промежуточного продукта, подверглась (-отщеплению с образованием ацетилена, взаимодействие которого с малонат-анионом могло привести к тем же продуктам.

Нами исследованы реакции триметил(I)- и диметилфенил(II)-β-бромэтиламмоний бромидов с фосфорными нуклеофилами.

Установлено, что взаимодействие соли I с дифенилфосфиноксидом и диметилфосфитом в кипящем ацетонитриле в присутствии двойного мольного количества метилата или этилата натрия не приводит к образованию продуктов присоединения. В реакции с дифенилфосфиноксидом было выделено 60,7% бромида натрия и 50% триметилвиниламмоний бромида. В продуктах реакции качественно обнаружены триметиламин и ацетилен. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакций дегидробромирования и β-отщепления. Наличие в продуктах реакции винильной соли связано, по всей вероятности, со сравнительно низкой температурой реакции. Согласно литературным данным, количественное расщепление винильной соли с образованием ацетилена имеет место при 100-110°C [3].

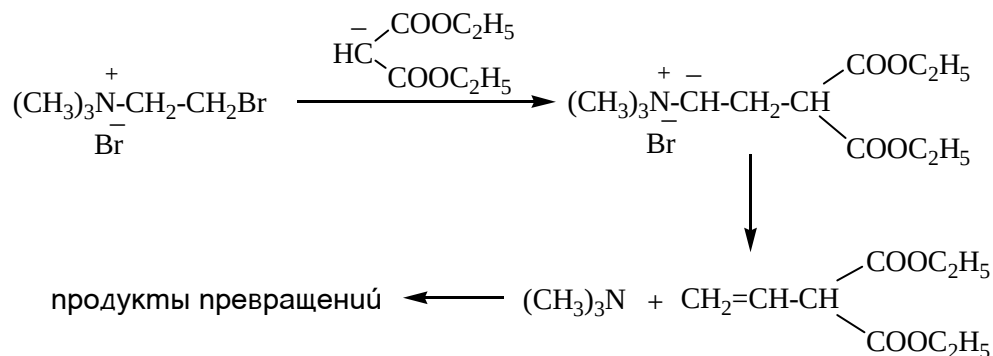
Аналогично взаимодействие соли I с диметилфосфитом привело к образованию винильной соли и продуктов ее β-распада.



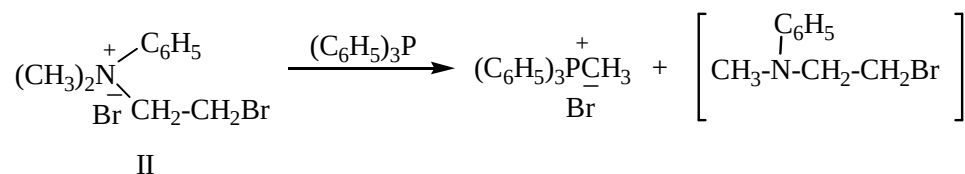
Отсутствие продуктов присоединения в проведенных опытах побудило нас проверить интерпретацию данных, приведенных в работе [2] по взаимодействию триметил-β-бромэтиламмоний бромида с малонат-анионом. Как и ожидалось, реакция соли I с последним привела к образованию не продукта присоединения, а продуктов β-распада винильной соли. Малоновый эфир при этом без изменений вернулся обратно. Полученные данные одновременно опровергают и предположение, что продукт "так называемого"

присоединения обязан своим происхождением реакции ацетилена с малонат-анионом.

Его образование происходит в результате нуклеофильного замещения по схеме:

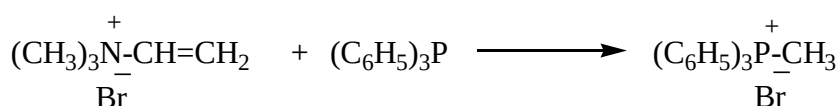


Исследования показали, что соль II образует с трифенилфосфином трифенилметилфосфоний бромид с почти количественным выходом, т.е. реакция происходит по схеме нуклеофильного замещения:



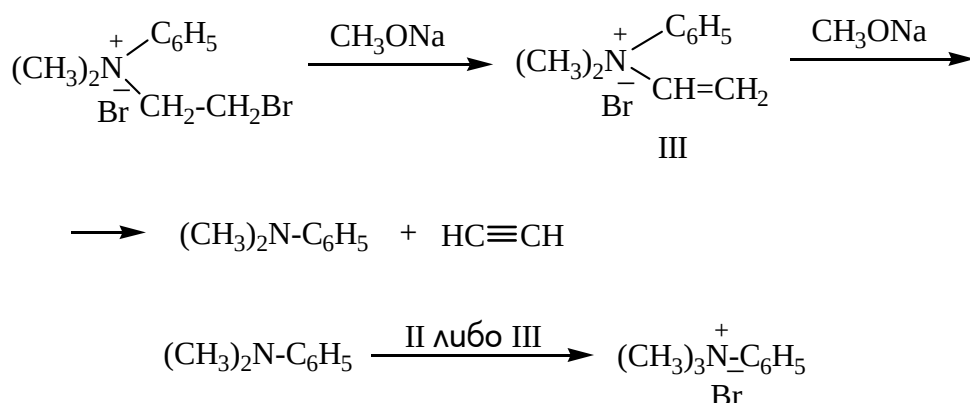
Одновременно образовавшуюся, по всей вероятности, азиридиновую соль нам не удалось выделить, вероятно, из-за осмоления в условиях реакции.

Интересно отметить, что образование трифенилметилфосфоний бромида, хотя и с небольшим выходом (14%), наблюдалось и при взаимодействии с трифенилфосфином триметилвиниламмоний бромида. Остальная часть исходной соли при этом без изменений вернулась обратно.



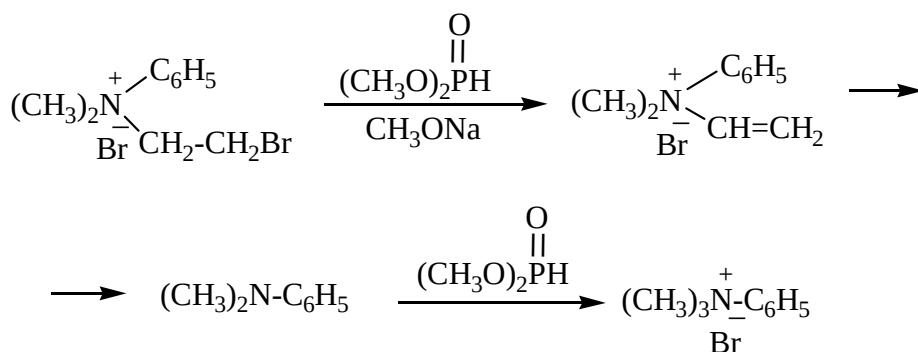
Реакция соли II с дифенилфосфиноксидом в присутствии двойного мольного количества метилата натрия не привела к образованию фосфорсодержащих соединений. В качестве единственного продукта был выделен триметилфениламмоний бромид с выходом 50%. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции по схеме, включающей дегидробромирование, β -отщепление и алкилирование высвободившегося диметиланилина либо исходной (II), либо образовавшейся

диметилфенилвиниламмониевой солью (III). Дифенилфосфиноксид не принимает участия в реакции.



В соответствии со сказанным триметилфениламмоний бромид был получен и при взаимодействии соли II с едким кали в отсутствие фосфорных нуклеофилов.

Примерно аналогичная картина наблюдалась при переходе к диметилфосфиту с той разницей, что алкилирующим агентом оказался диметилфосфит. Взаимодействие соли II с диметилфосфитом в присутствии метилата натрия при соотношении реагентов 1 : 2 : 2 привело к образованию триметилфениламмоний бромида с почти количественным выходом.



В результатах проведенных опытов удивляет, с одной стороны, большая легкость алкилирования диметиланилина по сравнению с фосфорными анионами, с другой – полное отсутствие продуктов нуклеофильного замещения брома или их дальнейших превращений.

Триметивиниламмоний бромид получен нами взаимодействием триметил-β-бромэтиламмоний бромида со спиртовым раствором едкого кали. Строение его установлено на основании спектра ЯМР¹H, поскольку в этой работе такие данные отсутствовали.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P синтезированных соединений сняты на приборе "MERCURY-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – TMS.

Триметилвиниламмоний бромид. Смесь 24,7 г (0,1 моля) триметил-(β -бромэтиламмоний бромид) и 6 г (0,11 моля) КОН в 5 мл метанола оставили на день при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли метанолом. Получили 11,9 г (100%) бромида калия. Из метанольного фильтрата после удаления в вакууме растворителя получили 8,27 г (50%) триметилвиниламмоний бромид с т. пл. 199°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-d}_6 + \text{CCl}_4$ 1:3), δ , м.д.: 3,05 с (9H, 3CH₃), 5,5 д (1H, =CH₂), 5,9 д (1H, =CH₂), 6,85 м (1H, CH=CH₂). Найдено, %: C 36,22; H 7,26; N 8,40; Br 48,12. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NBr}$. Вычислено, %: C 36,15; H 7,22; N 8,43; Br 48,20.

Взаимодействие триметил- β -бромэтиламмоний бромид с дифенилфосфиноксидом в присутствии этилата натрия. Смесь 0,3 г (0,00125 моля) триметил-(β -бромэтиламмоний бромид), 0,5 г (0,00125 моля) дифенилфосфиноксида и 0,17 г (0,0025 моля) этилата натрия в 5-7 мл этанола кипятили 19 ч. После удаления растворителя к реакционной смеси добавили ацетонитрил. Нерастворившиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 0,08 г (60,7%) бромида натрия. Ацетонитрильный фильтрат вылили в эфир. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,1 г (50%) триметилвиниламмоний бромид. Данные т.пл., элементного анализа, спектра ЯМР ^1H совпадают с данными предыдущего опыта. В продуктах реакции качественно обнаружены ацетилен и триметиламин.

Взаимодействие триметил- β -бромэтиламмоний бромид с диметилфосфитом в присутствии метилата натрия. Смесь 1,24 г (0,005 моля) триметил- β -бромэтиламмоний бромид, 1,1 г (0,01 моля) диметилфосфита и 0,54 г (0,01 моля) метилата натрия в 5-7 мл метанола кипятили 19 ч. После обработки, аналогичной предыдущему опыту, получили 0,5 г (97%) бромида натрия и 0,42 г (50%) триметилвиниламмоний бромид. Данные т.пл., элементного анализа, спектра ЯМР ^1H совпадают с данными, приведенными в предыдущем опыте. В продуктах реакции качественно обнаружены ацетилен и триметиламин.

Взаимодействие диметилфенил- β -бромэтиламмоний бромид с метанольным раствором КОН. Смесь 0,46 г (0,0015 моля) диметилфенил- β -бромэтиламмоний бромид и 0,08 г (0,0015 моля) КОН в 5-7 мл метанола оставили на день при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровали, тщательно промыли метанолом. Получили 0,15 г (84,2%) бромида калия. К метанольному фильтрату после удаления растворителя в вакууме прибавили ацетонитрил. Ацетонитрильный фильтрат вылили в эфир. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме.

Получили 0,15 г (45%) триметилфениламмоний бромида с т.пл. 178-179°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-d}_6 + \text{CCl}_4$ 1:3), δ , м.д.: 3,8 с (9H, 3CH_3), 7,6 м (3H, C_6H_5), 8,1 д.д (2H, C_6H_5). Найдено, %: C 50,00; H 6,48; N 6,48; Br 37,04. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NBr}$. Вычислено, %: C 50,05; H 6,47; N 6,46; Br 37,02.

Взаимодействие диметилфенил- β -бромэтиламмоний бромида с дифенилфосфиноксидом в присутствии этилата натрия. Смесь 0,38 г (0,00125 моля) диметилфенил- β -бромэтиламмоний бромида, 0,5 г (0,0025 моля) дифенилфосфиноксида и 0,17 г (0,0025 моля) этилата натрия в 7 мл этанола кипятили 19 ч. После удаления в вакууме этанола к реакционной смеси добавили ацетонитрил. Не растворившийся в ацетонитриле осадок отфильтровали, тщательно промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 0,24 г (~100%) бромида натрия. Ацетонитрильный фильтрат вылили в эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,15 г (55,6%) триметилфениламмоний бромида. Данные т.пл., элементного анализа, спектра ЯМР ^1H совпадают с данными предыдущего опыта.

Взаимодействие диметилфенил- β -бромэтиламмоний бромида с диметилфосфитом в присутствии метилата натрия. Смесь 0,22 г (0,0007 моля) диметилфенил- β -бромэтиламмоний бромида, 0,154 г (0,0014 моля) диметилфосфита и 0,076 г (0,0014 моля) метилата натрия в 7 мл метанола кипятили 26 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 0,14 г (97%) бромида натрия и 0,15 г (100%) триметилфениламмоний бромида. Данные т.пл., элементного анализа, спектра ЯМР ^1H совпадают с данными предыдущего опыта.

Взаимодействие диметилфенил- β -бромэтиламмоний бромида с трифенилфосфином. Смесь 0,3 г (0,001 моля) диметилфенил- β -бромэтиламмоний бромида и 0,262 г (0,001 моля) трифенилфосфина в 5 мл ацетонитрила кипятили 21 ч. Затем реакционную смесь вылили в эфир. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,28 г (78%) трифенилметилфосфоний бромида с т. пл. 214°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-d}_6 + \text{CCl}_4$ 1:3), δ , м.д.: 3.2 д (3H, CH_3), 7,65-7,9 м (15H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{31}P 28,1 м.д. Найдено, %: C 63,88; H 5,04; P 8,70; Br 22,38. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{PBr}$. Вычислено, %: C 63,86; H 5,06; P 8,68; Br 22,40.

Взаимодействие триметилвиниламмоний бромида с трифенилфосфином. Смесь 0,83 г (0,005 моля) триметилвиниламмоний бромида и 0,26 г (0,001 моля) трифенилфосфина в 5 мл ацетонитрила кипятили 12 ч. Непрореагировавшую исходную соль в количестве 0,2 г (24,1%) отфильтровали, промыли ацетонитрилом. Ацетонитрильный фильтрат вылили в эфир. Образовавшийся осадок отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,25 г (14%) трифенилметилфосфоний бромида. Данные т.пл., элементного анализа, спектра ЯМР ^1H совпадают с данными, приведенными в предыдущем опыте.

Взаимодействие триметилвиниламмоний бромида с диэтиловым эфиром малоновой кислоты. К 8 г (0,05 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты,

растворенного в 12 мл ДМСО, в условиях перемешивания добавили 1,15 г (0,05 моля) натрия при 35-40°C. После полного израсходования натрия малыми порциями добавили 4,15 г (0,025 моля) триметилвиниламмоний бромид и продолжали перемешивать 4 ч при 45-50°C. Затем в реакционную смесь добавили воду и эфир. Водный слой экстрагировали эфиром, высушили над $MgSO_4$. После удаления эфира вакуумной перегонкой был получен обратно диэтиловый эфир малоновой кислоты (7,5 г).

**ՏՐԻՄԵԹԻԼ-ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼՖԵՆԻԼ- β -ԲՐՈՄԷԹԻԼԱՄՈՆԻՍԱՅԻՆ
ԲՐՈՄԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ Բ-ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Ռ. Զ. ԽԱԶԻԿՅԱՆ, Ս. Լ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հաստատված է, որ տրիմեթիլ- β -բրոմէթիլամոնիում բրոմիդից էթիլատ նատրիումի ներկայությամբ միջանկյալ ստացվող վինիլամոնիումային աղը P-նուկլեոֆիլների հետ չի առաջացնում միացման արգասիքներ: Ռեակցիաները բերում են վերջինիս β -ճեղքման արգասիքների: Ժխտված է վինիլամոնիումային աղին մալոնատ-անիոնի միացման գրական տվյալները: Գտնված է, որ դիմեթիլֆենիլ- β -բրոմէթիլամոնիում բրոմիդը տրիֆենիլֆոսֆինի հետ առաջացնում է վերջինիս մեթիլացման արգասիք, մինչդեռ ալկոհոլատների ներկայությամբ դիֆենիլֆոսֆինօքսիդի և դիմեթիլֆոսֆիտի ազդեցությամբ դեհիդրոբրոմացման և β -ճեղքման արդյունքում ստացվող դիմեթիլանիլինի մեթիլացման արգասիքն առաջանում է առաջին դեպքում ելային ամոնիումային աղից, երկրորդ դեպքում՝ դիմեթիլֆոսֆիտից:

INTERACTION OF TRIMETHYL- AND DIMETHYLPHENYL- β -BROMOETHYLAMMONIUM BROMIDES WITH P-NUCLEOPHILES

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

It is established that trimethyl- β -bromoethylammonium bromide in the presence of sodium alcoholates form no P-nucleophiles addition products to intermediate vinylammonium salt. Reactions lead to β -elimination products of this salt. It is shown that literature data about addition of malonate anion to vinylammonium salt are incorrect. It is found that dimethylphenyl- β -bromoethylphosphonium bromide forms with triphenylphosphine the product of its methylation. Under the action of diphenylphosphineoxide and dimethylphosphite in the presence of alcoholates the same salt forms the methylation product of dimethylaniline (generated in the result of dehydrobromination- β -cleavage) by initial ammonium salt in the first and dimethylphosphite in the second cases.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Doering W.E., Schreiber K.C.* // J.Am.Chem.Soc., 1955, v. 77, №1, p. 514.
- [2] *Кочарян С.Т., Овсепян В.С., Бабаханян А.В., Овакимян С.А.* // Хим.ж. Армении, 2005, т. 58, №3, с. 110.
- [3] *Бабаян А.Т., Гамбарян Л.Х., Чухаджян Э.О., Ананян Э.С.* // ДАН Арм. ССР, 1962, т. 35, №5, с. 209.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №4, 2006 Химический журнал Армении

УДК 547.26''118

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛФОСФИНА С
ВИНИЛПИРИДИНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Р. ДЖ. ХАЧИКЯН, С. Л. ДАВТЯН, Н. В. ТОВМАСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 XII 2005

Установлено, что трифенилфосфин присоединяется к винилпиридиний хлориду с образованием в результате дальнейших трансформаций 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этана. Та же реакция с N-винил-3,5-дибромпиридиниевой солью приводит к образованию смеси 1,2-бис(трифенилфосфонийгалогенидо)этана и 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфоний-галогенидоэтил)пиридина. Второй продукт получается, по всей вероятности, в результате протекания реакции электрофильного замещения в первоначально образовавшемся в результате нуклеофильного присоединения β-(3,5-дибромпиридинийгалогенидоэтил)трифенилфосфоний галогениде. Таким образом, нами впервые получены достоверные экспериментальные данные в пользу возможности нуклеофильного присоединения к винильной группе четвертичной аммониевой соли.

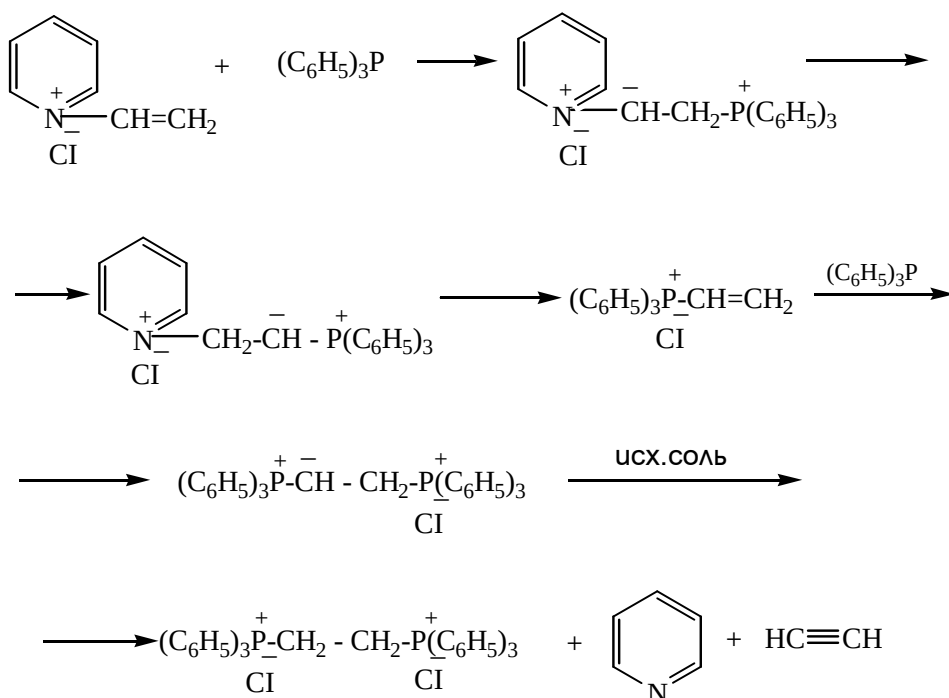
Библ. ссылок 3.

Как уже говорилось в предыдущем сообщении, в литературе отсутствуют достоверные сведения о присоединении нуклеофилов к виниламмониевым солям [1].

Нами найдено, что винилпиридиний хлорид при длительном стоянии при комнатной температуре (~40 сут) образует с трифенилфосфином 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этан с выходом 10%. Остальная часть исходной соли без изменений вернулась обратно. Повышение температуры не привело к значительному повышению выхода продукта реакции, который после 60-часового кипячения в ацетонитриле составил 17 %.

Реакция представляется нам протекающей по схеме, включающей присоединение трифенилфосфина с последующими переанионизацией, β-распадом и присоединением второй молекулы трифенилфосфина к промежуточно образовавшейся трифенилвинилфосфониевой соли.

Получающийся в результате реакции фосфониевый илид стабилизируется взаимодействием с исходной солью, претерпевающей под его действием β -отщепление, переходя в пиридин и ацетилен по схеме:

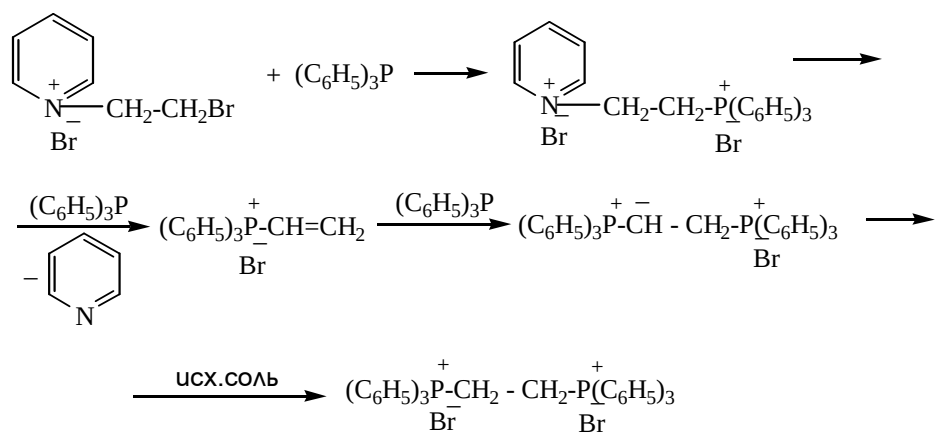


Альтернативные варианты с нуклеофильным замещением у α -углеродного атома винилпиридиниевой соли или взаимодействием трифенилфосфина с образовавшимся в результате β -распада исходной соли ацетиленом нам кажутся маловероятными.

Нами изучено также взаимодействие с избытком трифенилфосфина 2-бромэтилпиридиний бромида (1:4), приведшее после 50-часового кипячения в ацетонитриле к 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этану и 1,2-бис(пиридинийбромидо)этану с выходами 81,5 и 9,2%, соответственно.

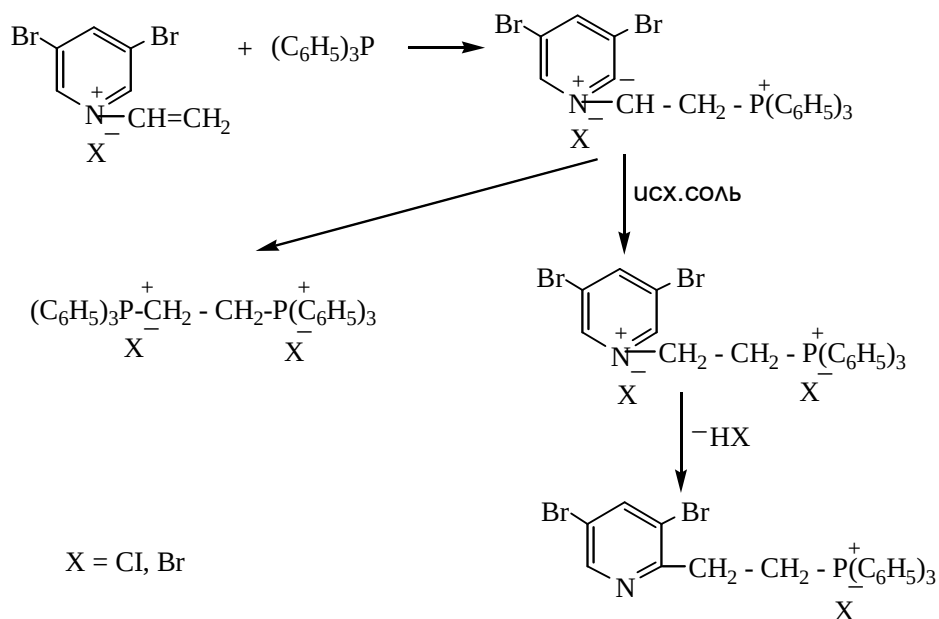
Первый продукт образовался, по всей вероятности, в результате нуклеофильного замещения у β -углеродного атома с последующим 1,2-отщеплением под действием трифенилфосфина и взаимодействием полученной винилфосфониевой соли со второй молекулой трифенилфосфина.

Не исключена также возможность, что некоторое количество продукта получается в результате дегидробромирования исходной соли.



Интересные данные были получены нами при переходе к N-винил-3,5-дибромпиридиный бромиду. После его 30-часового кипячения с трифенилфосфином в ацетонитриле, согласно данным ЯМР ^1H и ^{31}P , была выделена смесь 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этана и 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфонийбромидоэтил)пиридина в соотношении 1 : 1,4. В случае хлористого аналога соотношение составило 1:1.

Второй продукт получается, по всей вероятности, по реакции Ладенбурга [2,3] в первоначально образовавшемся в результате реакции нуклеофильного присоединения 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфонийбромидоэтил)пиридине.



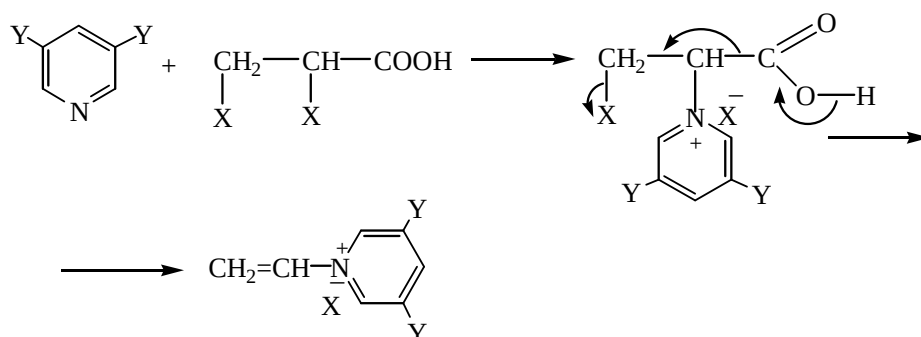
Наличие пиридинофосфониевой соли было подтверждено йодметилированием смеси, приведшим к смеси 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этана,

3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфонийбромидоэтил) пиридина и йодметилата последнего в соотношении 1: 0,5 : 1.

Согласно литературным данным, реакция Ладенбурга обычно происходит при 200-300°C, однако наличие в реакционной смеси кислотных катализаторов облегчает протекание изомеризации в положение 2 и приводит к значительному снижению температуры. По-видимому, в нашем случае протеканию этой реакции способствует образующийся в ее ходе галоидгидрат пиридина.

Таким образом, в ходе проведенных исследований нами впервые получены достоверные экспериментальные данные в пользу возможности нуклеофильного присоединения к винильной группе четвертичной аммониевой соли.

Необходимые в работе винилпиридиний- и 3,5-дибромпиридиний-галогениды получены разработанным нами способом – взаимодействием пиридина и его производного с 2,3-дигалопропионовыми кислотами по схеме:



Следует отметить, что предлагаемый нами способ представляет удачную альтернативу существующим методам получения винилпиридиниевых солей.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР¹H и ³¹P синтезированных соединений сняты на приборе "MERCURY-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС.

Взаимодействие трифенилфосфина с N-винилпиридиний хлоридом. Смесь 0,55 г (0,004 моля) винилпиридиний хлорида и 1 г (0,004 моля) трифенилфосфина в 7 мл ацетонитрила кипятили 60 ч. После фильтрования реакционной смеси из ацетонитрильного раствора обработкой эфиром получили 0,2 г (17 %) 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этана с т. пл. выше 260°C. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ + CCl₄ 1:3), δ, м.д.: 4,31 уш.д (4H, 2P=CH₂, J2PCH₂4,5 Гц), 7,70 уш.т (12H, C₆H₅, J 7,8 Гц), 7,86 уш.т (6H, C₆H₅, J 7,4 Гц), 7,91-

7,99 м (12Н, С₆Н₅). Спектр ЯМР ³¹Р 31,60 δ, м.д. Найдено, %: С 73,24; Н 5,53; Cl 11,42; Р 9,98; С₃₈Н₃₄Cl₂Р₂. Вычислено, %: С 73,19; Н 5,46; Cl 11,39; Р 9,95.

Из осадка выделили 0,35 г (64%) исходной соли.

В аналогично проведенном опыте при комнатной температуре выход 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этана составил 10 %.

Взаимодействие трифенилфосфина с β-бромэтилпиридиний бромидом. Смесь 0,67 г (0,0025 моля) β-бромэтилпиридиний бромида и 2,62 г (0,01 моля) трифенилфосфина в 7 мл ацетонитрила кипятили 49 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, тщательно промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 0,08 г (9,2%) 1,2-бис(пиридинийбромидо)этана с т. пл. 265°С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆ + ССl₄ 1:3), δ, м.д.: 5,3 д (4Н, 2(+2СН₂), 8,2 т.т. (4Н, пиридин), 8,6 т.т. (2Н, пиридин), 9,1 д.д. (4Н, пиридин). Найдено, %: С 41,63; Н 4,06; (8,00; Br 46,31. С₁₂Н₁₄Н₂Br₂. Вычислено, %: С 41,61; Н 4,04; N 8,09; Br 46,26.

Ацетонитрильный фильтрат вылили в эфир. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 1,45 г (81,5%) 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо) этана с т. пл. выше 260°С. Данные ЯМР ¹Н и ³¹Р совпадают с приведенными в предыдущих опытах.

Непрореагировавший трифенилфосфин в количестве 1,59 г (59%) был получен обратно.

Взаимодействие трифенилфосфина с N-винил-3,5-дибромпиридиний бромидом. Смесь 0,52 г (0,0015 моля) N-винил-3,5-дибромпиридиний бромида и 0,78 г (0,003 моля) трифенилфосфина в 7 мл ацетонитрила кипятили 32 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 0,5 г смеси солей, состоящей согласно данным ЯМР ¹Н из 0,29 г (22,3%) 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этана и 0,21 г (30%) 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфонийбромидоэтил)пиридина. Данные спектров ЯМР ¹Н и ³¹Р бисфосфониевой соли совпадают с приведенными в предыдущих опытах.

Спектр ЯМР¹Н 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфонийбромидоэтил) пиридина (ДМСО-d₆ + ССl₄ 1:3), δ, м.д.: 2,55-2,65 т (2Н, СН₂), 3,80-3,90 м (2Н, Р⁺СН₂), 7,60-8,00 м (17Н, аром). Спектр ЯМР ³¹Р 30,18 δ. м.д.

Взаимодействие трифенилфосфина с N-винил-3,5-дибромпиридиний хлоридом. Смесь 0,1 г (0,00033 моля) N-винил-3,5-дибромпиридиний хлорида и 0,18 г (0,00066 моля) трифенилфосфина в 5 мл ацетонитрила кипятили 32 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 0,1 г смеси солей, состоящей, согласно данным ЯМР¹Н, из 0,052 г (26%) 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этана и 0,048 г (25%) 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфонийхлоридоэтил)пиридина. Данные спектров ЯМР¹Н и ³¹Р совпадают с приведенными в предыдущем опыте.

Взаимодействие смеси солей, полученной из N-винил-3,5-дибромпиридиний бромида и трифенилфосфина, с метилйодидом. К 0,1 г смеси добавили раствор метилйодида в ацетонитриле. Через день реакционную смесь вылили в эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровали, промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили, согласно спектрам ЯМР¹Н, смесь 1,2-

бис(трифенилфосфонийбромидо)этана, 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфоний-бромидоэтил)пиридина и его йодметилата в соотношении 1:0,5:1. Спектр ЯМР¹H последней соли (ДМСО-d₆ + CCl₄ 1:3), δ, м.д.: 2,70-2,80 т (2H, CH₂), 3,60 с (3H, CH₃), 3,90-4,00 т (2H, P⁺CH₂), 7,40-7,60 т (17H, аром). Спектр ЯМР ³¹P 29,9 δ. м.д.

N-Винилпиридинийгалогениды. Смесь 1 г (0,007 моля) 2,3-дихлорпропионовой кислоты и 0,55 г (0,007 моля) пиридина в ацетонитриле кипятили 8 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 0,94 г (95%) **N-винилпиридиний хлорида** с т.пл. 175(С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ + CCl₄ 1:3), δ, м.д., //Гц: 5,14 д.д. (1H, =CH, J= 13,1, 9,0); 5,22 д.д. (1H, =CH₂, J= 9,0, 4,6); 5,50 д.д. (1H, =CH₂, J= 13,1, 4,6); 8,24 т.т. (2H, пиридин, J= 7,8, 6,4), 8,74 т.т. (1H, пиридин, J= 7,8, 1,2), 9,38 д.д. (2H, пиридин, J= 6,4, 1,1). Найдено, %: C 59,50; H 5,77; Cl 25,51; N 9,91. C₇H₈ClN. Вычислено, %: C 59,36; H 5,65; Cl 25,09; N 9,89.

Аналогично из 1,16 г (0,005 моля) 2,3-дибромпропионовой кислоты и 0,4 г (0,005 моля) пиридина получили 0,92 г (98,5%) **N-винилпиридиний бромида** с т.пл. 145(С. Данные спектра ЯМР¹H совпадают с приведенными в предыдущем опыте. Найдено, %: C 45,34; H 4,47; Br 43,35; N 7,67. C₇H₈BrN. Вычислено, %: C 45,16; H 4,30; Br 43,01; N 7,53.

N-Винил-3,5-дибромпиридинийгалогениды. Смесь 1,16 г (0,005 моля) 2,3-дибромпропионовой кислоты и 1,25 г (0,005 моля) 3,5-дибромпиридина в ацетонитриле кипятили 40 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 1,3 г (75,6%) **N-винил-3,5-дибромпиридиний бромида** с т.пл. 192-193(С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ + CCl₄ 1:3), δ, м.д.: 5,1 м (1H, =CH₂), 5,4 м (1H, =CH₂), 5,55 м (1H, =CH), 9,05 с (2H, пиридин). Найдено, %: C 24,50; H 1,78; Br 69,72; N 4,00. C₇H₆Br₂N. Вычислено, %: C 24,42; H 1,74; Br 69,78; N 4,06.

Аналогично из 0,715 г (0,005 моля) 2,3-дихлорпропионовой кислоты и 1,25 г (0,005 моля) 3,5-дибромпиридина получили 0,38 г (26%) **N-винил-3,5-дибромпиридиний хлорида** с т.пл. 187°С. Данные спектра ЯМР¹H совпадают с приведенными в предыдущем опыте. Найдено, %: C 28,15; H 2,02; Br 53,38; Cl 11,90; N 4,67. C₇H₆Br₂ClN. Вычислено, %: C 28,05; H 2,00; Br 53,42; Cl 11,86; N 4,67.

ՎԻՆԻԼՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԵՎ ՏՐԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Զ. ԽԱԶԻԿՅԱՆ, Ս. Լ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ն. Վ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հաստատված է, որ տրիֆենիլֆոսֆինը միանում է վինիլպիրիդինիոմալոնիդին, հետագա տրանսֆորմացիայի արդյունքում առաջացնելով 1,2-բիս(տրիֆենիլֆոսֆոնիոմալոնիդին)էթան: Նույն ռեակցիան 3,5-դիբրոմպիրիդինիոմալոնիդինի հետ բերում է 1,2-բիս(տրիֆենիլֆոսֆոնիոմալոնիդին)էթանի և 3,5-դիբրոմ-2-(β-տրիֆենիլֆոսֆոնիոմալոնիդին)պիրիդինի խառնուրդի:

Երկրորդ արգասիքն ամենայն հավանականությամբ առաջանում է նախօրոք նուկլեոֆիլ միացման արդյունքում ստացված β -(3,5-դիբրոմպիրիդինիումհալոգենիդոէթիլ)տրիֆենիլֆոսֆոնիումհալոգենիդի էլեկտրոֆիլ տեղակալման հետևանքով: Այսպիսով, մեր կողմից առաջին անգամ էքսպերիմենտալ տվյալներով հաստատվել է չորրորդային ամոնիումային աղերի վինիլային խմբին նուկլեոֆիլ միացման հնարավորությունը:

INTERACTION OF TRIPHENYLPHOSPHINE WITH VINYLPIRIDINIUM SALTS

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

It is established, that triphenylphosphine adds to vinylpyridinium chloride in the formation of 1,2-bis(triphenylphosphoniumchloride)ethane in the result of row of transformations. The same reaction with N-vinyl-3,5-dibromopyridinium salt leads to mixture of 1,2-bis(triphenylphosphoniumhalide)ethane and 3,5-dibromo-2-(β -triphenylphosphoniumhalideethyl)pyridine. The second product is obtained, possibly, in the result of electrophile substitution in the initial formed in the result of nucleophile addition β -(3,5-dibromopyridiniumhalideethyl)triphenylphosphonium halide. So we first have obtained experimental data in favour of possibility of nucleophile addition to vinyl group of quaternary ammonium salt.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Инджикян М.Г.* // Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №4, с. 110.
- [2] *Ctook R.E.* // *J. Am.Chem. Soc.*, 1948, 70, №1, p. 416.
- [3] *Краткая химическая энциклопедия*, 1963, т. 2, с. 901.

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ 3-(2-ГИДРОКСИ-5-БРОМ- ИЛИ
ХЛОР)ФЕНИЛ-3-ФЕНИЛПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

Р. С. БАЛАЯН, Э. А. МАРКАРЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

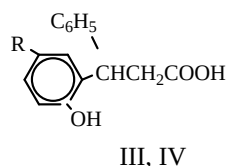
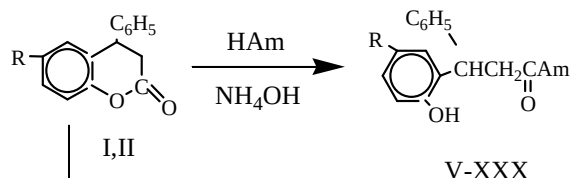
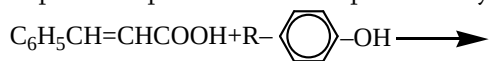
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 IV 2006

Взаимодействием коричной кислоты с п-бром- или хлорфенолами в кислой среде получены 6-бром- или хлор-4-фенил-3,4-дигидрокумарины, из которых синтезированы соответствующие N-замещенные амиды.

Табл. 1, библи. ссылок 3.

В продолжение поиска биологически активных веществ в ряду N-замещенных производных диарилпропионовых кислот, обладающих антиаритмическим действием [1], нами осуществлен синтез амидов V-XXX, содержащих в одном из бензольных колец диарильного фрагмента атом хлора или брома в пара-положении к фенольному гидроксилу.



Am = -NHCH(CH₃)CH₂CH₃, -NHCH(CH₃)₂,
-NHCHC(CH₃)₃, -NHCHCH₂OH, -NH(CH₂)₅CH₃,
-CH₃NCH₂C₆H₅, NHCH₂C₆H₄(Cl-O),
-NHC₆H₄(OCH₃-n), -N(CH₂)₄O,
-NHC₆H₄, -NC₅H₁₀, -NH₂

I, III, V-XVII R=Br
II, IV, XVIII-XXX R=Cl

Арилированием ненасыщенной связи коричной кислоты п-бром или п-хлор-фенолами в смеси серной и уксусной кислот получены 6-бром- и 6-хлор-4-фенил-3,4-дигидрокумарины (I, II), что подтверждает орто-ориентацию фенольного гидроксильного в реакции арилирования [2].

При этом выход кумаринов I, II, содержащих атом галогена в 6-положении намного выше, чем у 8-галоген-4-фенил-3,4-дигидрокумаринов [3]. Омылением кумаринов I, II 10% раствором гидроксида натрия получены соответствующие 3-(2-гидрокси-5-бром- или 5-хлор)фенил-3-фенилпропионовые кислоты (III, IV).

В дальнейшем, конденсацией кумаринов I, II с некоторыми алифатическими, ароматическими и циклическими аминами выделены амиды V-XVI и XVIII-XXIX, а незамещенные амиды XVII и XXX – кипячением I, II с 30% нашатырным спиртом.

Строение I, II, III, IV, а также амидов V-XXX подтверждено данными ИК-, ПМР-спектров, чистота проверена хроматографически.

Соединения сданы для изучения антиаритмической активности.

Результаты будут опубликованы отдельно.

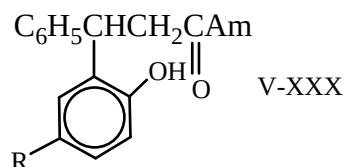
Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР¹ H – на "Varian Mercury-300" в DMSO-d₆, внутренний стандарт – ТМС. ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254" в системе растворителей: бензол-ацетон, 3:1. Проявитель – пары йода.

6-Бром-4-фенил-3,4-дигидрокумарин (I). К 8 г (0,054 моля) коричной кислоты и 17 г (0,01 моля) п-бромфенола прикапывают смесь 10 мл серной и 10 мл ледяной уксусной кислот и нагревают 5 ч при 60-65°C, после чего выливают раствор на 200 мл холодной воды. Образовавшийся маслообразный слой при стоянии твердеет и кристаллизуется. Кристаллы отфильтровывают и промывают на фильтре 200 мл воды, затем 10% содовым раствором (200 мл), снова водой. Выход 15,5 г (95%), т. пл. 118-9°C (из этанола), R_f 0,8. Найдено, %: Br 26,6. C₁₅H₁₁BrO₂. Вычислено, %: Br 26,4. Спектр ЯМР¹ H, δ, м. д.: 3,0 д (2H, CH₂), 4,5 т (1H, CH), 7-7,4 м (8H, аром.).

6-Хлор-4-фенил-3,4-дигидрокумарин (II) получен аналогично I из 8 г (0,054 моля) коричной кислоты и 1 г (0,01 моля) п-хлорфенола. Выход 10,6 г (76%) и т. пл. 117-4°C (из этанола) и R_f 0,8. Найдено, %: Cl 19,6. C₁₅H₁₁ClO₂. Вычислено, %: Cl 19,8. Спектр ЯМР¹ H, δ, м. д.: 3,0 д (2H, CH₂), 4,5 т (1H, CH), 7-7,5 м (8H, аром.).

Таблица



№	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %	Вычислено, %	Am
				N	N	
V	Br	105-6	60,0	4,00	3,72	NHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
VI	“—”	146-7	70,0	3,60	3,86	NHCH(CH ₃) ₂
VII	“—”	155-6	76,0	3,93	3,72	NHC(CH ₃) ₃
VIII	“—”	128-130	73,0	3,70	3,57	NH-CH(CH ₃)CH ₂ OH
IX	“—”	142-3	60,0	3,25	3,44	NH(CH ₂) ₅ CH ₃
X	“—”	165-6	90,0	3,15	3,30	NHCH(CH ₃)C ₆ H ₅
XI	“—”	176-7	60,0	3,20	3,32	CH ₃ -NCH ₂ C ₆ H ₅
XII	“—”	156-8	65,0	3,00	3,15	NHCH ₂ C ₆ H ₄ (Cl-O)
XIII	“—”	168-9	66,0	3,05	3,28	NH-C ₆ H ₄ (OCH ₃ -n)
XIV	“—”	171-2	80,0	3,26	3,56	N(CH ₂) ₄ O
XV	“—”	242-3	77,0	3,20	3,48	NHC ₆ H ₁₁
XVI	“—”	174-5	75,0	3,50	3,52	NC ₅ H ₁₀
XVII	“—”	160-2	78,0	4,50	4,97	NH ₂
XVIII	Cl	133-4	55,6	4,00	4,22	NHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
XIX	“—”	102-3	50,9	4,30	4,41	NHCH(CH ₃) ₂
XX	“—”	170-1	70,0	4,12	4,22	NHC(CH ₃) ₃
XXI	“—”	100-2	45,8	4,10	4,03	NH-CH(CH ₃)CH ₂ OH
XXII	“—”	140-1	69,0	3,70	3,59	NH(CH ₂) ₅ CH ₃
XXIII	“—”	145-6	50,2	3,25	3,53	NHCH(CH ₃)C ₆ H ₅
XXIV	“—”	176-7	60,0	3,49	3,72	CH ₃ -NCH ₂ C ₆ H ₅
XXV	“—”	164-8	59,0	3,30	3,50	NHCH ₂ C ₆ H ₄ (Cl-O)
XXVI	“—”	170-1	66,0	3,80	3,67	NH-C ₆ H ₄ (OCH ₃ -n)
XXVII	“—”	173-4	90,0	4,25	4,03	N(CH ₂) ₄ O
XXVIII	“—”	172-3	73,2	3,80	3,61	NHC ₆ H ₁₁
XXIX	“—”	152-3	72,0	3,75	3,96	NC ₅ H ₁₀
XXX	“—”	148-9	80,0	5,15	5,09	NH ₂

3-(2-Гидрокси-5-бром)фенил-3-фенилпропионовая кислота (III) получена омылением I 10% раствором гидроксида натрия и дальнейшим осаждением разбавленным 1:1 раствором соляной кислоты. Выход 89,0%, т. пл. 140-2°C (спирт-вода, 1:1), Rf 0,5. Найдено, %: Br 27,4. G₅H₁₃BrO₃. Вычислено, %: Br 27,1. Спектр ЯМР¹ H, δ, м. д.: 3,0 д (2H, CH₂), 4,5 т (1H, CH), 7-7,5 м (8H, аром.), 8,9 с (1H, OH), 12,0 уш. с. (1H, OH карб.).

3-(2-Гидрокси-5-хлор)фенил-3-фенилпропионовая кислота (IV) получена аналогично III омылением кумарина II. Выход 90,0%, т. пл. 136-137°C (спирт-

вода, 1:1), M^+ 276 (масс-спектрометрически). R_f 0,55. Найдено, %: Cl 12,50. $C_5H_{13}ClO_3$. Вычислено, %: Cl 12,60. ИК, ν , cm^{-1} : 1600 (C=C аром.), 1700 ($C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix}$ карб.), 3300-3500 (ОН).

Амиды 3-(2-гидрокси-5-бром- или 5-хлор)фенил-3-фенилпропионовых кислот V-XVI, XVIII-XXIX. Смесь 0,01 моля кумарина I или II и 0,01 моля амина в 50 мл толуола (или бензола) кипятят 5-6 ч,* после чего раствор промывают 5% соляной кислотой до кислой реакции, затем водой. Отфильтровывают осевшие кристаллы и на фильтре промывают смесью эфир-гексан, 1:2 (табл.). R_f в пределах 0,5-0,67.

Амиды XVII, XXX получены кипячением I или II с 30% нашатырным спиртом в течение 5-6 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре водой, гексаном (табл.). R_f 0,4; 0,6. Спектр ЯМР¹ H, Пд, м. д.: IX, 0,8 с (3H, CH₃), 1,1-1,4 м (8H, (CH₂)₄), 3,3 м (2H, CH₂), 3,0 м (2H, CH₂), 4,8 т (1H, CH), 6,8-7,2 м (8H, аром.), 7,6 м (H, NH), 9,4 с (1H, OH). XIII, 3,0 д (2H, CH₂), 4,8 т (1H, CH), 6,7-7,4 м (12H, аром.), 9,4 с (1H, NH), 9,6 с (1H, OH). XV, 1-1,8 м (10H, 5CH₂), 2,6-2,8 м (2H, CH₂), 3,4-3,6 т (1H, CH), 4,8 т (1H, CH), 6,6 д (1H, NH), 7-7,6 м (8H, аром.), 9-9,4 горб. (1H, OH). XVII, 2,8 д (2H, CH₂), 4,8 т (1H, CH), 6,45 с (1H, NH), 7,1 с (1H, NH), 6,4-7,4 м (8H, аром.), 9,15 уш. горб. (1H, OH). XXX, 2,8-3,0 м (2H, CH₂), 4,2-4,4 м (2H, CH₂), 4,8 т (1H, CH), 6,8-7,4 м (12H, аром.), 8-8,2 м (1H, NH), 9,3 с (H, OH).

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (грант А-960).

N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 3-(2-ՕՔՍԻ-5-ԲՐՈՄ- ԿԱՄ ՔԼՈՐ)ՖԵՆԻԼ-3-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱԹԹՎԻ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Ռ. Ս. ԲԱԼԱՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ա. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դարչնաթթվի և պ-բրոմ- կամ պ-քլորֆենոլների կոնդենսացիան քացախաթթվի և ծծմբական թթվի առկայությամբ: Անջատված 6-բրոմ կամ 6-քլոր-4-ֆենիլ-3,4-դիհիդրոկուումարինները վերածվել են համապատասխան ամիդների:

SYNTHESIS OF N-SUBSTITUTED AMIDES OF 3-(2-HYDROXY-5-BROME- OR CHLORE)PHENYL-3-PHENYLPROPYONIC ACIDS

R. S. BALAYAN, E. A. MARGARYAN and H. G. KHACHATRYAN

The condensation of cinnamic acid and p-brome- or p-chlore-phenil was studied in presence of acetic at sulfic acids.

Separated 6-brome- or 6-chlore-4-phenyl-3,4-dihydrocoumarines was transfered into N-substituted amides of 3-(2-hydroxy-5-brome- or chlore)phenyl-3-phenyl-propyonic acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Балаян Р.С., Асатрян Т.О., Маркарян К.Ж., Маргарян Э.А.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №4, с. 83.
- [2] *Балаян Р.С., Маркарян Э.А.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №8, с. 673.
- [3] *Балаян Р.С., Асоян Э.Л., Погосян А.В., Маркарян Э.А.* // Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №10, с. 672.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СИНТЕЗУ БИТЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ 1,4-
БЕНЗОДИОКСАНА

А. С. АВАКЯН, С. О. ВАРТАНЯН, А. Б. САРКИСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

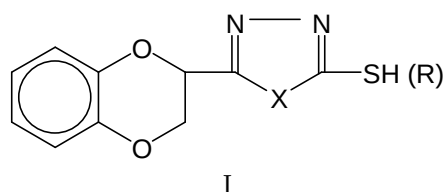
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 IV 2006

Разработаны методы получения бигетероциклических соединений, сочетающих 1,4-бензодиоксановое ядро с меркапто-замещенными оксадиазолом, тиадиазолом и триазолом. Исследована возможность введения фармакофорных фрагментов к атому серы.

В настоящее время большое внимание уделяется поиску новых биологически активных соединений в ряду бигетероциклов. Нами были получены производные 1,4-бензодиоксана, обладающие высокой адреноблокирующей и сосудорасширяющей активностью, такие, как бедитин и меседин [1-4].

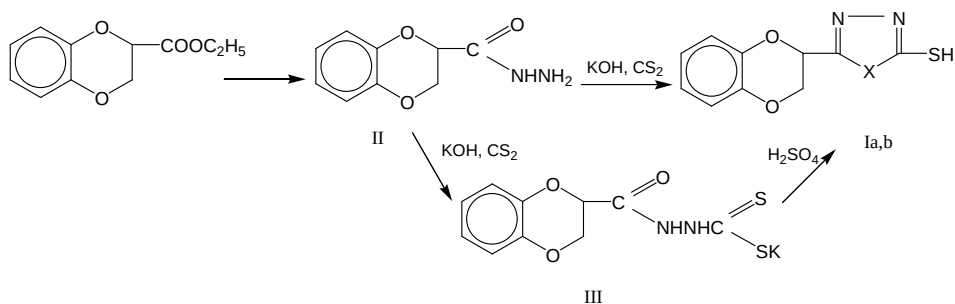
В продолжение этих исследований нами разработаны методы синтеза новых бигетероциклических систем строения Ia-d, сочетающих 1,4-бензодиоксановое ядро с пятичленными гетероциклами, содержащими три гетероатома – оксадизольным, тиадизольным и триазольным. Благодаря наличию SH-функциональной группы в молекулу введены разнообразные фармакофорные фрагменты, что позволяет расширить возможность поиска новых эффективных соединений в этом ряду.



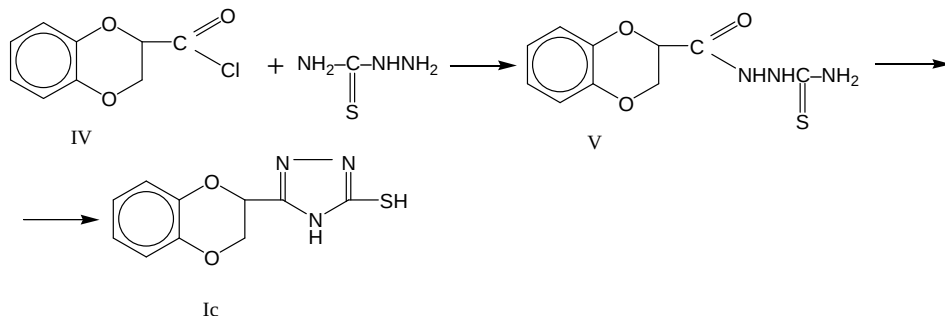
a. $X=O$; b. $X=S$; c. $X=NH$; d. $X=N-NH_2$.

В качестве ключевого продукта для синтеза производных, содержащих окса- и тиадiazольные гетероциклические ядра (Ia,b) использован гидразид 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты (II), полученный из соответствующего этилового эфира [5].

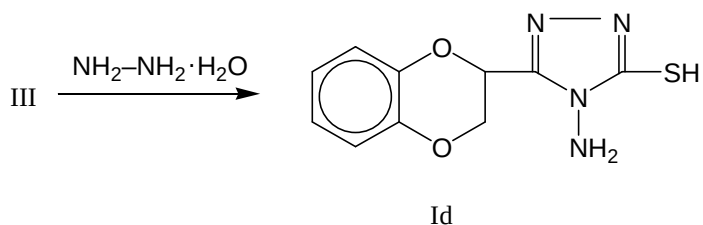
Длительным кипячением смеси указанного гидразида (II), едкого кали и сероуглерода в абс. этаноле (70-75°C) получен 2-меркапто-5-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1,3,4-оксадiazол (Ia) [6]. А нагреванием той же смеси при 35-40° в течение трех часов выделена калиевая соль N-(1,4-бензодиоксан-2-оил)дитиокарбазиновой кислоты (III). Взаимодействием последней с концентрированной серной кислотой при -2-0°C синтезирован 2-меркапто-5-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1,3,4-тиадiazол (Ib).



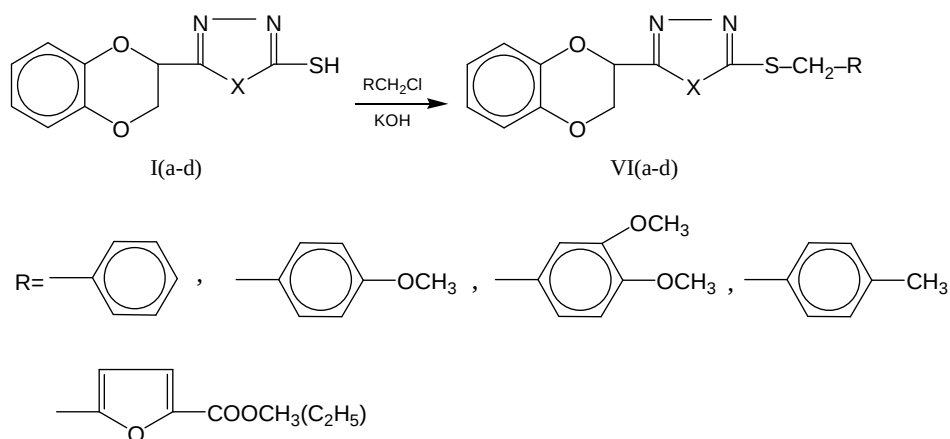
Для синтеза бигетероциклического соединения с триазольным циклом (Ic) взаимодействием хлорангидрида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты (IV) [5] с тиосемикарбазидом при 0°C в пиридине получен 1-N-(1,4-бензодиоксаноил)-тиосемикарбазид (V), который был подвергнут циклизации в водном растворе едкого кали.



Нами разработан также метод получения триазолобензодиоксана Id, содержащего в четвертом положении аминогруппу, которая также может быть использована для введения разнообразных фармакофорных групп. Синтез был осуществлен взаимодействием калиевой соли III с гидразингидратом при 100-110°C.



Все синтезированные бигетероциклы, содержащие меркаптогруппу, действием разнообразных арил- и гетерилалкилхлоридов были переведены в соответствующие S-замещенные производные VI.



В ИК-спектрах полученных соединений I(a-d) обнаружены полосы поглощения, характерные для C=N ($1640\text{--}1650\text{ см}^{-1}$), S-H ($2280\text{--}2300\text{ см}^{-1}$) групп и ароматического кольца ($1600, 1500\text{ см}^{-1}$).

В ЯМР ^1H спектрах меркаптанов I отчетливо видны сигналы SH-групп в области 13,5–14,4 м.д., которые отсутствуют в спектрах S-замещенных производных VI.

Чистота синтезированных соединений подтверждена данными элементного анализа и тонкослойной хроматографией.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре “UR-20”, спектры ЯМР ^1H – на приборе “Varian” “Меркурий 300” с частотой 300 МГц в DMSO- d_6 . ТСХ проведено на пластинках марки “Silufol-UV-254”, проявитель – пары йода. Температуры плавления определены на микронагревательном столике “Боэциус”.

Гидразид 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты (II) получен по [5] с выходом 88%.

2-Меркапто-5-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1,3,4-оксадиазол (Ia) получен по [6] с выходом 85%.

2-Меркапто-5-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1,3,4-тиадиазол (Ib). К 16,0 г (0,08 моля) гидразида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты (II) в 10 мл абс. этанола медленно прибавляют раствор 5,6 г (0,1 моля) едкого кали в 15 мл абс. этанола, затем медленно прибавляют 0,75 г (0,1 моля) сероуглерода. Реакционную смесь нагревают при 35-40°C 3 ч, на следующий день отфильтровывают образовавшиеся кристаллы, промывают абс. этанолом, сушат. Выход соединения III 12,7 г (50%). Найдено, %: S 20,12. $C_{10}H_9N_2O_3S_2K$. Вычислено, %: S 20,56.

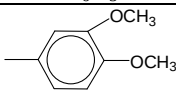
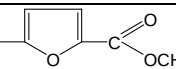
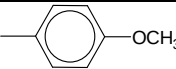
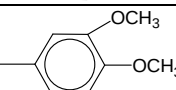
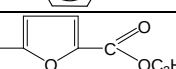
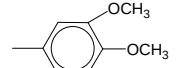
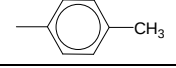
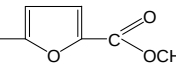
К 68 мл концентрированной серной кислоты ($d=1,98$ г/мл), охлажденной до -2-0°C, маленькими порциями при энергичном перемешивании прибавляют 12,7 г (0,04 моля) калиевой соли III, продолжают перемешивание до полного ее растворения (~30 мин). Вливают смесь в 350 г мелкодробленного льда. Отфильтровывают образовавшиеся кристаллы, промывают ледяной водой, сушат на воздухе. Выход соединения Ib 4,8 г (~47%), т. пл. 112-114°C (из метанола). R_f 0,42 (бензол-ацетон, 3:1). Найдено, %: N 11,34. $C_{10}H_8N_2O_2S_2$. Вычислено, %: N 11,11. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 14,4 с. (1H, SH), 6,85 с. (4H, H-аром.), 5,5 т (1H, O-CH-), 4,4 м (2H, O-CH₂-).

Хлорангидрид 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты IV получен по [5] с 81% выходом.

1-N-(1,4-Бензодиоксан-2-оид)тиосемикарбазид (V). К смеси 4,5 г (0,05 моля) тиосемикарбазида и 30 мл пиридина при 0°C медленно прибавляют 9,9 г (0,05 моля) хлорангидрида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты в 20 мл абс. бензола с такой скоростью, чтобы температура реакционной среды не поднималась выше 0°C. Затем при этой температуре перемешивают еще 4 ч. Оставляют на ночь, выливают в 100 мл воды. Выделившееся масло при стоянии кристаллизуется. Кристаллы фильтруют и тщательно промывают горячей водой. Выход V 7,5 г (62,2%). Т. пл. 206-207°C (из 50% этанола). Найдено, %: N 16,32, S 12,50. $C_{10}H_{11}N_3O_3S$. Вычислено, %: N 16,66, S 12,71. R_f 0,32 (бензол-ацетон, 2:1). ИК спектр, ν cm^{-1} : 3419, 3304 (NH, NH₂), 1689 ($\begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ C-NH \end{smallmatrix}$), 1593 (аром.).

3-Меркапто-5-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1,2,4-триазол (Ic). Смесь 2,5 г (0,01 моля) V и 0,89 г (0,076 моля) КОН в 25 мл воды кипятят 2 ч. Добавляют 20 мл воды, отфильтровывают, фильтрат подкисляют уксусной кислотой до кислой реакции. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают два раза водой. Выход соединения Ic 2,0 г (54%), т. пл. 216-217°C (из 50% этанола). Найдено, %: N 17,50, S 13,30. $C_{10}H_9N_3O_2S$. Вычислено, %: N 17,87, S 13,61. R_f 0,47 (бензол-ацетон, 3:1). Спектр ЯМР 1H Ic, δ , м. д.: 13,55 с (1H, SH), 13,4 с (1H, NH), 6,9 с (4H, H-аром.), 5,9 т. (1H, -CH-O), 4,4 м. (2H, -CH₂-O-).

Таблица

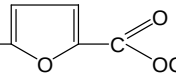
Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
VIa	C ₆ H ₅	67,2	85-86	8,31	9,45	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	8,59	9,81
VIa		65,4	80-82	7,00	8,18	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₅ S	7,25	8,29
VIa		61,3	масло	6,95	8,33	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₆ S	7,45	8,51
VIb	C ₆ H ₅	71,5	68-70	7,84	17,91	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	8,05	18,39
VIb		67,8	70-71	7,15	16,44	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃ S ₂	7,40	16,93
VIb		61,7	106-108	6,52	15,14	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₄ S ₂	6,90	15,69
VIb		59,4	72-73	6,41	15,52	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₅ S ₂	6,93	15,83
VIc	C ₆ H ₅	68,5	103-104	12,64	9,67	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ S	12,92	9,85
VIc		72,0	98-99	10,67	8,07	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O ₄ S	10,90	8,30
VIc		72,8	111-112	11,90	9,20	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	12,39	9,56
VIc		67,7	121-122	10,81	8,04	C ₁₇ H ₁₄ N ₃ O ₅ S	11,23	8,56
VIId	C ₆ H ₅	54,2	141-143	16,12	9,88	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂ S	16,47	9,41

4-Амино-2-меркапто-5-(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1,3,4-триазол (Id). Смесь 4,2 г (0,014 моля) калиевой соли III и 10 г 30% гидразингидрата нагревают при 105-110°C при энергичном перемешивании до полного выделения сероводорода. Добавляют 20 мл воды и подкисляют разбавленным раствором соляной кислоты до нейтральной среды. Отфильтровывают образовавшиеся кристаллы, промывают водой, перекристаллизовывают из этанола. Выход соединения Id 1,9 г (55,0%), т. пл. 225-227°C. Найдено, %: N 22,8. $C_{10}H_{10}N_4O_2S$. Вычислено, %: N 22,4. Rf 0,3 (бензол-ацетон, 3:2).

Спектр ЯМР 1H Id, δ , м. д.: 13,7 с (1H, SH), 6,82 с (4H, H-аром.), 5,45 м (3H, -CH-O-, -NH₂), 4,5 м. (2H, -CH₂-O-).

S-Замещенные производные VI. К 0,01 моля меркаптана I в 10 мл абс. этанола прибавляют 0,56 г (0,01 моля) едкого кали в 5 мл абс. этанола. Нагревают при 30-40°C в течение 30 мин, прибавляют 0,01 моля соответствующего хлорида и нагревают 1,5-2 ч при 40-50°C. На следующий день образовавшийся осадок хлорида калия отфильтровывают, а из фильтрата отгоняют досуха этанол. К остатку прибавляют воду, отфильтровывают образовавшиеся кристаллы, промывают их водой, эфиром и перекристаллизовывают из этанола (табл.). Спектр ЯМР 1H VIa (R=3,4-(CH₃O)₂C₆H₃), δ , м. д.: 3,78 с (6H, (CH₃O)₂), 4,4-4,6 м (4H, -CH₂-O-, -CH₂-S), 5,8 т (1H, -CH-O-), 6,75-7,0 с (7H, H-аром.).

ЯМР 1H спектр VIb (R=4-CH₃O-C₆H₄), δ , м. д.: 3,8 с (3H, CH₃O), 4,35-4,65 м (4H, -CH₂-S-, -CH₂-O), 5,75 т (1H, -CH-O), 6,85 м (6H, -аром.), 7,3 с (2H, -аром.).

Спектр ЯМР 1H VIc (R = , δ , м. д.: 3,8 с (3H, CH₃O), 4,4 м (4H, -CH₂-S-, -CH₂-O-), 5,2 т (1H, -CH-O-), 6,4, 7,0 с (2H, фурил), 6,8 с (4H, -аром.), 14,2 д (1H, NH).

Спектр ЯМР 1H Vid (R=C₆H₅), δ , м. д.: 4,4 с (2H, CH₂-S), 4,55 м (2H, -CH₂-O), 5,45 т (1H, -CH-O-), 5,8 с (2H, NH₂), 6,8 м (4H, -аром.), 7,3 м (3H, -аром.), 7,45 с (2H, -аром.).

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (грант А-960).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ 1,4-ԲԵՆԶՈՂԻՕՔՍԱՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԲԻՀԵՏԵՐՈՑԻՎԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Ա. Ս. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Բ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Մշակվել են այն բիհետերոցիկլիկ միացությունների ստացման եղանակներ, որոնցում 1,4-բենզոդիօքսանի միջուկը համակցված է մերկապտոտեղակալված օքսադիազոլի, թիադիազոլի և տրիազոլի հետ: Ուսումնասիրվել են ծծումբի ատոմի մոտ ֆարմակոֆոր ֆրագմենտների ներմուծման հնարավորությունները:

INVESTIGATION ON SYNTHESIS OF BIHETEROCYCLES, BASED ON 1,4-BENZODIOXANE

A. S. AVAKYAN, S. O. VARTANYAN, A. B. SARGSYAN and E. A. MARGARYAN

The methods of preparation of the biheterocycles, pluralizing 1,4-benzodioxane nucleus with mercapto-substituted oxadiazol, thiadiazole and triazole have been elaborated. The inclusions possibility of pharmacophor fragments by sulphur atom has been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Stillings M.R., Chapleo C.B., Butler R.C.* // J. Med. Chem., 1985, v. 28, p. 1054.
- [2] *Вартанян С.О., Маркарян Э.А., Мартиросян О.М., Ширинян Э.А., Медведев О.С., Авакян О.М.* А. с. №1466220, ДСП, 15 XI, 1988.
- [3] *Panossian A., Grigorian G., Markarian E., Vartanian S.* // Bioch. Pharm., 1997, v. 53, №11, p. 1753.
- [4] *Вартанян С.О., Маркарян Э.А., Арутюнян С.А., Мартиросян О.М., Ширинян Э.А.* // "Вестник МАНЭБ, 2003, т. 8, №4, с. 135.
- [5] *Koo J., Avakian S., Martin G.J.* // J. Amer. chem Soc., 1955, v. 77, p. 5373.
- [6] *Авакян А.С., Вартанян С.О., Маркарян Э.А., Мартиросян О.М., Авакян О.М.* // Хим.-фарм. ж., 1988, №6, с. 683.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №4, 2006 Химический журнал Армении

УДК 541.69 + 547.435

СИНТЕЗ ГИДРОХЛОРИДОВ 1-(4-БРОМФЕНИЛ)-1-АЛКИЛ(АРИЛ)-2-(4'-ХЛОРФЕНИЛ)-3-МОРФОЛИНОПРОПАН-1-ОЛОВ

Г. А. ГЕВОРГЯН

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

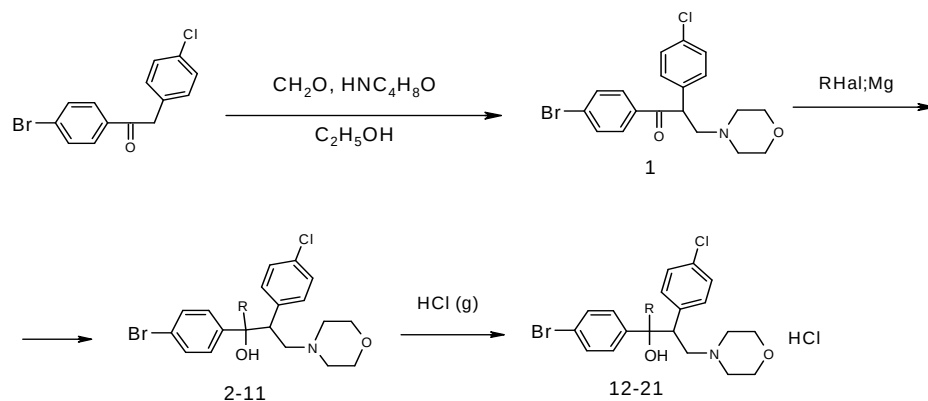
Поступило 28 XII 2005

Аминометилированием 4-бромфенил-4'-хлорбензилкетона параформальдегидом и морфолином получен α -(4'-хлорфенил)- β -морфолино-4-бромпропиофенон. Взаимодействием последнего с различными реактивами Гриньяра получен большой ряд третичных аминоспиртов – 1-(4-бромфенил)-1-алкил(арил)-2-(4'-хлорфенил)-3-морфолинопропан-1-олов – аналогов циклодола.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

В продолжение наших исследований по изучению зависимости физиологической активности от структуры в ряду аминокетонов и продуктов их восстановления – аминоспиртов, нами предпринят синтез аналогов циклодола – гидрохлорида 1-фенил-1-циклогексил-3-пиперидинопропанола-1[1-3]. Несмотря на сильное центральное и периферическое холинолитическое действие циклодол оказывает нежелательные побочные действия. Ввиду этого обстоятельства создание новых избирательно действующих препаратов представляет актуальную задачу.

Нами взаимодействием α -(4'-хлорфенил)- β -морфолино-4-бромпропиофенона с различными реактивами Гриньяра осуществлен синтез 1-(4-бромфенил)-1-алкил(арил)-2-(4'-хлорфенил)-3-морфолинопропан-1-олов(2-11) и их гидрохлоридов(12-21) по схеме:



2, 12: R = C₂H₅; 3, 13: R = C₃H₇; 4, 14: R = i-C₃H₇; 5, 15: R = C₄H₉;
 6, 16: R = i-C₄H₉; 7, 17: R = C₅H₁₁; 8, 18: R = C₆H₁₁; 9, 19: R = CH₂CH=CH₂;
 10, 20: R = CH₂C₆H₅; 11, 21: R = C₆H₅.

Необходимый для синтеза аминпропанолов 2-11 α-(4'-хлорфенил)-β-морфолино-4-бромпропиофенон(1) получен аминметилированием 4-бромфенил-4'-хлорбензилкетона параформом и морфолином в среде этанола [3]. Строение полученных веществ подтверждено методом спектроскопии ЯМР¹H и ¹³C (табл. 2,3). Спектры ЯМР¹H сложны из-за неэквивалентности атомов водорода морфолина и наличия заторможенных движений ввиду стерических препятствий при кватернизации атома азота. Поэтому более характерны спектры ЯМР ¹³C. Для отнесения сигналов использованы методы COSY, HMQC, ДЕРТ, а также спектры ЯМР¹³C, полученные в режиме подавления спин-спиновой взаимодействия с протонами. О биологической активности синтезированных соединений будет сообщено отдельно.

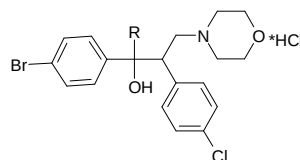
Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на приборе "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР¹H – на спектрометре "Mercury-300, Varian" в ДМСО-d₆; внутренний стандарт – тетраметилсилан. Индивидуальность соединений контролировали на пластинках «UV-254» в системе ацетон-гексан (3:5), проявитель – пары йода.

4-Бромфенил-4'-хлорбензилкетон. К охлажденной льдом и солью смеси 13,3 г (0,1 моля) AlCl₃ в среде 50 мл CCl₄ (или бромбензола) и 15,7 г (0,1 моля) бромбензола медленно прикапывают 18,9 г (0,1 моля) хлорангидрида 4-хлорфенилуксусной кислоты. Затем реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 2-3 ч. Охлаждают до комнатной температуры и содержимое выливают в подкисленную соляной кислотой ледяную воду. Отфильтровывают образовавшийся

Таблица 1

Характеристики соединений 12-21



Соеди-нение	R	Вы-ход, %	Т.пл, °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %			
				C	H	N	Cl		C	H	N	Cl
12	C ₂ H ₅	81	210-211	53,04	5,57	2,88	7,52	C ₂₁ H ₂₅ BrClNO ₂ ·HCl	53,07	5,51	2,95	7,46
13	C ₃ H ₇	83	190-192	54,10	5,82	2,91	7,18	C ₂₂ H ₂₇ BrClNO ₂ ·HCl	54,00	5,77	2,86	7,25
14	iC ₃ H ₇	53	182-184	54,06	5,71	2,84	7,27	C ₂₂ H ₂₇ BrClNO ₂ ·HCl	54,00	5,77	2,86	7,25
15	C ₄ H ₉	72	177-179	54,82	6,10	2,83	7,13	C ₂₃ H ₂₉ BrClNO ₂ ·HCl	54,88	6,01	2,78	7,04
16	iC ₄ H ₉	41	176-178	54,95	6,08	2,85	7,11	C ₂₃ H ₂₉ BrClNO ₂ ·HCl	54,88	6,01	2,78	7,04
17	C ₅ H ₁₁	59	193-194	55,67	6,31	2,78	6,94	C ₂₄ H ₃₁ BrClNO ₂ ·HCl	55,72	6,23	2,71	6,85
18	C ₆ H ₅	59	199-202	57,43	5,09	2,73	6,83	C ₂₅ H ₂₅ BrClNO ₂ ·HCl	57,37	5,01	2,68	6,77
19	C ₆ H ₅ CH ₂	62	246-248	58,20	5,32	2,65	6,63	C ₂₆ H ₂₇ BrClNO ₂ ·HCl	58,11	5,25	2,61	6,60
20	C ₆ H ₁₁	53	212-214	56,78	6,14	2,72	6,75	C ₂₅ H ₃₁ BrClNO ₂ ·HCl	56,72	6,09	2,65	6,70
21	CH ₂ =CH-CH ₂	42	179-180	54,31	5,43	2,93	7,33	C ₂₂ H ₂₅ BrClNO ₂ ·HCl	54,23	5,38	2,87	7,28

Таблица 2

Спектры ЯМР ^1H соединений 12-21 в ДМСО- d_6 , δ , м.д. (J, Гц)

Соединение	
12	0,67 т (3H, J=7,2, CH ₃), 1,98 м (2H, CH ₂ CH ₃), 2,65 м (1H), 2,87-3,09 м (2H), 3,20 м (1H), 3,42 м (1H), 3,70 ш.д (1H, J=12,5), 3,79-4,07 м (5H), 5,25 ш (1H, OH), 6,95 м (4H, H _{Ar}), 7,13 м (2H, H _{Ar}), 7,29 м (2H, H _{Ar}), 12,02 ш (1H, HCl),
13	0,82 м (1H) и 1,39 м (1H, CH ₂ CH ₃), 0,84 м (3H, CH ₃), 1,90 м (2H, CH ₂), 2,65 м (1H), 2,86-3,07 м (2H), 3,19 м (1H), 3,42 ш.д (1H, J=12,0), 3,70 ш.д (1H, J=12,5), 3,76-4,07 м (5H), 5,29 ш (1H, OH), 6,95 ш.д (4H, J=8,5, H _{Ar}), 7,14 м (2H, H _{Ar}), 7,28 м (2H, H _{Ar}), 12,03 ш (1H, HCl),
14	0,61 д (3H, J=6,6, CH ₃), 1,20 д (3H, J=6,6, CH ₃), 2,00 сп (1H, J=6,6, CH), 2,55 м (1H), 2,88-3,11 м (3H), 3,32-3,50 м (2H), 3,64-4,05 м (4H), 4,23 ш.д (1H, J=7), 5,08 ш (1H, OH), 7,01 ш (4H, H _{Ar}), 7,20 ш.д (2H, J=8,5, H _{Ar}), 7,32 ш.д (2H, J=8,5, H _{Ar}), 11,98 м (1H, HCl),
15	0,75 м (1H) и 1,35 м (1H, CH ₂), 0,83 т (3H, J=7,2, CH ₃), 1,24 м (2H, CH ₂), 1,92 м (2H, CH ₂), 2,65 м (1H), 2,86-3,07 м (2H), 3,17 м (1H), 3,42 м (1H), 3,66-4,06 м (6H), 5,27 ш (1H, OH), 6,94 ш.д (4H, J=8,5, H _{Ar}), 7,14 м (2H, H _{Ar}), 7,28 м (2H, H _{Ar}), 12,02 ш (1H, HCl),
16	0,62 д (3H, J=6,6, CH ₃), 0,91 д (3H, J=6,6, CH ₃), 1,44 м (1H, CH), 1,89 м (2H, CH ₂), 2,66 м (1H), 2,85-3,06 м (3H), 3,11 м (1H), 3,44 ш.д (1H, J=12,0), 3,68-4,07 м (5H), 5,29 ш (1H, OH), 6,90 м (2H, H _{Ar}), 6,95 ш.д (2H, J=8,5, H _{Ar}), 7,14 ш.д (2H, J=8,5, H _{Ar}), 7,29 ш.д (2H, J=8,5, H _{Ar}), 11,89 ш (1H, HCl),
17	0,76 м (1H) и 1,36 м (1H, CH ₂), 0,83 т (3H, J=6,8, CH ₃), 1,14-1,26 м (4H, CH ₂ CH ₂), 1,90 м (2H, CH ₂), 2,65 м (1H); 2,96 ш (2H), 3,17 м (1H), 3,42 ш. д (1H, J=12,0), 3,67-4,06 м (6H), 5,26 ш (1H, OH), 6,93 ш. д (4H, J=8,2, H _{Ar}), 7,14 м (2H, H _{Ar}), 7,28 м (2H, H _{Ar}), 12,02 ш (1H, HCl),
18	2,53 м (1H), 2,68 м (1H), 2,98 м (2H), 3,32 ш.д (1H, J=13,9), 3,61 ш.д (1H, J=13,3), 3,68 ш (1H), 3,78 ш.д (1H, J=12,5); 3,92 ш.т (1H, J=12,0), 4,08 м (1H) 5,01 д (1H, J=10,1), 6,03 ш (1H, OH), 7,04-7,15 м (6H), 7,25 м (1H, пара-C ₆ H ₅), 7,33 м (2H), 7,40 м (2H, мета-C ₆ H ₅), 7,95 м (2H, орто-C ₆ H ₅), 12,85 ш (1H, HCl)
19	2,33-2,40 м (3H) и 2,60 м (1H, N(CH ₂) ₂), 2,60 м (1H) и 2,82 дд (1H, J=12,9 и 10,0, NCH ₂), 2,98 д (1H, J=13,7) и 3,23 д (1H, J=13,7, CH ₂ Ph), 3,46 дд (1H, J=10,0 и 4,3, CH); 3,58-3,70 м (4H, O(CH ₂) ₂), 6,84-6,93 м (4H, H _{Ar}), 6,98 с (5H, C ₆ H ₅), 7,15 м (2H, H _{Ar}), 7,24 м (2H, H _{Ar}),
20	0,90-1,34 м (6H), 1,51-1,65 м (3H), 1,92 м (1H), 2,31 м (1H, C ₆ H ₁₁), 2,90-3,13 м (3H) и 2,55 м (1H, N(CH ₂) ₂); 3,41 ш. д (1H, J=12,0), 3,65-3,76 м (2H), 3,82-3,90 м (2H), 3,98 ш, т (1H, J=12,0), 4,29 ш.д (1H, J=7,2), 5,06 ш (1H, OH), 6,99 ш (4H, H _{Ar}), 7,20 м (2H, H _{Ar}), 7,30 м (2H, H _{Ar}), 11,97 ш (1H, HCl),
21	2,44 м (1H), 2,59-2,85 м (2H), 2,85-3,07 м (2H), 3,23 м (1H), 3,44 м (1H); 3,70 ш.д (1H, J=12,5), 3,79-4,06 м (5H), 4,91 д д (1H, J=10,3 и 1,8) и 4,98 дд (1H, J=17,2 и 1,8, =CH ₂), 5,58 ддт (1H, J=17,2, 10,3 и 6,5, =CH), 6,96 ш.д (4H, J=8,4, H _{Ar}), 7,14 м (2H, H _{Ar}), 7,28 м (2H, H _{Ar}), 12,0 ш (1H, HCl),

Таблица 3

Спектры ЯМР ^{13}C соединений 12-20 в ДМСО- d_6 /CCl $_4$

Соединение	
12	7,3(CH $_3$), 32,0(CH $_2$), 50,3(CH), 51,2 и 52,2(N(CH $_2$) $_2$), 58,22(NCH $_2$), 62,8 и 62,9(O(CH $_2$) $_2$) 119,6, 131,9, 138,0 и 140,7 (C* $_{Ar}$), 127,1, 128,6, 129,5 и 131,2(CH $_{Ar}$)
13	13,9(CH $_3$), 16,1(CH $_2$), 41,7(CH $_2$), 50,4(CH), 51,2 и 52,2(N(CH $_2$) $_2$), 58,18(NCH $_2$), 62,7 и 62,9 (O(CH $_2$) $_2$), 77,2(OC), 119,5, 131,9, 137,9 и 141,0 (C* $_{Ar}$), 127,2, 128,5 , 129,5 и 131,2(CH $_{Ar}$)
14	16,9(CH $_3$), 17,4(CH $_3$), 32,3(CH), 45,99(CH), 51,0 и 52,3(N(CH $_2$) $_2$), 58,01(NCH $_2$), 62,8 и 63,0 (O(CH $_2$) $_2$), 79,19(OC), 119,8, 132,2, 137,3 и 139,7 (C* $_{Ar}$), 127,2, 129,2 , 129,4 и 131,4(CH $_{Ar}$)
15	13,7(CH $_3$), 22,4(CH $_2$), 22,4(CH $_2$), 25,0(CH $_2$), 50,5(CH), 51,2 и 52,2(N(CH $_2$) $_2$), 58,2(NCH $_2$), 62,7 и 62,9(O(CH $_2$) $_2$), 77,1(OC), 119,6, 131,9, 137,9 и 141,0 (C* $_{Ar}$), 127,2, 128,5 , 129,5 и 131,2(CH $_{Ar}$)
16	23,7(CH $_3$), 23,7(CH), 24,2(CH $_3$), 47,5(CH $_2$), 51,4(CH), 51,2 ш (N(CH $_2$) $_2$), 58,3(NCH $_2$), 62,9 ш (O(CH $_2$) $_2$), 77,7(OC), 119,7, 132,0, 137,8 и 140,8 (C* $_{Ar}$), 127,2, 128,7, 129,5 и 131,5(CH $_{Ar}$)
17	13,6(CH $_3$), 21,9(CH $_2$), 22,4(CH $_2$), 31,6(CH $_2$), 39,4(CH $_2$), 50,5(CH), 51,2 и 52,2(N(CH $_2$) $_2$), 58,12(NCH $_2$), 62,8 и 62,9 (O(CH $_2$) $_2$), 77,1(OC), 119,6, 131,9, 137,9 и 140,9 (C* $_{Ar}$) и 127,2, 128,5, 129,5 и 131,2 (CH $_{Ar}$)
18	46,9(CH), 52,0 и 52,8(N(CH $_2$) $_2$), 60,1(NCH $_2$), 62,4 и 62,9 (O(CH $_2$) $_2$), 80,1(OC), 119,0, 131,8, 137,3, 144,4 и 145,4 (C* $_{Ar}$), 126,3, 126,4, 127,3, 127,4, 128,0, 129,7 и 131,6(CH $_{Ar}$)
19	46,1(CH $_2$), 49,7(CH), 53,2(N(CH $_2$) $_2$), 60,0(NCH $_2$), 65,9 (O(CH $_2$) $_2$), 79,2(OC), 119,6, 131,7, 137,9 и 141,7(C* $_{Ar}$), 126,9, 129,2 , 130,4 и 131,0(CH $_{Ar}$), 125,1, 126,6 и 129,2(CH $_{ph}$) и 136,5(C $_{ph}$)
20	25,8, 25,9, 26,0, 26,6, 26,9 и 42, 9(C $_6$ H $_{11}$), 45,1(CH), 50,9 и 52,3(N(CH $_2$) $_2$), 58,0(NCH $_2$), 62,8 и 63,0(O(CH $_2$) $_2$), 79,2(OC), 119,8, 132,2, 137,4 и 139,6 (C* $_{Ar}$), 127,4, 129,2 , 129,3 и 131,4(CH $_{Ar}$)

* – В скобках приведено число эквивалентных ядер углерода

осадок, перекристаллизовывают из этанола. Выход 24,76 г (80%); т.пл. 137–139; R_f 0,71 (на закрепленном слое силикагель-гипс; элюент – смесь хлороформ-этанол, 30:1). Найдено, %: С 54,28; Н 3,23. $C_{14}H_{10}BrClO$. Вычислено, %: С 54,45; Н 3,19. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=O), 1605 (C-C аром.).

α -(4'-Хлорфенил)- β -морфолино-4-бромпропиофенон(1). Смесь 7,7 г (0,025 моля) 4-бромфенил-4'-хлорбензилкетона, 4,5 г (0,15 моля) параформальдегида и 2,2 г (0,025 моля) морфолина в среде этанола нагревают на водяной бане в течение 6–8 ч. После отгонки этанола остаток растворяют в воде и экстрагируют эфиром для удаления не вступившего в реакцию кетона; к водному слою добавляют 40% раствор едкого натра до pH 8–9 и экстрагируют эфиром (3x100 мл). Эфирные вытяжки сушат над сухим сернокислым натрием и отгоняют эфир. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

Получают 7,67 г (75%); т. пл. 100–102°C; R_f 0,69. Найдено, %: С 55,65; Н 4,87; N 3,64. $C_{19}H_{19}BrClNO_2$. Вычислено, %: С 55,81; Н 4,65; N 3,43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1685 (C=O), 1605 (C-C аром.).

1-(4-Бромфенил)-1-алкил(арил)-2-(4'-хлорфенил)-3-морфолинопропан-1-олы(2-11). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 1 г (0,04 моля) металлического магния, 0,044 моля алкил(арил) галогенида в 25 мл абсолютного эфира, прикапывают 0,004 моля α -(4'-хлорфенил)- β -морфолино-4-бромпропиофенона в 15 мл абсолютного эфира. Содержимое колбы нагревают в течение 3 ч и оставляют на ночь. Затем после нагревания еще в течение 2 ч реакционную смесь охлаждают льдом и медленно прикапывают холодную воду до образования на стенках колбы вазелиноподобной массы. Эфирный слой сливают, остаток дважды промывают эфиром (2x20 мл). Объединенные эфирные экстракты сушат над карбонатом натрия. После удаления эфира получают соединения, представляющее собой густую массу.

Гидрохлориды 1-(4-бромфенил)-1-алкил(арил)-2-(4'-хлорфенил)-3-морфолинопропан-1-олов(12-11). К эфирным растворам 1-(4-бромфенил)-1-алкил(арил)-2-(4'-хлорфенил)-3-морфолинопропан-1-олов (2-11) медленно прикапывают эфирный раствор хлористого водорода до pH 1. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают сухим эфиром, перекристаллизовывают из сухого этанола. Константы приведены в табл. 1, спектры ЯМР 1H соединений 12-21 – в табл. 2, а спектры ЯМР ^{13}C соединений 12-20 – в табл. 3.

1-(4-ԲՐՈՄՖԵՆԻԼ)-1-ԱԼԿԻԼ(ԱՐԻԼ)-2-(4'-ՔԼՈՐՖԵՆԻԼ)-3-ՍՈՐՖՈԼԻՆԱՊՐՈՊԱՆ-1-ՈԼՆԵՐԻ ՀԻՂՐՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

α -(4-Բրոմֆենիլ)- β -մորֆոլինա-4-բրոմպրոպիոնֆենոնը ստացվել է 4-բրոմֆենիլ-4'-քլորբենզիլկետոնի ամինամեթիլացմամբ պարաֆորմալդեհիդով և մորֆոլինով էթանոլի միջավայրում: Գրինյարի տարբեր րեագենտների հետ փոխազդելով α -(4-բրոմֆենիլ)- β -մորֆոլինա-4-բրոմպրոպիոնֆենոնը վեր է ածվել 1-(բրոմֆենիլ)-1-ալկիլ(արիլ)-2-(4'-քլորֆենիլ)-3-մորֆոլինապրոպան-1-ոլերի հիդրոքլորիդների:

SYNTHESIS OF THE HYDROCHLORIDES OF 1-(4-BROMPHENYL)-1-ALKYL(ARYL)-2- (4'-CHLOROPHENYL)-3-MORPHOLINOPROPAN-1-OLS

G. A. GEVORGYAN

α -[4'-Chlorophenyl]- β -morpholino-4-bromopropiophenone have been synthesized by aminomethylation of 4-bromphenyl-4'-chlorobenzylketones with paraformaldehyde and morpholine. 1-(4-Bromphenyl)-1-alkyl(aryl)-2-(4'-chloro-phenyl)-3-morpholino-propanols were synthesized by interaction of α -[4'-chlorophenyl]- β -morpholino-4-ethoxypropiophenones with Grignard reagents.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Геворгян Г.А., Агабабян А.Г., Мнджоян О.Л.* // Успехи химии, 1984, т. 53, №6, с. 971.
- [2] *Исаханян А.У.* Автореф. дисс. "Синтез и биологическая активность арилалкилатических β -аминокетонов и их производных" канд. хим. наук. Ереван, 2005.
- [3] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. Ч.1, М., Медицина, 1993, с. 168.
- [4] *Мнджоян О.Л., Геворгян Г.А., Пахлеванян М.З., Асратян С.Н.* // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №8, с. 693.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №4, 2006 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07(0.88.8)

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ СИММ-
ТРИАЗИНИЛТИОАЛКАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН,
Г. С. АМАЗАСПЯН и А. П. ЕНГОЯН

Государственный аграрный университет Армении, Ереван

Поступило 20 V 2005

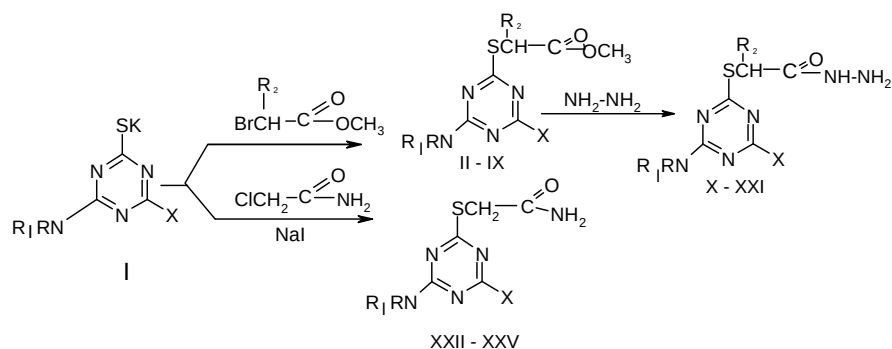
Взаимодействием солей меркапто-*симм*-триазинов с эфирами α -галогеналканкарбоновых кислот синтезированы соответствующие эфиры *симм*-триазинилтиоалканкарбоновых кислот. Показано, что полученные эфиры под действием водного раствора гидразингидрата образуют гидразиды триазинилтиоалканкарбоновых кислот. Гидразиды бис-диалкилзамещенных тиоалканкарбоновых кислот под действием NaNO_2 превращены в соответствующие азиды. Изучены превращения полученных азидов.

Табл 4, библиограф. ссылок 5.

В качестве возможных рострегуляторов растений ранее нами были синтезированы производные 2-меркапто-4,6-алкил(диалкил)амино-*симм*-триазинов [1-4].

В продолжение этих исследований и поисков новых физиологически активных веществ в настоящей статье описываются синтез и превращения новых рядов указанных соединений. Установлено, что соли меркапто-*симм*-триазинов I легко взаимодействуют с метиловыми эфирами бромуксусной и α -бромпропионовой кислот, образуя эфиры соответствующих *симм*-триазинилтиоалканкарбоновых кислот II-IX (табл. 1).

Полученные эфиры II-IX под действием водного раствора гидразингидрата образуют гидразиды соответствующих триазинилтиоалканкарбоновых кислот X-XXI. Показано, что соединения I легко взаимодействуют и с хлорацетамидом с образованием ожидаемых амидов XXII-XXV.



$R=H, CH_3$; $R_1=CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7$; $R_2=H, CH_3$

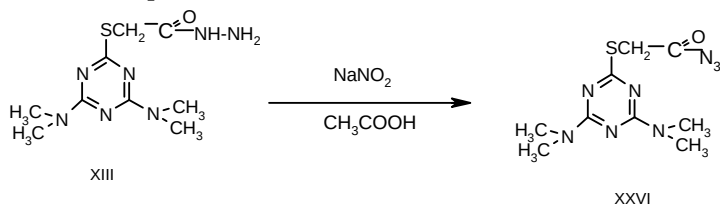
$X=N(CH_3)_2, NHC_2H_5, NHC_3H_7-i, NHC_4H_9-втор., NHC_4H_9-трет.$

Таблица 1

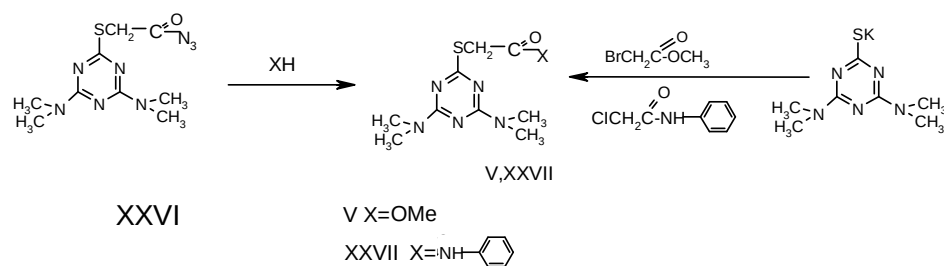
Метилловые эфиры 4,6-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2-тиоалканкарбоновых кислот (II-IX)

Соединение	R_2	R_1	R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула
II	H	C_2H_5	H	$NH C_2H_5$	88	98-100	$C_{10}H_{17}N_5O_2S$
III	H	C_2H_5	H	$NH C_3H_7-i$	66	68-70	$C_{11}H_{19}N_5O_2S$
IV	H	C_3H_7-i	H	$NH C_3H_7-i$	86	90-92	$C_{12}H_{21}N_5O_2S$
V	CH_3	CH_3	H	$N(CH_3)_2$	87	66-68	$C_{10}H_{17}N_5O_2S$
VI	H	C_2H_5	CH_3	$NH C_2H_5$	78	75-77	$C_{11}H_{19}N_5O_2S$
VII	H	C_2H_5	CH_3	$NH C_3H_7-i$	86	110-12	$C_{12}H_{21}N_5O_2S$
VIII	H	C_3H_7-i	CH_3	$NH C_3H_7-i$	89	77-79	$C_{13}H_{23}N_5O_2S$
IX	CH_3	CH_3	CH_3	$N(CH_3)_2$	93	58-60	$C_{11}H_{19}N_5O_2S$

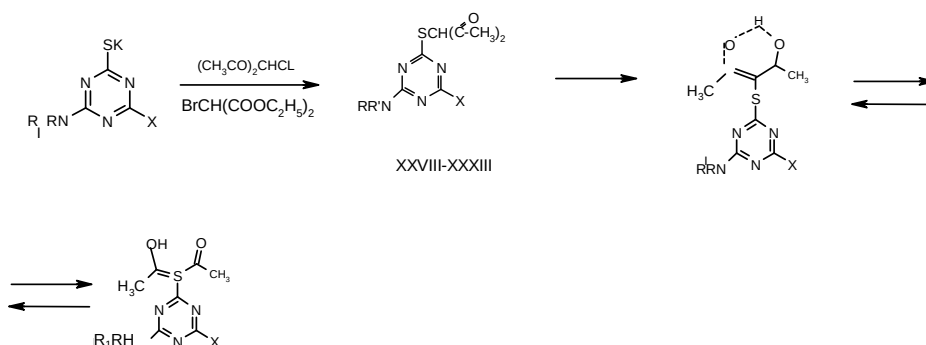
Установлено, что из полученных гидразидов только бис-диметиламинозамещенные производные взаимодействуют с $NaNO_2$ в присутствии уксусной кислоты с образованием соответствующих азидов триазирилтиоалканкарбоновых кислот.



Изучены некоторые превращения полученного азида XXVI, в частности, взаимодействие с метанолом и анилином. Установлено, что указанная реакция протекает аномально и вместо ожидаемых производных уретанов и мочевины по Курциусу образуются эфиры и анилиды триазирилтиоалканкарбоновых кислот.



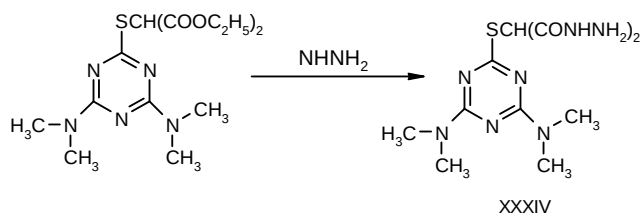
С целью получения новых производных гетерил-*симв*-триазинов в качестве физиологически активных веществ[5] синтезированы *симв*-триазинилтиомалоновые эфиры и производные пентандиона-2,4 взаимодействием солей меркапто-*симв*-триазинов I с броммалоновым эфиром и 3-хлорпентандионом-2,4.



R=H, CH₃, R₁=CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇; X=NHCH₂C₆H₅, NHC₃H₇-i, N(CH₃)₂, OCH₃

Данные спектров ЯМР¹H указывают на то, что диацетилметилтио-*симв*-триазины XXVIII-XXXIII практически полностью находятся в енольной форме. Поскольку в смеси может находиться небольшое количество кетонной формы, а кетоенольное таутомерное превращение осуществляется быстро по временной шкале ЯМР ¹H, то C(O)CH₃ и C=CCH₃ группы проявляются в виде одного усредненного сигнала.

Продукты взаимодействия меркапто-*симв*-триазинов I с броммалоновым эфиром представляют собой вязкие жидкости, их не удалось выделить в чистом виде. Некоторые из них идентифицированы в виде дигидразидов XXXIV.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР¹H – на приборе "Varian Mercury-300" с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО-d₆ + CCl₄/1:3. ТСХ проведено на пластинках "Silufol UV-254", проявление – смесью 2% AgNO₃ + 0,4% бромфенолового синего +4% лимонной кислоты.

Метилловые эфиры 4,6-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2-тиоалкан-карбоновых кислот II-IX Смесь 0,005 моля 2-меркапто-4,6-алкил(диалкил)амино-симм-триазиринов и 0,35 г (0,005 моля) 84% измельченного едкого кали в 10 мл ацетона перемешивают 1,5-2 ч до солеобразования. При охлаждении ледяной водой прибавляют 1 мл ДМФА и 0,0055 моля метилового эфира бромуксусной (β-бромпропионовой) кислоты. Смесь перемешивают 0,5-1 ч при комнатной температуре, затем нагревают при 50-60°C 4-5 ч, удаляют растворитель, охлаждают водой и отфильтровывают (табл. 1). Для очистки продуктов обрабатывают водным раствором КОН, затем гексаном. ИК спектр соединения II, ν, см⁻¹: 1580-1600(C=N,Ar), 1720(COO), 3400(NH). Спектр ЯМР¹H соединения II, (, м.д.: 1,12 т (3H, J 6,8, CH₃); 1,15 т (3H, J 6,9,CH₃); 3,29 ш (4H, NCH₂); 3,68 с (3H, OCH₃); 3,77 уш.с (1,3H)и 4,83 уш.с(0,7H, SCH₂); 6,59-6,87 ш (2H, NH) спектр ЯМР ¹H соединения VI: 1,12 т (3H, J 7,4 CH₃); 1,15 т (3H, J 7,4, CH₃); 1,51 д (1,0H,J 7,2) и 1,53 д (2,0 H , J 7,2, CH₂CH₃); 3,22-3,36 м (4H, NCH₂); 3,67 с (3H, OCH₃); 4,29-4,55 м (1H, SCH); 6,57-7,03 ш (2H, NH).

Гидразиды 4,6-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2-тиоалканкарбоновых кислот X-XXI. К 0,01 моля метиловых эфиров II-IX прибавляют 10 мл 61% гидразингидрата. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 дня. К смеси прибавляют 10 мл холодной воды и отфильтровывают (табл. 2). Очищают эфиром. ИК спектр соединения X, ν, см⁻¹: 1590-1600(C=N,Ar), 1670(CON), 3130,3330,3370(NH, NH₂); Соединения XVIII, 1530-1580(C=N,Ar), 1690(CON), 3240,3330(NH). Спектр ЯМР ¹H соединения XII, δ, м.д.: 1,15 д (6H, J 6,6) и 1,17д (6H, J 6,6, CH₃); 3,53 уш.с (1H) и 3,57 уш.с(1H, SCH₂); 4,05 м (2H, CH); 4,05 ш(2H, NH₂);6,37 уш.д (0,5H, J 7,5), 6,84 уш.д (0,5H, J7,5) и 6,93 уш.д (1H, J7,5, NH); 8,81 ш (1H, NHNH₂). Спектр ЯМР ¹H соединения XVI, δ, м.д.: 1,15 т (3H, J 7,2) и 1,16т (3H J 7,2, CH₂CH₃); 1,41 д (1,5H, J 7,4 Гц) и 1,44 д (1,5H, J 7,4, CH₂CH₃); 3,23-3,37 м (4H, NCH₂); 4,03 ш (2H, NH₂); 4,24 к (0,5H, J 7,4) и 4.26 к(0,5H, J 7,4, SCH); 6,71ш (0,5H), 7,03 ш (0,5H) и 7,11ш(1H, NH); 8,79ш (0,5H) и 8,86 ш (0,5H, NHNH₂).

Амиды 4,6-алкил(диалкиламино)-симм-триазирил-2-тиоуксусной кислоты XXII-XXV. К смеси 0,005 моля соединения I и 0,9 г (0,005 моля) NaI·2H₂O в 7-8 мл ДМФА прибавляют 0,005 моля хлорацетамида и нагревают при 60-65°C в течение 5-6 ч. Удаляют растворитель, прибавляют 8-10 мл воды и полученные кристаллы отфильтровывают (табл.3). Для очистки промывают разбавленным раствором едкого кали, затем эфиром.

Таблица 2

**Гидразиды 4,6-алкил(диалкил)симм-триазинил-2-тиоалкилкарбоновых кислот
(X-XXI)**

Соедине- ние	R ₂	R ₁	R	X	Выход, %	Т.пл., °C	Брутто%- формула
X	H	C ₂ H ₅	H	NH C ₂ H ₅	74	150-52	C ₉ H ₁₇ N ₇ OS
XI	H	C ₂ H ₅	H	NH C ₃ H _{7-i}	66	154-56	C ₁₀ H ₁₉ N ₇ OS
XII	H	C ₃ H _{7-i}	H	NH C ₃ H _{7-i}	93	142-44	C ₁₁ H ₂₁ N ₇ OS
XIII	CH ₃	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂	95	190-92	C ₉ H ₁₇ N ₇ OS
XIV	H	C ₂ H ₅	H	NH C ₄ H _{9-вт}	70	148-50	C ₁₁ H ₂₁ N ₇ OS
XV	H	C ₂ H ₅	H	NH C ₄ H _{9-тп}	65	120-21	C ₁₁ H ₂₁ N ₇ OS
XVI	H	C ₂ H ₅	CH ₃	NH C ₂ H ₅	72	162-64	C ₁₀ H ₁₉ N ₇ OS
XVII	H	C ₂ H ₅	CH ₃	NH C ₃ H _{7-i}	78	138-40	C ₁₁ H ₂₁ N ₇ OS
XVIII	H	C ₃ H _{7-i}	CH ₃	NH C ₃ H _{7-i}	83	135-37	C ₁₂ H ₂₃ N ₇ OS
XIX	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	90	164-66	C ₁₀ H ₁₉ N ₇ OS
XX	H	C ₂ H ₅	CH ₃	NH C ₄ H _{9-вт}	65	88-90	C ₁₂ H ₂₃ N ₇ OS
XXI	H	C ₂ H ₅	CH ₃	NH C ₄ H _{9-тп}	64	142-44	C ₁₂ H ₂₃ N ₇ OS

Таблица 3

**Амиды 4,6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2-тиоуксусной кислоты
(XXII-XXV)**

Соедине- ние	R	R ₁	X	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто- формула
XXII	H	C ₂ H ₅	NH C ₂ H ₅	64	132-34	C ₉ H ₁₆ N ₆ OS
XXIII	H	C ₃ H _{7-i}	NH C ₃ H _{7-i}	70	130-31	C ₁₁ H ₂₀ N ₆ OS
XXIV	H	C ₂ H ₅	NH C ₄ H _{9-тп}	72	148-50	C ₁₁ H ₂₀ N ₆ OS
XXV	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	83	202-204	C ₉ H ₁₆ N ₆ OS

ИК спектр соединения XXV, ν , см^{-1} : 1570-1600(C=N,Ar), 1670(CON), 3270, 3320, 3440 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H соединения XXIII, δ , м.д.: 1,17 д (12H, J 6,5, CH₃); 3,51 уш.с (1H) и 3,54 уш.с (1H, SCH₂); 4,06 м (2H, NCH); 6,35 уш.д (0,5H, J 6,8) и 6,78-7,17 ш (3,5H, NH, NH₂).

Азид 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-тиоуксусной кислоты XXVI. К смеси 1,3 г (0,005 моля) гидразида 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-тиоуксусной кислоты и 1 г (0,0014 моля) NaNO₂ в 10 мл воды при охлаждении льдом по каплям прибавляют 0,85 мл (0,0014 моля) ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 ч и фильтруют. Получают 1 г (71%) соединения XXVI, т.пл. 78-80°C. Вычислено, %: N 39,7 C₉H₁₄N₈OS. Найдено, %: N 39,5. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1530, 1580, 1600(C=N,Ar), 2170 (N₃). Спектр ЯМР ¹H соединения XXVI, δ , м.д.: 3,10 с (12H, N CH₃); 3,77 с (2H, SCH₂).

Анилид 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-тиоуксусной кислоты XXVII. Смесь 0,56 г (0,002 моля) соединения XXVI, 0,2 г (0,002 моля) анилина, 0,02 г пиридина в 5 мл абс. толуола нагревают при 90-100°C 8-10 ч. Толуол удаляют, остаток протирают гексаном, потом водой и отфильтровывают.

Получают 0,15 г (45%) соединения XXVII, т.пл. 188-190°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3,10 м (12H, NCH_3); 3,77 с (2H, SCH_2); 6,80-7,10 м (5H, C_6H_5); 7,45 ш (1H, NH). Аналогично из 0,56 г (0,002 моля) соединения XXVI и 0,1 г (0,002 моля) CH_3OH в 5 мл абсолютного толуола получено соединение V.

2-Диацетилметилтио-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазины

XXVIII-XXXIII. К суспензии 0,35 г (0,055 моля) 84% измельченного KOH в 10 мл сухого ацетона прибавляют 0,005 моля 2-меркапто-4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и перемешивают 1-2 ч. К полученной массе прибавляют сначала 2 мл ДМФА, затем при охлаждении льдом прикапывают 0,7 г (0,005 моля) 3-хлорпентандиона-2,4. Перемешивают и оставляют при комнатной температуре на ночь. Удаляют растворитель, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают (табл. 4). Перекристаллизация (ацетон:гексан, 1:2). Спектр ЯМР ^1H соединения XXVIII, δ , м.д.: 0,85-1,12 м (6H, CH_2SCH_3); 2,25 с (6H, COCH_3); 3,10-3,30 м (4H, NCH_2); 7,15-7,35 ш (2H, NH); 17,30 с (1H, OH). Соединения XXX: 1,13 д (6H, J 6,6) и 1,17 д (6H, J 6,6, CH_3); 2,30 с (6H, $\text{CH}_3\text{-CO}$ и $\text{CH}_3\text{-C=C}$); 3,92-4,12 м (2H, N-CH); 6,22 уш.д (0,5H, J 7,7); 6,53 уш.д (0,5H, J 7,7) и 6,59 д (1H, J 7,7, NH); 17,17с (0,5H) и 17,19 с (0,5H, OH).

Таблица 4

2-Диацетилметилтио-4,6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины (XXVIII-XXXIII)

Соединение	R	R ₁	X	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула
XXVIII	H	C_2H_5	NHC_2H_5	84	117-119	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$
XXIX	H	C_2H_5	$\text{NHC}_3\text{H}_7\text{-i}$	60	70-72	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$
XXX	H	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-i}$	$\text{NHC}_3\text{H}_7\text{-i}$	80	100-102	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$
XXXI	CH_3	CH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	70	138-140	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$
XXXII	CH_3	CH_3	OCH_3	64	112-14	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$
XXXIII	H	C_2H_5	OCH_3	85	88-90	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$

Дигидразид 4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2-тиомалоновой кислоты XXXIV. К смеси 1,2 г (0,005 моля) калиевой соли 2-меркапто-4,6-бис-диметиламино-симм-триазина в 10 мл ДМФА прибавляют 1,2 г (0,01 моля) диэтилового эфира броммалоновой кислоты. Смесь нагревают при 55-60°C в течение 5-6 ч. Растворитель удаляют, остаток промывают водой, полученную вязкую жидкость растворяют в 10 мл спирта и к нему прибавляют 7-8 мл 61% $\text{H}_2\text{N-NH}_2$. Смесь перемешивают 3-4 ч и оставляют на 2 дня при комнатной температуре. Прибавляют 10 мл воды и кристаллический продукт отфильтровывают. Выход соединения XXXIV 1 г (60%), т. разл. 206-208°C. Найдено, %: N 38,4. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_9\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: N 39,29. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3,10 с (12H, NCH_3); 4,13 ш (4H, NH_2); 4,98 с (1H, SCH); 9,03 уш (2H, NHNH_2).

**ՄԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆԻԼԹԻՈԱԼԿԱՆԿԱՐԲՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ
ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

**Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ,
Գ. Ս. ՀԱՄԱԶԱՍՊՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ**

Մերկապտո-սիմ-տրիազինների աղերի և α -հալոգենալկիլկարբոնաթթուների էսթերների փոխազդմամբ սինթեզվել են սիմ-տրիազինիլթիոալկանկարբոնաթթուների էսթերներ: Ցույց է տրված, որ ստացված էսթերները հիդրազինհիդրատի ազդեցությամբ առաջացնում են սիմ-տրիազինիլթիոալկանկարբոնաթթուների հիդրազիդներ: Ստացված հիդրազիդները NaNO_2 ազդեցությամբ փոխարկվել են համապատասխան ազիդների: Մերկապտո-սիմ-տրիազինների աղերի և քլորացետամիդի (3-քլորպենտանդիոն-2,4-ի) փոխազդմամբ սինթեզվել են սիմ-տրիազինիլթիոալկանկարբոնաթթուների համապատասխան տեղակալված ածանցյալներ:

**SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF DERIVATIVES
OF S-TRIAZINYLTHTIOALKANCARBONIC ACIDS**

**V. V. DOVLATYAN, E. N. HAMBARDZUMYAN, A. C. VORSKANYAN,
G. S. HAMAZAPYAN and A. P. ENGOYAN**

By the interaction of merkapto-S-triazines salts and esters of α -halogencarbonic acids the esters of S-triazinythioalkancarbonic acids were synthesized. It has been shown that the synthesized esters by action of hydrazine hydrate are transformed to hydrazides of S-triazinythioalkancarbonic acids, which by action of NaNO_2 are transferred to corresponding azids. By the interaction of merkapto-S-triazines salts with chloroacetamide and 3-chloropentandione-2.4 corresponding derivatives of triazinythioalkancarbonic acids were obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довлатян В.В., Мецбурян Дж.А. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №10, с. 924.
- [2] Довлатян В.В., Чакрян Т.О., Мецбурян Дж.А. // А.с. СССР 244338, 1968 // Б.И. 1976, №1.
- [3] Довлатян В.В., Чакрян Т.О., Мецбурян Дж.А. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №3 с. 264.
- [4] Довлатян В.В., Чакрян Т.О., Мецбурян Дж.А. // А.с.СССР 245792. // Б.И. 1969, №20.
- [5] Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Амазаспян Г.С. //Арм. хим. ж., 1990, т. 43, №4, с. 267.

**ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В
ПРОПАРГИЛОВЫХ АМИНАХ И ИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
АММОНИЕВЫХ СОЛЯХ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ**

Փ. Տ. ԿԻՈՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 22 IX 2006

Изучены ИК спектры ряда пропаргиловых аминов и соответствующих аммониевых солей как в присутствии, так и в отсутствие растворителя. Показано, что вследствие существования межмолекулярной водородной связи между π -электронной системой тройной связи с атомом водорода при sp -гибридизованного атоме углерода наблюдается понижение частоты колебания тройной связи ν_{CN} в аминах на 20-30 см^{-1} , а в солях на 60-150 см^{-1} .

Табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Физические и химические свойства соединений ацетиленового ряда в значительной степени определяются внутри- и межмолекулярными электронными взаимодействиями.

Подвижность водорода у sp -гибридизованного атома углерода и в особенности π -электронной системы тройной связи является фактором, определяющим реакционную способность ацетиленовых соединений. Ранее нами были получены данные, свидетельствующие о наличии внутримолекулярного p - π взаимодействия свободных неподеленных электронных пар гетероатомов (N,O) с π -электронной системой тройной связи в ацетиленовых соединениях [1-3].

В литературе имеется также ряд работ, посвященных изучению зависимости величины сдвига полосы ($\Delta\nu=\text{CH}$) при образовании водородной связи от структуры молекулы $\text{R}-\text{C}(\text{CH})$ и от растворителя ИК спектральными методами [5-12].

В настоящей работе нами были исследованы инфракрасные спектры поглощений некоторых аминов и их четвертичных аммониевых солей с концевой ацетиленовой группировкой.

Известно что характерные частоты валентных и деформационных колебаний $\nu \text{C}\equiv\text{C}$ группировки и $\text{C}\equiv\text{CH}$ ($\nu \equiv \text{CH}$ и $\delta \equiv \text{CH}$) ацетиленовых производных находятся в области спектра, свободной от колебаний большинства других фрагментов (функций) многоатомных молекул, а именно, 2140-2100, 3310-3300, 680-610 см^{-1} , соответственно [4]. В таблице приводятся данные об изменениях частот валентных и деформационных колебаний ацетиленовых групп некоторых моноацетиленовых соединений как в отсутствие растворителя, так и в растворах (CCl_4 , CHCl_3).

Таблица

Частоты ν (см^{-1}) валентных $\nu \equiv \text{CH}$, $\nu \text{C}\equiv\text{C}$ и деформационных $\delta \equiv \text{CH}$ колебаний некоторых моноацетиленовых аминов и их четвертичных аммониевых солей

N	Соединение	Частоты колебаний, см^{-1}		
		валентные		деформацион- ные
		$\nu \equiv \text{CH}$	$\nu \text{C}\equiv\text{C}$	$\delta \equiv \text{CH}$
1	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	3290*	2080	640
т	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	3280*	2100	640
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	3320**	2100	630, 650
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_2$	3290* 3310**	2100 2100	610, 640 630, 650
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})$	3290*	2100	650
5	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	3290*	2090	640
6	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \text{ Br}^-$	3150*	2100	630
7	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}) \text{ Br}^-$	3180*	2100	680
8	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5) \text{ Br}^-$	3160* 3300**	2100 2110	680 660, 680
9	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}) \text{ Br}^-$	3180* 3180**, 3300**	2100 2110	660 660
10	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CHCH}_2\text{OH}) \text{ Br}^-$	3240*	2110	670

* без растворителя

** в растворителе

В исследуемых соединениях заместители у атома азота варьируются. В инфракрасных спектрах изучаемых пропаргиловых аминов без растворителя наблюдается полоса ацетиленовой связи C-H с частотой 3290-3280 см^{-1} , в то время как в растворах CCl_4 эта полоса смещается до обычного значения (3320-3310 см^{-1}).

Полосы валентных колебаний тройной связи также смещаются при разбавлении в сторону более высоких частот (2080-2100 см^{-1}).

Интересные закономерности наблюдаются при изучении спектров четвертичных аммониевых солей, содержащих монозамещенные ацетиленовые группировки. Как видно из таблицы, во всех случаях в отсутствие растворителя частота $\equiv\text{CH}$ связи находится в пределах 3240-3150 см^{-1} , в то время как в хлороформных растворах изучаемых солей эта частота повышается и при концентрации 5% и ниже достигает 3300 см^{-1} .

Нами обнаружено, что в хлороформном растворе соли 9 при концентрации 5-10% в ИК спектре имеются две полосы ($\nu\equiv\text{CH}$) 3300 и 3180 см^{-1} , что свидетельствует, по-видимому, о наличии ассоциированного и свободного состояний изучаемой соли. У всех исследуемых пропаргильных аминов и их четвертичных аммониевых солей деформационные колебания группы (CH находятся в области 680-640 см^{-1} , однако при концентрации 5% полосы $\delta\equiv\text{CH}$ расщепляются и появляются две полосы при 650 и 630 см^{-1} . Таким образом, полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют об образовании специфической межмолекулярной водородной связи с участием связи π -электронной системы $\text{C}\equiv\text{C}$ (донорной группы) и атома водорода (акцепторной группы (CH), что приводит к смещениям порядка 30-20 см^{-1} в спектрах пропаргиловых аминов и 150-60 см^{-1} – четвертичных солей.

Таким образом, наблюдаемое при ИК спектральном исследовании пропаргиловых аминов и их четвертичных аммониевых солей в инертных растворителях значительно большее смещение полос поглощений $\nu\equiv\text{CH}$ в случае последних, безусловно, объясняется большей протонной подвижностью sp -гибридизованного атома водорода.

Экспериментальная часть

ИК спектры изучаемых аминов и их четвертичных аммониевых солей сняты на двухлучевом спектрофотометре «Specord UR-75».

Частоты полос поглощений связи $\text{C}\equiv\text{CH}$ аминов измерялись в отсутствие растворителя и в растворе CCl_4 , а четвертичных солей – в таблетках KBr, вазелиновом масле и растворах хлороформа с концентрацией 5-10% при толщине d 0,0105 мм.

**ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՋՐԱՄԼԱԿԱՆ
ԿԱՊԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐՈՒՄ
ԵՎ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐՈՒՄ**

Ֆ. Ս. ԶԻՆՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են մի քանի պրոպարգիլային ամինների և չորրորդային ամոնիումային աղերի ԻՎ սպեկտրները առանց լուծիչի և լուծիչներում: Ցույց է տրվել, որ գործում է միջմոլեկուլային ջրածնական կապ եռակի կապի π -էլեկտրոնային համակարգի և ջրածնի ատոմի միջև, որի հետևանքով ամիններում $C\equiv CH$ եռակի կապի հաճախականությունը նվազում է 20-30 սմ⁻¹-ով, իսկ համապատասխան չորրորդային ամոնիումային աղերում՝ 60-150 սմ⁻¹:

**INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR H-BOND BY IR-SPECTRAL
METHOD IN PROPARGYLIC AMINES AND THEIR QUATERNARY
AMMONIUM SALTS**

F. S. KINOYAN

On the basis of IR spectral investigations of some propargylic amines and their quaternary ammonium derivatives we have concluded existing of intermolecular H-bonds between acetylenic hydrogen and of triple bond π -electrons system.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Киноян Ф.С., Мушегян А.В., Чухаджян Э.О.* // Арм.хим.ж., 1974, т.27, №11, с.923.
- [2] *Киноян Ф.С.* Химия гетероциклических соединений, вып. II. Изд. "Титутюн" НАН РА, 1964, с.173.
- [3] *Киноян Ф.С.* // Арм.хим.ж., 2005, т.58, №1-2, с.103.
- [4] *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., Мир, 1971, с.85
- [5] *Шигорин Д.Н., Шемякин М.М., Колосов М.Н.* // Изв.АН СССР, отд.хим.наук, 1958, №9, с.1133.
- [6] *Шувалова У.В.* // Оптика и спектроскопия, 1959, №6, с.696.
- [7] *Шигорин Д.Н., Шемякин М.М., Колосов М.Н., Рябчикова Т.С.* // В сб. "Строение вещества и спектроскопия", Изд. АН СССР, М., 1960, с.36.
- [8] *Фаворская Т.А., Сергиевская О.В.* // ЖОХ, 1960, т.30, с.132.
- [9] *West R., Kreihacel Ch.* // J.Am.Chem.Soc., 1961, v.83, p.765.
- [10] *Елсаков Н.В., Петров А.А.* // Оптика и спектроскопия, 1964, №16, с.148.
- [11] *Гасилович Е.А., Жукова К.В., Шигорин Д.Н., Ярош О.Г., Акнурин И.С.* // Оптика и спектроскопия, 1970, т.29, вып.1, с.41.
- [12] *Воронков М.Г., Шергина Н.И., Ярош О.Г., Страшников Н.В., Иванова З.Г.* // ЖОХ, 1975, т.45, вып.10, с.2194.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.0+547.1

ЗАВИСИМОСТЬ НАПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИИ ОТ ПРОТИВОИОНА МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Алкилирование алкенов эфирами трихлоруксусной кислоты под влиянием оксида и хлорида одновалентной меди – хорошо известный метод функционализации органических молекул [1,2]. Детали механизма этого превращения неизвестны, но есть предположение о том, что оно происходит как окислительно-восстановительный процесс. Как известно, аналогичной точки зрения придерживаемся и мы, но в отношении не одной этой, а всех без исключения типов органических реакций. Причем у одних молекул такой перенос электрона происходит как двухэлектронный, а у других – как одноэлектронный процесс окисления [3]. Именно в последнем случае, когда сила сродства реагента оказывается недостаточно большой, обнаруживается зарождение радикальной частицы [4]. Если эта точка зрения соответствует действительности, то следовало бы ожидать существования зависимости каталитической активности соли меди от ее противоиона.

С целью проверки этой версии нами проведено присоединение эфиров трихлоруксусной кислоты **1** к нонену-1 **2** в присутствии хлорида и бромиды одновалентной меди. Оказалось, в одинаковых условиях катализируемая CuCl реакция дает только продукт 1:1 присоединения, а CuBr – смесь двух соединений в соотношении почти 1:9. Выяснилось, что одно из них – продукт 1:1 присоединения, который получается из тех же реагентов под влиянием хлористой меди. По ИК спектру второе соединение имеет поглощение (1780 см^{-1}), характерное для бутиролактоновой группировки.

$J=15,3$ и $3,6$, CH_2), $3,03$ дд (1H , $J=15,3$ и $8,5$, CH_2), $3,98$ (3H , OCH_3), $4,17$ м (1H , CHCl). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1730 (C=O).

Метилловый эфир 2,2,4-трихлорундекановой кислоты и 2,2-дихлор-4-гептилбутиролактон. Смесь $8,5$ г ($0,05$ моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты, $6,3$ г ($0,05$ моля) нонена-1, $0,15$ г ($0,001$ моля) CuBr , 30 мл ацетонитрила перемешивали $73-75^\circ\text{C}$ 20 ч, затем охладили, отфильтровали CuBr , обработали водным раствором хлорида аммония. После удаления ацетонитрила остаток промыли водой, экстрагировали эфиром и высушили над сульфатом магния. Затем, удалив эфир, остаток перегнали под вакуумом. Выход продукта реакции с т. кип. $120-122^\circ\text{C}/14$ мм рт.ст. (предположительно смеси метилового эфира 2,2,4-трихлорундекановой кислоты и 2,2-дихлор-4-гептилбутиролактона) составляет $5,6$ г. Действительно, согласно данным ИК спектров, этот продукт содержит две карбонильные группы (при 1730 и 1780 cm^{-1}), характерные для сложноэфирной и лактонной группировок, соответственно. По спектрам ЯМР ^1H (диметилсульфоксид- d_6 , δ , м.д.), соотношение интегралов протонов метильной группы гептильного заместителя [пик $0,90\tau$ (3H , $J=6,8, \text{CH}_3$)] и метоксильной группировки [пик $3,98\tau$ (3H , OCH_3)] соединений близко к значению $9:1$.

ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՂՂՈՒԹՅԱՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՂՆԶԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՀԱԿԱՌՈՆԻ ԲՆՈՒՅԹԻՑ

Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է նոնեն-1-ի ակիլացման ռեակցիան տրիքլորացախաթթվի մեթիլ և բուտիլ էսթերներով միարժեք պղնձի քլորիդի և բրոմիդի ներկայությամբ: Պարզվել է, որ միարժեք պղնձի քլորիդի առկայությամբ ռեակցիայի արդյունքում ստացվում է միայն մեկ արգասիք՝ 2,2,4-ունդեկանաթթվի համապատասխան էսթերը: Նույն ռեակցիան պղնձի բրոմիդի առկայությամբ հանգեցնում է 2 արգասիքների $1:9$ մոլային հարաբերությամբ: Նրանցից մեկը վերը նշված էսթերն է, մյուսը՝ 2,2-դիքլոր-4-հեպտիլբուտիրոլակտոնը: Պղնձի հակաիոնից կախված ռեակցիայի քեմոսեկտիվության փոփոխության պատճառները բացահայտվում են:

THE REACTION DIRECTION DEPENDENCE ON THE COPPER CONTRA ION CHARACTER

K. A. PETROSYAN

The addition reaction of nonen-1 and alkyl trichloroacetates was investigated. It was shown that in the presence of copper chloride the sole product of the reaction become the esters of 2,2,4- trichloroundecanoic acid, whereas the same reaction in the presence of cuprous monobromide leads to the mixture of the above mentioned esters and 2,2-dichlor-4-heptilbutirolaktone in the proportion $1:9$. The elucidation of this chemoselectivity alteration origin is in progress.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Murai Sh., Sonuda N., Tsutsumi Sh.* // J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2104.
- [2] *Лули А., Чубар Б.* Солевые эффекты в органической и металло-органической химии. М., Мир, 1991, 376 с.
- [3] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Барсегян С.В., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2003, т. 39, с. 1275.
- [4] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2005, т. 41(1), с. 134.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

К. А. ПЕТРОСЯН

Поступило 5 IX 2006

ГОДИЧНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ И СТАТЕЙ

- Авакян А.С., Вартамян С.О., Саркисян А.Б., Маркарян Э.А.* Исследования по синтезу бигетероциклов на основе 1,4-бензодиоксана. №4, с. 130.
- Аветисян А.А., см. Дургарян А.А.* №1, с. 84.
Месропян Э.Г. №1, с. 68; №2, с. 93.
Мхитарян А.В. №1, с. 21; №4, с.
- Аветисян А.М., см. Манташян А.А.* №4, с. 9
- Аветисян Г.А.* Гибридный углесиликагелевый сорбент для сорбции цианид-ионов. №3, с. 51.
- Адимосян А.Р., см. Ханамирова А.А.* №2, с. 31.
- Айрапетян С.М.* Особенности фронтальной полимеризации наполненных смесей акриламида. №3, с. 125.
- Айриян Э.Х., см. Мирзоян Ф.В.* №3, с. 44.
- Акопян Ш.Ф.* 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. №3, с. 105.
- Алексян А.Г.* Взаимодействие гадолиния с водородом в режиме горения и при облучении пучком ускоренных электронов. №3, с. 28.
- Алексян А.Р., см. Торосян Г.О.* №2, с. 53; №3, с. 117.
- Амазаспян Г.С., см. Довлатян В.В.* №4, с. 144.
- Амбарцумян Э.Н., см. Довлатян В.В.* №4, с. 144.
- Антаносян С.К., см. Конькова С.Г.* №2, с. 60.
- Антаносян С.К.* Формилирование N-алкил-3-метил- и N-алкил-5-метилпиразолов по Вильсмайеру-Хааку. №2, с. 99.
- Апресян А.П., см. Ханамирова А.А.* №2, с. 31.
- Аракелян А.С., см. Геворкян А.А.* №1, с. 74, 95; №2, с. 83; №3, с. 67; №4, с. 86.
- Аракелян Р.А., см. Дургарян А.А.* №1, с. 84.
- Арсентьев С.Д.* Окисление ионов I^- в условиях кавитации в растворе иодида калия. №3, с. 18.
- Арсентьев С.Д.* Влияние концентрации раствора иодида калия и мощности ультразвука на кинетику окисления ионов I^- в условиях кавитации. №4, с. 65.
- Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.* Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди кристаллическим фиолетовым в природных и сточных водах. №2, с. 48.
- Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.* Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди малахитовым зеленым в природных и сточных водах. №4, с. 82.

- Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К.* Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома акридиновым желтым в природных и сточных водах. №3, с. 39.
- Арстамян Ж.М., Мкртчян М.А.* Экстракционно-фотометрическое определение анальгина кристаллическим фиолетовым в лекарственных препаратах. №1, с. 64.
- Арутюнова И.Р., см. Месропян Э.Г.* №1, с. 68; №2, с. 93.
- Асатурян Р.А., см. Дургарян А.А.* №1, с. 84.
- Асратян Г.В., см. Геворкян А.А.* №2, с. 83.
- Асратян Г.В.* Селективное разделение ионов Au^{3+} от ионов Pd^{2+} и Pt^{2+} из кислотных растворов α, α' -ди-(1,3,5-триметилпиразол-4-ил) диметилловым эфиром. №4, с. 106.
- Аттарян О.С., см. Конькова С.Г.* №2, с. 60.
- Аттарян О.С.* Формилирование 1-(β -бромэтил)-3-метилпиразола. №2, с. 120.
- Бабаян Э.П., см. Сагиян А.С.* №2, с. 70.
- Багян С.Э., см. Давтян Д.С.* №4, с. 22.
- Бадасян А.Э., см. Конькова С.Г.* №2, с. 60.
- Балаян Р.С., Маркарян Э.А., Хачатрян А.Г.* Синтез N-замещенных амидов 3-(2-гидрокси-5-бром- или хлор)фенил-3-фенилпропионовых кислот. №4, с. 125.
- Барсегян С.К., см. Овакимян М.Ж.* №1, с. 91.
- Бахчаджян Р.А.* Структурные параметры ацетильных и пропионильных пероксидных радикалов. №3, с. 23.
- Ванг Х., см. Манташян А.А.* №4, с. 9.
- Ванян С.Г., см. Дургарян А.А.* №1, с. 84.
- Вартанян С.О., см. Авакян А.С.* №4, с. 130.
- Вартикян Л.А., см. Григорян Р.Р.* №4, с. 70.
- Ворсканян А.С., см. Довлатян В.В.* №4, с. 144.
- Галстян А.С., см. Месропян Э.Г.* №1, с. 68; №2, с. 93.
- Гапоян А.Т., см. Геворкян А.А.* №1, с. 95; №3, с. 67; №4, с. 86.
- Гарибян Т.А., см. Григорян Р.Р.* №4, с. 70.
- Геворкян Г.А.* Синтез гидрохлоридов 1-(4-бромфенил)-1-алкил(арил)-2- (4'-хлорфенил)-3-морфолинопропан-1-олов. №4, с. 137.
- Геворкян А.А., Аракелян А.С., Асратян Г.В., Петросян А.Г., Петросян К.А., Паносян Г.А.* Ионно-парная версия таутомерии и реакционной способности 3-метилпиразола. №2, с. 83.
- Геворкян А.А., Аракелян А.С., Гапоян А.Т., Петросян К.А.* Природа движущих сил переэтерификации сложных эфиров спиртами. №3, с. 67.
- Геворкян А.А., Аракелян А.С., Гапоян А.Т., Петросян К.А., Мовсисян А.А.* Ионный характер как природная мера для предсказания региохимии присоединения по связи $C=C$. №4, с. 86.
- Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* Хемоселективность дихлоркарбенирования спиртов как функция ионного характера химической связи. №1, с. 74.

- Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Гапоян А.Т.* Сверхдальний индукционный эффект алкильных групп. №1, с. 95.
- Геолчанян А.В., см. Сагиян А.С.* №2, с. 70.
- Гомкцян Т.А., см. Довлатян В.В.* №3, с. 95.
- Григорьян Е.Г., Ниязян О.М., Харатян С.Л.* Кинетика и механизм восстановления оксида меди (II) различными восстановителями в неизотермических условиях. №4, с. 44.
- Григорян Г.К., см. Оганесян А.А.* №3, с. 130.
- Григорян Р.Р., Вартукян Л.А., Гарибян Т.А., Саргсян А.О.* Получение Fe, Cu, Co, Cr содержащих катализаторов глубокого окисления вредных газовых выбросов CO, CH₄, CH₃OH на основе природных цеолитов. №4, с. 70.
- Григорян Ф.А., Калпакян А.М., Князян Н.Б., Маргарян А.А.* Изучение декатионизирования ширакского морденита методами дериватографического и газохроматографического анализов. №1, с. 36.
- Гюнашян А.П., см. Егиазарян Дж.П.* №1, с. 53.
- Давтян Д.С., Пирумян П.А., Багян С.Э., Закарян А.О., Тоноян А.О., Томас Маир, Давтян С.П.* Колебательные режимы процесса фронтального отверждения эпоксидных соединений в потоке. №4, с. 22.
- Давтян Д.С., Тоноян А.О., Закарян А.О., Давтян С.П.* Условия применимости принципа квазистационарных концентраций в теории фронтальной полимеризации. №3, с. 5.
- Давтян С.Л., см. Овакимян М.Ж.* №1, с. 91.
- Хачикян Р.Дж.* №1, с. 93; №4, с. 110, 118.
- Давтян С.П., см. Тоноян А.О.* №2, с. 104.
- Давтян Д.С.* №3, с. 5; №4, с. 22.
- Данагулян Г.Г., Тадевосян Д.А.* Перегруппировка йодида 1,4,6-триметил-2-этоксикарбонилметилпиримидиния в аминокислотные производные пиридина. №3, с. 81.
- Дарбинян Г.Г., Закарян Ш.С., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.* Изучение взаимодействия селена(IV) с аллилтиомочевинной и его определение методом амперометрического титрования. №2, с. 41.
- Дживанширян Т.Л.* Синтез возможных пестицидов на основе 2,4-дихлорфеноксипропилового бромида. №3, с. 112.
- Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Амазаспян Г.С., Енгоян А.П.* Синтез и превращения производных симм-триазинилтиоалканкарбоновых кислот. №4, с. 144.
- Довлатян В.В., Гомкцян Т.А., Карапетян А.В., Енгоян А.П.* Синтез и некоторые превращения производных оксипиридазона. №3, с. 95.
- Дургарян А.А., Дургарян Н.А., Аракелян Р.А., Ванян С.Г., Асатурян Р.А., Аветисян А.А.* Сравнительное исследование электропроводности, концентрации и свойств парамагнитных центров сопряженных и несопряженных полимеров. №1, с. 84.
- Дургарян Н.А., см. Дургарян А.А.* №1, с. 84.

- Егиазарян Д.П., Гюнашян А.П.* Цинк-силикатный люминесцентный материал, полученный методом соосаждения. №1, с. 53.
- Енгоян А.П., см. Довлатян В.В.* №3, с. 95; №4, с. 144.
- Закарян А.О., см. Давтян Д.С.* №3, с. 5; №4, с. 22.
- Закарян Ш.С., см. Дарбинян Г.Г.* №2, с. 41.
- Инджикян М.Г. см. Овакимян М.Ж.* №1, с. 91.
- Хачикян Р.Дж.* №1, с. 93; №3, с. 74; №4, с. 110, 118.
- Исаков А.А., см. Торосян Г.О.* №2, с. 53.
- Исакова Л.А., см. Торосян Г.О.* №3, с. 117.
- Калпакян А.М., см. Григорян Ф.А.* №1, с. 36.
- Карапетян А.А., см. Мирзоян Ф.В.* №3, с. 44.
- Карапетян А.В., см. Довлатян В.В.* №3, с. 95.
- Киноян Ф.С.* Исследования межмолекулярной водородной связи в пропаргильных аминах и их четвертичных аммониевых солях методом ИК спектроскопии. №4, с. 151.
- Киракосян Н.Н., см. Тоноян А.О.* №2, с. 104.
- Князян Н.Б., см. Григорян Ф.А.* №1, с. 36.
- Конькова С.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Антаносян С.К., Аттарян О.С., Саргсян М.С.* Реакционная способность таутомеров в ряду имин-1,3-оксазациклоалканов в реакциях ацилирования и цианоэтилирования. №2, с. 60.
- Маир Томас, см. Давтян Д.С.* №4, с. 22.
- Макарян Э.М., см. Манташян А.А.* №4, с. 9.
- Малеев В.И., см. Сагиян А.С.* №2, с. 70.
- Манасян Л.Л., см. Сагиян А.С.* №4, с. 96.
- Мангасарян Л.Г.* Иммобилизация бычьего сывороточного альбумина на полимерно-модифицированном сорбенте. №3, с. 59.
- Мангасарян С.Г., см. Арстамян Ж.М.* №2, с. 48; №4, с. 82.
- Манташян А.А., Ванг Х., Аветисян А.М., Макарян Э.М.* Окисление метана в присутствии двуоксида серы. №4, с. 9.
- Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* Окисление двуоксида серы радикалами HO_2 в среде цепной реакции окисления водорода. №1, с. 3.
- Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* Стабильные и "прерывистые" низкотемпературные цепные пламена водорода в присутствии добавок SO_2 . №2, с. 8.
- Манукян Х.В.* Термически активированное горение системы В-TiN и синтез композиционных порошков Вп-TiB₂. №2, с. 18.
- Маргарян А.А., см. Григорян Ф.А.* №1, с. 36.
- Маркарян Э.А., см. Авакян А.С.* №4, с. 130.
- Балаян Р.С.* №4, с. 125.
- Месропян Э.Г., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р., Шахназарян Г.А.* Синтез новых производных пропанолов-2 с разными гетероциклическими заместителями. №1, с. 68.

- Месропян Э.Г., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р., Шахназарян Г.А. Синтез новых производных морфолинсодержащих пропан-2-олов. №2, с. 93.
- Микаелян А.Ж., см. Манташян А.А. №1, с. 3; №2, с. 8.
- Микаелян А.Ж. Кинетический анализ превращения оксидов серы – SO_2 и SO_3 в среде цепной реакции окисления водорода методом математического моделирования. №2, с. 25.
- Мирзоян Л.А., см. Мирзоян Ф.В. №3, с. 44.
- Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Оганесян Л.М. Основность и состав внутренней координационной сферы молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты по ее реакции с нейтральным красным. №3, с. 44.
- Мкртчян А.Р. Спектрофотометрическое определение палладия(II) аллилтиомочевинной. №1, с. 58.
- Мкртчян К.К., см. Арстамян Ж.М. №3, с. 39.
- Мкртчян М.А., см. Арстамян Ж.М. №1, с. 64.
- Мовсисян А.А., см. Геворкян А.А. №4, с. 86.
- Мурадян Г.М., см. Оганесян А.А. №3, с. 130.
- Мхитарян А.А. Низкотемпературные твердофазные детонационные реакции. №1, с. 42.
- Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А. Принципы определения главных таутомеров шестичленных гетероароматических соединений. №1, с. 21.
- Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А. Некоторые примеры применения принципов определения главных таутомеров шестичленных гетероароматических соединений. №4, с. 31.
- Ниязян О.М., см. Григорьян Е.Г. №4, с. 44.
- Овакимян М.Ж., Барсегян С.К., Давтян С.Л., Инджикян М.Г. Реакция трис(диметиламино)фосфина с фенилацетиленом. №1, с. 91.
- Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М. К механизму зарождения дисперсной фазы в мицеллярной стадии эмульсионной полимеризации. №3, с. 130.
- Оганесян А.М., см. Сагиян А.С. №4, с. 96.
- Оганесян Д.Н., см. Торосян Г.О. №2, с. 53.
- Оганесян Л.М., см. Мирзоян Ф.В. №3, с. 44.
- Оганян Н.А., см. Мирзоян Ф.В. №3, с. 44.
- Осян А.М. Синтез α, α -дизамещенных третичных аминов перегруппировкой Стивенса. №3, с. 87.
- Паносян Г.А., см. Геворкян А.А. №2, с. 83.
- Папоян Р.Ф., см. Мхитарян А.В. №1, с. 21; №4, с. 31.
- Парикян Э.К., см. Тоноян А.О. №2, с. 104.
- Петросян А.Г., см. Геворкян А.А. №2, с. 83.
- Петросян К.А., см. Геворкян А.А. №1, с. 74, 95; №2, с. 83; №3, с. 67; №4, с. 86.

- Петросян К.А.* Уточнение электронодонорной силы анионов пропионовой и масляной кислот. №3, с. 134.
- Петросян К.А.* Зависимость направления реакции от противоиона медного катализатора. №4, с. 155.
- Пирумян П.А., см. Давтян Д.С.* №4, с. 22.
- Погосян М.Дж.* Окислительное превращение пропана в пропилен в присутствии метана. №1, с. 12.
- Припадчев Д.А., см. Сагиян А.С.* №2, с. 70.
- Сагиян А.С., Бабаян Э.П., Геолчанян А.В., Малеев В.И., Припадчев Д.А.* Диастереоселективный синтез новых хиральных комплексов иона Ni(II) оснований Шиффа (S)-2-[N-(N(-бензилпролил)амино)бензофенона с моноэфирами (1S,2R)- и (1S,2S)-1-аминоциклопропан-1,2-дикарбоновых кислот и (2S,4R)-4-бромглутаминовой кислоты. №2, с. 70.
- Сагиян А.С., Манасян Л.Л., Оганесян А.М.* Синтез ахиральных Ni^{II} комплексов основания Шиффа (E)- и (Z)-дегидроаминомасляной кислоты и их использование в синтезе рацемических аминокислот. №4, с. 96.
- Саргсян А.О., см. Григорян Р.Р.* №4, с. 70.
- Саргсян Г.Н.* Образование возбужденных молекул водорода при рекомбинации атомов водорода в дальнедействующих электрических полях частиц, расположенных на электронейтральной поверхности реактора. №4, с. 56.
- Саргсян М.С., см. Конькова С.Г.* №2, с. 60.
- Саркисян А.Б., см. Авакян А.С.* №4, с. 130.
- Симонян Г.С., см. Торосян Г.О.* №3, с. 117.
- Тадевосян Д.А., см. Данагулян Г.Г.* №3, с. 81.
- Товмасян Н.В., см. Хачикян Р.Дж.* №3, с. 74; №4, с. 118.
- Тоноян А.О., см. Давтян Д.С.* №3, с. 5; №4, с. 22.
- Тоноян А.О., Парикиан Э.К., Киракосян Н.Н., Давтян С.П.* Кинетика анионной активированной полимеризации ε-капролактама. №2, с. 104.
- Торосян Г.О., Алексанян А.Р., Исакова Л.А., Симонян Г.С.* Синтез и изучение хелатообразующей способности 1-ацетил-1-карбэтокси-3-карбамоилпропана. №3, с. 117.
- Торосян Г.О., Исаков А.А., Алексанян А.Р., Оганесян Д.Н.* Удаление фенола из растворов алюмосиликатами и его дальнейшее химическое преобразование. №2, с. 53.
- Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян А.П., Чилингарян Л.А.* Образование субмикрористаллического корунда с использованием аморфных гидроксидов и основных оксокарбонатов алюминия в качестве прекурсоров. №2, с. 31.
- Харатян С.Л., см. Григорьян Е.Г.* №4, с. 44.
- Хачатрян А.Г., см. Балаян Р.С.* №4, с. 125.
- Дарбинян Г.Г.* №2, с. 41.
- Хачатрян А.Х., см. Конькова С.Г.* №2, с. 60.

- Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Инджикян М.Г.* Взаимодействие морфолина с 1,2-дихлорэтиленом. №1, с. 93.
- Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Инджикян М.Г.* Взаимодействие триметил- и диметилфенил-β-бромэтиламмоний бромидов с р-нуклеофилами. №4, с. 110.
- Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г.* Взаимодействие трифенилфосфина с винилпиридиновые соли. №4, с. 118.
- Хачикян Р.Дж., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г.* О взаимодействии трифенилфосфина с акриловой кислотой и эфирами 2,3-дибромпропионовой кислоты. №3, с. 74.
- Чилингарян Л.А., см. Ханамирова А.А.* №2, с. 31.
- Шапошникова Г.Н., см. Дарбинян Г.Г.* №2, с. 41.
- Шахназарян Г.А., см. Месропян Э.Г.* №1, с. 68; №2, с. 93.

INDEX OF AUTHORS AND ARTICLES

- Aleksanyan A.G.* Gadolinium interaction with hydrogen in the mode of combustion and in the accelerated electrons beam. №3, p. 28.
- Antanosyan S.K.* Formilation of N-alkyl-3-methyl- and N-alkyl-5-methylpyrazoles by Wilsmyer-Haak's method. №2, p. 99.
- Arsentiev S.D.* Oxidation of Γ^- in solution of KI under the effect of cavitation. №3, p. 18.
- Arsentiev S.D.* The influence of Ki concentration and ultrasound intensity on the kinetics of Γ^- oxidation under the effect of cavitation. №4, p. 65.
- Arstamyany Zh.M., Mangasaryan S.H.* Extraction-absorptiometric determination of copper by crystal violet in natural and waste waters. №2, p. 48.
- Arstamyany Zh.M., Mangasaryan S.H.* Extraction-absorptiometric determination of copper by malachite green in natural and waste waters. №4, p. 82.
- Arstamyany Zh.M., Mkrtchyan K.K.* Extraction-absorptiometric determination of chromiun by acridine yellow in natural and waste waters. №3, p. 39.
- Arstamyany Zh.M., Mkrtchyan M.A.* Extraction-photometric determination of analginum by crystal violet in pharmaceuticals. №1, p. 64.
- Attaryan H.S.* Formilation of 1-(□-bromomethyl)-3-methylpyrazole. №2, p. 120.
- Avakyan A.S., Vartanyan S.O., Sargsyan A.B., Margaryan E.A.* Investigation on synthesis of biheterocycles, based on 1,4-benzodioxane. №4, p. 130.
- Avetisyan G.A.* A hybrid charcoal-silica sorbent for the sorption of the cyanid ions. №3, p. 51.
- Bakhchadjyan R.H.* Structural parameters of acetyl and propionyl peroxy radicals. №3, p. 23.
- Balayan R.S., Margaryan E.A., Khachatryan H.G.* Synthesis of N-substituted amides of 3-(2-hydroxy-5-bromo- or chlore)phenyl-3-phenylpropyoni acids. №4, p. 125.
- Danagulyan G.G., Tadevosyan D.A.* Rearrangement of 1,4,6-trimethyl-2-ethoxycarbonylmethylpyrimidinium iodide into aminoacid pyridine derivatives. №3, p. 81.

- Darbinyan H.H., Zaqaryan Sh.S., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G.* A study of the interaction of selenium(IV) with allylthiourea and its determination by means of amperometric titration method. №2, p. 41.
- Davtyan D.S., Pirumyan P.H., Bagyan S.H., Zakaryan H.H., Tonoyan A.H., Tomas Mair, Davtyan S.P.* Oscillatory modes at frontal hardening of epoxy combinations in the flow. №4, p. 22.
- Davtyan D.S., Tonoyan A.H., Zakaryan H.H., Davtyan S.P.* Critical conditions of quasi-steady-state assumption in theory of frontal polymerization. №3, p. 5.
- Dovlatyan V.V., Gomktsyan T.A., Karapetyan A.V., Yengoyan A.P.* Synthesis and some transformations of oxy-pyridazones derivatives. №3, p. 95.
- Dovlatyan V.V., Hambardzumyan E.N., Vorskanyan A.C., Hamazaspyan G.S., Engoyan A.P.* Synthesis and transformation of derivatives of S-triazinylthioalkylcarboxylic acids. №4, p. 144.
- Durgaryan A.H., Durgaryan N.A., Arakelyan R.H., Vanyan S.G., Asaturian R.A., Avetissyan A.A.* Comparative investigation of electric conductivity, spine properties and concentration conjugated and nonconjugated polymers. №1, p. 84.
- Egiazaryan D.P., Gyunashyan A.P.* Zinc-silicate luminescent material obtained by the method of co-precipitation. №1, p. 53.
- Gevorgyan G.A.* Synthesis of the hydrochlorides of 1-(4-bromophenyl)-1-alkyl(aryl)-2- (4' – chlorophenyl)-3-morpholinopropan-1-ols. №4, p. 137.
- Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Asratyan G.V., Petrosyan A.G., Petrosyan K.H., Panosyan G.A.* The ion pair version on the tautomerism and reactivity of 3-methylpyrazole. №2, p. 83.
- Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Gapoyan A.T., Petrosyan K.A.* The electronic nature of the alcohol influenced trans-esterification. №3, p. 67.
- Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Gapoyan A.T., Petrosyan K.A., Movsisyan A.A.* Partial ionic character as an innate merit for double bond addition regiochemistry prediction. №4, p. 86.
- Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A.* Alcohols dichlorocarbeneation chemoselectivity as a function of the chemical bond partial ionic character. №1, p. 74.
- Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Petrosyan K.A., Gapoyan A.T.* The super long-range alkyl group induction effect. №1, p. 95.
- Grigoryan E.G., Niazian O.M., Kharatyan S.L.* Kinetics and mechanism of copper (II) oxide reduction by different reducers under the non-isothermal conditions. №4, p. 44.
- Grigoryan F.H., Kalpakyan A.M., Knjazyan N.B., Margaryan H.H.* Gas-chromatographic and DTGA decationization investigation of natural mordenite of Armenia. №1, p. 36.
- Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Gharibyan T.A., Sargsyan H.H.* Use of natural zeolites for creation of catalysts containing Cu, Cr, Co, Fe for total oxidation CO, CH₄, CH₃OH gas wastes. №4, p. 70.
- Hakobyan Sh.F.* 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. №3, p. 105.
- Hasratyan G.V.* The selective separation of Au³⁺ - ions from Pd²⁺ - and Pt²⁺ -ions from acidic solutions with the help of α,α' -di-(1,3,5-trimethylpyrazole-4-yl) dimethylether. №4, p. 106.
- Hayrapetyan S.M.* The peculiarities of frontal polymerization of acryl amide's filled blends. №3, p. 125.
- Hovakimyan M.Zh., Barseghyan S.K., Davtyan S.L., Injikyan M.H.* Reaction of tris(dimethylamino)phosphine with phenylacetylene. №1, p. 91.

- Jivanshiryan T.L.* Synthesis of the possible pesticides on the base of 2,4-dichlorophenoxyethylbromide. №3, p. 112.
- Khachikyan R.J., Davtyan S.L., Injikyan M.H.* Interaction of morpholine with 1,2-dichloroethylene. №1, p. 93.
- Khachikyan R.J., Davtyan S.L., Injikyan M.H.* Interaction of trimethyl- and dimethylphenyl- β -bromoethylammonium bromides with p-nucleophiles. №4, p. 110.
- Khachikyan R.J., Davtyan S.L., Tovmasyan N.V., Injikyan M.H.* Interaction of triphenylphosphine with vinylpyridinium salts. №4, p. 118.
- Khachikyan R.J., Tovmasyan H.V., Injikyan M.H.* About reaction of triphenylphosphine with acrylic acid and esters of 2,3 dibromopropionic acid. №3, p. 74.
- Khanamirova A.A., Hadimosyan H.R., Apresyan L.P., Chilingaryan L.A.* Formation of submicrocrystalline corundum by using of amorphous aluminium hydroxides and basis aluminium oxocarbonates as precursors. №2, p. 31.
- Kinoyan F.S.* Investigation of intermolecular h-bond by ir-spectral method in propargylic amines and their quarternary ammonium salts. №4, p. 151.
- Konkova S.G., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Antanosyan S.K., Attaryan H.S., Sargsyan M.S.* The reactivity of the tautomers in the imine – 1,3-oxazacycloalkanes series in the reactions of the acylation and the cyanoethylation. №2, p. 60.
- Mangasaryan L.G.* Bovine serum albumin immobilization on the polymer-modified sorbent. №3, p. 59.
- Mantashyan A.A., Mikayelyan A.G.* Oxidation of sulfur dioxide by HO₂ radicals in the medium of chain reaction of hydrogen oxidation. №1, p. 3.
- Mantashyan A.A., Mikayelyan A.G.* The stable and “pulsating” low temperature chain flames of hydrogen in the presence of SO₂ additions. №2, p. 8.
- Mantashyan A.A., Wang H., Avetisyan A.M., Makaryan E.M.* Methane oxidation in presence of sulfur dioxide. №4, p. 9.
- Manukyan Kh.V.* Thermally activated combustion of B-TiN system and synthesis of Bn-TiB₂ composite powders. №2, p. 18.
- Mesropyan E.G., Avetissyan A.A., Galstyan A.S., Harutyunova I.R., Shahnazaryan G.A.* The synthesis of new derivatives of morpholincontaining propan-2-ols. №2, p. 93.
- Mesropyan E.G., Avetissyan A.A., Galstyan A.S., Harutyunova I.R., Shahnazaryan G.A.* Synthesis of new derivatives of propanols-2 with different heterocyclic substitutes. №1, p. 68.
- Mikayelyan A.G.* Kinetic analysis of sulphur oxides-SO₂ and SO₃ transformation in the medium of hydrogen oxidation chain reaction by the mathematical simulation. №2, p. 25.
- Mirzoyan F.V., Hairyan E.Kh., Mirzoyan I.A., Karapetyan A.A., Ohanyan N.A., Hovhanisyan I.M.* Basidity and composition of internally distributed spheares on molybdophosphoric heteropolyacid – according to its reaction with neutral red. №3, p. 44.
- Mkhitaryan A.V., Papoyan R.Ph., Avetissyan A.A.* Some examples of application of the principles of determination of the main tautomers of six-member heteroaromatic compounds. №4, p. 31.
- Mkhitaryan A.V., Papoyan R.Ph., Avetissyan A.A.* The principles of determination of the main tautomers of six-member heteroaromatic compounds. №1, p. 21.
- Mkhitaryan H.H.* Low-temperature detonation reactions. №1, p. 42.
- Mkrtchyan A.R.* Spectrophotometric determination of palladium(II) by allylthiourea. №1, p. 58.

- Oganesyan A.A., Grigoryan G.K., Muradyan G.M.* To the mechanism of origin of the disperse phase in micelle stages of emulsion polymerization. №3, p. 130.
- Osyanyan A.M.* Synthesis of α,α -disubstituted tertiary amines by Stewens rearrangement. №3, p. 87.
- Petrosyan K.A.* The propionic and butyric acids anions electron donatic force correction. №3, p. 134.
- Petrosyan K.A.* The reaction direction dependance on the copper contra ion character. №4, p. 155.
- Pogosyan M.J.* Oxidative transformation of propane to propylene in the presence of methane. №1, p. 12.
- Saghiyan A.S., Babayan E.P., Geolchanyan A.V., Maleev V.I., Pripadchev D.A.* Diastereoselectiv synthesis of new Ni(II) complexes of Schiff's base of (S)-2-[N-(N'-benzylpropyl)amino]benzophenone with monoethers of (1S,2R)- and (1S,2S)-1-aminocyclopropane-1,2-dicarboxylic acids and (2S,4R)-bromglutamic acid. №2, p. 70.
- Saghiyan A.S., Manasyan L.L., Hovhanisyan A.M.* Synthesis of achiral Ni^{II} complexes of Schiff's base of (E)- and (Z)-dehidroaminobutyric acid and their usage in the synthesis of racemic α -amino acids. №4, p. 96.
- Sargsyan G.N.* Formation of excited molecules of hydrogen at the recombination of atoms of hydrogen in long-acting electric fields of the particles located on the electro neutral surface of reactor. №4, p. 56.
- Tonoyan A.H., Parikyan H.K., Kirakosyan N.N., Davtyan S.P.* The kinetics of anion-activated polymerization of ϵ -caprolactam. №2, p. 104.
- Torosyan G.H., Aleksanyan A.R., Isakova I.A., Simonyan G.S.* Synthesis and chelation of acetoacetic ester derivative. №3, p. 117.
- Torosyan G.H., Isakov A.A., Aleksanyan A.R., Hovhannisyan D.N.* The phenol sorption from solution by alumosilicates and its further chemical conversion. №2, p. 53.

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 закрепления 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. К статьям, написанным на английском языке, следует представить резюме на русском и армянском языках.

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, ¹1, 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, ¹126622.

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".

Ք Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

Հոբելյաններ

Կնունյանց Ի.Լ.....	3
Կոստանյան Կ.Ա.....	7

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մանթաշյան Ա.Հ., Վանգ Հ., Ավետիսյան Ա.Մ., Մակարյան Է.Մ. Մեթանի օքսիդացումը ծծմբի երկօքսիդի առկայությամբ.....	9
Դավթյան Դ.Ս., Փիրումյան Պ.Հ., Բազյան Ս.Հ., Ջաքարյան Հ.Հ., Տոնոյան Ա.Հ., Թոմաս Մաիր, Դավթյան Ս.Պ. Էպօքսիդային միացությունների ֆրոնտային պնդեցման տատանողական ռեժիմները հոսքերի առկայության պայմաններում	22
Մխիթարյան Ա.Վ., Պապոյան Ռ.Ֆ., Ավետիսյան Ա.Ա. Վեցանդամանի հետերոարոմատիկ միացությունների գլխավոր տաուտոմերների որոշման սկզբունքների կիրառման որոշ օրինակներ	31
Գրիգորյան Ե.Գ., Նիսանյան Օ.Մ., Խառատյան Ս.Լ. Պղնձի (II) օքսիդի տարբեր վերականգնիչներով վերականգնման կինետիկան և մեխանիզմը	44
Սարգսյան Գ.Ն. Ջրածնի ատոմների ռեկոմբինացիան ռեակտորի էլեկտրոնետրալ մակերևույթի վրա տեղակայված էլեկտրական հեռագրեցությամբ օժտված մասնիկների դաշտում	56
Արսենյան Ս.Դ. Կալիումի յոդիդի լուծույթի կոնցենտրացիայի և ուլտրաձայնի հզորության ազդեցությունը I ⁻ իոնների օքսիդացման կինետիկայի վրա կավիտացիայի պայմաններում	65
Գրիգորյան Ռ.Ռ., Վարտիկյան Լ.Ա., Ղարիբյան Թ.Ա., Սարգսյան Հ.Հ. Բնական ցեոլիտների օգտագործումը CO-ի, CH ₄ -ի, CH ₃ OH-ի վնասակար գազային արտանետումների խորը օքսիդացման Fe, Cu, Co, Cr պարունակող կատալիզատորների ստացման համար	70

Անալիտիկ քիմիա

Առստամյան Ժ.Մ., Մանգասարյան Ս.Հ. Պղնձի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը մալաքիտային կանաչով բնական և հոսքաչրերում	82
---	----

Օրգանական քիմիա

Գևորգյան Ա.Ա., Առաքելյան Ա.Ս., Գափոյան Ա.Թ., Պետրոսյան Կ.Հ., Մովսիսյան Ա.Ա. Իոնական բնույթը որպես C=C կապի ռեզիոնանսային կանխատեսման բնական չափանիշ.....	86
Սաղյան Ա.Ս., Մանասյան Լ.Լ., Հովհաննիսյան Ա.Մ. (E)- և (Z)-դեհիդրո-ամինակարագաթթվի Շիֆի հիմքի աքիրալային Ni ^{II} կոմպլեքսի սինթեզը և կիրառումը ռացեմիկ α-ամինաթթուների սինթեզի ռեակցիաներում	96
Հասարթյան Գ.Վ. Թթվային միջավայրից Au ³⁺ -իոնների ընտրողական անջատումը Pd ²⁺ - և Pt ²⁺ -իոններից α,α'-դի-(1,3,5-տրիմեթիլպիրազոլ-4-իլ)դիմեթիլ եթերի օգնությամբ	106
Խաչիկյան Ռ.Ջ., Դավթյան Ս.Լ., Ինճիկյան Ս.Հ. Տրիմեթիլ- և դիմեթիլֆենիլ-β-բրոմէթիլամոնիումային բրոմիդների փոխազդեցությունը P-նուկլեոֆիլների հետ	110

Խաչիկյան Ռ.Զ., Դավթյան Ս.Լ., Թովմասյան Ն.Վ., Ինճիկյան Մ.Հ. Վինիլպիրիդինային աղերի և տրիֆենիլֆոսֆինի փոխազդեցությունը.....	118
Բալայան Ռ.Ս., Մարգարյան Է.Ա., Խաչատրյան Հ.Գ. 3-(2-Օքսի-5-բրոմ- կամ քլոր)ֆենիլ-3-ֆենիլպրոպիոնաթթվի ամիդների սինթեզ	125
Ավագյան Ա.Ս., Վարդանյան Ս.Օ., Մարգարյան Ա.Բ., Մարգարյան Է.Ա. Հետազոտություններ 1,4-բենզոդիօքսանի հիման վրա բիհետերոցիկլերի սինթեզի վերաբերյալ	130
Գևորգյան Գ.Ա. 1-(4-Բրոմֆենիլ)-1-ալկիլ(արիլ)-2-(4'-քլորֆենիլ)-3- մորֆոլինապրոպան-1-ոլների հիդրոքլորիդների սինթեզը	137
Դովլաթյան Վ.Վ., Համբարձումյան Է.Ն., Որսկանյան Ա.Ս., Համազասպյան Գ.Ս., Ենգոյան Ա.Փ. Միմ- տրիագինիլթիոալկանկարբոնաթթուների ածանցյալների սինթեզը և փոխարկումները	144
Քինոյան Ֆ.Ս. ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով միջմոլեկուլային ջրածնական կապի ուսումնասիրությունը պրոպարգիլային ամիններում և չորրորդային ամոնիումային աղերում	151

Նամակներ խմբագրությանը

Պետրոսյան Կ.Հ. Ռեակցիայի ուղղության կախվածությունը պղնձի կատալիզատորի հակաիոնի բնույթից	155
Հեղինակների և հոդվածների ցանկ	159
Կանոններ հեղինակների համար	169

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилей

<i>Кнунянц И.Л.</i>	3
<i>Костанян К.А.</i>	7

Общая и физическая химия

<i>Мантасян А.А., Ванг Х., Аветисян А.М., Макарян Э.М.</i> Окисление метана в присутствии двуоксида серы	9
<i>Давтян Д.С., Пирумян П.А., Багян С.Э., Закарян А.О., Тоноян А.О., Томас Маир, Давтян С.П.</i> Колебательные режимы процесса фронтального отверждения эпоксидных соединений в потоке	22
<i>Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А.</i> Некоторые примеры применения принципов определения главных таутомеров шестичленных гетероароматических соединений	31
<i>Григорьян Е.Г., Ниязян О.М., Харатян С.Л.</i> Кинетика и механизм восстановления оксида меди (II) различными восстановителями в неизотермических условиях	44
<i>Саргсян Г.Н.</i> Образование возбужденных молекул водорода при рекомбинации атомов водорода в дальнедействующих электрических полях частиц, расположенных на электронейтральной поверхности реактора	56
<i>Арсентьев С.Д.</i> Влияние концентрации раствора иодида калия и мощности ультразвука на кинетику окисления ионов Г в условиях кавитации	65
<i>Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А., Саргсян А.О.</i> Получение Fe, Cu, Co, Cr содержащих катализаторов глубокого окисления вредных газовых выбросов CO, CH ₄ , CH ₃ OH на основе природных цеолитов	70

Аналитическая химия

<i>Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.</i> Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди малахитовым зеленым в природных и сточных водах	82
---	----

Органическая химия

<i>Геворкян А.А., Аракелян А.С., Гапоян А.Т., Петросян К.А., Мовсисян А.А.</i> Ионный характер как природная мера для предсказания региохимии присоединения по связи C=C	86
<i>Сагиян А.С., Манасян Л.Л., Оганесян А.М.</i> Синтез ахиральных Ni ^{II} комплексов основания Шиффа (Е)- и (Z)-дегидроаминомасляной кислоты и их использование в синтезе рацемических аминокислот	96
<i>Асратян Г.В.</i> Селективное разделение ионов Au ³⁺ от ионов Pd ²⁺ и Pt ²⁺ из кислотных растворов α,α'-ди-(1,3,5-триметилпиразол-4-ил) диметилэфиром	106

<i>Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Инджикян М.Г.</i> Взаимодействие триметил- и диметилфенил-β-бромэтиламмоний бромидов с р-нуклеофилами.....	110
<i>Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г.</i> Взаимодействие трифенилфосфина с винилпиридиниевыми солями	118
<i>Балаян Р.С., Маркарян Э.А., Хачатрян А.Г.</i> Синтез N-замещенных амидов 3-(2-гидрокси-5-бром- или хлор)фенил-3-фенилпропионовых кислот	125
<i>Авакян А.С., Вартамян С.О., Саркисян А.Б., Маркарян Э.А.</i> Исследования по синтезу бигетероциклов на основе 1,4-бензодиоксана	130
<i>Геворгян Г.А.</i> Синтез гидрохлоридов 1-(4-бромфенил)-1-алкил(арил)-2- (4'-хлорфенил)-3-морфолинопропан-1-олов	137
<i>Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Амазасян Г.С., Енгоян А.П.</i> Синтез и превращения производных симм-триазинил-тиоалканкарбоновых кислот	144
<i>Киноян Ф.С.</i> Исследования межмолекулярной водородной связи в пропаргиловых аминах и их четвертичных аммониевых солях методом ИК спектроскопии	151
Письма в редакцию	
<i>Петросян К.А.</i> Зависимость направления реакции от противоиона медного катализатора	155
Годичный указатель авторов и статей	159
Правила для авторов	169

CONTENTS

Anniversaries

<i>Knuniants I.L.</i>	3
<i>Kostanyan K.A.</i>	7

General and Physical Chemistry

<i>Mantashyan A.A., Wang H., Avetisyan A.M., Makaryan E.M.</i> Methane oxidation in presence of sulfur dioxide	9
<i>Davtyan D.S., Pirumyan P.H., Bagyan S.H., Zakaryan H.H., Tonoyan A.H., Tomas Mair, Davtyan S.P.</i> Oscillatory modes at frontal hardening of epoxy combinations in the flow	22
<i>Mkhitaryan A.V., Papoyan R.Ph., Avetissyan A.A.</i> Some examples of application of the principles of determination of the main tautomers of six-member heteroaromatic compounds	31
<i>Grigoryan E.G., Niazyan O.M., Kharatyan S.L.</i> Kinetics and mechanism of copper (II) oxide reduction by different reducers under the non-isothermal conditions.....	44
<i>Sargsyan G.N.</i> Formation of excited molecules of hydrogen at the recombination of atoms of hydrogen in long-acting electric fields of the particles located on the electro neutral surface of reactor	56
<i>Arsentiev S.D.</i> The influence of K_i concentration and ultrasound intensity on the kinetics of I^- oxidation under the effect of cavitation	65
<i>Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Gharibyan T.A., Sargsyan H.H.</i> Use of natural zeolites for creation of catalysts containing Cu, Cr, Co, Fe for total oxidation CO, CH ₄ , CH ₃ OH gas wastes.....	70

Analytic Chemistry

<i>Arstamyany Zh.M., Mangasaryan S.H.</i> Extraction-absorptiometric determination of copper by malachite green in natural and waste waters	82
---	----

Organic Chemistry

<i>Gevorkyan A.A., Arakelyan A.S., Gapoyan A.T., Petrosyan K.A., Movsisyan A.A.</i> Partial ionic character as an innate merit for double bond addition regiochemistry prediction.....	86
<i>Saghiyan A.S., Manasyan L.L., Hovhanisyan A.M.</i> Synthesis of achiral Ni ^{II} complexes of Schiff's base of (E)- and (Z)-dehydroaminobutyric acid and their usage in the synthesis of racemic α -amino acids	96
<i>Hasratyan G.V.</i> The selective separation of Au ³⁺ - ions from Pd ²⁺ - and Pt ²⁺ -ions from acidic solutions with the help of α,α' -di-(1,3,5-trimethylpyrazole-4-yl) dimethylether.....	106
<i>Khachikyan R.J., Davtyan S.L., Injikyan M.H.</i> Interaction of trimethyl- and dimethylphenyl- β -bromoethylammonium bromides with p-nucleophiles.....	110
<i>Khachikyan R.J., Davtyan S.L., Tovmasyan N.V., Injikyan M.H.</i> Interaction of triphenylphosphine with vinylpyridinium salts	118

<i>Balayan R.S., Margaryan E.A., Khachatryan H.G.</i> Synthesis of N-substituted amides of 3-(2-hydroxy-5-bromo- or chlore)phenyl-3-phenylpropyonic acids.....	125
<i>Avakyan A.S., Vartanyan S.O., Sargsyan A.B., Margaryan E.A.</i> Investigation on synthesis of biheterocycles, based on 1,4-benzodioxane.....	130
<i>Gevorgyan G.A.</i> Synthesis of the hydrochlorides of 1-(4-bromphenyl)-1-alkyl(aryl)-2- (4'-chlorophenyl)-3-morpholinopropan-1-ols.....	137
<i>Dovlatyan V.V., Hambardzumyan E.N., Vorskanyan A.C., Hamazaspyan G.S., Engoyan A.P.</i> Synthesis and transformation of derivatives of S-triaszinylthioalkancarbonic acids.....	144
<i>Kinoyan F.S.</i> Investigation of intermolecular H-bond by IR-spectral method in propargylic amines and their quarternary ammonium salts .	151

Letters to Editors

<i>Petrosyan K.A.</i> The reaction direction dependence on the copper contra ion character	155
--	-----

Index of Authors and Articles	159
--	-----

Rules for Authors	169
--------------------------------	-----