



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Ս., ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ի.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՋԱՎԱԴՅԱՆ Վ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ Տ.Ս., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՍԻՐԶՈՅԱՆ Ֆ.Վ., ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ Ս.Ա., ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ Մ.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., ԲԵԼԵՏԿԱՅԱ Ի.Պ. (Ռուսաստան), ԲԵՌԼԻՆ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԲՈՐԻՍՈՎ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԴԱՎԹՅԱՆ Ս.Պ., ՀԱՍՐԱՏՅԱՆ Գ.Վ., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍԱՐԳԻՍՈՎ Օ.Ս. (Ռուսաստան), ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТЯН С.М., ВАРДАНЫ И.А. (ответств. редактор), ДЖАБАДЯН В.Г., КОСТАНЫ К.А. (ответств. редактор), КУРТИКЯН Т.С., МАРКАРЯН Э.А., МАТНИШЯН А.А. (ответств. редактор), МИРЗОЯН Ф.В., НЕРСЕСЯН С.А., ОВАКИМЯН М.Ж. (ответств. редактор), ПАНОСЯН Г.А., САГИЯН А.С., ХАЧАТРИАН А.Г. (ответств. редактор)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

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

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

EDITORIAL BOARD

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

EDITORIAL COUNCIL

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

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

<http://chemjournal.sci.am>

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

“Химическому журналу Армении” – 60 лет

Академический химический журнал Армении основан в 1947 году. Вначале публикации осуществлялись в общем издании “Известия Академии наук Армянской ССР” наряду с другими областями науки. С 1957 года химические науки отделились в самостоятельное издание “Известия АН Арм ССР, химические науки”, что явилось первым периодическим научным изданием в области химии в Армении. В 1966 году журнал был переименован в “Армянский химический журнал”, а с 1995 года издается под названием “Химический журнал Армении”.

В разные годы Главными редакторами журнала были видные ученые-химики академики А.Л.Мнджоян, Г.Т.Татевосян, М.Г.Инджикян, А.Т.Бабаян, А.Б.Налбандян, С.А.Вартанян, А.А.Мантасян. С 1997 года Главным редактором журнала является академик А.А.Мантасян, заместителем Главного редактора – академик М.Г.Инджикян, а ответственным секретарем на протяжении многих лет – С.С.Саакян.

В издание журнала большой вклад вносили ученые-химики Армении – члены редакционных коллегий и редакционных советов различных лет. В настоящее время плодотворно работает группа спецредакторов, ответственных за разные разделы журнала: М.Ж.Овакимян, А.Г.Хачатрян, К.А.Костанян, И.А.Варданян, А.А.Матнишян.

На протяжении 60 лет журнал публикует статьи, отражающие научные достижения и успехи ученых Республики, а также ученых многих других стран. В журнале публикуются результаты теоретических и экспериментальных исследований в области общей, физической, неорганической, аналитической и органической химии, химической физики, химической и биотехнологии, химии полимеров и т.д.

Журнал издается на русском языке. Статьи сопровождаются резюме на армянском и английском языках. Статьи зарубежных ученых публикуются на английском языке с русской и армянской аннотациями. Статьи в обязательном порядке рецензируются.

Публикации “Химического журнала Армении” реферируются в РЖХим (Россия), “Chemical Abstracts” (США) и представлены в Интернет.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №4, 2007** Химический журнал Армении

УДК 534.46: 541.44.661.968

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**С. К. ДОЛУХАНЫАН, А. Г. АЛЕКСАНЫАН, В. Ш. ШЕХТМАН, А. А. МАНТАШЯН,
Д. Г. МАИЛЯН и О. П. ТЕР-ГАЛСТЯН**

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

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской области

Разработан принципиально новый метод получения сплавов тугоплавких металлов путем компактирования смеси порошков гидридов переходных металлов с последующим дегидрированием. В работе дается описание разработанной методики для получения сплавов на основе тугоплавких металлов. Проведено детальное исследование условий формирования сплавов из гидридов соответствующих металлов. Получены бинарные и тройные сплавы с α - и ω -фазами.

Установлена зависимость структуры полученного сплава от состава исходной шихты и содержания водорода в использованных гидридах.

Показана возможность взаимодействия полученных сплавов на основе переходных металлов IV группы с водородом в режиме горения. Синтезированы гидриды этих сплавов.

Рис. 2, табл. 4, библиограф. ссылок 14

Современные методы производства бинарных и многокомпонентных сплавов основываются на технологиях плавки (индукционной, электродуговой или электронно-лучевой), либо порошковой металлургии. Каждое из этих направлений отличаются заметная трудоемкость и аппаратные сложности (применение глубокого вакуума и создание инертной среды при высоких температурах, продолжительность и многократность процессов и др.). Для техники порошковой металлургии характерна особая длительность, т.к. результат взаимодействия металлов в исходных смесях в основном определяется скоростями диффузии в твердом состоянии. Специфические сложности получения качественных сплавов связаны также с наличием на поверхностях частиц тугоплавких металлов плотной окисной пленки, препятствующей прохождению процессов взаимной диффузии. Поиск новых эффективных методов получения бинарных и

многокомпонентных сплавов с заданными физико-техническими свойствами является актуальным в современном материаловедении.

В Лаборатории высокотемпературного синтеза ИХФ НАН РА недавно разработан новый метод получения сплавов с использованием в качестве исходных материалов гидридов переходных металлов [1].

Целью настоящей работы является изучение основных особенностей наблюдаемого в экспериментах процесса формирования сплавов на основе переходных металлов IV группы из смеси соответствующих гидридов, а также изучение возможности взаимодействия полученных сплавов с водородом в режиме горения (СВС) с образованием гидридов этих сплавов.

Идея использования порошков гидридов тугоплавких металлов и сплавов в качестве исходных материалов для получения высокопрочных изделий из тугоплавких металлов возникла в ходе исследований процессов СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза) в системах Me-H и разработки принципиально нового высокопроизводительного метода синтеза гидридов переходных металлов в Лаборатории высокотемпературного синтеза и технологии неорганических соединений Института химической физики НАН РА [2-4].

При исследовании способности гидридов титана TiH_2 (сод. H_2 – 4,01 вес. %) и циркония ZrH_2 (сод. H_2 – 2,16 вес. %) к компактированию было показано, что при прессовании под давлением не более 40000 кгс получаются прочные, беспористые образцы с плотностью для гидрида титана TiH_2 – 3,71 и для гидрида циркония ZrH_2 – 5,39 г/см³. Эти значения близки к теоретической плотности указанных гидридов [5].

Дальнейшие исследования процесса дегидрирования и спекания компактированных образцов гидрида титана или гидрида циркония ($TiH_2 \rightarrow Ti + H_2$ и $ZrH_2 \rightarrow Zr + H_2$) привели к получению прочных, беспористых изделий из титана или циркония с плотностью, близкой к теоретической (для титана – 4,45-4,50 г/см³, твердостью HRA = 63,2-74,2, для циркония – 6,02 – 6,91 г/см³, твердостью – 74,0-75,5HRA) [6].

Использованные мелкодисперсные (микронные и субмикронные) порошки гидридов характеризовались наномасштабными размерами (20 – 80 нм) кристаллитов [7]. Полученные результаты послужили основой дальнейшего развития этого направления.

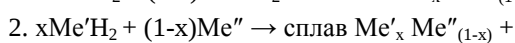
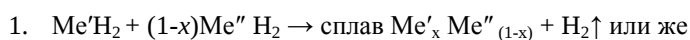
Следующим шагом в данных исследованиях стало компактирование смеси гидридов – титана и циркония с последующим дегидрированием-спеканием, с целью получения сплавов на основе переходных металлов. Сущность метода заключается в последовательном использовании процессов синтеза гидридов, их совместного компактирования и дегидрирования.

Было показано, что при нагреве компактированной смеси двух и более гидридов (например, TiH_2 и ZrH_2 , TiH_2 и NbH_x , TiH_2 и VH_x и т.д.), а также гидрида и металлического порошка (TiH_2 и Al, TiH_2 и Fe, TiH_2 и Re, ZrH_2 и Y и т.д.) удаление водорода из компактной шихты при температурах выше температур диссоциации гидридов, но намного ниже температур плавления соответствующих металлов, приводит к образованию прочных,

беспористых, компактных бинарных, тройных сплавов указанных металлов. В работе [1] были представлены краткое описание разработанной методики и экспериментальные результаты получения сплавов на основе титана и циркония. Получена серия сплавов с ω -модификацией в соответствии с диаграммой состояния и ω -модификацией, необычной для диаграммы состояния системы титана и циркония при атмосферном давлении.

Экспериментальная часть

Полный цикл экспериментов включает в себя получение методом СВС порошков гидридов переходных металлов [2-4]; измельчение, смешивание порошков гидридов; компактирование смеси под давлением 40000 кгс; удаление водорода – вакуумный отжиг до температуры 1050°C, обеспечивающий активную диссоциацию указанных гидридов по реакциям:



H_2

Для направленного получения сплавов по предложенной методике было проведено детальное исследование условий формирования твердых растворов и интерметаллидов при использовании различных гидридов. Было установлено влияние параметров процесса, химических особенностей и соотношений исходных компонентов, фазовых превращений в процессе дегидрирования и т.д. на процесс формирования сплавов.

Синтез исходных гидридов в режиме горения (методом СВС) проводился в бомбе постоянного давления.

Для проведения экспериментов по получению сплавов была спроектирована и изготовлена специальная установка, состоящая из кварцевого реактора, печи, приборов для контроля вакуума в реакторе и температур протекающих процессов во время дегидрирования и образования сплавов.

Для аттестации образцов использовался следующий набор методов анализа: химический, дифференциально-термический (дериватограф "Q-1500"), рентгенофазовый (дифрактометры "ДРОН-0,5" и "Сименс D-500").

Результаты экспериментов

Реакции взаимодействия двух гидридов металлов. Получена серия беспористых, компактных бинарных сплавов с α -модификацией в соответствии с диаграммой состояния и ω -модификацией, необычной для диаграммы состояния систем металлов четвертой группы при атмосферном давлении (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики бинарных сплавов

Исходная шихта	Бинарные сплавы	Фазовый состав
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{ZrH}_2$	$\text{Ti}_x\text{Zr}_{(1-x)}$; $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,66}\text{Zr}_{0,34}$; $\text{Ti}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}$; $\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}$ и т.д.	α и ω
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{HfH}_2$	$\text{Ti}_x\text{Hf}_{(1-x)}$; $\text{Ti}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,6}\text{Hf}_{0,4}$ и т.д.	α и ω
$x\text{ZrH}_2 + (1-x)\text{HfH}_2$	$\text{Zr}_x\text{Hf}_{(1-x)}$; $\text{Zr}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}$; $\text{Zr}_{0,66}\text{Hf}_{0,34}$ и т.д.	α
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{VH}_{0,8}$	$\text{Ti}_x\text{V}_{(1-x)}$; $\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}$	α и β
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{NbH}_{1,7}$	$\text{Ti}_x\text{Nb}_{(1-x)}$; $\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}$ $\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}$	α и β
$x\text{ZrH}_2 + (1-x)\text{YH}_2$	$\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}$	α
$\text{ZrH}_2 + 2,5\text{NbH}_{1,7}$	$\text{Zr}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}$	β

Реакции взаимодействия трех гидридов. В табл. 2 представлены характеристики полученных тройных сплавов на основе металлов IV группы.

Таблица 2

Характеристики тройных сплавов

Исходная шихта: $x\text{TiH}_2 + y\text{ZrH}_2 + z\text{HfH}_2$; $x+y+z=1$	Тройные сплавы	Фазовый состав	Параметры решетки основной фазы
$0,34\text{TiH}_2 + 0,33\text{ZrH}_2 + 0,33\text{HfH}_2$	$\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}$	α и ω	$a = 3,205$; $c = 5,095$ $c/a = 1,59$
$0,66\text{TiH}_2 + 0,22\text{ZrH}_2 + 0,12\text{HfH}_2$	$\text{Ti}_{0,66}\text{Zr}_{0,22}\text{Hf}_{0,12}$	ω и α	$a = 4,76$; $c = 2,899$ $c/a = 0,609$

Реакции взаимодействия одного гидрида и металла из III, V, VI, VII и VIII группы. В табл. 3 представлены некоторые характеристики полученных сплавов титана и циркония с алюминием, хромом, рением и т.д.

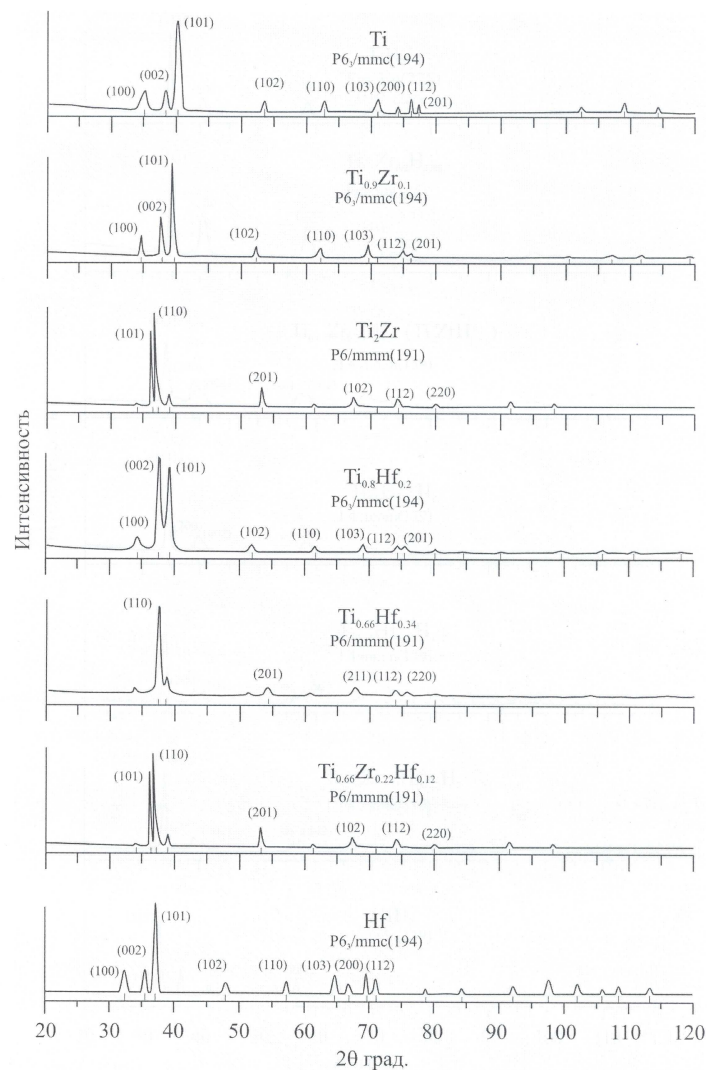


Рис 1. Рентгенограммы полученных сплавов в системе Ti-Zr-Hf методом компактирования-дегидрирования.

Взаимодействие компактных сплавов с водородом. Полученные компактные сплавы (табл. 1-3) взаимодействовали с водородом в режиме горения (СВС) при давлении водорода 10-30 *атм*, температуры горения 480-600°C. Это взаимодействие привело к образованию гидридов сплавов с достаточно высоким содержанием водорода.

Сводные данные о составах, структурах и температурах разложения образовавшихся гидридов сплавов приводятся в табл. 4.

На рис. 2 представлены рентгенограммы полученных гидридов сплавов.

Таблица 3

Характеристики сплавов на основе титана и циркония с III, V, VI, VII и VIII

Система	Формула сплава	Фазовый состав
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{V}$	тв. растворы: $\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,7}\text{V}_{0,3}$; $\text{Ti}_{0,4}\text{V}_{0,6}$ и др.	α и β
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{Nb}$	тв. растворы: $\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}$; $\text{Ti}_{0,4}\text{Nb}_{0,6}$ и др.	α и β
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{Re}$	тв. растворы: $\text{Ti}_{0,95}\text{Re}_{0,05}$; $\text{Ti}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$; и др.	α и β
$x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{Cr}$	$\text{Ti}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}$; $\text{Ti}_{0,7}\text{Cr}_{0,3}$; $\text{Ti}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}$	α и интерметаллид- TiCr_2
$\text{TiH}_2 + \text{Fe}$	TiFe	интерметаллид
$x\text{ZrH}_2 + (1-x)\text{Y}$	$\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}$	α
$x\text{ZrH}_2 + (1-x)\text{Y}$	TiAl	интерметаллид

На рис. 1 представлены рентгенограммы полученных сплавов.

Таблица 4

Характеристики гидридов сплавов

Расчетная формула	Содержание водорода, вес. %	H/Me	Основная фаза: кристалл. решетка, структурный тип, параметры	Температуры эндоэффектов, °C		
				I	II	III
$\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{H}_{1,85}$	3,32	1,85	ГЦК, CaF_2 тип, $a = 4,509$	460	650	790
$\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{H}_2$	2,4	2	ГЦТ, ThH_2 тип, $a = 3,442$; $c = 4,452$; $c/a = 1,29$	530	770	790
$\text{Ti}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{H}_2$	2,63	2	ГЦК, CaF_2 , $a = 4,497$	430	660	
$\text{Ti}_{0,66}\text{Hf}_{0,34}\text{H}_{2,1}$ (из ω -фазы)	2,18	2,1	ГЦТ, ThH_2 тип, $a = 3,26$; $c = 4,42$; $c/a = 1,36$	470	670	730
$\text{Ti}_{0,3}\text{Hf}_{0,7}\text{H}_{2,25}$	1,59	2,25	ГЦТ, ThH_2 тип, $a = 4,834$; $c = 4,364$; $c/a = 0,9$	420	780	–
$\text{Ti}_{0,66}\text{Zr}_{0,22}\text{Hf}_{0,12}\text{H}_2$ (из ω -фазы)	2,72	2	ГЦТ, ThH_2 тип, $a = 4,62$; $c = 4,44$; $c/a = 0,96$	460	650	780
$\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,33}\text{Hf}_{0,33}\text{H}_{2,13}$ (из ω -фазы)	1,98	2,13	ГЦТ, ThH_2 тип, $a = 4,80$; $c = 4,42$; $c/a = 0,92$	420	760	–

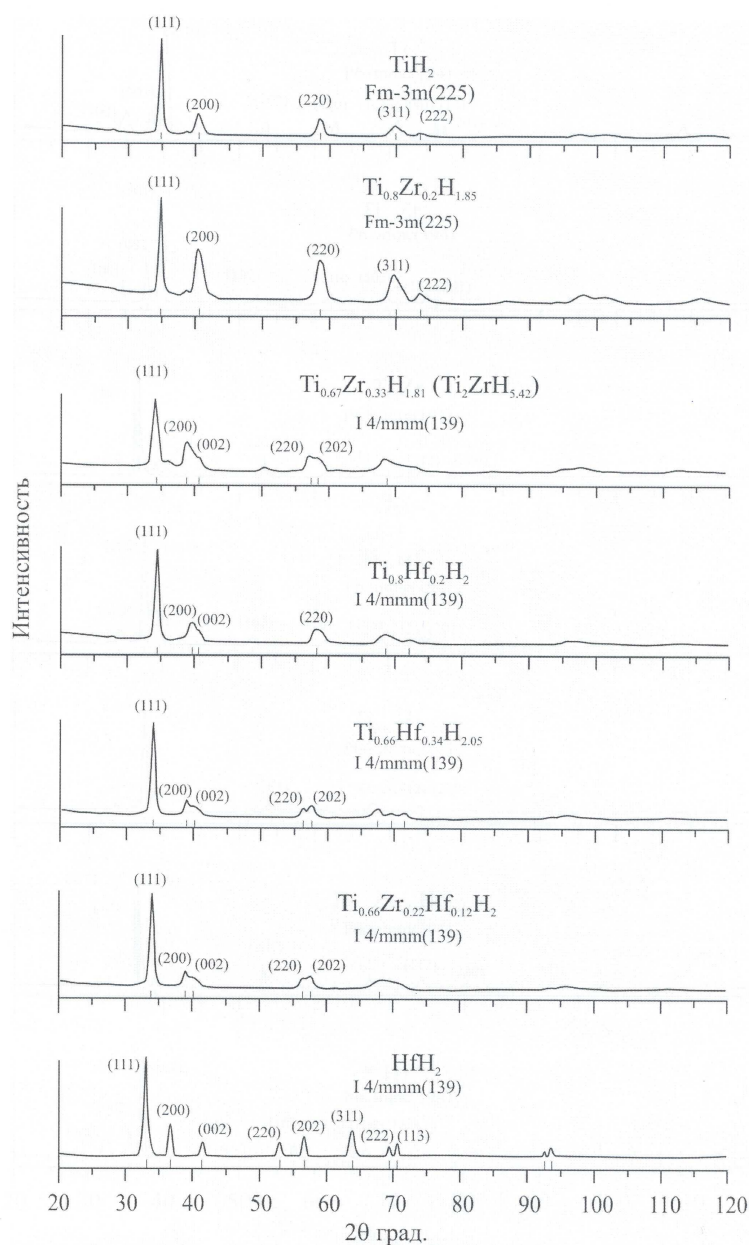


Рис. 2. Рентгенограммы гидридов, полученных из сплавов системы Ti-Zr-Hf методом СВС.

Обсуждение результатов

Известно, что титан может существовать в двух аллотропических модификациях – низкотемпературной – α и высокотемпературной – β [8-10]. Известна также специфическая фаза, которая появляется в титане и цирконии при давлениях, превышающих $0,6 \text{ ТН/м}^2$ [9].

Эта структура в титане и цирконии сохраняется при комнатной температуре и после снятия давления. Рентгенографические исследования показали, что она аналогична структуре метастабильной ω -фазы, найденной в сплавах титана и циркония с переходными элементами, и имеет гексагональную кристаллическую решетку с отношением $c/a < 1$. Плотность ω -модификации титана выше плотности α -титана. При нагреве ω -фаза титана превращается в α -структуру. Для полного перехода $\omega \rightarrow \alpha$ достаточна обработка при температуре 110°C в течение 17 ч [9]. Согласно справочным данным [11], структура ω -фазы титана(циркония) принадлежит к кристаллографическому семейству гексагонального диборида алюминия AlB_2 – структурный тип hP3, пространственная группа $R\bar{6}/mmm$.

Согласно литературным данным, переходные металлы IV группы образуют взаимные непрерывные твердые растворы на базе α - и β -модификаций. Металлы IV и V групп образуют в основном непрерывные твердые растворы с β -модификацией. В работе [12] возникновение ω -фазы в сплавах TiZr, Ti_2Zr , Ti_2Hf связывают с влиянием давления как термодинамического параметра. Оно также связано с активной ролью локальных искажений, механических напряжений легирующих компонентов переходных металлов [9].

Проведенный цикл экспериментов – синтез гидридов металлов предельных составов методом СВС, совместное компактирование и дегидрирование – позволил получить ряд сплавов с α - и ω -фазами. Было установлено, что существует явная зависимость структуры полученных сплавов от состава исходной шихты (табл. 1-3). Показано, что сплавы со структурой ω -фазы, необычной для диаграммы состояния систем Ti-Zr, Ti-Hf [8,10] и др., образуются при соотношениях концентраций исходных компонентов бинарных гидридов титана, циркония и гафния 1:1, 2:1. Полученные по этой методике сплавы со структурой ω -фазы стабильны при достаточно высоких температурах отжига по сравнению с полученными при высоких давлениях.

Были изучены также процессы горения полученных сплавов с водородом. Установлены закономерности взаимодействия этих сплавов с водородом в режиме горения (СВС) и образования соответствующих гидридов с высоким содержанием водорода (табл.4).

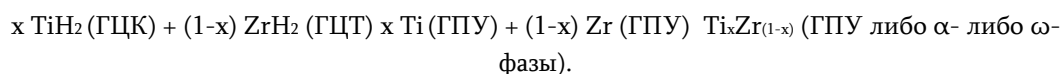
Изложенные выше результаты показывают, что при использовании специального «гидридного» цикла реализуется ранее не известный, эффективный способ формирования сплавов переходных металлов и их гидридов.

Относительно наблюдаемого в экспериментах эффекта образования бинарных и тройных сплавов на базе элементов IVA группы при использовании гидридов с учетом того, что реализуются одновременно несколько различных процессов, можно выдвинуть следующие предположения.

Процесс перекристаллизации (рекристаллизации). При дегидрировании компактированной смеси исходных гидридов происходят фазовые переходы: гранецентрированная кристаллическая решетка (ГЦК) TiH_2 гидроксида титана при температуре диссоциации 600-620°C переходит в гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ) титана; дегидрирование гидроксида циркония ZrH_2 с объемно-центрированной тетрагональной решеткой (ОЦТ) при температуре диссоциации 800- 820°C приводит к

гексагональной плотноупакованной решетке циркония [5]. Выше температур дегидрирования происходят также $\alpha \rightarrow \beta$ фазовые переходы. Например, для титана $\alpha \rightarrow \beta$ переход происходит при 882°C, а для циркония – при 865°C. Скрытая теплота аллотропического превращения в титане составляет 3330 ± 295 Дж/моль (795 ± 70 кал/моль) [9]. Таким образом, можно предположить, что, возможно, образование сплава начинается при α - и β -модификациях этих металлов, и при температурах выше температур дегидрирования образуются непрерывные β -твердые растворы, которые после остывания идентифицируются как α - или ω -фаза в зависимости от соотношения исходных компонентов бинарных гидридов титана, циркония и гафния. Каждый из фазовых переходов вносит свою энергетическую лепту в общий процесс образования сплава.

Ниже приводится общая схема фазовых переходов в процессе образования сплавов из гидридов.



Таким образом, при наличии фазовых переходов в процессе дегидрирования–спекания исходной смеси гидридов, в результате возникновения напряжений в момент фазового перехода или выделения активных атомов при распаде основной фазы может активироваться процесс образования сплава. В момент фазового перехода образуются атомные дефекты, дислокации, внутренние и внешние поверхности. Благодаря перестройке структурных единиц решетка находится в нестабильном состоянии. В связи с этим достигается чрезвычайно высокая частота обмена мест, зависящая от энергии активации. На процесс формирования сплавов из скомпактированной смеси гидридов при дегидрировании–спекании может повлиять также кинетика разложения гидроксида. Уход водорода из кристаллической решетки может увеличивать дефектность структуры порошков, которая ускоряет диффузионные процессы и облегчает формирование сплава при достаточно низких температурах.

Можно предположить, что в начальной стадии разрушения гидридных кристаллических решеток материал находится в хаотичном (не исключено, в аморфном) состоянии, после чего начинаются рекристаллизационные процессы. Как указывалось выше, исследуемые образцы компактированных гидридов имеют высокую плотность (близкую к теоретической, образцы практически беспористые), что обеспечивает близкий механический контакт мелкодисперсных частиц порошка. После разрушения гидридов начинается рекристаллизация и рост части зерен за счет других соседних и вместе с этим формирование сплавов.

На процесс формирования сплавов при дегидрировании–спекании скомпактированной смеси гидридов также может повлиять энергия дефектов кристаллической решетки исходных частиц и структурных несовершенств, возникших в процессе как СВЧ-синтеза гидридов, так и холодного прессования при компактировании. Рост свободной энергии за

счет накопленных точечных дефектов, поверхностных дислокаций и объемных дефектов может сопровождаться последующим выделением энергии.

В описываемых экспериментах при дегидрировании-спекании рекристаллизация начинается после нагрева при температурах процесса 700-1000°C и коротких выдержках (не более одного часа) и приводит к быстрому формированию сплавов тугоплавких металлов. По сравнению с традиционными методами получения сплавов путем индукционной (или дуговой) плавки либо диффузионным спеканием этих же металлов температура, необходимая для формирования сплавов при спекании гидридов, значительно ниже, как минимум на 600-800°C.

Твердофазная диффузия. В процессе нагрева скомпактированной смеси гидридов, например, $x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{ZrH}_2$, при 800-1000°C (несколько выше температур диссоциации гидридов) происходит сильная активация металлов за счет разрушения связи Me-H. Одновременно при нагреве в атмосфере водорода происходит очистка от окисной пленки, которая обычно присутствует на мелкодисперсных порошках. «Открытые связи» и очищенная поверхность порошков способствуют диффузии и взаимному растворению компонентов реакции.

Важно также, что при компактировании под давлением смеси двух и более гидридов, вследствие высокой хрупкости исходных порошков гидридов, зерна внедряются друг в друга, образуя крепкий каркас. Наномасштабные размеры 20-80 нм используемых порошков гидридов, в свою очередь, активно способствуют формированию сплавов за счет диффузии при относительно низких температурах. Все это создает весьма благоприятные условия для реализации твердофазного диффузионного механизма формирования сплавов в условиях нашего эксперимента.

Реакционная твердофазная диффузия (сильно схожая с твердофазной диффузией). Как известно, в твердых фазах химические реакции протекают при непосредственном взаимодействии между частицами кристаллических веществ. К ним относятся реакции окисления, восстановления и термического разложения твердых фаз. Согласно традиционным представлениям, при реакционной твердофазной диффузии происходят два основных процесса взаимодействия исходных реагентов: образование твердого раствора и образование соединений.

1. В нашем случае первоначально происходит реакция разложения, предположим, в самом верхнем (или внешнем) слое порошка используемых исходных гидридов с последующим активным растворением «освобожденных» металлов друг в друге.

2. Образование твердого раствора (с решеткой металла растворителя) происходит в результате реализации атомной диффузии, т.е. перемещение атомов одного вещества в кристаллической решетке другого.

3. Формирование интерметаллических соединений происходит с последующим сверхпредельным насыщением образованного твердого раствора до новых фаз, имеющих иную решетку, чем решетка металла – растворителя. При таком подходе в процессе

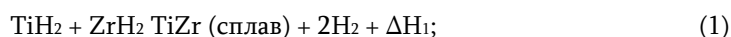
насыщения атомная диффузия переходит в реакционную диффузию, приводящую к образованию насыщенных твердых растворов или интерметаллидов.

В описываемых экспериментах механизм формирования сплавов можно объяснить как твердофазной диффузией, так и частично реакционной твердофазной диффузией.

Жидкофазная диффузия в данном случае, на первый взгляд, маловероятна, поскольку температуры нагрева смеси порошков гидридов (до 1000°C) намного ниже температур плавления переходных металлов, исключение составляет система TiH₂-Al. Хотя можно допустить, что при диссоциации водорода фазовый переход начинается с поверхности порошков и, возможно, высвобождается некоторая энергия за счет сокращения удельного объема более чем на 20%. Это может локально повысить температуру поверхности зерна. Плавление тонкого слоя, активированного в процессе диссоциации металлов, может обеспечить начало их сплавления. Дополнительная энергия также может высвободиться за счет накопленных точечных дефектов, поверхностных дислокаций и объемных дефектов.

Термодинамические и кинетические оценки реакции формирования сплавов с использованием гидридов. Вернемся снова к реакции, например TiH₂ + ZrH₂. Как было показано выше, при взаимодействии (спекании) гидридов двух металлов при температуре нагрева порядка 1000°C образуются сплавы титана с цирконием. При указанных температурах происходит разложение гидридов (T_{дисс.}=620-820°C), которое сопровождается выделением молекулярного водорода. Фактически происходит разрушение Ti-H и Zr-H связей и образуются связи Ti - Zr, характерные для сплава. Очевидно, что в этом случае активационные барьеры образования сплавов должны быть существенно ниже, чем в случае традиционных методов образования сплавов из двух металлов (Ti и Zr). В гидридном цикле происходит одновременное разрушение прежних связей и образование новых, т.е. процесс протекает с образованием свободных валентностей, обеспечивающих образование металл-металл связей с малыми или практически нулевыми энергетическими барьерами.

С целью термодинамических и кинетических оценок и сравнения двух возможных путей (из гидридных (TiH₂ + ZrH₂) и металлических (Ti + Zr) порошков) формирования сплавов эти взаимодействия можно представить в виде химических уравнений, т.е. химических реакций образования сплава:



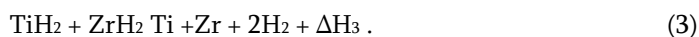
Отметим, что отличие этих двух путей реакций образования одного и того же сплава по энергиям активации определяется разностью тепловых эффектов реакций (1) и (2). Действительно, согласно правилу Поляни [13], изменение энергии активации (кинетического фактора) при переходе от одной реакции к другой, в ряду однотипных реакций, пропорционально разности тепловых эффектов этих реакций:

$$E = \alpha \Delta H,$$

где ΔH – разность тепловых эффектов, а $\Delta E = E_2 - E_1$ энергий активаций сравниваемых реакций.

Для количественного определения этой разности энергий активации для реакций (1) и (2), естественно, необходимо знать коэффициент (в данном соотношении). В нашем случае мы не знаем эту величину, однако очевидно, что она должна быть больше нуля.

Разность тепловых эффектов реакций (1) и (2) можно получить путем вычитания из уравнения (1) уравнения (2). Результат будет представлен уравнением (3).



Тепловой эффект ΔH_3 будет соответствовать разности тепловых эффектов сравниваемых друг с другом реакций (1) и (2): $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$. Такой подход позволяет исключить необходимость знания теплот образования сплавов в системе Ti-Zr, которые отсутствуют в литературе. Очевидно, что корректность оценки определяется тем, что по реакциям (1) и (2) предполагается образование одного и того же сплава с идентичной кристаллической структурой.

Рассчитанный по стандартным теплотам образования компонентов суммарного уравнения (3) ΔH_3 (для $T=298\text{K}$) составляет $\Delta H_3 = -1219,73 \text{ кДж/моль}$ ($-291,33 \text{ ккал/моль}$). Для расчетов использовались данные по стандартным теплотам образования, взятые из [5,14]: $\Delta H_{\text{TiH}_2} = -130,3$; $\Delta H_{\text{ZrH}_2} = -166$; $\Delta H_{\text{Ti}} = -471,43$; $\Delta H_{\text{Zr}} = -608,34$; $\Delta H_{\text{H}_2} = -218,13 \text{ кДж/моль}$. Отметим, что приведенные данные по теплотам образования металлических состояний Ti, Zr и их гидридов наглядно показывают, что связи в металлах более прочные, чем связи Me-H в гидридах ($\Delta H_{\text{Me}} < \Delta H_{\text{Me-H}}$), что и определяет затруднения образования сплавов непосредственно из металлов Ti и Zr.

Таким образом, приведенные выше оценки показывают, что разность тепловых эффектов реакций (1) и (2) велика и составляет $\Delta H(\Delta H_3) = -291,33 \text{ ккал/моль}$. Следовательно, мы можем утверждать, что в соответствии с приведенным выше уравнением Поляни энергия активации реакции (1) должна быть существенно ниже энергии активации реакции (2). По этой причине взаимодействие гидридов TiH₂ и ZrH₂ с образованием сплава может протекать в более «мягких» условиях (пониженные температуры), чем в случае образования этого же сплава из металлов (например, Ti и Zr).

Вывод более общего характера, который можно сделать из рассмотрения результатов по образованию сплавов металлов, в данной работе следующий: образование сплавов металлов можно осуществлять легче из гидридов, чем из самих металлов, поскольку химические связи в гидридах менее прочные, чем связи в структурах металлов.

Все перечисленные процессы, по-видимому, применимы для объяснения получения сплавов путем компактирования смеси гидридов с последующим дегидрированием.

Описанный метод приводит к получению не только традиционных сплавов со структурой α -фазы согласно диаграмме состояния, но также к формированию сплавов со

структурой ω -фазы, необычной для диаграммы состояния систем Ti-Zr; Ti-Hf и др., которые образуются в данном случае без применения высоких давлений.

Таким образом, в результате исследования было показано, что на кинетику уплотнения и спекания, на механизмы переноса массы при образовании сплавов тугоплавких металлов из гидридов соответствующих металлов при относительно низких температурах порядка 1000°C существенное влияние оказывают следующие характеристики гидридов: природа химической связи Me-H и кристаллическое строение; фазовые переходы при дегидрировании; дефектность структуры исходных гидридов и вновь образованные дефекты при компактировании; физические свойства гидридов (пластичность гидридов при компактировании даже при не очень высоких давлениях, высокая диспергируемость (до микронных, субмикронных размеров и наномасштабных в зерне порошка); химические свойства (высокое содержание водорода, относительно низкие температуры разложения); термодинамические и кинетические свойства исходных гидридов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (МНТЦ, проект А-1249), а также в рамках научной темы 0567 Министерства науки и образования Республики Армения.

ԱՆՅՈՒՄԱՅԻՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՀԱՄԱԶՈՒԼՎԱՅՔՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

**Ս. Կ. ԴՈԼՈՒՊԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Վ. Շ. ՇԵԽՏՄԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ,
Դ. Գ. ՄԱՅԻԼՅԱՆ և Օ. Պ. ՏԵՐ-ԳԱԼՍՅԱՆ**

Մշակված է դժվարահալ մետաղների համաձուլվածքների ստացման սկզբունքներն նոր մեթոդ՝ անցումային մետաղների հիդրիդների փոշիների խառնուրդի կոմպակտավորման և հետագա դեհիդրիդացման կիրառմամբ: Աշխատանքում բերված է մշակված մեթոդի նկարագրությունը: Կատարված են համապատասխան մետաղների հիդրիդներից համաձուլվածքների ձևավորման պայմանների մանրակրկիտ ուսումնասիրություններ: Ստացված են երկ- և եռակոմպոնենտ համաձուլվածքներ α - և ω -ֆազային բաղադրություններով:

Որոշվել է ստացված համաձուլվածքի ֆազային կառուցվածքի կախվածությունը ելային խառնուրդում հիդրիդների քանական բաղադրությունից և օգտագործվող հիդրիդում ջրածնի պարունակությունից: Ցույց է տրված նաև IV խմբի անցումային մետաղների հիմքով ստացված համաձուլվածքների այրման ռեժիմում ջրածնի հետ փոխազդեցության հնարավորությունը: Մինթեզված են այդ համաձուլվածքների հիդրիդներ՝ ջրածնի բարձր պարունակությամբ:

NEW TECHNIQUE FOR PRODUCING THE ALLOYS BASED ON TRANSITION METALS

S. K. DOLUKHANYAN, A. G. ALEKSANYAN, V. Sh. SHEKHTMAN,
A. A. MANTASHYAN, D. G. MAYILYAN and O. P. TER-GALSTYAN

In principle new technique was elaborated for obtaining the alloys of refractory metals by their hydrides compacting and following dehydrogenation. In this work, the elaborated technique is described.

The conditions of alloys formation from different hydrides of appropriate metals was investigated in detail. The influence of the process parameters such as: chemical peculiarities, composition of source hydrides, phase transformation during dehydrogenation, etc. on the alloys formation were established. The binary and tertiary alloys of α - and ω -phases: $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.8}$; $\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.33}$; $\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}$; $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}$; $\text{Ti}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}$; $\text{Ti}_{0.6}\text{Hf}_{0.4}$; $\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.23}\text{Hf}_{0.11}$; etc. were received. Using elaborated special "hydride" cycle, an earlier unknown effective process for formation of alloys of transition metals was realized. The dependence of final alloy structure on the composition of initial mixture and hydrogen content in source hydrides was established.

The experimental data concerning formation of alloys of different structure, particularly, of ω -phase receiving at atmosphere pressure are discussed. In the course of heating of compacted mixture of hydrides, for example, $x\text{TiH}_2 + (1-x)\text{HfH}_2$, at temperatures a little higher than those of hydrides dissociation, a strong activation of metals takes place at the expense of Me-H links cleavage. Simultaneously, the oxide film, usually existing on the surface of fine powder, is removed in the hydrogen environment. "Free links" and purified surface of powders promote diffusion and mutual solution of the reaction components. After hydrides cleavage, re-crystallization begins at 700-1050°C and alloys are formed at no more than one hour. At alloys formation in this process, the demanded temperatures are at least by 600-800°C lower than those at alloys formation in the convenient induction (or arc) fusion, or diffusion sintering of the metals. The thermodynamic and kinetic evaluation of reactions at alloys formation from hydrides is presented.

At interaction of obtained alloys with hydrogen in SHS mode, the hydrides of alloys: $\text{Ti}_2\text{ZrH}_{5.42}$; $\text{TiZr}_{2.3}\text{H}_{6.53}$; $\text{Ti}_{0.66}\text{Zr}_{0.22}\text{Hf}_{0.12}\text{H}_2$; etc. of FCC and FCT structures were synthesized. Removing of hydrogen from these hydrides (at vacuum annealing at 700-1050°C) brought again to the formation of α и ω -phases

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Абросимова Г.Е., Сахаров М. К* // Химическая физика, 2007, т. 26, №11, с. 27.
- [2] *Долуханян С.К., Нерсисян М.Д., Налбандян А.Б., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* // ДАН СССР, 1976, т. 231, №3, с. 675.
- [3] *Dolukhanyan S.K., Hakobyan H.G., Alexanyan A.G.* // Int. J. of SHS, 1992, v. 1, №4, p. 530.
- [4] *Dolukhanyan S.K., Alexanian A.G., Hakobian H.G.* // Int. J. Hydrogen Energy, 1995, v. 20, №5, p. 391.
- [5] *Антонова М.М.* Свойства гидридов металлов. Справочник. Научная думка, 1975.
- [6] *Korzhev V.P., Karpov M.I., Shekhtman V.Sh., Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K.* // Proceedings of the World European Powder Metallurgy Association, the Exhibition "EuroPM 2005", 12-th International Exhibition and Conference of Powder Metallurgy, 2-5 Oct., 2005. Prague, Czech Republic, p. 180.
- [7] *Shekhtman V.Sh., Dolukhanyan S.K., Abrosimova G.E., Abrahamyan K.A., Aleksanyan A.G., Aghajanyan N.N., Ter-Galstyan O.P.* // Int. J. Hydrogen Energy, 2001, v. 26, p. 435.
- [8] *Корнилов И.И.* Титан. М., Наука, 1975.
- [9] *Носова Г.И.* Фазовые превращения в сплавах титана. М., Металлургия, 1968.
- [10] *Эллиот Р.П.* Структуры двойных сплавов, том 2, М., Металлургия, 1970.
- [11] Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases by P.Villars & L.Calvert, v.3, p. 2465, 2466, 2469 and 3238.
- [12] *Башкин И.О., Пагнурев А.Ю., Гуров А.Ф., Федотов В.К., Абросимова Г.Е., Понятовский Е.Г.* // Физика твердого тела, 2000, т. 42, вып.1, с. 163.
- [13] *Evans V.G., Polanyi V.* // Trans.Far.Soc., 1938, t.34, p.11
- [14] *Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Rogozkin B.D., Коробов И.В.* Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат., 1965.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №4, 2007** Химический журнал Армении

УДК 947.973.733:543.22

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГАНДОВ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ С МИКРОПОРИСТЫМИ СЛОЯМИ
МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ**

Т. С. КУРТИКЯН

Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван
Институт прикладной химии «АРИАК», Ереван

Аморфные микропористые слои металлопорфиринов (МП) – идеальные объекты для изучения методами оптической спектроскопии процессов, протекающих в координационной сфере металлопорфиринов, моделирующих активные центры многочисленных ферментов. В отсутствие растворителя ИК спектры состоят из довольно узких полос, что вместе с использованием изотопозамещенных соединений и низких температур дает надежную информацию о строении промежуточных соединений и помогает раскрытию механизмов реакций. Обзор состоит из двух частей. В первой части рассмотрено взаимодействие окислов азота с металлопорфиринами и особое внимание уделено железопорфиринам, моделирующим гемопротейны. Взаимодействие с ними NO и NO₂ приводит к образованию Fe(Por)(NO), Fe(Por)(ONO) и Fe(Por)(O₂NO). Описаны дальнейшие реакции этих соединений с NO и NO₂, а также с рядом льюисовских оснований. Эти системы являются простейшими моделями, обеспечивающими фундаментальной информацией о реакциях с окисью азота, нитрит-ионом и другими биологически важными окислами азота таких важных металлопротеинов, как гемоглобин. Вторая часть обзора посвящена металлопорфириновым ансамблям с жесткой микропористой структурой, содержащей координационно-ненасыщенный металлоцентр. Такие системы удалось получить благодаря самоорганизации в слое молекул мезо-монопиридилтрифенилпорфиринатов кобальта и железа, ведущей к образованию координационных олигомеров. Исследованы особенности взаимодействия простейших двухатомных молекул (CO, NO, O₂) с этими системами. Показана перспективность использования этих материалов для создания переносчиков кислорода, селективных адсорбентов малых молекул, твердофазных резервуаров для хранения окиси азота.

Библ. ссылок 43.

Металлопорфирины (МП), являясь активными центрами многочисленных ферментов, играют важную роль в живой природе. Свои функции они выполняют, в основном, посредством координации центральным ионом металла лигандов различной

природы и последующими их превращениями. Физические методы исследования дают неоценимую информацию о процессах, протекающих в координационной сфере МП, тем самым помогая раскрытию механизма действия фермента. Такая информация чрезвычайно полезна для конструирования биомиметических систем, которые могут найти эффективное применение на практике.

Колебательная спектроскопия, будучи высокоинформативным методом исследования строения молекул, широко используется в исследованиях МП. Однако из двух ее основных взаимодополняющих методов – ИК- и КР-спектроскопии – второй используется значительно чаще и дает значительно более богатую информацию, нежели первый. Это связано, в первую очередь, с тем, что эффективно используется метод резонансного комбинационного рассеяния света (РКР). При этом спектр комбинационного рассеяния возбуждается лазером с длиной волны, близкой по энергии к энергии электронного перехода в молекуле порфирина (обычно в видимой области спектра), что приводит к резкому усилению линий самого порфирина, тогда как линии, принадлежащие белковому окружению активного центра (при исследовании ферментов) и растворителю, слабы и не мешают извлечению богатой информации из РКР спектров. Ситуация с ИК-спектроскопией иная. Она, в основном, использовалась для характеристики лигандного окружения в стабильных модельных комплексах МП с аксиальными лигандами. Исследование же процессов взаимодействия различных лигандов с МП-содержащими ферментами, с одной стороны, либо синтетическими МП, с другой, было максимально ограничено из-за маскирующего действия ИК-спектра белкового окружения в первом случае, и растворителя – в первом и втором случаях. Возможности же использования техники матричной изоляции в ИК-исследованиях МП ограничены весьма узким температурным интервалом, присущим этому методу.

В случае синтетических МП это ограничение было снято благодаря методике исследования взаимодействия различных летучих лигандов с сублимированными слоями металлокомплексов *мезо*-тетраарилзамещенных (МТАП) порфиринов. Было показано, что слои МТАП, полученные сублимацией на поверхность, охлаждаемую жидким азотом, аморфны и микропористы [1]. Они обеспечивают беспрепятственную диффузию лигандов по всей толщине слоя, и процессы их взаимодействия с МТАП могут быть изучены методами ИК- и электронной абсорбционной спектроскопии без мешающего влияния растворителя. Следует однако отметить, что аморфные слои МТАП в результате стопочных π - π взаимодействий одновременно упорядочиваются, что, конечно, существенно сужает диаметр пор, затрудняя диффузию потенциальных лигандов в объем слоя.

Для нужд практики, однако, необходимо создание систем, которые обладали бы жесткой микропористой структурой, сохраняющей способность к координации при хранении в обычных условиях. Такими свойствами обладают *мезо*-пиридилзамещенные МП в результате специфической супрамолекулярной организации в слое.

Настоящий обзор состоит из двух частей. В первой рассмотрено взаимодействие окислов азота с металлопорфиринами и особое внимание уделено важным с точки зрения биологии железопорфиринам, моделирующими гемопротейны. Вторая часть посвящена микропористым металлопорфириновым ансамблям, содержащим координационно-ненасыщенный атом металла, с перспективными для использования на практике свойствами.

Взаимодействие металлопорфиринов с окислами азота и их превращения. Взаимодействие окислов азота (окись азота, нитрит- и нитрат-ионы) с гемопротейнами и их взаимопревращения в азотном цикле и физиологии млекопитающих – вопросы первостепенной важности. Несмотря на значительный прогресс в понимании этих биологических функций, многие интермедиаты и реакционные пути с участием окислов азота остаются неизвестными. Далеки от полного понимания детали окислительных и восстановительных процессов с участием этих частиц.

Реакция избытка окиси азота (NO) с Fe(II)-порфиринами была предметом острой дискуссии. Одни исследователи утверждали [2, 3], что она ведет к реакции диспропорционирования с образованием нитро-нитрозильного комплекса (NO)Fe(Por)(NO₂) и выделению N₂O, тогда как другие [4] придерживались точки зрения, что единственным продуктом такого взаимодействия является при комнатных температурах Fe(Por)(NO). Согласно последним, за образование (NO)Fe(Por)(NO₂) ответственны следовые количества кислорода, которые окисляют NO. Эта полемика была исчерпана, когда было показано [5], что в идентичных экспериментальных условиях низкотемпературное взаимодействие NO с сублимированными слоями Ru(TPP) и Fe(TPP) (TPP-*мезо*-тетрафенилпорфиринитодианион) ведет к образованию Ru(TPP)(NO) (ONO) и Fe(TPP)(NO), указывая на то, что диспропорционирование NO имеет место только в случае рутениевого аналога. Более того, добавление малой порции O₂ в систему Fe(Por) + NO ведет к образованию (NO)Fe(Por)(NO₂), как это имело место в растворах [4].

В отличие от Fe-порфиринов, порфирины Mn(II) инициируют реакцию диспропорционирования NO [6]. Низкотемпературное взаимодействие NO с сублимированными слоями Mn(II)-порфиринов ведет в итоге к образованию Mn(Por)(η¹-ONO) и выделению N₂O. При низких температурах, однако, был спектрально охарактеризован [7] нитрито-нитрозильный комплекс (NO)Mn(Por)(η¹-ONO), подобный Ru-аналогу, который терял координированный NO при нагреве до комнатной температуры. На основе *in situ* спектральных измерений в процессе нагрева системы была выявлена последовательность реакции, основные стадии которой представлены схемой 1.

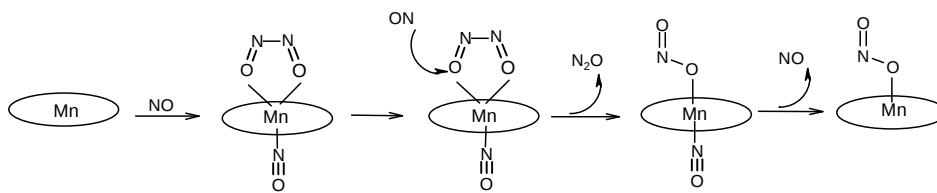


Схема 1

Недавно путем действия малых количеств NO_2 газа на аморфные слои различных железопорфиринов были впервые получены [8] и спектрально охарактеризованы «иллюзорные» 5-координационные нитритокомплексы $\text{Fe}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$ (Por -*мезо*-тетрафенилпорфиринато- и *мезо*-тетра-*p*-толилпорфиринато-диданионы) (схема 2).

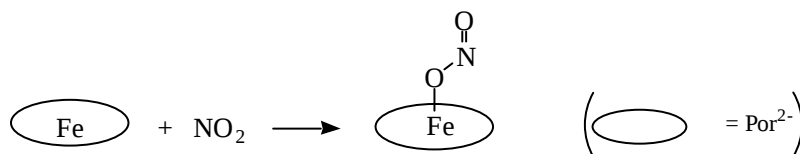


Схема 2

Нитрит связан с ионом железа через кислородный атом, а железо(III) находится в высокоспиновом состоянии. Комплекс в твердом состоянии довольно устойчив и в вакууме разлагается в течение нескольких дней, образуя, в основном, нитрозильный комплекс $\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO})$.

Были исследованы реакции этого комплекса с NO и дополнительными порциями NO_2 , а также с различными N-донорными лигандами.

Взаимодействие NO с нитритокомплексами железопорфиринов $\text{Fe}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$ при комнатных температурах ведет к образованию известного нитро-нитрозильного комплекса $(\text{NO})\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO}_2)$ [2]. Однако при низких температурах удается получить нитрито-нитрозильный комплекс $(\text{NO})\text{Fe}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$ [9], который изомеризуется в нитро-нитрозильный при повышении температуры по схеме 3.

Спектральные данные свидетельствуют о том, что в обоих комплексах металл находится в низкоспиновом состоянии, в отличие от высокоспинового исходного состояния.

Существование нитрито-нитрозильного комплекса $(\text{NO})\text{Fe}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$ было ранее предложено на основании измерений дифференциальных ИК-спектров образца $(\text{NO})\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO}_2)$ в виде таблетки с бромистым калием до и после ее облучения при 25 К [10]. Доля нитрито-изомера в облученном образце не превышала при этом нескольких процентов, тогда как в случае работы с сублимированными слоями выход нитрито-нитрозильного комплекса близок к количественному.

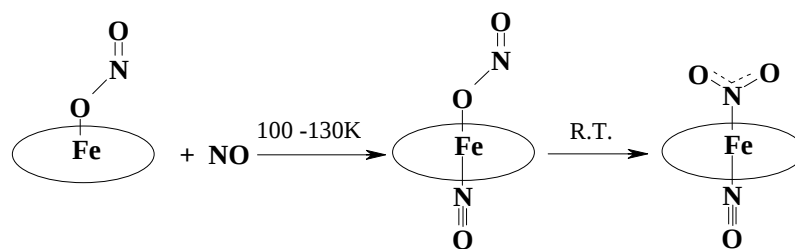


Схема 3

Действием ^{15}NO газа на слои, содержащие Fe(Por)(ONO) , и, наоборот, действием NO на $\text{Fe(Por)(O}^{15}\text{NO)}$ можно получить комплексы с различно изотопозамещенными окислами азота в аксиальных положениях комплекса, а именно, $(^{15}\text{NO})\text{Fe(Por)(ONO)}$ и $(\text{NO})\text{Fe(Por)(O}^{15}\text{NO)}$. Такие комплексы, вследствие изотопного обмена, невозможно получить в чистом виде при работе в растворах. В то же время такие изотопно-смешанные комплексы дают возможность описать механизмы реакций с их участием. В частности, было показано [9], что процесс изомеризации нитрито-нитрозильного комплекса в нитро-нитрозильный протекает без отрыва нитритного лиганда, как бы «кувырком» этой группы вдоль связи N-O , согласно схеме 4.

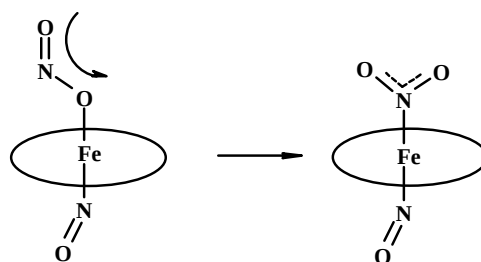


Схема 4

Известно, что нитро-нитрозильный комплекс $(\text{NO})\text{Fe(Por)(NO}_2)$ при комнатных температурах устойчив лишь в присутствии NO . В ее отсутствие он претерпевает ряд превращений, которые были детально исследованы и описаны ниже, с образованием нитрозильного Fe(Por)(NO) , нитратного $\text{Fe(Por)(NO}_3)$ и самого нитро-нитрозильного $(\text{NO})\text{Fe(Por)(NO}_2)$ комплексов. Примечательно, что если нагрев $(\text{NO})\text{Fe(Por)(NO}_2)$ до комнатной температуры ведется при интенсивной откачке, образуются два продукта – нитрозильный Fe(Por)(NO) и нитрито- $\text{Fe(Por)(}\eta^1\text{-ONO)}$ комплексы [9], как это продемонстрировано в схеме 5.

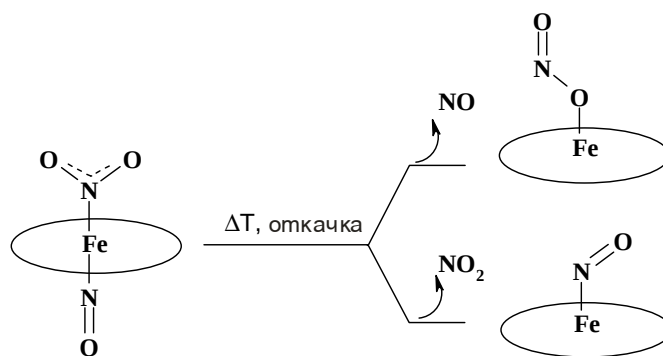


Схема 5

Таким образом, имеет место конкурентная диссоциация нитрозильного и нитритного лигандов. Примечательно, что диссоциация нитрозильного лиганда сопровождается нитро-нитритоизомеризацией нитритного лиганда, подтверждая тем самым, что в 5-координационном комплексе О-связанный изомер устойчивее N-связанного. Расчеты, проведенные в рамках теории функционала плотности, также прогнозируют несколько более глубокий минимум энергии для О-изомера [9].

Выдержка сублимированных слоев, содержащих нитритокомплексы порфиринов $\text{Fe(Por)}(\eta^1\text{-ONO})$, в парах азотистых оснований ведет к быстрой координации последних в 6-ом аксиальном положении [11] с образованием нитрокомплексов общей формулы $(\text{B})\text{Fe(Por)}(\text{NO}_2)$ (где В – аммиак, пиридин и 1-метилимидазол), проявляющих различную термическую стабильность в зависимости от природы N-донорного лиганда. Комплекс с 1-Melm весьма стабилен, с пиридином – медленно, в течение нескольких дней теряет в вакууме пиридиновый лиганд, тогда как для существования аммиачного комплекса необходимо присутствие в газовой фазе порядка 20 *Торр* аммиака. Из-за реактивной природы координированного нитрита и реакциями между свободным и координированным нитрит-ионом подобные комплексы были получены лишь для пространственно-защищенных порфиринов, в которых координированная нитрогруппа находится в окружении 4-х пиваламидных групп. Твердофазная методика позволяет получить их и для незащищенных порфиринов, используя в качестве прекурсора 5-координационный нитритокомплекс. Существенно, что координация 6-го *транс*-лиганда сопровождается нитрито-нитроизомеризацией, как это имело место в упомянутом выше случае с окисью азота. Имея это ввиду, была предпринята попытка получить нитрито-изомеры с льюисовскими основаниями в *транс*-положении. Такая попытка оказалась успешной для аммиачного комплекса, в процессе взаимодействия NH_3 с $\text{Fe(Por)}(\eta^1\text{-ONO})$. В зависимости от температуры имели место последовательные реакции, представленные схемой 6.

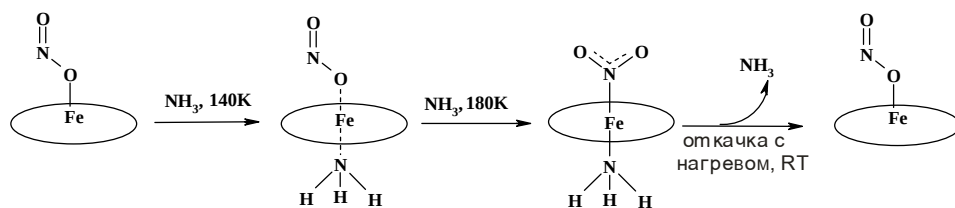
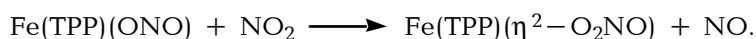


Схема 6

Попытки получить 6-координационные нитритокomплексы с пиридином и 1-метилимидазолом не увенчались успехом. При очень низких температурах, при которых такой комплекс предположительно мог бы существовать, было невозможно обеспечить диффузию лигандов с относительно высокой по сравнению с NH_3 температурой плавления в объем слоя. В итоге при повышенных температурах с этими основаниями были получены только нитрокомплексы.

Ранее было показано, что взаимодействие двуокиси азота NO_2 с аморфными слоями $\text{Fe}(\text{TPP})$ ведет в конечном итоге к образованию нитратного комплекса $\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$ [12]. Аналогичное поведение демонстрировал $\text{Mn}(\text{TPP})$ [13], тогда как в тех же экспериментальных условиях Co -порфирин образовывал ожидаемый нитрокомплекс $\text{Co}(\text{TPP})(\text{NO}_2)$ [14, 15]. Таким образом, реакция железо- и марганецпорфиринов с двуокисью азота носила более сложный характер, нежели простая координация NO_2 -лиганда, как в случае порфиринов кобальта. С открытием 5-координационного нитритокomплекса железопорфирина [8] стало ясно, что образование нитратного комплекса железа $\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$ протекает через две четко выраженные стадии. Первая, характеризующаяся малыми давлениями и временами контакта NO_2 со слоем металлопорфирина, приводит к образованию 5-координационного нитритокomплекса $\text{Fe}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$. Во второй, более медленной стадии, характеризующейся большими давлениями NO_2 и временами контакта, вторая молекула NO_2 атакует нитритокomплекс, приводя к образованию конечного продукта и выделению NO , согласно уравнению



Использование различных изотопомеров двуокиси азота на первой и второй стадиях реакции позволило прийти к выводу [9], что наиболее вероятный механизм реакции включает атаку свободной молекулы диоксида через атом азота по координированному атому кислорода нитритогруппы с образованием новой связи азот-кислород и отщеплением NO -группы. Образовавшаяся при этом монодентатная нитратогруппа затем быстро переходит в бидентатно-связанную форму, как это представлено в схеме 7.

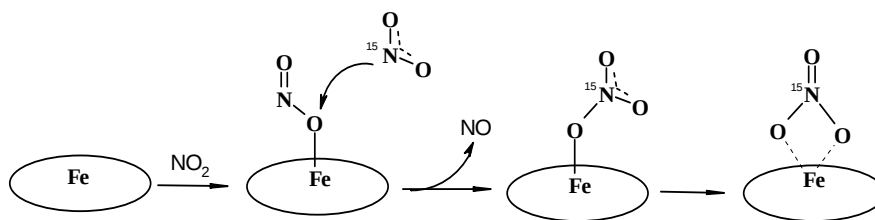


Схема 7

В растворах нитрокомплексов Со- и Fe-порфиринов [16-18], а для Со аналога и в твердой фазе [18], имели место реакции с переносом кислорода, которые вели к окислению, в том числе каталитическому, различных соединений – акцепторов кислорода. В результате такой реакции наблюдалось образование соответствующих нитрозильных комплексов металлопорфиринов и различных окисленных продуктов. Наши исследования показали, что и в твердом состоянии, а именно, в виде сублимированных слоев, нитритоксид Fe(TPP)(ONO) окисляет, в частности, триметилфосфин, сам при этом восстанавливаясь в нитрозильный комплекс. Следует полагать, что механизм этой реакции схож с приведенным в схеме 7, с той лишь разницей, что окись триметилфосфина координируется очень слабо и, как показали специально поставленные эксперименты, легко замещается окисью азота, как это представлено в схеме 8.

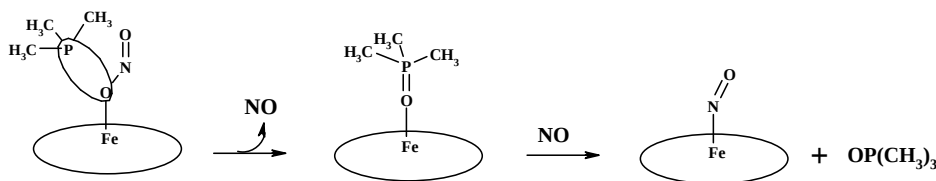


Схема 8

Нитратоксиды Fe-порфиринов, полученные в аморфном слое посредством их взаимодействия с двуокисью азота – удобные объекты для изучения координационных свойств нитратоксидов, а также их участия в различных реакциях.

В бидентатном нитратном комплексе железопорфирина для образования связи с нитратным лигандом ион железа выходит из плоскости порфирина на значительное расстояние (более $0,6\text{\AA}$) [19], что создает значительные стерические препятствия для образования 6-координационных комплексов с дополнительным лигандом в *транс*-положении. До недавнего времени 6-координационные нитратоксиды железопорфиринов не были характеризованы. Исключение составлял 6-координационный аква-нитратоксид, упомянутый в обзоре Шайда [19], с ссылкой на неопубликованное исследование.

Низкотемпературное спектральное исследование взаимодействия NO с сублимированными слоями, содержащими нитратокомплекс $\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$, позволило обнаружить и охарактеризовать методами ИК- и электронной спектроскопии 6-координационный нитрато-нитрозильный комплекс $(\text{NO})\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ [20]. В отличие от исходного высокоспинового бидентатного нитратного комплекса, в нем реализуется монодентатная координация нитратного лиганда, а сам комплекс – низкоспиновый (схема 9).

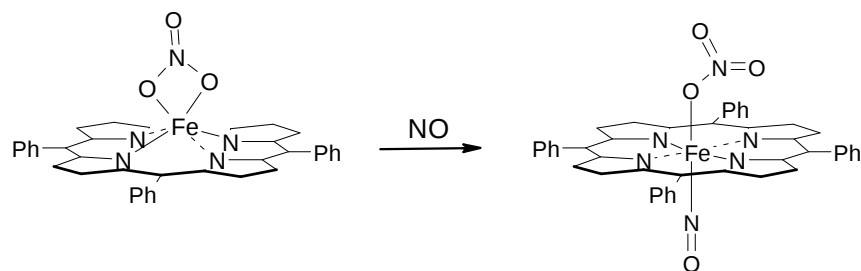


Схема 9

Полученный комплекс термически нестабилен и при откачке в процессе нагрева до комнатной температуры отщепляет нитрозильный лиганд, восстанавливая исходный бидентатный нитратокомплекс.

6-Координационные нитратокомплексы Fe-порфиринов не ограничиваются случаями, когда в *транс*-положении к нитратогруппе находятся молекулы очень малых размеров, подобные воде или окиси азота. При низких температурах спектрально был охарактеризован 6-координационный нитратный комплекс с молекулой ТГФ в *транс*-положении. Как и в случае с NO, координация ТГФ ведет к изомеризации нитратного лиганда из бидентатного в монодентатную форму. Однако комплекс остается высокоспиновым. Хотя и нестабильные, такие нитратные комплексы вполне могут присутствовать в качестве интермедиатов в ферментативных реакциях, осуществляемых гемопротейнами.

Взаимодействие нитратных комплексов железорпоринов с NO не ограничивается образованием при низких температурах 6-координированных нитрато-нитрозильных комплексов. В присутствии NO как в сублимированном слое, так и в растворе протекают реакции, которые ведут к образованию ряда комплексов с различными окислами азота в качестве аксиальных лигандов [21]. Конечными продуктами твердофазной реакции являются нитрозильный $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{NO})$, нитро-нитрозильный $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{NO}_2)(\text{NO})$ и сам нитратный комплексы, относительные количества которых являются функцией парциального давления NO. Эксперименты с изотопной окисью азота показывают, что нитратный комплекс не является исходным непрореагировавшим соединением, а результат серии превращений, имеющих место в слое. Так, нитратокомплекс,

образованный из $\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$ в атмосфере ^{15}NO , представляет собой изотопный аналог $\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^2\text{-O}_2^{15}\text{NO})$.

Использование изотопной окиси азота позволило описать механизм реакции образования нитро-нитрозильного комплекса $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{NO}_2)(\text{NO})$, который представляет собой атаку NO по координированному с железом кислородному атому нитратной группы, с последующим элиминированием N_2O_4 и одновременным переносом электрона на металлокомплексный центр [21] по схеме 10.

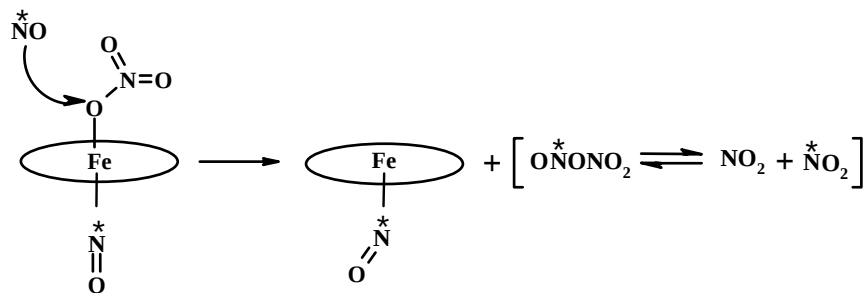
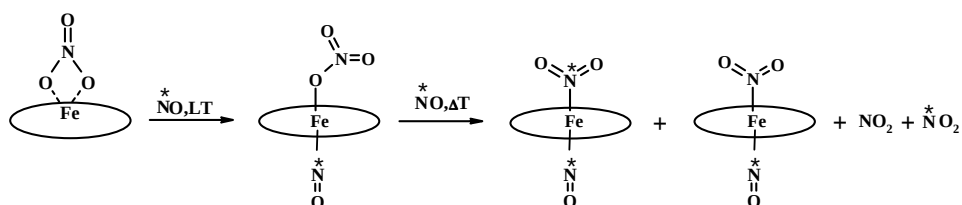


Схема 10

Образовавшийся димер двуокиси азота распадается на мономеры, которые быстро реагируют с нитрозильным комплексом и приводят к образованию нитро-нитрозильного комплекса и свободной NO_2 (N_2O_3 в присутствии избытка NO).

Эти превращения, приведенные в схеме 11, демонстрируют, что нитрат-ион, рассматриваемый ранее как относительно безвредный и инертный, в присутствии железопорфирина и NO может быть активирован с образованием реакционной молекулы NO_2 , которая, являясь сильным окисляющим и нитрующим агентом, способен инициировать деструктивные процессы в живых системах [22].



Схема

11

Становится понятной необходимость присутствия избытка NO для стабильности нитро-нитрозильных комплексов железопорфиринов. В ее отсутствие конкурентная диссоциация NO и NO_2 лигандов ведет, с одной стороны, к образованию нитрозильного, а с другой, нитритокомплекса (схема 5), который при встрече с другой молекулой NO_2 образует нитратный комплекс (схема 7). В отсутствие избытка NO в системе накапливался бы нитратокомплекс, и в равновесном состоянии она состояла бы из трех –

нитрозильного, нитро-нитрозильного и нитратного комплексов железопорфирина. В присутствии же NO образующийся нитратоксидный комплекс расходуется по вышеописанной реакции и основным соединением в системе является нитро-нитрозильный комплекс $\text{Fe(Por)(NO}_2\text{)(NO)}$, поскольку быстрая реакция высвободившегося NO_2 с нитрозильным комплексом также ведет к его образованию. В общей сложности система, содержащая нитро-нитрозильный комплекс железопорфирина, в присутствии NO находится в сложном динамическом равновесии вследствие химических превращений, приведенных в схеме 12.

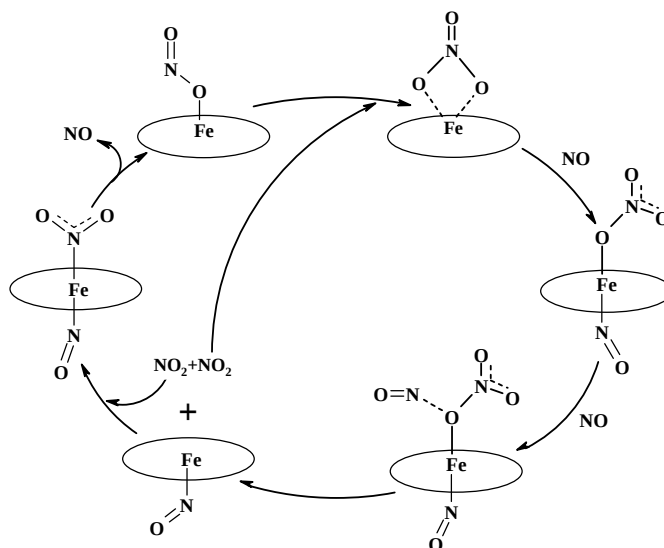


Схема 12

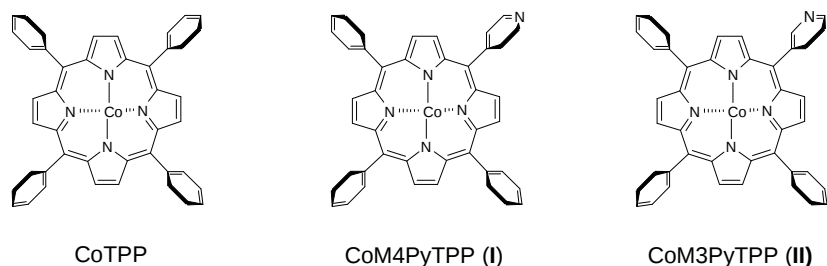
Таким образом, спектральные исследования взаимодействия окислов азота с гем-моделирующими железопорфиринами в виде их аморфных слоев привели к ряду важных результатов, из которых особо следует выделить следующие. Показано существование «иллюзорных» 5-координационных нитритоксидных комплексов железопорфиринов и их трансформация в нитрозильные комплексы, что приобретает особое значение в свете недавних биологических исследований, приписывающих нитрит-иону сосудорасширяющие свойства. Нитритоксидные комплексы железопорфиринов изомеризуются в 6-координационные нитрокомплексы в результате присоединения *транс*-электронодонорных лигандов. Взаимодействие двуокиси азота с нитритным комплексом железопорфиринов приводит к образованию их нитратных комплексов и выделению NO. Сами нитратные комплексы оказываются способными к образованию 6-координационных комплексов, а в присутствии окиси азота подвержены реакциям, которые сопровождаются высвобождением двуокиси азота – сильного окисляющего и

нитрующего агента. В свете полученных результатов сложившиеся представления об относительной безвредности и инертности нитрат-иона нуждаются в пересмотре.

Исследования металлокомплексов мезо-пиридилзамещенных порфиринов. Пленки порфириноподобных соединений вызывают большой интерес как чувствительные к электромагнитным полям и химическим частицам материалы и нашли потенциальное применение в фотовольтаических ячейках, селективных адсорбентах, газовых сенсорах, фотосенсибилизаторах и т. д. Для создания материалов селективно-реагирующих на присутствие определенных частиц должны быть созданы поры, либо центры связывания молекулярных размеров, и в настоящее время мезо-пиридилзамещенные порфирины находятся в центре внимания вследствие своей способности к формированию микропористых самоорганизующихся ансамблей [23, 24]. Создание микропористых материалов, содержащих координационно-ненасыщенные ионы металла в своей структуре, обещает стать привлекательным для конструирования материалов, которые могли бы функционировать в качестве селективных адсорбентов малых молекул и катализаторов, избирательных к форме и размерам молекул [23, 25]. Ранее было показано, что низкотемпературные сублимированные слои МТАП, которые проявляют способность координировать лиганды в аморфном состоянии, со временем при кристаллизации теряют эту способность [1] вследствие драматического уменьшения сечения пор в отсутствие лигандов и сольватированных молекул в этих слоях. Напротив, пиридилпорфирины недавно широко исследовались как строительные блоки для конструирования нанопористых материалов. В этих исследованиях пиридилные группы порфиринов обычно координированы с металлоцентрами других металлсодержащих соединений [23, 26]. С другой стороны, следовало ожидать, что металлокомплексы мезо-пиридилзамещенных порфиринов с металлами, способными к аксиальной координации, могут создать супрамолекулярные ансамбли сами по себе. Лин [27] наблюдал такую самоорганизацию в процессе гидротермального синтеза металл-мезо-тетрапиридилпорфиринов MeTPyP (Me = Co, Mn), ведущих к уникальным металлопорфириновым гексамерам с порами больших размеров. В этих ансамблях, однако, металл координационно-насыщен.

Было показано [28-30], что в отличие от слоев CoTPP, быстро теряющих при хранении способность к связыванию лигандов, сублимированные слои мезо-тетра-4(3)-пиридилпорфиринатов кобальта (CoT4(3)PyP) являются переносчиками кислорода в течение длительного времени. При этом частота валентных колебаний координированного O₂ указывала на то, что в *транс*-положении к нему находится пиридилная группа соседней молекулы, что было свидетельством самоорганизации молекул CoT4(3)PyP с образованием в слое координационных олигомеров. Однако со временем доля координированных молекул O₂ уменьшалась вследствие роста в слое структур, в которых оба аксиальных положения были заняты пиридилными группами соседних молекул, и ион металла становился координационно-насыщенным. Этого следовало ожидать, поскольку число пиридилных групп в молекуле значительно

превосходило число металлоцентров, и вероятность такого процесса была велика. Следовало также ожидать, что в металлокомплексах *мезо*-монопиридилтрифенилпорфиринов (I, II), в которых число ионов металла и пиридильных групп равно, вероятность формирования 6-координированных насыщенных структур с обоими аксиальными положениями, занятыми пиридильными группами соседних молекул, будет мала. Структурно охарактеризованные одномерные полимерные цепи зигзагообразной формы были действительно получены для ZnM4PyTPP [31]. Однако, принимая во внимание тенденцию Zn(II) к образованию 5-координационных комплексов, такую систему следует рассматривать как координационно-насыщенную. Другую картину следует ожидать для биологически важных Fe(II) и Co(II) порфиринов, которые склонны к образованию 6-координационных комплексов. В этих случаях образование одномерных координационных полимеров оставит 6-ое координационное положение свободным. Действительно, взаимодействие O₂ с сублимированными слоями I ведет к образованию двух типов обратимо связанных молекул кислорода [32, 33]. Два типа стабильных нитрокомплексов было также обнаружено в результате взаимодействия газообразного NO₂ с той же системой [34]. Полученные результаты были интерпретированы с точки зрения образования олигомеров, формируемых координацией пиридильной группы одной молекулы с ионом кобальта соседней, но со значительной фракцией свободных кобальтовых центров. В результате в подобной системе имеются как 5-, так и 6-координированные комплексы, т. е. вместе с обычными 5-координированными кислородными и нитрокомплексами, подобными тем, которые наблюдаются с *мезо*-тетрафенилпорфиринами кобальта (CoTPP) [35, 14], образуются также 6-координационные комплексы, содержащие пиридильную группу в *транс*-аксиальном положении. При хранении пленок доля 6-координационных комплексов растет за счет 5-координационных, что связано с ростом длины олигомерных цепей.



Образование координационных олигомеров (схема 13) было также обнаружено в сублимированных слоях *мезо*-монопиридилтрифенилпорфиринов железа(II) (FeM4PyTPP) в процессе их взаимодействия с простейшими двухатомными лигандами (O₂, CO, NO) [36-39]. Отмеченная система обладала рядом свойств, делающих ее весьма перспективным материалом для использования в практических целях. В обычных условиях она эффективно схватывала и прочно удерживала монооксид углерода из газовой

смеси, содержащей менее 1% CO, так что эта система может быть использована для извлечения газовых смесей от этого токсичного компонента.

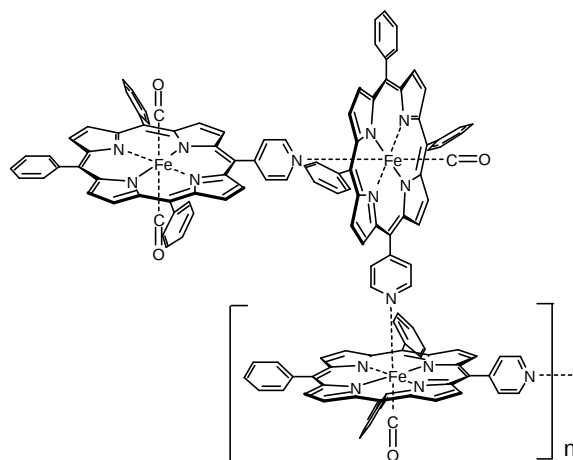


Схема 13

Совершенно по иному ведут себя по отношению к CO пленки Со-монопиридилтрифенилпорфиринов. Если СоTPP проявляет примерно равное слабое сродство к кислороду и монооксиду углерода, координируя их при очень низких температурах [40, 41], пленки СоМ4РуTPP связывают кислород значительно прочнее, не проявляя при этом сродства к окиси углерода. Это дает возможность создать на основе СоМ4РуTPP систему, освобождающую CO от следовых количеств O₂.

В 6-координированных нитрозильных комплексах железопорфиринов с пиридинной группой соседней молекулы в *транс*-положении NO достаточно лабилен и может быть удален из системы при умеренном нагреве. Принимая во внимание повышенное внимание к окиси азота как к сосудорасширяющему средству, применяемому в медицине, создание твердотельных источников NO – вопрос перво-степенной важности. В этом плане пленки FeM4РуTPP и FeM3РуTPP нужно рассматривать как весьма перспективный материал.

Еще более перспективными в плане создания твердотельных резервуаров для хранения NO представляются пленки СоМ3РуTPP. Недавно было показано существование при низких температурах 6-координационных нитрозильных комплексов типа (В)СоTPP(NO), где В – пиридин и пиперидин [42]. 6-Координационные нитрозильные комплексы были обнаружены и для пленок СоМ4РуTPP и СоМ3РуTPP [43], которые по-разному ведут себя в процессе нагрева слоя до комнатной температуры. Нагрев пленок СоМ4РуTPP приводит к образованию исключительно 5-координированных нитрозильных комплексов, тем самым свидетельствуя о разрыве координационных связей между молекулами порфирина. В пленках же СоМ3РуTPP нагрев пленки до комнатной температуры приводит к частичному отщеплению молекул

NO, координированных в 6-ом положении (схема 14), но без существенного разрыва олигомеров. Новая порция NO, поданная на охлажденную пленку, снова координируется в 6-ом координационном положении и высвобождается при нагреве до комнатной температуры. Таким образом, имеется реальная предпосылка для создания на основе этой системы твердотельного резервуара для хранения NO.

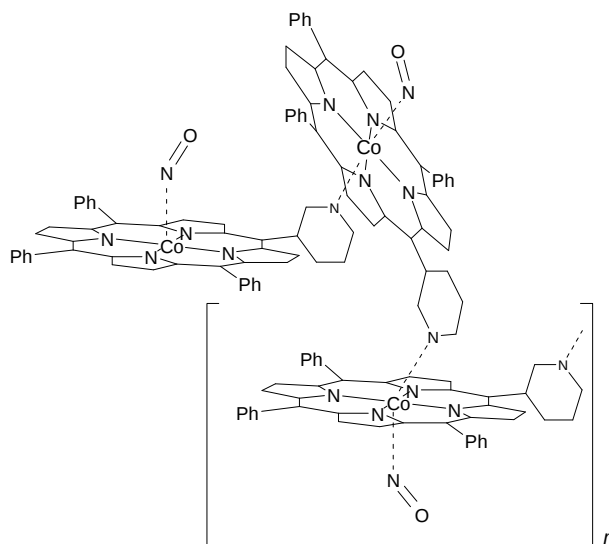


Схема 14

Таким образом, самоорганизация молекул *моно*-пиридилтрифенилпорфиринов железа и кобальта в твердой фазе ведет к образованию микропористых супрамолекулярных ансамблей, содержащих координационно-ненасыщенный ион металла. Проведенные исследования показывают перспективность использования этих материалов для создания переносчиков кислорода, селективных адсорбентов малых молекул, твердофазных резервуаров для хранения окиси азота. Представляется реальным использование отмеченных систем в качестве газовых сенсоров и в гетерогенном катализе, и в этом направлении ведутся интенсивные исследования.

Работы выполнены при финансовой поддержке INTAS, CRDF, CRDF/NFSAT, ISTC (гранты #911, AC2-2520-TB-03, CH-053-02, A-484).

**ՄԻԿՐՈԾԱԿՈՏԿԵՆ ՄԵՏԱՂԱՊՈՐՖԻՐԻՆԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՀԵՏ ՏԱՐԲԵՐ
ԲՆՈՒՅԹԻ ԼԻԳԱՆԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՍՊԵԿՏՐԱԼ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ

Օպտիկական սպեկտրալ եղանակներով հարուստ ինֆորմացիա է ստացված այն պրոցեսների վերաբերյալ, որոնք տեղի են ունենում բազմաթիվ ֆերմենտների ակտիվ կենտրոնը մոդելավորող մետաղապորֆիրինների կոորդինացիոն ոլորտում: Այդ ինֆորմացիան հասանելի է դարձել ի շնորհիվ եղանակի, որը ապահովում է լիզանդների փոխազդեցությունը մետաղապորֆիրինային ամորֆ, միկրոձակոտկեն թաղանթների հետ: Ակնարկի առաջին մասում դիտարկված է ազոտի օքսիդների փոխազդեցությունը մետաղապորֆիրինների հետ, ընդ որում հատուկ ուշադրություն է դարձված հեմոպրոտեիններ մոդելավորող երկաթ-պորֆիրիններին: Երկրորդ մասը նվիրված է կիրառական հեռանկար ունեցող կոորդինացիոն չհագեցած մետաղաիոն պարունակող պորֆիրինային միկրոձակոտկեն կառուցվածքներին և ցույց է տրված նրանց կիրառական պոտենցիալը ծառայելու որպես փոքր մոլեկուլների սելեկտիվ կլանիչ և ազոտի օքսիդի պնդաֆազ ամբարիչ:

**SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE REACTIONS
OF METALLOPORPHYRINS WITH VARIOUS LIGANDS IN POROUS LAYERED
SOLIDS**

T. S. KURTIKYAN

Porous layered solids prepared by the vacuum sublimation of the metalloporphyrin (MP) complexes onto low temperature substrate generate the opportunity to investigate the interactions of these enzymes' models with volatile reactants. The solvent-free medium gives relatively sharp bands in the FTIR spectra, which combined with isotopic labeling experiments, provides reasonable assignment of the structures of intermediates and key insight into reaction mechanisms. Two types of questions are considered. The first one reviewed here are investigations using such techniques of the reactions between various MP and the nitrogen oxides NO and NO₂ to give such species as Fe(Por)(NO), Fe(Por)(ONO) and Fe(Por)(O₂NO). Also described are subsequent reactions of these with NO and other NO_x as well as with various Lewis bases. These systems are simple models providing fundamental information and insight relevant to the reactions of key metalloproteins such as hemoglobin with nitric oxide, nitrite ion and other potentially biologically important nitrogen oxides. The second part of review describes investigations that pursue the goal to create metalloporphyrins' assemblies with robust microporous network containing unsaturated metallocenter. It is shown that self-assembly of meso-monopyridyltriphenylporphyrinato metallocomplexes MeM-4(3)-PyTPP (Me – Fe, Co) in layers leads to formation of such type of coordination oligomers. The application potential of these systems to function as selective adsorbents of small molecules and solid state NO storage devices is demonstrated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Куртиян Т. С., Гаспарян А. В., Мартиросян Г. Г., Жамкочян Г. А. // Журнал прикладной спектроскопии, 1995, т. 62, с. 62.
- [2] Yoshimura T. // Inorg. Chim. Acta, 1984, p. 83.
- [3] Lin R., Farmer P. // J. Amer. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 1143.
- [4] Lorković I. M., Ford P. C. // J. Amer. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 632.
- [5] Kurtikyan T. S., Martirosyan G. G., Lorkovic' I. M., Ford P. C. // J. Amer. Chem. Soc., 2002, v. 124, p. 10124.
- [6] Martirosyan G. G., Azizyan A. S., Kurtikyan T. S., Ford P. C. // Inorg. Chem., 2006, v. 45, p. 4079.
- [7] Martirosyan G. G., Azizyan A. S., Kurtikyan T. S., Ford P. C. // Chem. Commun., 2004, p. 1488.
- [8] Kurtikyan T. S., Ford P. C. // Angew. Chem. Int. Edit., 2006, v. 45, p. 492.
- [9] Kurtikyan T. S., Hovhannisyan A. A., Hakobyan M. E., Patterson J. C., Iretskii A., Ford P. C. // J. Amer. Chem. Soc., 2007, v. 129, p. 3576.
- [10] Novozhilova I. V., Coppens P., Lee J., Richter-Addo G. B., Bagley K. A. // J. Am. Chem. Soc., 2006, v. 128, p. 2093.
- [11] Kurtikyan T. S., Hovhannisyan A. A., Gulyan G. M., Ford P. C. // Inorg. Chem., 2007, v. 46, p. 7024.
- [12] Куртиян Т. С., Степанян Т. Г., Аюбян М. Е. // Координационная химия, 1999, т. 25, с. 772.
- [13] Куртиян Т. С., Степанян Т. Г., Мартиросян Г. Г., Казарян Р. К., Мадакян В. Н. // Координационная химия, 2000, т. 26, с. 368.
- [14] Куртиян Т. С., Степанян Т. Г., Гаспарян А. В. // Координационная химия, 1997, т. 23, с. 604.
- [15] Куртиян Т. С., Степанян Т. Г. // Изв. РАН, Сер. хим., 1998, с. 716.
- [16] O'Shea S. K., Wang W., Wade R. S., Castro C. E. // J. Org. Chem., 1996, v. 61, p. 6388.
- [17] Goodwin J. A., Kurtikyan T. S., Bin Zheng B., Parmley D., Howard J., Green Sh., Walsh R., Standard J., Mardiyukov A. N., Przybyla D. // Inorg. Chemistry, 2005, v. 44, p. 2215.
- [18] Kurtikyan T. S., Mardiyukov A. K., Goodwin J. A. // Inorg. Chemistry, 2003, v. 42, p. 8489.
- [19] Wyllie G. R. A., Scheidt W. R. // Chem. Rev., 2002, v. 102, p. 1067.
- [20] Kurtikyan T. S., Martirosyan G. G., Hakobyan M. E., Ford P. C. // Chem. Comm., 2003, p. 1706.
- [21] Kurtikyan T. S., Gulyan G. M., Martirosyan G. G., Lim M. D., Ford P. C. // J. Amer. Chem. Soc., 2005, v. 127, p. 6216.
- [22] Kirch M., Korth H.-G., Sustmann R., de Groth H. // Biol. Chem., 2002, v. 383, p. 389.
- [23] Imamura T. and Fukushima K. // Coord. Chem. Rev., 2000, v. 198, p. 133.
- [24] Smithenry D. W., Suslick K. S. // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2004, v. 8, p. 182.
- [25] Suslick K. S., Rakow N. A., Kozal M. E. and Chou J.-H. // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2000, v. 4, p. 407.
- [26] Iengo E., Zangrando E., Minatel R. and Alessio E. // J. Amer. Chem. Soc., 2002, v. 124, p. 1003.
- [27] Lin K.-J. // Angew. Chem. Int. Edit., 1999, v. 38, p. 2730.
- [28] Куртиян Т. С., Мадакян В. Н. // Координационная химия, 1992, т. 18, с. 139.
- [29] Куртиян Т. С., Мадакян В. Н. // Координационная химия, 1992, т. 18, с. 869.
- [30] Kurtikyan T. S., Martirosyan G. G., Madakyan V. N. Spectroscopy of Biological Molecules: New Directions. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1999, p. 704.
- [31] Fleicher E. B., Shachter A. M. // Inorg. Chem., 1991, v. 30, p. 3763.
- [32] Куртиян Т. С., Мартиросян Г. Г., Казарян Р. К., Мадакян В. Н. // Изв. РАН, Сер. хим., 2001, с. 613.
- [33] Kurtikyan T. S., Ogden S. J., Kazaryan R. K., Madakyan V. N. // Eur. J. Inorg. Chem., 2003, p. 1861.
- [34] Kurtikyan T. S., Mardiyukov A. N., Kazaryan R. K., Goodwin J. A. // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2003, v. 7, p. 775.

- [35] Куртикян Т. С., Мартиросян Г. Г., Гаспарян А. В., Жамкочян Г. А. // Журнал прикладной спектроскопии, 1993, т. 59, с. 452.
- [36] Куртикян Т. С., Мартиросян Г. Г., Казарян Р. К., Мадакян В. Н. // Координационная химия, 2001, т. 27, с. 898.
- [37] Куртикян Т. С., Мартиросян Г. Г., Казарян Р. К., Мадакян В. Н. // Координационная химия, 2003, т. 29, с. 442.
- [38] Куртикян Т. С., Казарян Р. К., Мадакян В. Н. // Изв. РАН. Сер. хим., 2003, с. 377.
- [39] Kurtikyan T. S., Ogden S. J., Kazaryan R. K., Madakyan V. N. // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2003, v. 7, p. 623.
- [40] Куртикян Т. С., Мартиросян Г. Г., Акопян М. Е. // Кинетика и катализ, 2001, т. 42, с. 312.
- [41] Куртикян Т. С., Гаспарян А. В., Мартиросян Г. Г., Жамкочян Г. А. // Кинетика и катализ, 1995, т. 36, с. 160.
- [42] Kurtikyan T. S., Markaryan E. R., Mardyukov A. N., Goodwin J. A. // Inorg. Chem. 2007, v. 46, p. 1526.
- [43] Kurtikyan T. S., Harutyunyan H. A., Ghazaryan R. K., Goodwin J. A. // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2006, v. 10, p. 971.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК УДК 541.124.7:518.5

ЦЕПНЫЕ ГАЗОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

А. А. МАНТАШЯН

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

В обзоре обобщены результаты исследований в области газофазных цепных реакций, выполненных в последние годы в ИХФ НАН РА, направленные на решение вопросов, представляющих практический интерес, таких, как:

- повышение избирательности процесса окислительного превращения природного газа в метанол;
- особенности холодных пламен (ХП) углеводородов циклического строения, в частности циклогексана, содержащихся в различного рода углеводородных топливах, на интенсивность и полноту сгорания которых влияют ХП примесей циклогексана;
- осуществление сопряженных процессов превращения диоксида серы SO_2 с образованием SO_3 и элементарной серы под воздействием цепных реакций окисления углеводородов и водорода.

Результаты этих исследований могут стать основой для дальнейших практических разработок – создания промышленных процессов переработки природного углеводородного сырья и решения экологических проблем, связанных с улавливанием и утилизацией SO_2 из отходящих газов тепловых электростанций и металлургических производств.

Рис. 8, табл. 3, библи. ссылок 54.

Настоящий обзор написан в связи с 60-летием "Химического журнала Армении". В нем в обобщенном виде представлены результаты исследований в области газофазных цепных реакций, выполняемых в Институте химической физики (ИХФ) НАН Республики Армения.

С точки зрения теории химического превращения исследования в области газофазных цепных реакций из стадии изучения феноменологии перешли в стадию изучения кинетики детального химического механизма этих сложных реакций, создавая научные основы для разработки и эффективного осуществления практически важных процессов.

Радикально-цепные реакции окисления являются одним из основных путей переработки природного углеводородного сырья в ценные промышленные продукты, а

высокотемпературное горение их широко используется для получения тепловой энергии в больших масштабах в быту и технике. Важную роль в развитии исследований данного направления на разных его этапах сыграло применение чувствительных физико-химических методов и разработка специальных методик по обнаружению промежуточных продуктов и свободных радикалов. Обнаружение свободных радикалов, изучение их кинетического поведения в реакциях окисления и в холодных пламенах углеводородов, с одной стороны [1-7], и математическое моделирование этих сложных процессов, с другой [8-12], направленные на установление детального механизма, весьма актуальны для целенаправленного использования этих процессов на практике.

Вместе с тем определенный интерес представляет также новое направление исследований, основанное в ИХФ НАН РА и развиваемое совместно с Государственным инженерным университетом Армении, – осуществление сопряженных процессов превращения различных соединений в среде цепных газофазных реакций. Проведен ряд исследований, в которых осуществлены и изучены превращения твердофазных неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций окисления и хлорирования углеводородов, а также водорода. Результаты этих исследований в общем виде приводятся в работах [13,14], в которых рассмотрены также теоретические предпосылки возможности осуществления таких процессов. Под воздействием цепных реакций удастся осуществлять процессы восстановления сульфидов и оксидов металлов, хлорирование оксидов металлов, превращения солей металлов вплоть до восстановления металлов и т. д. Эти процессы осуществляются при пониженных температурах и с высокими скоростями. Новый подход позволяет осуществлять также сопряженные процессы химических превращений газофазных неорганических соединений – процессы сугубо гомогенного характера в среде цепных газофазных реакций и, в частности, сопряженные процессы химического превращения оксидов серы [15-22].

I. Окислительное превращение природного газа

Решение проблемы прямого окислительного превращения природного газа – метана, в такие важные для химической промышленности соединения, как метанол, формальдегид, а также «синтез газ» без применения специальных катализаторов остается актуальной научной задачей.

Как известно, эти соединения в промышленности получают каталитическим путем из природного газа ступеньчатым превращением его вначале в "синтез газ" (смесь водорода и монооксида углерода), затем из «синтез газа» тоже каталитическим путем синтезируют метанол, а из последнего получают формальдегид путем его дальнейшего каталитического окисления. Очевидно, получение этих продуктов непосредственно из природного газа путем прямого его окисления может стать весьма рациональным не только с технологических

позиций, но и позволит избежать потери исходных соединений на каждой из перечисленных стадий.

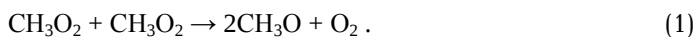
Решение задачи превращения метана – природного газа, в метанол представляется особо важным, т. к. метанол является не только ценным сырьем для химического синтеза, но и жидким топливом, имеющим перспективу применения также в качестве моторного топлива. Превращение метана в метанол можно рассматривать как своего рода процесс сжижения его, что одновременно решает ряд проблем, в том числе и связанных с транспортировкой газа по многокилометровым трубопроводам.

Безусловно, решение этой практически важной задачи упирается в необходимость знания детального механизма вырожденно-разветвленной радикально-цепной реакции окисления метана.

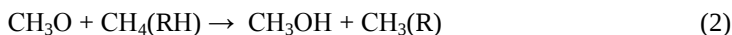
а) Механизм окисления метана. Установление химического механизма окисления метана, простейшего алкана, всегда было в центре внимания исследователей как к модельной вырожденно-разветвленной цепной реакции. В начале развития цепей в этой реакции образуются алкильные (CH_3) радикалы, которые, реагируя с кислородом, переходят в алкилпероксидные (CH_3O_2). Считалось, что продукты реакции образуются из этих радикалов в результате изомеризации и распада их (формальдегид) или взаимодействия с метаном (гидропероксид метила). Такой механизм приводится в известных монографиях Н.Н.Семенова [23] и В.Я.Штерна [24], Б.Льюиса и Э.Эльбе [25].

Однако обнаружение радикалов в реакциях фотохимического [26] и термического [27, 28] окисления метана, а также других углеводородов, изучение кинетических закономерностей пероксидных радикалов в этих реакциях привели к другим выводам [2, 3].

На основе прямых экспериментальных данных по свободным радикалам было установлено, что метилпероксидные радикалы вступают в нелинейные (квадратичные) реакции взаимодействия друг с другом, образуя алкоксильные радикалы:



Далее развитие цепей и образование основных продуктов окисления (формальдегида и метанола) связаны с реакциями этих более активных радикалов:



Предложенный и экспериментально обоснованный данный механизм был проанализирован также методом математического моделирования и была показана его адекватность экспериментальным данным по кинетике расхода исходных реагентов, накоплению стабильных продуктов реакции и свободных радикалов [11]. Моделирование механизма окисления метана при повышенных давлениях на основе этих элементарных реакций проводилось и в работе [12].

б) Окисление метана, промотированное добавками пропана. Приведенный выше механизм предсказывает, что повышение температуры проведения процесса будет способствовать образованию формальдегида, а понижение ее и повышение давления (концентрации метана) – образованию метанола, т. к. энергия активации реакции (3) существенно выше энергии активации реакции (2) ($E_3 = 25\div 30$, а $E_2 = 11$ ккал/моль [8]). Однако с понижением температуры процесс замедляется, в основном, из-за наиболее тяжелого акта – зарождения цепей.

Исходя из этих обстоятельств в работах [29-33] были проведены исследования по окислению метана с добавками пропана – более легко окисляющегося углеводорода – с более слабыми связями, чем С-Н в метане, что позволило облегчить стадию инициирования цепей, повлиять на их развитие и в результате понизить температуру окислительного процесса.

Как показано в [29-33], добавки пропана действительно промотируют окисление метана. В частности, смеси, содержащие пропан, самовоспламеняются при более низких давлениях, чем исходная метан-кислородная смесь без пропана. На рис. 1 приводятся пределы самовоспламенения при разных температурах для смесей с добавками и без добавок пропана ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:1,5:0,2$; $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1,5$). При всех температурах смеси с добавками самовоспламеняются при вдвое пониженных давлениях реагирующей смеси. Эксперименты проводились в статических условиях в реакторе объемом $V=680$ см³. Кинетика окисления метана при разных температурах изучалась при сравнительно низком давлении реагирующей смеси $P=120$ Торр во избежание самовоспламенений.

Добавки пропана, как и предполагалось, позволяют проводить процесс при более низких температурах, при которых метан-кислородные смеси при том же исходном давлении $P_{\text{исх}}=120$ Торр не окисляются даже при очень длительных временах экспозиции.

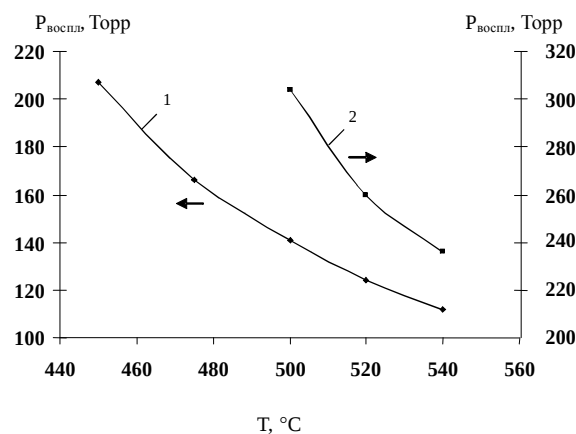


Рис. 1. Зависимость пределов самовоспламенения от температуры для смесей: 1 - $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1,5:0,2$; 2 – $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1,5$; [31].

К аналогичным выводам приводят также результаты математического моделирования кинетической модели окисления метана с добавками и без добавок пропана. Кинетическая модель окисления метана включала 43 элементарных акта [11]. Была показана адекватность этой модели экспериментально установленным кинетическим закономерностям окисления метана, включая данные по кинетике пероксидных радикалов. В расчетах с добавками пропана модель окисления метана была дополнена блоком элементарных реакций (63 реакции), отражающих участие пропана в сопряженном окислительном процессе [33].

В целом совокупность данных, полученных по влиянию иницирующего и промотирующего воздействия добавок пропана на окисление метана, сводится к тому, что сопряженный процесс окисления этих двух углеводородов позволяет снизить температуру окисления и, тем самым, согласно механизму окисления метана (реакции (2) и (3)), изменить соотношение метанол-формальдегид в пользу метанола. График зависимости этого соотношения от температуры приводится на рис. 2 для смесей $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$ и $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=1:2:0,2$ [31]. Как видно из приведенных зависимостей, снижение температуры в обоих случаях приводит к возрастанию этого соотношения. Однако смеси с добавками пропана оказывают более эффективное воздействие на изменение этого соотношения. Так, при 450°C с добавками пропана соотношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ достигает величины 2 и дважды превосходит значение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ без добавок пропана (рис. 2). Тем не менее, следует отметить, что приведенные соотношения построены по максимальным концентрациям метанола, которые достигаются, когда добавленный пропан полностью израсходован и в наивысших концентрациях накапливается активный продукт его окисления – ацетальдегид. Именно после этого в процессе наблюдается заметный расход исходного метана. Иначе говоря, в начале окисляется пропан и с накоплением ацетальдегида наблюдается эффективная интенсификация сопряженного процесса.

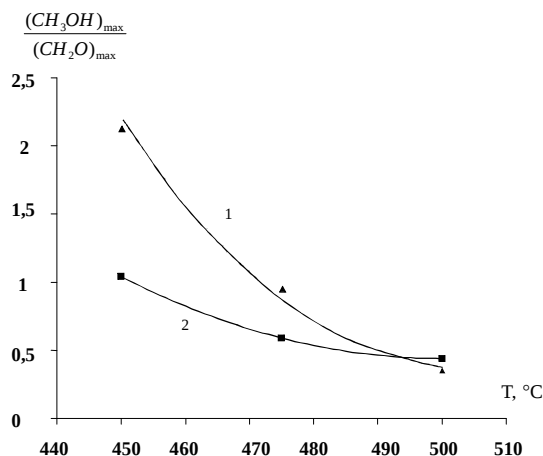


Рис. 2. Зависимость отношения максимальных концентраций CH_3OH и CH_2O от температуры при $P_0 = 120$ Торр. 1– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$; 2– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:2:0,2$ [31].

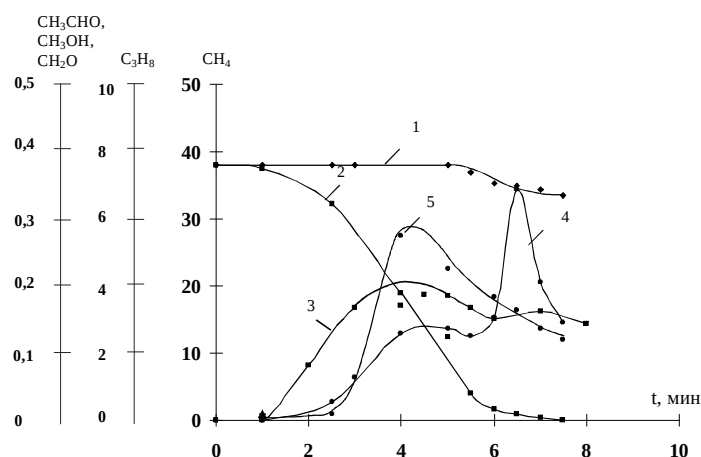


Рис. 3. Кинетика окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0.2$ при $P_0=120 \text{ Torr}$ и $T = 450^\circ\text{C}$: 1 – CH_4 , 2 – C_3H_8 , 3 – CH_2O , 4 – CH_3OH , 5 – CH_3CHO [31].

Это наглядно демонстрируют данные, представленные на рис. 3 [31]. Из этих данных можно сделать вывод о важной роли ацетальдегида в реализации разветвлений, т.е. активации процесса в целом. Одновременно он, очевидно, выступает в роли активного донора атомов водорода в реакции (2). В связи с этим следует обратить внимание на то, что на кинетической кривой накопления метанола появляется второй максимум после достижения максимальной концентрации ацетальдегида, который далее, расходуясь, способствует росту концентрации метанола. Отсюда следует, что чем ниже температура, тем медленнее окисляется пропан и позже достигается максимум по накоплению ацетальдегида, и позже он включается в активацию процесса, в том числе в роли донора водорода. Однако при всем при этом, можно было бы предположить, что воздействие добавок пропана связано с тем, что существенное прибавление выхода метанола связано с образованием существенной части метанола из пропана в ходе окисления его в метан-кислородной смеси. Исходя из этого в [31, 32] были поставлены также опыты по окислению добавленного количества пропана. В реагирующей смеси пропан был заменен азотом ($\text{N}_2:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0.2$), поддерживая общее давление реагирующей смеси по-прежнему 120 Torr при 475°C . Было установлено, что максимальная концентрация метанола, накапливающегося в результате окисления пропана, ниже (в 1,5 раза) даже концентрации метанола при окислении метана без добавок пропана в тех же условиях. Между тем, в метан-кислородной смеси с добавкой пропана максимальная концентрация метанола значительно больше и в 1,35 раза превосходит сумму максимальных концентраций метанола, полученных при раздельном окислении метана и пропана. Этот нелинейный – синергический эффект интенсификации образования метанола в сопряженном процессе, очевидно, связан с комплексным воздействием пропана на процесс.

в) Окисление метана в неизотермических условиях в двухсекционном реакторе.

Обсуждение результатов, полученных по окислению метана с добавками пропана, показывает, что понижение температуры процесса, согласно механизму, действительно приводит к увеличению избирательности процесса по метанолу. Вместе с этим было установлено, что продукт окисления пропана – ацетальдегид, оказывает не только инициирующее и активирующее воздействие, но и, вероятно, участвует в образовании метанола в элементарном акте (2) в качестве донора водорода.

В развитие представлений о проведении процесса при пониженных температурах, способствующих повышению избирательности процесса по метанолу, в последующих исследованиях был применен также другой подход – осуществление окисления метана в неизотермических условиях в двухсекционном реакторе [34]. Процесс проводился в проточных условиях. В первой секции реактора поддерживается повышенная температура, где и осуществляется термическое инициирование процесса. Затем процесс, вышедший из периода индукции, в проточном режиме переходит во вторую секцию, в которой продолжает развиваться при пониженной температуре. При этом поступление реагирующей смеси из первой секции во вторую обеспечивается в непрерывном потоке через узкую трубку, соединяющую эти секции, которые обеспечены отдельным терморегулируемым подогревом. Такой подход позволяет обеспечить протекание процесса при пониженных температурах исключительно путем термического инициирования, тем самым более однозначно проявить влияние температуры на избирательность процесса окисления метана по образованию метанола.

Следует отметить, что реактор такой конструкции впервые был применен в [35, 36] для стабилизации холодных пламен углеводородов. Он позволял подготавливать холодное пламя в первой секции и стабилизировать его во второй секции при разных температурах. Аналогичная задача изменения температурных условий в двух секциях ставилась и в данном исследовании по окислению метана. Изучались метан-кислородные смеси того же состава $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ и при тех же давлениях 120 *Torr*, что и в предыдущих исследованиях с добавками пропана. Изучались также смеси, содержащие добавки пропана, что и в предыдущих исследованиях ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$), но уже в неизотермических условиях при том же $P=120$ *Torr* в проточном реакторе.

Первая серия опытов без добавок пропана, как и вторая с пропаном, проводилась при постоянной температуре и постоянном времени контакта – $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 30$ с. Менялась температура во второй секции – T_2 . При постоянной скорости подачи реагирующей смеси в реактор время контакта во второй секции менялось с изменением температур $T_2 = 500\text{--}350^\circ\text{C}$ пропорционально T_1/T_2 .

В этих условиях в первой секции расходуется 7,5% исходного метана и соотношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ составляет 0,76, а когда температура во второй секции тоже высокая и такая же, что и в первой $T_1=T_2=500^\circ\text{C}$, а общее время контакта уже $\tau_1+\tau_2=90$ с, то концентрация формальдегида теперь превосходит концентрацию метанола в 2,4 раза.

Экспериментальные данные во всем диапазоне изученных температур T_2 приводятся в табл. 1 [34].

Как видим, расход метана в двух секциях, вместе взятых, превосходит расход в первой секции при условиях пониженных температур во второй секции, что свидетельствует о том, что смесь, поступающая из первой секции во вторую с пониженной температурой, продолжает реагировать в условиях с низкой температурой. При этом с понижением температуры во второй секции увеличивается выход метанола и растет соотношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$, превышая величину 1,2 при 450°C . Следует отметить, что при тех же пониженных температурах и тех же скоростях газового потока, когда $T_1=T_2$, т. е. когда температура понижена в обеих секциях, скорость превращения и выход продуктов сильно снижаются, а при 400°C процесс вовсе не протекает.

Добавки пропана в этих же условиях, когда $T_1=500^\circ\text{C}$, делают процесс более эффективным, увеличивая выход продуктов и обеспечивая протекание процесса при еще более низкой температуре $T_2=400^\circ\text{C}$. Экспериментальные данные приводятся в табл. 2. Соотношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ теперь достигает величины 1,35. Данные по изменению соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ с изменением T_2 для смесей с добавками и без добавок приводятся на рис. 4, наглядно демонстрируя эффект воздействия температуры процесса на его избирательность по метанолу.

Таблица 1

Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; $P = 120 \text{ Torr}$ при постоянном времени контакта ($\tau = 30 \text{ с}$) и температуре $T_1 = 500^\circ\text{C}$ в первой секции и различных температурах T_2 во второй секции

№	Температура во второй секции, $^\circ\text{C}$	Парциальные давления продуктов реакции, Torr					Расход метана, %	Время контакта во второй секции, с
		CH_2O	CH_3OH	H_2	CO	CO_2	$\Delta[\text{CH}_4]$	τ_2
1	комн.	0,05	0,038	0,013	2,2	0,4	7,5	–
2	500	0,12	0,052	0,024	5,7	1,5	18,7	60
3	475	0,075	0,0825	0,014	4	0,6	12,5	62
4	450	0,052	0,063	0,014	3,6	0,5	10	64
5	400	0,051	0,05	0,014	2,9	0,4	8,75	68
6	350	0,05	0,04	0,013	2,03	0,38	8	74

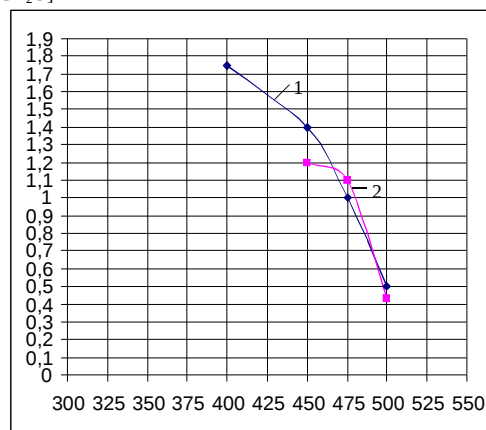
 $[\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{CH}_2\text{O}]$
T, $^\circ\text{C}$

Рис. 4. Изменение соотношения $[\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{CH}_2\text{O}]$ при постоянной температуре в первой секции 500°C и различных температурах во второй секции, по данным табл. 1 и 2: 1 – для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8$, 2 – для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2$ [34].

Таблица 2

**Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$; $P=120$ Торр при постоянном времени
контакта
($\tau = 30$ с) и температуре $T_1=500^\circ\text{C}$ в первой секции и различных температурах T_2 во второй
секции**

№	Температура во второй секции, оС	Парциальные давления продуктов реакции, Торр								Расход метана, %	Расход пропана, %	Время контакта во второй секции, с
		CH_2O	CH_3OH	CH_3CHO	C_3H_6	C_2H_4	CO	CO_2	H_2	$\Delta[\text{CH}_4]$	$\Delta[\text{C}_3\text{H}_8]$	τ_2
1	комн.	0,15	0,09	0,3	2	0,8	3,2	1,7	1,8	5,2	57	–
2	500	0,21	0,11	0,8	3,8	1,8	6,6	4	3,6	16	100	60
3	475	0,18	0,18	0,6	3,4	1,4	6	3,5	3,3	11	94	62
4	450	0,18	0,26	0,5	3	1,2	5,2	2,7	2,8	9,3	76	64
5	400	0,16	0,28	0,4	2,2	1	4	2,2	2,2	7,5	71	68
6	350	0,15	0,09	0,3	2	0,8	3,2	1,7	1,8	5,2	57	74

Отличие данных с добавками пропана в этой серии экспериментов от экспериментов в статических условиях заключается в том, что пропан в первой секции реактора подвергается превращению при высокой температуре, и во вторую секцию поступает реагирующая смесь, уже содержащая ацетальдегид. В статических условиях при пониженных температурах, как уже отмечалось, пропан превращался в периоде индукции за достаточно большое время. Например, при 450°C пропан расходовался за 5-6 *мин*, а концентрация ацетальдегида при этом достигала максимальных значений на 4 минуте (рис. 3). Между тем, в двухсекционном реакторе это превращение происходило за гораздо меньшие времена ($\tau_1 = 30$ с) в силу высокой температуры ($T_1=500^\circ\text{C}$). Интересно, что окисление добавленного пропана в смеси $\text{N}_2:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2=1:2:0,2$, т.е. без наличия метана, протекает не полностью (26%), и при этом в продуктах реакции метанол не обнаруживается. При наличии же метана те же количества пропана расходуются полностью. Этот синергический эффект взаимного влияния окисления пропана и метана в сопряженном процессе наблюдается и, как уже было отмечено выше, при проведении процесса в статических условиях.

Необходимо отметить, что рассмотренные здесь результаты исследований получены при минимальном давлении реагирующей смеси и относительно малых временах контакта во второй секции (τ_2), обусловленной размерами реактора. Очевидно, повышение давления позволит усилить интенсивность процесса и, в частности реакцию (2), что может привести к возможности осуществления процесса во второй секции при еще более низких температурах.

Результаты данных исследований лишь демонстрируют справедливость предлагаемого подхода с целью повышения избирательности процесса по образованию метанола. Поиску оптимальных условий избирательного превращения метана в метанол должны быть посвящены специальные исследования в широком диапазоне изменения параметров (T_1 , T_2 , τ_1 , τ_2 , P , $\text{RH}:\text{O}_2$).

г) Холодные пламена циклогексана. Явление холодных пламен, сопровождающее окисление углеводородов, привлекало внимание исследователей как с теоретических, так и практических точек зрения. Необходимо было установить причины возникновения ХП, их природу и взаимосвязь с механизмом медленного окисления, что имело важное значение с точки зрения теории химического превращения и химической кинетики цепных реакций. Считается, что ХП являются, например, причиной явления стука, наблюдаемого при работе двигателей внутреннего сгорания, и поэтому установление природы ХП позволит устранить эти нежелательные явления и регулировать процесс горения, обеспечивая более эффективное горение топлива.

Изучение ХП алканов и алкенов на радикальном уровне [3, 35, 36] позволило установить, что ХП по сути являются цепным взрывом, который не завершается полностью и тормозится на начальных стадиях из-за саморазогрева. В результате возрастания температуры процесс переходит в область отрицательного температурного коэффициента и возвращается в режим медленной реакции.

Как установлено в [3, 35, 36], на примере алканов и алкенов с появлением ХП вспышек наблюдается резкое возрастание концентрации свободных радикалов. Концентрация пероксидных радикалов RO_2 достигает величин ($10^{14} \div 10^{15}$ *част/см³*, практически на два порядка превышая концентрации радикалов в медленной реакции при тех же параметрах (Р, Т, $RH:O_2$). Отсюда можно заключить, что, если эти углеводороды содержатся в определенном количестве в том или ином виде топлива, то их ХП окисление, которое наблюдается для алканов и алкенов уже при 320-350°C, безусловно, должно иметь эффективное воздействие на горение основного топлива – инициирование и развитие процесса, на его скорость и полноту сгорания. В то же время ХП циклических углеводородов и, в частности циклогексана, который содержится в значительных количествах в различных видах топлив, мало изучены даже в феноменологическом аспекте. Между тем, данные по ХП циклогексана должны представлять не только определенный теоретический интерес с точки зрения строения этого углеводорода, но и практический, поскольку известно, что ХП в этом случае, по данным работы [37], возникают при еще более низких температурах ~230°C. Однако при этом наблюдаемые в данной работе ХП вспышки циклогексана характеризуются относительно длительными периодами задержки, иногда достигающими 3-5 *мин*. Этот экспериментально наблюдаемый факт может быть связан с тем, что исследования в работе [37] были проведены в реакторе малого объема ($V = 150$ *см³*), а следовательно, и с большой удельной поверхностью S/V (S – поверхность, V – объем реактора, S/V (0,96 *см⁻¹*), что благоприятствует обрыву цепей и в результате может оказать замедляющее и тормозящее воздействие на процесс ХП горения. Очевидно, по этим же причинам в данных условиях особенности ХП окисления циклогексана могли проявиться не полностью.

В работе [38] ХП окисление циклогексана изучено в реакторе большего объема ($V = 810$ *см³*; $d = 7,3$ *см*; $l = 20$ *см*; $S/V = 0,65$ *см⁻¹*). Полученные результаты позволили установить ряд новых фактов.

Прежде всего необходимо отметить структуру самой ХП вспышки по температурным скачкам ΔT в ходе непрерывного окисления циклогексана в режиме ХП. В зависимости от условий (Р, Т, $C_6H_{12} : O_2$) ХП может характеризоваться одним, единичным, резким подъемом и столь же резким спадом температуры ΔT или несколькими последовательными, накладывающимися всплесками ΔT с относительно медленным спадом температуры после последнего пика (рис. 5). Следует отметить, что в [37] не отмечается наличие структуры по ΔT . Вероятно, авторы наблюдали вспышки с единичным пиком по ΔT . Как и в отмеченной работе, ХП в циклогексане действительно возникают при низких температурах, начиная с 230°C, однако при существенно низких давлениях. Температурная зависимость нижнего предела ХП циклогексана по давлению для смеси $C_6H_6:O_2=1:1$ приводится на том же рис. 5. Так, если при Т (290°C $P_{пред} (10^{12}$ *Torr* ($S/V = 0,65$), то в реакторе с S/V (0,96 [37] это давление составляет (200 *Torr* для такого же состава реагирующей смеси ($C_6H_{12}:O_2=1:1$). Кроме того, в реакторе с меньшим S/V времена задержек, в зависимости от Р, Т и $C_6H_{12}:O_2$,

находятся в пределах 10ч60 с против 3ч5 мин в [37]. Все отмеченные отличия, очевидно, связаны с влиянием S/V на ХП вспышки.

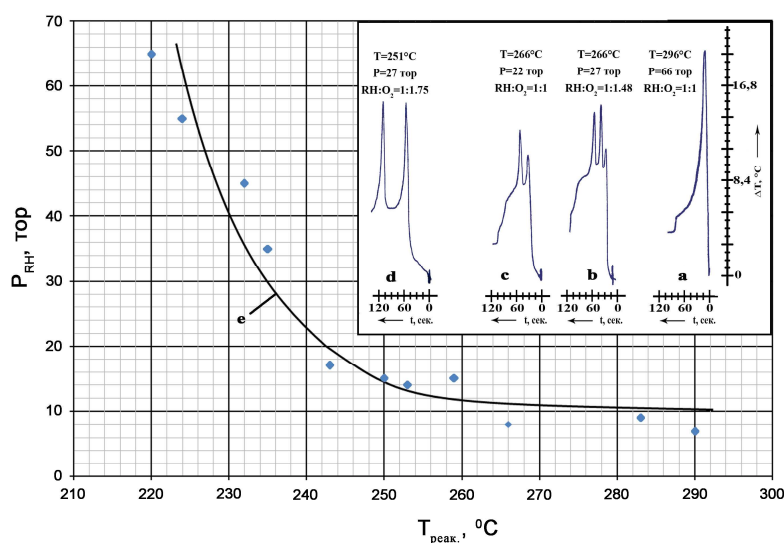


Рис. 5. Температурная зависимость (кр. е) предела холодных пламен циклогексана по давлению ($\text{RH}:\text{O}_2=1:1$). Различные типы проявлений ХП вспышек в зависимости от P , T , $\text{RH}:\text{O}_2$. а – $P_{\text{RH}}=66 \text{ Torr}$, $\text{RH}:\text{O}_2=1:1$, $T_{\text{реак}}=296^\circ\text{C}$; б – $P_{\text{RH}}=27 \text{ Torr}$, $\text{RH}:\text{O}_2=1:1.48$, $T_{\text{реак}}=266^\circ\text{C}$; в – $P_{\text{RH}}=22 \text{ Torr}$, $\text{RH}:\text{O}_2=1:1$, $T_{\text{реак}}=266^\circ\text{C}$; д – $P_{\text{RH}}=27 \text{ Torr}$, $\text{RH}:\text{O}_2=1:1.75$, $T_{\text{реак}}=251^\circ\text{C}$ [38].

Важным фактом является также то, что в результате ХП вспышки давление в реакторе подскакивает на 10ч15 Torr и практически остается постоянным, снижаясь лишь незначительно после затухания ХП. В продуктах реакции при этом обнаруживается ряд соединений – продуктов реакции с меньшим числом атомов углерода, таких, как метан, метанол, этилен, формальдегид, ацетальдегид, H_2 , CO , CO_2 . Эти факты говорят о том, что ХП окисление циклогексана протекает с раскрытием кольца и фрагментацией скелета циклогексана. Расход циклогексана в процессе ХП вспышки достигает 15ч20%, тогда как при окислении пропана – алкана, в результате ХП вспышки расходовалось (5% исходного углеводорода, т.е. в ходе ХП окисления циклогексана расход реагентов существенно выше.

Влияние состава реагирующей смеси на характеристики ХП изучалось при постоянной начальной температуре в реакторе $T_{\text{реак}} = 251^\circ\text{C}$ и различных соотношениях $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2$. Давление циклогексана было постоянным: в одном случае $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=20$, а в другом – 12 Torr. В первом случае при малых содержаниях кислорода – $\text{RH}:\text{O}_2=1:0.5$ наблюдается вспышка с одним пиком ΔT , характеризуемым резким подъемом и медленным спадом температуры. С увеличением содержания кислорода возрастает число пиков и их интенсивность. При $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1.6$ достигаются предельные значения по ΔT , которые с дальнейшим увеличением содержания кислорода остаются постоянными. При малом исходном давлении циклогексана

12 *Torr* при всех содержаниях кислорода наблюдаются единичные пики (T , которые, как и в первом случае, достигают предельного значения с увеличением содержания кислорода и далее остаются постоянными. График зависимости ΔT от содержания кислорода в реагирующей смеси приводится на рис. 6 (кр. 1). Полученные результаты показывают, что характеристики ХП вспышек меняются с расходом одного из компонентов в реагирующей смеси.

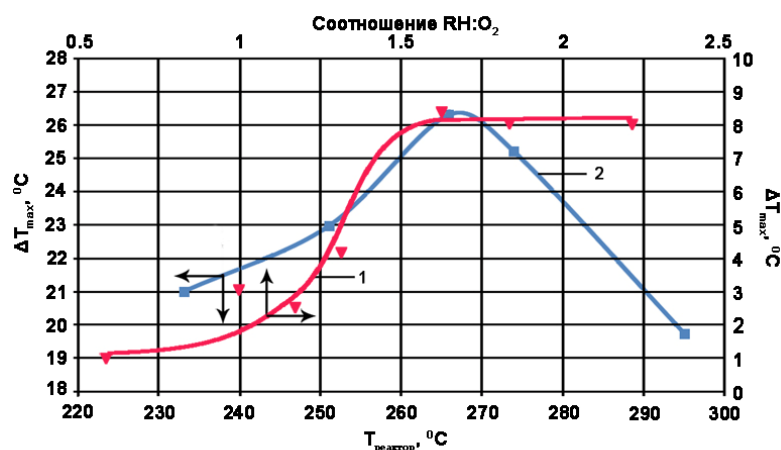


Рис. 6. Зависимость максимальных разогревов ΔT_{max} смеси от исходной температуры в реакторе. $\text{RH}:\text{O}_2=1:1$; $P_{\text{смеси}}=140 \text{ Torr}$ [38].

Температурная зависимость максимальных разогревов (T_{max} при различных начальных температурах в реакторе ($P_{\text{исх}} = 140 \text{ Torr}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$) приводится на том же рис. 6 (кр. 2). ХП вспышки для данной смеси во всем интервале температур характеризуются единичным пиком (T). Как видно из данных по температурной зависимости разогревов ХП вспышек, с увеличением начальной температуры интенсивность саморазогрева (T увеличивается, достигая максимальных значений при 265°C , затем с дальнейшим повышением температуры уменьшается. Эти результаты показывают, что и в случае ХП циклогексана также наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента, характерное для окисления и ХП алканов и алкенов, что свидетельствует об общности механизма явления ХП разных классов углеводородов.

Таким образом, явление ХП при окислении циклогексана в феноменологическом аспекте во многом идентично ХП алканов и алкенов. Однако они отличаются тем, что возникают при более низких температурах и давлениях, что может быть связано с активностью разветвляющего цепи промежуточного продукта. Кроме того, ХП циклогексана при определенных параметрах характеризуются последовательными, накладывающимися друг на друга пиками ΔT в рамках одной вспышки. Очень важным обстоятельством является

также то, что ХП окисление циклогексана протекает с раскрытием кольца и образованием продуктов с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде.

Полученные результаты по ХП циклогексана поднимают ряд вопросов, требующих подробных кинетических исследований, включая исследования на уровне кинетики свободных радикалов. Установление детального механизма ХП циклогексана, наряду с данными по ХП алканов и алкенов, позволит разработать общую концепцию ХП превращения углеводородов различных классов и на такой теоретической основе подойти к решению практически важных проблем.

II. Сопряженные процессы химических превращений под воздействием цепных газофазных реакций

Цепные реакции являются активной газовой средой с высокими концентрациями свободных радикалов – частиц с наиболее высокой химической активностью (со свободной валентностью). Естественно, что свободные радикалы могут реагировать с молекулами различных соединений, введенных в среду данной цепной реакции, если энергии связей в этих соединениях не превосходят энергии связей в молекулах реагентов основной цепной реакции. Более того, соединения, введенные в среду цепной реакции, могут стать полноценными участниками цепного процесса, если в результате их взаимодействия могут образоваться новые радикалы, обладающие достаточно высокой химической активностью, способные участвовать в развитии цепей. В результате реализуется сопряженный цепной процесс.

Новый подход вначале был применен для осуществления превращений твердофазных неорганических соединений. Результаты этих исследований в обобщенном виде приводятся в работах [13, 14], в которых рассмотрены также теоретические предпосылки возможности осуществления таких процессов. Так, например, под воздействием цепных реакций удастся осуществлять процессы восстановления сульфидов и оксидов металлов, хлорирования оксидов металлов, превращения солей металлов вплоть до восстановления металлов и т.д. [13, 14].

а) Окисление SO_2 в SO_3 в среде реакции окисления метана пероксидными радикалами RO_2 и HO_2 . Установление возможности окисления SO_2 в SO_3 свободными радикалами, без применения специальных катализаторов, представляет определенный интерес с точки зрения химии свободных радикалов, а также для осуществления превращения SO_2 в SO_3 (легко улавливаемый оксид серы) в практических целях. Диоксид серы содержится в отходящих газах тепловых электростанций и металлургических производств. Изучение реакций атомов и свободных радикалов с оксидами серы имеет прямое отношение к химии процессов высокотемпературного горения газов, содержащих соединения серы в виде примесей [39-41]. В работе [16] было установлено двоякое воздействие SO_2 на окисление пропана в режиме холодных пламен: при низких температурах добавки SO_2 замедляют

процесс, уменьшая интенсивность и число ХП вспышек, а с повышением температуры оказывают ускоряющее воздействие, и в продуктах реакции обнаруживается серный ангидрид.

Подробные кинетические исследования проведены на примере окисления метана с различным содержанием SO_2 , добавленную в реагирующую смесь [17,19-21,43]. Экспериментальные данные, полученные при двух температурах (455 и 513°C) в статичных условиях, показывают, что добавки SO_2 ускоряют процесс и оказывают влияние на кинетику продуктов реакции и их выход (рис. 7). Реализуется сопряженный процесс. Оказывая столь существенное влияние на процесс добавки SO_2 , тем не менее, не расходуются в заметных количествах (в пределах чувствительности хроматографического анализа). Однако на начальных стадиях в продуктах реакции в незначительных количествах обнаруживается SO_3 – продукт окисления SO_2 [17, 43].

Эксперименты, проведенные в проточных условиях при малых временах контакта, позволили изучить кинетику накопления SO_3 (рис.8). Концентрация SO_3 проходит через максимум при малых временах контакта, т.е. на начальных стадиях сопряженного процесса. Исходя из того, что при этом, как в статических условиях протекания процесса, заметного расхода SO_2 не наблюдается, можно заключить, что по ходу процесса SO_3 образуется и вновь расходуется, восстанавливаясь в SO_2 и оказывая ускоряющее воздействие на всем протяжении развития процесса.

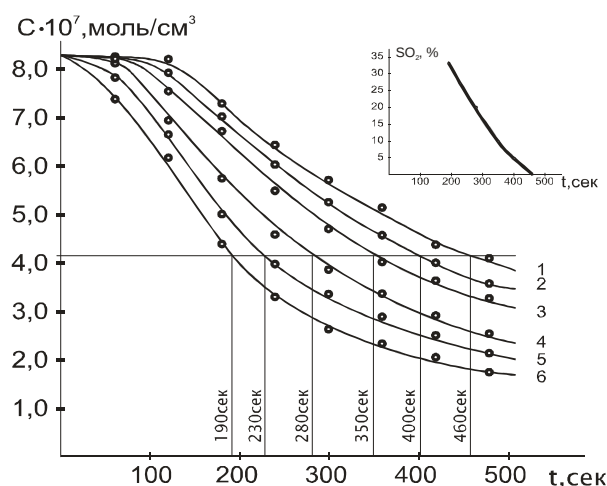
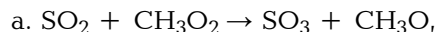
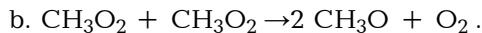


Рис. 7. Кинетика расхода метана для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$, при $P_{\text{исх}} = 117 \text{ Torr}$, $T = 513^\circ\text{C}$, (1) – без добавок SO_2 ; с добавками SO_2 к исходной смеси (2)– 5%; (3) – 10%; (4) – 20%; (5) – 26,8% и (6) – 33%. На оси абсцисс отмечены времена достижения расхода 50% метана для различных добавок SO_2 . В верхнем углу рисунка приведена зависимость этого времени от добавок SO_2 [43].

Анализ наблюдаемых фактов и закономерностей на основе механизма окисления метана позволил прийти к следующим выводам: SO_2 окисляется в SO_3 по реакции:



образуя наряду с SO_3 активный радикал CH_3O , который ответственен за дальнейшее развитие цепей и который образуется (согласно механизму окисления метана) в нелинейной реакции взаимодействия радикалов CH_3O_2 друг с другом:



Эта реакция является лимитирующей стадией развития цепей при окислении метана.

В периоде индукции процесса, когда концентрации радикалов низкие и скорость реакции (b) низкая, реакция (a) может превалировать и способствовать развитию процесса. Действительно, сравнение характерных времен этих двух реакций для разных концентраций пероксидных радикалов может подтвердить этот вывод.

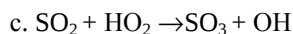
$$\text{Для реакции (a) } \tau_a = \frac{1}{K_a(SO_2)}, \text{ а для реакции (b) } \tau_b = \frac{1}{K_b(RO_2)}.$$

Для константы скорости реакции (b) принято значение $K_b \sim 10^{-13} \text{ см}^3$ [44]. Для константы скорости реакции (a) нет достоверных данных, однако часто предполагается

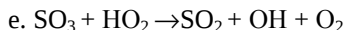
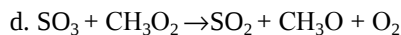
$$\text{значение } K_a \geq 10^{-18} \text{ см}^3. \text{ Тогда } \tau_a = \frac{1}{10^{-18}(SO_2)}, \tau_b = \frac{1}{10^{-13}(RO_2)}.$$

Не трудно увидеть, что $\tau_a = \tau_b$, т.е. реакции (a) и (b) могут иметь соизмеримый вклад в генерацию радикалов CH_3O из радикалов CH_3O_2 при концентрациях $(SO_2) = 10^{18} \text{ част} \cdot \text{см}^3$ (т.е. при содержании SO_2 в реагирующей смеси в несколько процентов), когда концентрация пероксидных радикалов достигает величины $(RO_2) = 10^{13} \text{ част} \cdot \text{см}^3$. Однако следует отметить, что концентрации $(RO_2) \sim 10^{13} \text{ см}^3$ достигаются в развившейся реакции, в области максимальных скоростей. При более низких концентрациях (RO_2) , т.е. в периоде индукции эти концентрации на порядки ниже. Поэтому в начале процесса $\tau_a < \tau_b$, иначе говоря, реакция (a) будет преобладать и оказывать существенное влияние на процесс, сокращая период индукции на начальных стадиях, и продолжать способствовать развитию процесса на его последующих стадиях.

Наряду с реакцией (a) SO_2 может реагировать также с радикалами HO_2 , которые образуются в реакции окисления метана:

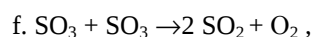


с такой же константой скорости, что и в реакции (a). Для объяснения факта прохождения концентрации SO_3 через максимум было предположено, что SO_3 может восстановиться вновь до SO_2 в реакциях с теми же радикалами:



Можно отметить, что в работе [45] было показано, что SO_3 действительно восстанавливается в SO_2 в среде цепной реакции окисления метанола, очевидно, с участием свободных радикалов.

Кинетическое моделирование механизма окисления метана, включающего 43 элементарных реакций, дополненного реакциями SO_2 и SO_3 , приведенными выше, показало, что при определенных значениях констант скоростей реакций (а), (с), (d), (е) можно объяснить наблюдаемую на опыте кинетику накопления SO_3 (рис. 8, кр. 2) [20]. Расчеты проводились при условии, что максимальная концентрация SO_3 должна быть близка к экспериментально полученной. В расчетах дополнительно рассмотрена также другая предполагаемая реакция расхода SO_3 :



которая также может быть причиной уменьшения концентрации SO_3 и которая по сути является обратной реакцией окисления SO_2 молекулярным кислородом.

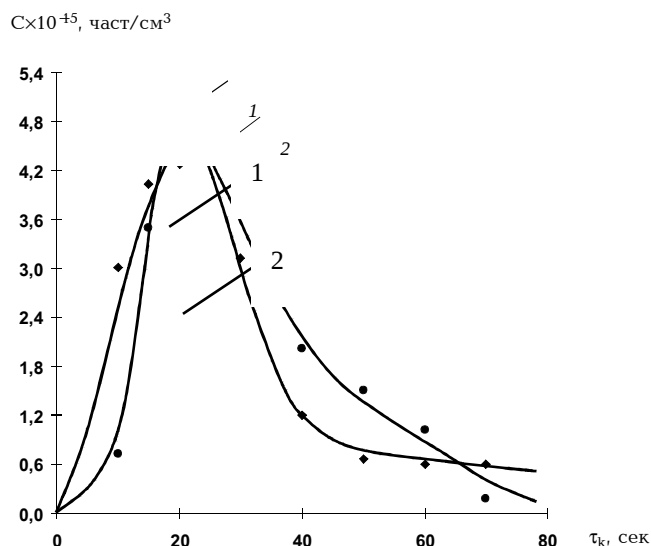


Рис. 8. Кинетика накопления SO_3 при окислении смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=1:1:0,2:0,2$; (1) – экспериментально установленная зависимость; (2) – полученная расчетным путем для значений констант скоростей реакций (2)÷(5): $K_2=10^{-17}$, $K_3=10^{-16}$, $K_4=10^{-14}$, $K_5=10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [43].

6. Превращение SO_2 в среде цепной реакции окисления водорода. В реакции окисления метана участвуют два пероксидных радикала – CH_3O_2 и HO_2 . Естественно, важно было установить роль каждого в окислении SO_2 . С этой целью окисление SO_2 изучалось и в среде окисления водорода, над вторым пределом самовоспламенения, где основными центрами являются радикалы HO_2 [19, 22, 42, 43]. Было установлено, что добавки SO_2 в стехиометрическую смесь снижают верхний предел самовоспламенения, оказывая роль

третьей частицы в реакции $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ эффективнее, чем азот [19]. Однако при этом добавки SO_2 одновременно оказывали ускоряющее воздействие на медленную реакцию окисления водорода над вторым пределом [22, 42]. Медленная реакция с добавками SO_2 изучалась для смесей, богатых водородом ($H_2:O_2=10:6:1$), как в статических, так и струевых условиях. В струевых условиях была получена кинетическая зависимость накопления SO_3 . В этом случае так же, как и в случае окисления метана, кинетическая кривая проходит через максимум, примерно с таким же значением максимальной концентрации SO_3 [22, 46].

Результаты экспериментов показывают, что, как и при окислении метана, заметного расхода SO_2 не наблюдается, а концентрация SO_3 по-прежнему низкая. Эти данные так же, как и в случае окисления метана, были интерпретированы протеканием реакций окисления SO_2 и восстановления SO_3 .

Математическое моделирование окисления водорода проводилось на основе механизма окисления водорода, включающего 16 основных реакций и дополненного реакциями (с), (е) и (f). Расчеты проводились с учетом максимальной концентрации на кинетической кривой накопления SO_3 , полученной экспериментально [22, 43, 46].

Таким образом, совокупность данных по осуществлению сопряженных процессов химического превращения SO_2 под воздействием цепных реакций медленного окисления метана и водорода приводит к выводу, что SO_2 реагирует с пероксидными радикалами CH_3O_2 и HO_2 . Свободная валентность этих радикалов локализована на кислороде, и, следовательно, это обстоятельство способствует передаче атома кислорода диоксиду серы с относительно невысокой энергией активации.

Принципиально важно было изучить цепной процесс окисления водорода с добавками SO_2 в области самовоспламенения, когда в наибольших концентрациях образуются другие радикалы и атомы: OH , H , O [47]. Исходя из этого процесс окисления водорода с добавками SO_2 изучался также при пониженных давлениях – внутри полуострова самовоспламенения. Эксперименты проводились в проточных условиях при трех температурах: 450, 470 и 500°C. Изучались смеси различных составов с различными соотношениями водород-кислород и различным содержанием добавленного SO_2 [22, 48]. Было установлено, что в присутствии добавок сернистого газа при низких давлениях (40 *Torr*) и определенных скоростях газового потока (времени контакта $\tau_k=0,5$ и $1,5$ с) в реакторе устанавливается режим непрерывного пламени. Повышение давления до некоторого предельного значения при том же времени контакта переводит процесс в режим медленной реакции (верхний предел самовоспламенения).

В отличие от режима медленной реакции окисления водорода в режиме стабильных водород-кислородных пламен наблюдается значительный расход добавленного в реагирующую смесь сернистого газа. Экспериментально установленные значения для различных $H_2:O_2:SO_2$ смесей и при различных температурах (450, 470 и 500°C) приводятся в табл. 3. Как видно, наиболее высокий процент превращения наблюдается при наиболее низкой температуре (450°C), достигая ~58%.

Наряду с тем, что в режиме низкотемпературных цепных пламен, в отличие от режима медленной реакции, резко увеличивается процент превращения добавленного в реагирующую смесь сернистого газа, меняется также направление его превращения. В режиме низкотемпературных цепных пламен в продуктах превращения обнаруживается элементарная сера и сероводород – продукты восстановления SO_2 .

Таблица 3

Зависимость расхода SO_2 (%) от температуры для различных смесей

Состав	Температура, °C	Расход SO_2 , %
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=6:1:0.7$	450	39,4
	470	42,4
	500	40,9
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0.9$	450	–
	470	48,1
	500	45,8
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0.45$	450	47,1
	470	49,0
	500	51,9
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0.27$	450	58,3
	470	57,7
	500	–

То, что в среде реакции окисления протекают восстановительные процессы, уже наблюдалось в гетерофазных процессах превращения твердофазных неорганических соединений – оксидов металлов под воздействием цепных газофазных реакций (ВЦР-процессы) [13, 14]. То же самое наблюдалось при высокотемпературном горении водорода [40] и метана [41].

Очевидно, возникающие в цепной реакции определенные атомы и радикалы ведут восстановительный процесс более активно (являются более активными восстановителями), чем сам исходный водород.

Специальные контрольные опыты с добавками SO_2 к водороду при тех же температурах и длительных временах экспозиции показывают, что каких-либо заметных превращений SO_2 не наблюдается.

Вероятно, превращение SO_2 в среде цепной реакции, когда основными радикалами являются не HO_2 , как в медленной реакции, а OH , H и O , может протекать в виде большого числа параллельных и последовательных элементарных реакций, в результате приводящих к восстановительным процессам. Эти результаты могут привести к новым практически важным решениям.

Для надежного кинетического анализа процесса превращения SO_2 в низкотемпературных цепных пламенах водорода численными методами необходимо располагать достоверными количественными характеристиками возможных элементарных реакций с участием предполагаемых стабильных и лабильных соединений серы. Определенные данные по константам таких реакций приводятся в [41, 49-54]. Однако, к сожалению, они не охватывают весь спектр возможных реакций. Тем не менее, необходимость исследований по моделированию этих сложных процессов становится весьма актуальной и может иметь особую практическую значимость.

Таким образом, цепные газофазные реакции, которые традиционно исследуются для установления их детального механизма, а, следовательно, и управления ими на практике, могут служить активной средой для осуществления радикально-цепных сопряженных процессов превращения неорганических соединений и, в частности, оксидов серы. Полученные результаты ставят новые вопросы о возможных газофазных реакциях этих оксидов с различными атомами и свободными радикалами, заполняя пробелы в химии неорганических соединений. Наряду с этим проявляются новые пути полезного использования и улавливания оксидов серы, содержащихся в отходящих промышленных газах. Суммируя результаты, изложенные в данной статье, можно прийти к выводу, что цепные газофазные реакции, их изучение как с теоретической, так и с практической точек зрения, получает все большую актуальность для создания научных основ новых высокоэффективных промышленных процессов химического превращения.

ԳԱՋԱՖԱԶ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ: ԱՐԴԻ ՊՐՈԲԼԵՄՆԵՐ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Հոդվածում ամփոփված են գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ասպարեզում ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում վերջին տարիներին կատարված հետազոտությունների արդյունքները, որոնք ուղղված են գործնական կարևորություն ունեցող այնպիսի հարցերի լուծմանը, ինչպիսիք են՝ բնական գազի անմիջական օքսիդացման եղանակով մեթանոլի փոխարկման պրոցեսի ընտրողականության բարձրացումը, ցիկլիկ ածխաջրածինների՝ մասնավորապես տարբեր ածխաջրածնային վառելանյութերում պարունակվող ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի առանձնահատկությունների հետազոտումը, որոնցով պայմանավորված է վառելանյութերի այրման խորությունը և ինտենսիվությունը, ածխաջրածինների և ջրածնի շղթայական ռեակցիա-

ների ազդեցությամբ SO_2 -ից SO_3 -ի և տարրական ծծմբի փոխարկման գուգորդված պրոցեսների իրականացումը:

Քննարկվող հետազոտությունների արդյունքները կարող են հետագա գործնական մշակումների հիմք հանդիսանալ բնական ածխաջրածնային հումքի վերամշակման, արդյունաբերական պրոցեսների ստեղծման և ջերմային էլեկտրակայաններից ու մետալուրգիական արդյունաբերությունից արտանետվող ծծմբային գազի՝ SO_2 -ի, կորզման և վնասագերծման բնապահպանական պրոբլեմների լուծման համար:

THE CHAIN GAS PHASE REACTIONS. THE PRESENT PROBLEMS

A. A. MANTASHYAN

The results of investigations of chain gas phase reactions which are directed for solving practically important problems have been carried out in the Institute of Chemical Physics NAS RA during last years are discussed, such as:

The problem of increasing methanol formation selectivity in the direct natural gas oxidation process;

The peculiarities of cool flame of cyclic hydrocarbons, particularly cyclohexane, which are containing in the different kinds of fuel. The influence of cool flame on intensity and full consumption of fuels burning.

Conjugated processes of SO_2 conversion to SO_3 and sulfur under effect of hydrocarbon and hydrogen oxidation chain gas phase reactions.

The results of discussed investigations can be served as a basis for the developing of industrial processes for conversion natural hydrocarbon row materials and also the ecological problems of utilization of SO_2 gas ejected from thermoelectric power stations and metallurgical plants.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
- [2] *Манташян А.А.* // Хим.физика, 1996, т.15, № 4, с.75.
- [3] *Mantashyan A.A.* // Proc. 25-th Sympos. on Combust. Pittsburg: The Combust. Institute, 1994, p.927.
- [4] *Mantashyan A.A.* // Combust. and Flame, 1998, v.11, № 1/2, p.261.
- [5] *Carlier M., Sochet L.R.* // Combust. and Flame, 1978, v.33, № 1, p.60.
- [6] *Ксандопуло Г.И.* Химия пламени. М., Химия, 1980.
- [7] *Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В.* Химия газофазного горения. М., Химия, 1987.
- [8] *Pitz W.J., Westbrook C.K.* // Combust. and Flame, 1986, v.63, p.113.
- [9] *Wilk R.D., Pitz W.J., Westbrook C.K., Cernansky N.P.* // Western State Section. Pullman, Washington: Combust. Institute, 1989, p.1.
- [10] *Laskin A., Wang H., Law C.K.* // Intern. Chem. Kinet, 2000, v.32, p.589.
- [11] *Манташян А.А., Саркисян Л.А.* // Химическая физика, 2000, т.19, № 2, с.115.
- [12] *Веденеев В.И., Карнаух А.А., Манташян А.А. Тейтельбойм М.А.* // Кинетика и катализ, 1990, т.31, № 1, с.8.
- [13] *Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1997, т. 38, №5, с. 671.
- [14] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 2000, т. 19, №11, с. 83.
- [15] *Манташян А.А., Демирчян Р.А., Вардересян Г.Ц., Сиракянян М.А., Гюльзаян А.А.* А.с. 1281510. СССР // Б.И. 1986.
- [16] *Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // Химическая физика, 2002, т.21, №11, с.33.
- [17] *Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, № 3, с.5.
- [18] *Аветисян А.М., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, № 1-2, с.26.
- [19] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, № 1-2, с.18.
- [20] *Аветисян А.М.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, № 3, с.5.
- [21] *Аветисян А.М.* Автореф. дисс. "Влияние диоксида серы на окисление метана и его химическое превращение в цепном сопряженном процессе" канд. хим. наук, Ереван, 2006.
- [22] *Микаелян А.Ж.* Автореф. дисс. "Сопряженный процесс химического превращения диоксида серы под воздействием цепной реакции окисления водорода" канд. хим. наук, Ереван, 2006.
- [23] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1948.
- [24] *Штерн В.Я.* Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. АН СССР, М., 1960.
- [25] *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. 2-ое изд., перевод с англ., М., Мир, 1968.
- [26] *Манташян А.А., Бейбутян М.А., Саакян А.С., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1972, т.202, № 1, с.120.
- [27] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // Журнал физической химии, 1978, т.51, №2, с.341.
- [28] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentyev S.D.* // Combust. and Flame, 1981, v.43, p.221.
- [29] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, № 4, с.112.
- [30] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2004, т.57, № 4, с.7.
- [31] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Химическая физика, 2005, т.24, № 8, с.61.
- [32] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, № 1-2, с.5.
- [33] *Маркарян Э.Р.* Автореф. дисс. "Кинетические особенности окислительного превращения природного газа в присутствии добавок углеводородов" канд. хим. наук, Ереван, 2005.
- [34] *Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.* // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, № 4, с. 852.
- [35] *Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, т.12, № 5, с.789.

- [36] *Манташян А.А., Гукасян П.С.* // ДАН СССР, 1977, т.234, № 2, с.379.
- [37] *Bonner B.H., Tipper C.F.H.* // The Combustion Institute. Pittsburgh, Pennsylvania, 1965, p.145.
- [38] *Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* //Хим. ж. Армении, 2007, т.60, № 4, с. 843.
- [39] *Kallend A.S.* //Combust. and Flame, 1972, v.19, p.227.
- [40] *Zachariah M.R., Smith O.J.* // Combust. and Flame, 1987, v.69, p.125.
- [41] *Halstead C.F., Jenkins D.R.* // Trans. Faraday Soc., 1969, v.65, p.3013.
- [42] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, № 1, с.3.
- [43] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 2007, т.26, № 9, с.43.
- [44] *Parkes* //Intern.J.Chem.Kinet, 1997, v.9, p.451.
- [45] *Lyon R.K., Cole J.A., Kramlich J.C., Chen.S.L.* // Combust. and Flame, 1990, v.81, p.30.
- [46] *Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, № 2, с.15.
- [47] *Балахнин В.П., Гершензон Ю.М., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1966, т.170, с.1117.
- [48] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, № 2, с.8.
- [49] *Fenimore C.P., Jones G. W.* // J.Chem.Phys., 1965, v.69, p.3593.
- [50] *Wendt J.O.L., Wortan E.C., Corley T.L.* // Combust. and Flame, 1983, v.49, p.261.
- [51] *Muller C.H., Schoefield K., Steinberg M., Broida H.P.* // 17-th Intern.Combust. Symposium, 1979, p.867.
- [52] *Schoefield K.* // J.Phys.Chem.Ref. Data, 1973, v.2, p.25.
- [53] *Westenberg A.A., deHaas N.* // J.Chem.Phys, 1978, v.59, p.6685.
- [54] *Арутюнов В.С.* // Успехи химии, 1992, т.61, №11, с.2078.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №4, 2007** Химический журнал Армении

УДК 541.128.13

**ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ
АНТИОКСИДАНТОВ ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ**

Л. А. ТАВАДЯН

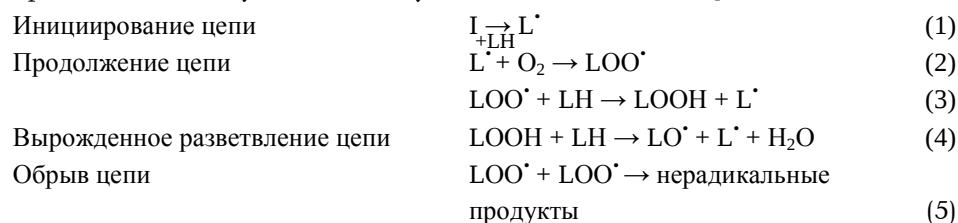
Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Рассмотрены химические механизмы антирадикальной активности липидорастворимых антиоксидантов. Представлен новый механизм антирадикальной активации фенольных ОН- групп замещенных салицилат хелатов металлов. Рассмотрена антипероксирадикальная активность металлохелатов, действующих по механизму с переносом электрона. Обсуждены механизмы проявления антирадикальной емкости у полифенолов. Численным анализом многостадийных механизмов выявлены основные химические превращения, ответственные за анти- и прооксидантные свойства α -токоферола в процессах пероксидного окисления липидов. Описаны новые проявления кинетического эффекта среды в реакции фенольных антиоксидантов с пероксильными радикалами.

Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 54.

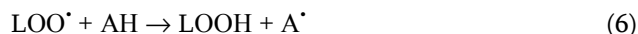
Образование высокореакционноспособных компонентов (ВРК), включая свободные радикалы, является неотъемлемым атрибутом жизнедеятельности клеток биосистем. Регуляторами в процессах с участием ВРК являются антиоксиданты, сдерживающие «неконтролируемую» интенсификацию этих процессов, приводящих к патологиям «окислительного стресса» [1-6]. Антиоксиданты играют также ключевую роль в цепных свободно-радикальных процессах окисления липидов биомембран. Выявление химического механизма действия антиоксидантов является одной из важных задач при прогнозировании структур соединений и условий их использования с целью предотвращения или лечения патологий окислительного стресса. Одновременно решение этих задач тесно сопрягается с важной проблемой пищевой химии – прогнозированием оптимальных условий хранения и эксплуатации пищевых продуктов [7-9]. С вышеотмеченными задачами связан прогрессивно растущий интерес к химическим механизмам действия антиоксидантов биогенного и синтетического характера на реакции пероксидного окисления липидов.

Автоокисление молекулярным кислородом (пероксидация) липидов (LH) осуществляется посредством свободно-радикальной цепной реакции, которая может быть представлена совокупностью следующих основных стадий [5-9, 10-13]:

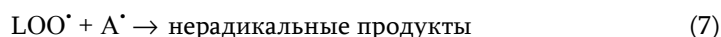


Цепная реакция пероксидного окисления липидов протекает достаточно интенсивно при сравнительно низких температурах из-за наличия слабых С-Н-связей метиленовой группы дивинилметанового фрагмента ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$) в составе молекул полиненасыщенных жирных кислот. Последние легко предоставляют атом водорода в реакции (3) продолжения цепи с пероксильными радикалами ($LOO^{\bullet}$).

Механизм действия большинства антиоксидантов (АН) пероксидного окисления липидов сводится к захвату носителей цепи – пероксильных радикалов, предоставлением лабильных атомов водорода, называемых «антиоксидантами, обрывающими цепи».



Образующийся радикал антиоксиданта $A^{\bullet}$ в «классическом» представлении не способен продолжать цепь окисления и быстро взаимодействует со второй молекулой пероксильного радикала с образованием нерадикальных продуктов.



Детальные исследования механизма действия антиоксидантов, обрывающих цепи пероксидации липидов, позволили установить более сложную природу их антирадикального действия [5-13].

В настоящей статье приводится обзор работ, выполненных при участии автора, в которых представлены результаты исследований антипероксирадикальной активности соединений в зависимости от их структуры и особенностей реакционной среды. Приводятся также данные относительно механизма действия важнейшего биоантиоксиданта α -токоферола в реакции пероксидного окисления липидов, полученные с помощью численного кинетического метода анализа (ценностный анализ) сложных кинетических моделей реакций.

Результаты и их обсуждение

а) Активация антирадикальной реакционной способности 2-фенольных ОН-групп в хелатах переходных металлов.

Новый механизм активации 2-фенольной ОН-группы в металлохелатах выявлен при исследовании антипероксирадикальной активности хелатов 3,5-диизопропилсалицилатов (3,5-DIPS) с биогенными металлами (Cu, Fe и Zn). Эти липидорастворимые соединения обладают широким спектром биоактивности по отношению к различным патологиям окислительного стресса [14-16]. Салициловая кислота и ее замещенные производные не обладают измеряемой антипероксирадикальной активностью при температурах, близких к физиологическим, и ниже их ($\leq 40^\circ\text{C}$) [14]. Это связано с наличием прочной внутримолекулярной водородной связи между фенольной и карбоксильной группами, представленной в схеме 1. Эта водородная связь препятствует участию фенольной ОН-группы в реакции с пероксильными радикалами. Между тем непосредственные измерения, проводимые на уровне элементарных реакций кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов [17], позволили обнаружить антитретбутилпероксирадикальную активность у хелатов металлов Cu(II), Zn(II) и Fe(III) с 3,5-DIPS [14]. Антипероксирадикальная активность, выраженная посредством величин констант скоростей реакций и аррениусовских параметров, представлена в табл. 1. Как и ожидалось, у 3,5-диизопропилсалициловой кислоты (3,5-DIPS кислота), как и у Cu(II)₂(acetyl-3,5-DIPS)₄, где фенольный атом водорода замещен ацетильной группой, отсутствует измеряемая антипероксирадикальная активность.

Таблица 1

Значения констант скоростей бимолекулярной реакции третбутилпероксильных (*t*-BuOO $\cdot$) радикалов с хелатами Cu(II), Fe(III) и Zn(II) с 3,5-DIPS в органической среде (гептан : толуол, 10 : 1). а – константы скорости измерены с точностью 7 $\pm$ 10%. б – коэффициент корреляции r^2 при измерении аррениусовских параметров E и $\lg A$ равен 0,94 $\pm$ 0,99. в – величины констант скорости реакций рассчитаны по уравнению Аррениуса. Руг – молекула пиридина

Антиоксидант	$k, M^{-1} s^{-1}$	$E^6, \text{ кал/моль}$	$\lg A^6$
	Температура, $^\circ\text{C}$ -11 37 ^в		
3,5-DIPS кислота	< 0,1 < 0,1	—	—
Fe(III)(3,5-DIPS) ₃	41,21 ^а 66	1769	3,07
Zn(II)(3,5-DIPS) ₂	99,5 305	4510	5,66
Cu(II) ₂ (3,5-DIPS) ₄	57,6 203	3890	5,05
Cu(II)(3,5-DIPS) ₂ (Pyr) ₂	< 0,1 < 0,1	—	—
Cu(II) ₂ (acetyl-3,5-DIPS) ₄	< 0,1 < 0,1	—	—

При взаимодействии хелатов Cu(II), Fe(III) и Zn(II) с 3,5-DIPS с пероксильными радикалами центральный атом металла непосредственно не участвует в химической реакции. Об этом свидетельствуют высокие отрицательные значения потенциалов окисления (E^0) этих металлов. В частности, величины $E^0_{\text{Cu(II)/Cu(III)}} = -2,6 \text{ V}$ при pH (7 (18), $E^0_{\text{Fe(III)/Fe(IV)}} = -1,4 \text{ V}$ при pH (7 (19) значительно меньше окислительного потенциала t-BuOO· радикалов, $E^0_{\text{t-BuOO}^-/\text{t-BuOO}^{\cdot}} = 0,7 \text{ V}$ (20). Однако центральный атом металла существенно повышает антипероксирадикальную активность этих хелатов, способствуя ослаблению внутримолекулярной водородной связи между фенольной OH и карбоксильной группами, тем самым повышая долю равновесной, антирадикально-активной формы хелатов со «свободной» фенольной OH-группой (схема 1).

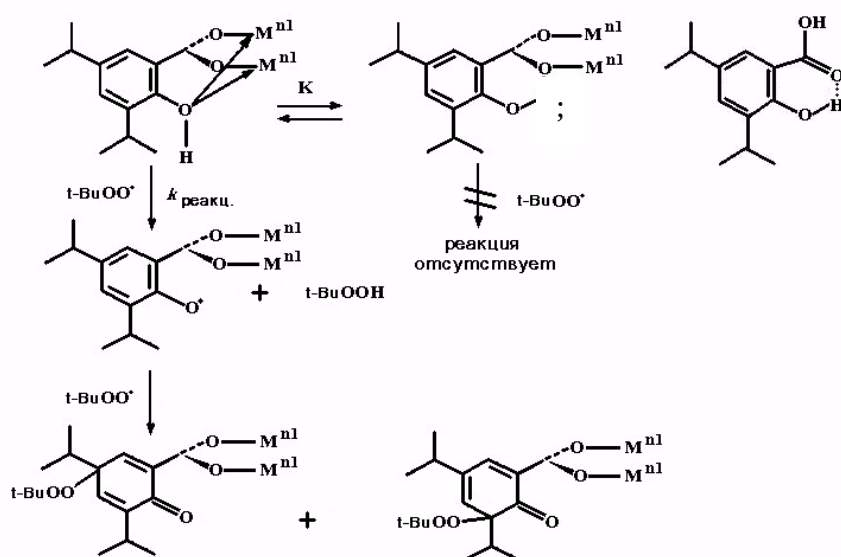


Схема 1. Схема, иллюстрирующая внутримолекулярную водородную связь в 3,5-DIPS кислоте и увеличение доли реакционноспособной «свободной» фенольной OH группы 3,5-DIPS лиганда в хелатах с атомами металлов (M со степенью окисления nI, где n = 2 или 3).

Образование «свободной» фенольной OH-группы сопровождается ее ковалентно-координированным связыванием атома кислорода фенольной OH-группы 3,5-DIPS лиганда с атомами металлов. Это также приводит к ослаблению энергии фенольной OH-связи, что дополнительно повышает ее реакционную способность по отношению к свободным радикалам.

Непосредственное участие фенольной OH-группы 3,5-DIPS лиганда в реакции с пероксильными радикалами показано методом FTIR. В продуктах реакций Cu(II)₂(3,5-DIPS)₄ и Fe(III)(3,5-DIPS)₃ с цианизопропилпероксильными радикалами не обнаружен характерный для фенольной OH-группы пик поглощения (3275 см^{-1}), присутствующий в исходных

формах. В пользу повышения антирадикальной активности фенольной ОН-группы 3,5-DIPS лиганда дополнительно свидетельствуют следующие результаты.

1. Полоса FTIR поглощения фенольной ОН-группы в указанных металлохелатах находится в области 3400-3100 см^{-1} с максимумом 3275 см^{-1} . Эта величина ниже слабого пика поглощения фенольной ОН-группы, наблюдаемого в случае 3,5-DIPS кислоты (3650-3400 см^{-1}). Этот факт указывает на ослабление внутримолекулярной водородной связи между фенольной ОН и карбоксильными группами 3,5-DIPS лигандов. Об этом также свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа монокристалла $\text{Cu(II)}_2(3,5\text{-DIPS})_4$, согласно которым, наблюдается увеличение расстояния между атомом водорода фенольной ОН-группы и атомами кислорода карбоксильных групп (21).

2. Методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии (DPVA) в случае хелатов замещенных салицилатов с Cu(II) и $\text{Zn(II)}(3,5\text{-DIPS})_2$ (рис. 1) непосредственно зарегистрированы как «свободная» (пик окисления 0,855 V отн. Ag/Ag^+ н.в.), так и связанные внутримолекулярной водородной связью (пик окисления 1,100V отн. Ag/Ag^+ н.в.) фенольные ОН-группы. Как и ожидалось, пик, относящийся к «свободной» фенольной ОН-группе, у 3,5-DIPS кислоты отсутствует.

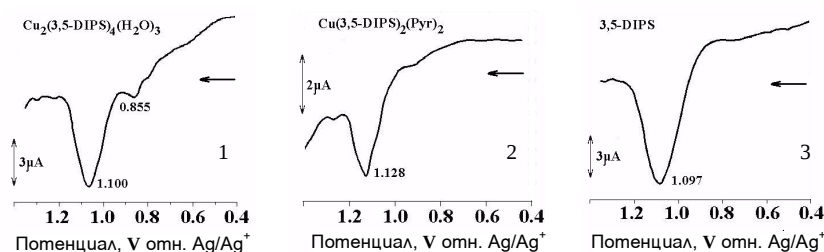
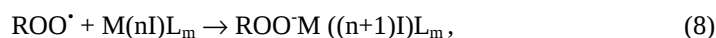


Рис. 1. Дифференциальные импульсные вольтамперограммы 0,1 mM $\text{Cu(II)}_2(3,5\text{-DIPS})_4$ (1), $\text{Cu(II)}_4(3,5\text{-DIPS})_2(\text{Pyridine})_2$ (2) и 3,5-DIPS кислоты (3) в CH_2Cl_2 . $T=20^\circ\text{C}$, вспомогательный электролит – тетрабутилперхлорат аммония.

б) Антипероксирадикальная активность металлохелатов, действующих по механизму с переносом электрона

В случае металлохелатов с выраженными восстановительными свойствами антипероксирадикальная активность проявляется в способности реагировать с пероксильными радикалами по механизму с переносом электрона:



где L – молекула лиганда.

Такие реакции свойственны, в частности, хелатам, где центральными металлами являются Co(II) , Mn(II) и Mn(III) [14,22-24]. В табл. 2 приведены значения констант

скоростей реакций некоторых металлохелатов с *t*-BuOO[•] радикалами, измеренные кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов [14,23,24].

В табл. 2 приведены также количественные характеристики антипероксирадикальной активности представителей хелатов шиффовых оснований салицилидена (схема 2), которые проявляют высокую антиоксидантную *in vivo* биоактивность по отношению к различным патологиям, вызванным окислительным стрессом.

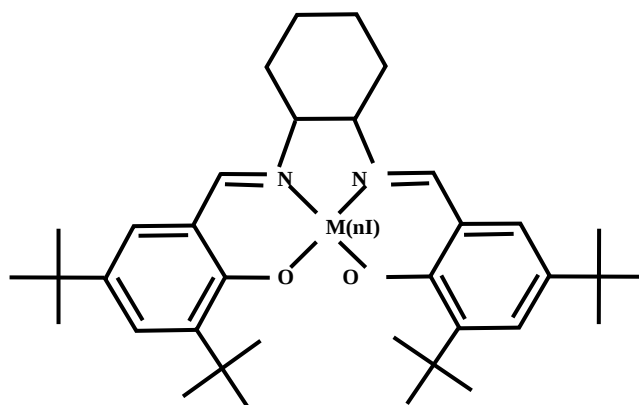


Схема 2. Структура (R₁R)-(-)-N,N¹-Bis(3,5-дитретбутилсалицилиден)-1,2-циклогександиамино M (nI), M (nI) (Co (II), Ni(II) и Mn(III)Cl (bschda M(nI))).

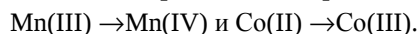
Таблица 2

Значения констант скоростей реакций *t*-BuOO[•] радикалов с металлохелатами, протекающих по механизму с переносом электрона. Растворитель – гептан-толуол, 10:1. а – константы скоростей измерены с точностью 7÷10%. б – коэффициент корреляции *r*² при измерении аррениусовских параметров *E* и lg *A* равен 0,94±0,98. в – величины констант скоростей реакций рассчитаны по уравнению Аррениуса. 1,10 - Phen - 1,10 – фенантролин. St – стеарат

Антиоксидант	Константа скорости, $M^1 c^{-1}$		f_i	E^6 , кал/моль	$\lg A^6$
	Температура, °C -11 37 ^в				
Co(II)St ₂ (1,10-Phen) ₂	6313 ^а	10633	0,20±0,03	1800	5,30
Mn(II)(3,5-DIPS) ₂	2302	3085	0,34±0,05	916	4,10
bschda Mn(III)	12560	22790	1,00±0,06	2085	5,87
bschda Co(II)	107800	479920	0,28±0,07	5142	9,31
bschda Ni(II)	< 0,1	< 0,1	—	—	—

В пользу механизма реакции, протекающей с переносом электрона, свидетельствует факт отсутствия измеряемой антипероксирадикальной активности у bschda Ni(II) со слабо выраженным восстановительным свойством: *E*⁰_{Ni(II)/Ni(III)} = -1,9 V [18]. Перенос электрона в

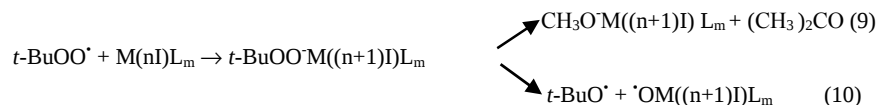
результате реакций исследованных металлохелатов с пероксильными радикалами установлен исследованиями ЭПР, УФ-Вид. спектроскопии и DPVA [14]. Так, в результате реакции $\text{Mn(II)}(3,5\text{-DIPS})_2$ с $t\text{-BuOO}\cdot$ радикалами исчезает синглетный сигнал ЭПР Mn(II) , что обусловлено его окислением до Mn(III) [24]. У bschda Co(II) и Mn(III) в результате аналогичной реакции наблюдается существенное уменьшение интенсивности полосы поглощения, связанное с $\pi\text{-}\pi^*$ переходом. Одновременно в результате реакций с пероксильными радикалами исчезают характерные пики окисления DPVA в области 0,7-1,25 V отн. Ag/Ag^+ н.в. Эти факты свидетельствуют о протекании в результате реакций исследованных металлохелатов с пероксильными радикалами процессов окисления:



Кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов с использованием свободно-радикального титрования определены соотношения стехиометрических коэффициентов исходных компонентов реакции (8). Это соотношение характеризует свободно-радикальную емкость антиоксиданта (f). Оно определяется количеством израсходованных пероксильных радикалов ($\Delta[t\text{-BuOO}\cdot]$) на единицу количества антиоксиданта:

$$f_r = \Delta[t\text{-BuOO}\cdot]/[\text{AO}\cdot]_0 \quad (\text{I})$$

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, для $\text{Co(II)St}_2(1,10\text{-Phen})_2$ и $\text{Mn(II)}(3,5\text{-DIPS})_2$ значения $f < 1$. Это связано с тем, что образующийся в результате реакций металлохелатов с пероксильными радикалами комплекс с переносом заряда лабилен и распадается по двум каналам (9) и (10), образуя, в одном случае, нерадикальные продукты, а в другом – свободные радикалы. Последние в конечном итоге в реакционной среде генерируют заново пероксильные радикалы, обуславливая значения $f < 1$.



В случае хелатов шиффовых оснований салицилидена – bschda Co(II) и Mn(III) , значения f близки к единице. По существу у этих соединений отсутствует прооксидантное проявление (стадия (10)) в реакции с пероксильными радикалами. Предполагается, что этот факт связан с сильным электронодонорным влиянием лигандов на атом металла. Это, в свою очередь, приводит к образованию в реакции с пероксильными радикалами комплексов с выраженным ионным характером, что способствует преимущественному их распаду по стадии (9) с образованием нерадикальных продуктов.

в) Орто-влияние в кинетическом эффекте среды в реакциях пероксильных радикалов с фенольными антиоксидантами

В основе кинетического эффекта среды [25-28], именованного таким образом К.У. Ингольдом [27], лежат результаты, относящиеся к понижению реакционной способности фенолов и ароматических аминов по отношению к свободным радикалам в присутствии в реакционной среде электронодонорных соединений. Последние образуют межмолекулярные водородные связи с фенольными ОН и аминными N(R)H-группами, тем самым блокируя реакционные центры. При этом антирадикальная активность этих соединений обусловлена участием в реакции равновесной формы, где фенольная ОН-группа не связана межмолекулярной водородной связью. Как это представлено в схеме 3 на примере пара-метилфенола [14] (гидрокситолуол, НТ), связанная межмолекулярной водородной связью с молекулой среды (этилацетат) молекула НТ не реагирует с пероксильными радикалами. Кинетический эффект среды выявлен и подробно рассмотрен также на уровне исследований элементарных реакций с участием фенольных соединений и пероксильных [14,26], а также алкоксильных радикалов [27].

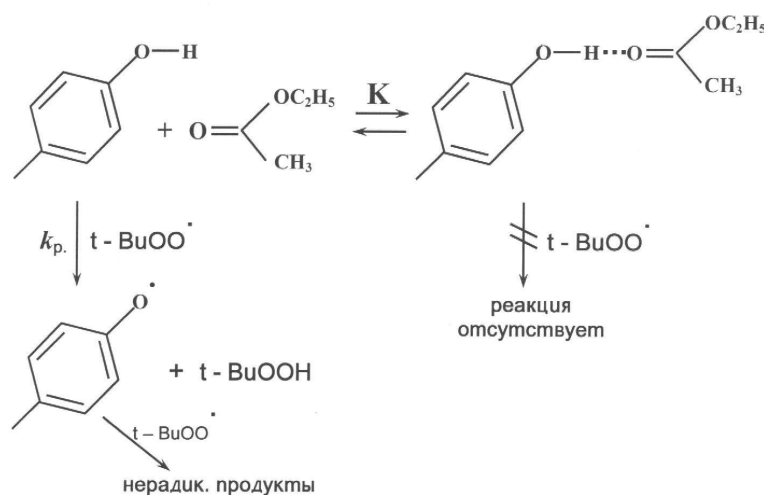


Схема 3. Влияние межмолекулярной водородной связи между молекулами НТ и этилацетата на реакцию НТ с t-BuOO• радикалами.

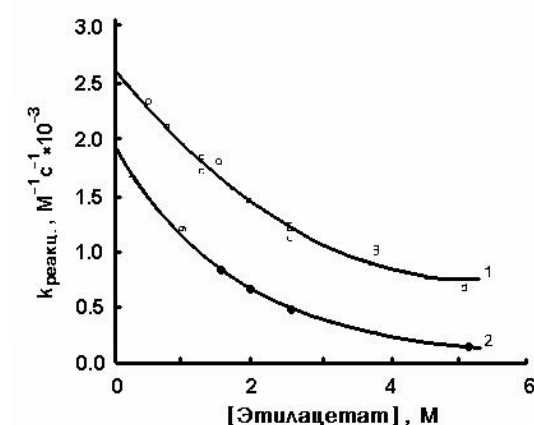


Рис. 2. Влияние добавок этилацетата в гептан на значение константы скорости реакции *t*-BuOO· радикалов с ВНТ(1) и НТ(2) при -31,5°C.

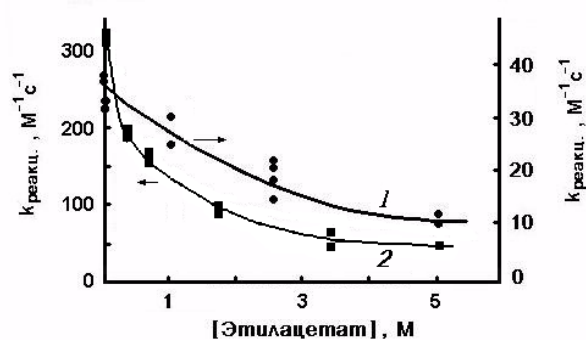


Рис. 3. Влияние добавок этилацетата в гептан на значение константы скорости реакции *t*-BuOO· радикалов с Cu(II)₂(3,5-DIPS)₄ (1) и ванилином (2) при -31,5°C.

Из данных рис. 2 и 3 [14] видно, что присутствие 5 М этилацетата в гептане снижает значение эффективной константы скорости ($k_{\text{эф}} = 2k_p/(1+K)$) реакции НТ с *t*-BuOO· радикалами более чем в 20 раз. Между тем, при наличии такой же концентрации этилацетата в гептане значения эффективных констант скоростей реакций *t*-BuOO· радикалов с 2,6-третбутил-4-метилфенолом (бутилированный гидрокситолуол, ВНТ) и с Cu(II)₂(3,5-DIPS)₄ уменьшаются всего лишь в 3-4 раза. Это, главным образом, связано с проявлением стерического орто-эффекта. Наличие громоздких групп в 2 и 6 положениях по отношению к фенольной ОН-группе создает стерические затруднения при образовании межмолекулярной водородной связи, что понижает кинетический эффект среды, где присутствуют электронодонорные соединения.

Орто-метоксизамещенные фенолы представляют достаточно обширный класс природных биоантиоксидантов, таких, как убихинол-10, большое число флавоноидов и пр. К таким соединениям относится также 4-окси-3-метоксибензальдегид – ванилин. Измеренная кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов константа скорости бимолекулярной реакции $t\text{-BuOO}\cdot$ радикалов с ванилином при $-31,5^\circ\text{C}$ равна $k = 317 \text{ M}^1\text{c}^{-1}$. Измеренная константа скорости реакции обусловлена реакцией $t\text{-BuOO}\cdot$ радикалов с более реакционноспособной, чем альдегидная группа, фенольной ОН-группой ванилина, поскольку величина константы скорости реакции $t\text{-BuOO}\cdot$ радикалов с 4-метоксибензальдегидом при $-31,5^\circ\text{C}$ значительно ниже: $k = 0,71 \text{ M}^1\text{c}^{-1}$ [17]. Данная величина константы скорости реакции $t\text{-BuOO}\cdot$ радикалов с ванилином в 26 раз меньше значения константы скорости реакции $t\text{-BuOO}\cdot$ радикалов с пара-метоксифенолом ($k = 8,32 \cdot 10^3 \text{ M}^1\text{c}^{-1}$) [29]. Это обусловлено наличием внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода фенольной ОН-группы и атомом кислорода орто-метоксильной группы (схема 4). При этом внутримолекулярная водородная связь в молекуле ванилина сравнительно слабая ($D_{\text{H}\cdots\text{O}} = 3,8 \text{ ккал/моль}$ [30-33]) из-за нелинейной трехатомной структуры $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ и создаваемых ограничений при образовании внутримолекулярной водородной связи и соответственно при сближении атомов Н и О. Этим объясняется достаточно высокая антирадикальная активность ванилина. По той же причине, согласно расчетам, в реакции с пероксильными радикалами одновременно участвуют находящиеся в равновесии как «свободные», так и связанные внутримолекулярной водородной связью фенольные ОН-группы (схема 4).

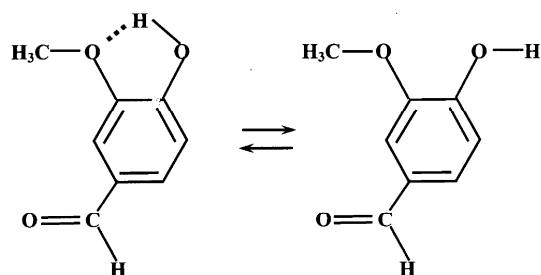


Схема 4. Структурная формула ванилина, иллюстрирующая образование внутримолекулярной водородной связи.

Между тем, что очень важно, внутримолекулярная водородная связь в молекуле ванилина защищает реакционный центр антиоксиданта – фенольную ОН-группу от блокирования электронодонорной молекулой среды. Как следует из рис. 4, при введении в гептан 5М этилацетата величина константы скорости реакции $t\text{-BuOO}\cdot$ радикалов с ванилином понижается в 3,3 раза, тогда как в случае пара-метилфенола, как отмечалось выше, она понижается более чем в 20 раз.

г) Опосредственный кинетический эффект среды

Как упоминалось, одним из проявлений кинетического эффекта среды является снижение антирадикальной активности фенольных соединений в результате образования межмолекулярной водородной связи между фенольной ОН-группой и электронодонорной молекулой среды. Между тем, нами обнаружен *опосредственный кинетический эффект среды* в реакции $t\text{-BuOO}\cdot$ радикалов с $\text{Cu(II)}_2(3,5\text{-DIPS})_4$. В данном случае электронодонорные молекулы среды (пиридин, Pyr) при их низких концентрациях непосредственно не связываются с реакционным центром – фенольной ОН-группой. Напротив, молекулы пиридина аксиально координируются с центральным атомом металла хелата, способствуя внутримолекулярной пространственной переориентации фенольной ОН-группы с образованием прочной внутримолекулярной водородной связи между атомами водорода фенольных ОН-групп и атомами кислорода карбоксильных групп (схема 5).

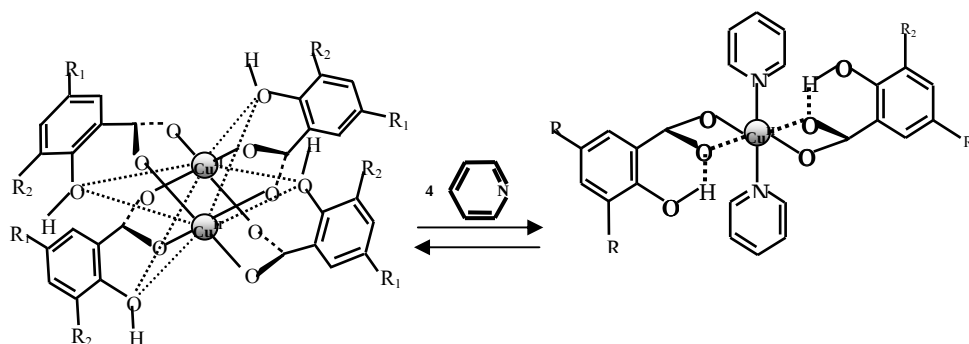


Схема 5. Механизм образования внутримолекулярной водородной связи в молекуле $\text{M(II)}(3,5\text{-DIPS})_2$ при аксиальном координировании двух молекул пиридина.

В пользу этого свидетельствует практическое отсутствие пика окисления в дифференциальных импульсных вольтамперограммах у $\text{Cu(II)}(3,5\text{-DIPS})_2(\text{Pyr})_2$ (рис. 1), отнесенного к «свободным» от внутримолекулярной водородной связи фенольным ОН-группам. При этом не обнаруживается антипероксирадикальная активность у $\text{Cu(II)}(3,5\text{-DIPS})_2(\text{Pyr})_2$. По существу атомы металлов в хелатах выступают в качестве «посредников» при проявлении кинетического эффекта среды в реакции лигандов металлохелатов с пероксильными радикалами.

д) Антирадикальная емкость 2 и/или 6 полифенолов

Наличие нескольких гидроксильных групп в бензольном кольце реализовано в структурах большого класса природных антиоксидантов, таких, как флавоноиды, [8,34-39], содержащиеся в фруктах, овощах, чае, кофе и пр. Установлена их высокая реакционная

способность по отношению к свободным радикалам, в некоторых случаях превышающая таковую для α -токоферола.

Нами посредством свободно-радикального титрования, осуществляемого кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов, определены антипероксирадикальные емкости некоторых полифенолов (катехол, флавоноид-катехин и пропилгалат) (схема 6 и табл. 3).

Таблица 3

Антипероксирадикальные емкости (f) катехола, катехина и пропилгалата. Растворитель – бутанол-гептан, 2:1. а – измерены титрованием t -BuOO $\cdot$ радикалами. б – определены кинетическими исследованиями цепных реакций окисления липидов [38,39]

Антиоксидант	f_r^a	f_r^b [38,39]
катехол	2,1	2,3
катехин	–	5,7
пропилгалат	2,5	1,87

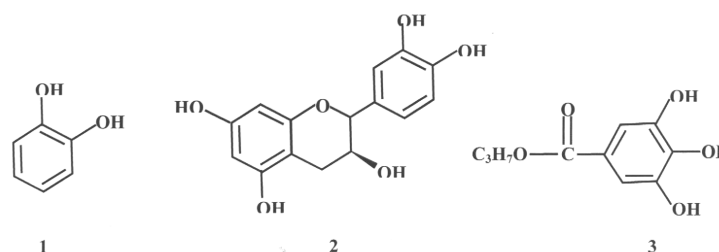


Схема 6. Структурные формулы катехола (1), катехина (2) и пропилгалата (3).

Как видно из данных, величины антипероксирадикальной емкости f существенно меньше их максимально возможных значений, равных удвоенному числу фенольных ОН-групп в молекулах полифенолов. По-видимому, причина в том, что в молекулах, образующихся в результате реакции с пероксильными радикалами хилолидных пероксидов, атом водорода гидроксильной группы сравнительно инертен по отношению к свободно-радикальной атаке из-за наличия прочной внутримолекулярной водородной связи (схема 7). Такое предположение обосновано, поскольку теоретическими исследованиями установлено значительное упрочнение внутримолекулярной водородной связи в образующемся феноксильном радикале вследствие вклада орто-семихинонного радикала в его структуру (схема 7) [30-32]. Именно этим объясняются высокие значения констант скоростей реакций полифенолов со свободными радикалами. Рассчитанные значения энергий внутримолекулярных водородных связей в исходной молекуле катехола и образующемся радикале составляют 3,8 и 9,1 ккал/моль, соответственно. И тем не менее, строгое выявление механизмов антирадикальной активности полифенолов требует проведения более детальных

кинетических исследований, в частности, с идентификацией промежуточных и конечных продуктов реакций.

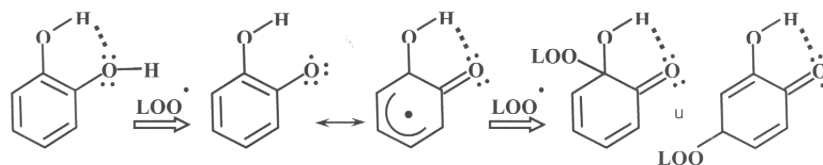


Схема 7. Образование хинолидных пероксидов в реакции катехола с пероксильными радикалами.

е) Анти- и прооксидантные активности α -токоферола в реакции пероксидного окисления липидов

α -Токоферол (ТН) (схема 8) признан важнейшим антиоксидантом, регулирующим процессы пероксидного окисления и окислительной деструкции полиненасыщенных жирных кислот в пище, биологических мембранах и других липидсодержащих структурах [5,6,9,12,13,40-43].

В простейшем толковании α -токоферол действует как антиоксидант по механизму обрыва цепей реакций окисления липидов, предоставляя водород фенольной гидроксильной группы носителям цепи $\text{LOO}^\bullet$ радикалам, в результате чего образуется менее реакционноспособный α -токофероксильный радикал ($\text{T}^\bullet$) (реакция (5)). Далее $\text{T}^\bullet$ радикалы быстро реагируют с $\text{LOO}^\bullet$ или же с $\text{T}^\bullet$ радикалами, образуя нерадикальные продукты (реакции (6), (7)). Однако кинетические исследования выявили намного более сложную картину механизма антиоксидантного действия α -токоферола в процессах пероксидного окисления липидов. α -Токоферол в этих реакциях проявляет как анти-, так и прооксидантные свойства. Одним из свидетельств одновременного проявления этих свойств является сложная зависимость периода торможения реакции пероксидного окисления липидов от исходной концентрации α -токоферола. Период торможения реакции вначале растет с увеличением концентрации α -токоферола, а далее практически не изменяется или же падает [6,9,40-43]. Пример такой зависимости периода торможения реакции от исходной концентрации α -токоферола представлен на рис. 4.

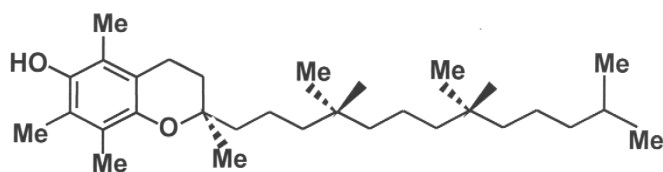


Схема 8. Структура α -токоферола (5,7,8-триметилтокол).

Строгое выявление химических причин сложного механизма действия α -токоферола стало возможным при численном исследовании реакции окисления модельного липида – метиллинолеата, в присутствии α -токоферола [42]. Расширенная кинетическая модель данной реакции включала 53 элементарные стадии, описывающие химию окислительных превращений α -токоферола. Одновременно реакционный механизм численно анализировался ценностным методом. Данный метод, основанный на гамильтоновой систематизации многостадийных механизмов реакций, позволяет в динамике численно выявлять ценностные вклады – кинетические значимости отдельных стадий и компонентов сложных реакций [42,44–49].

Детальный анализ механизма реакции окисления метиллинолеата выявил базовый механизм, состоящий из 27 стадий, включая 17 стадий окисления α -токоферола. Базовый механизм количественно описывает большой массив экспериментальных кинетических данных, представленных в работах [40, 50] (рис. 4).

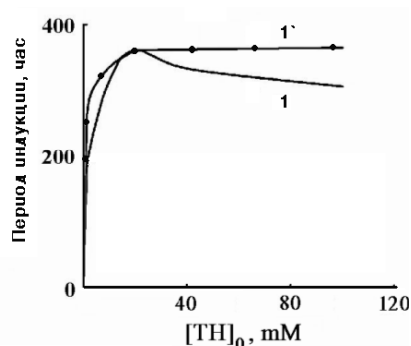
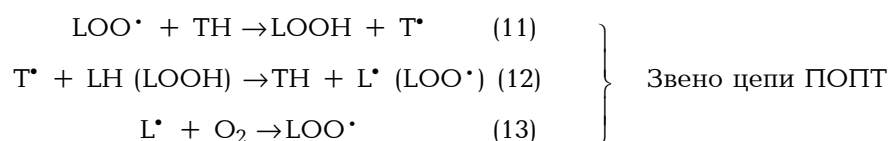


Рис. 4. Зависимость периода индукции реакции пероксидного окисления метиллинолеата от исходной концентрации α -токоферола при 50°C. 1,1' – расчетные и экспериментальные [40] данные, соответственно.

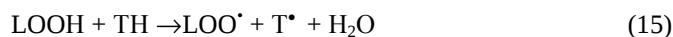
Ценностный анализ механизма реакции позволил также выявить основные реакции с участием α -токоферола и радикалов $T^\bullet$. Реакция окисления липидов в присутствии α -токоферола является цепной, где в качестве носителей цепей наряду с $LOO^\bullet$ выступают и $T^\bullet$ радикалы (пероксидное окисление посредством α -токоферола (ПОПТ)) [51, 52].



Обрыв цепи осуществляется в реакции между $T^\bullet$ и $LOO^\bullet$ радикалами:



Одновременно существенную роль играет реакция автоиницирования с участием молекул TH и $LOOH$.



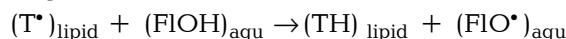
Реализация цепного процесса ПОПТ обусловлена наличием слабых метиленовых СН-связей дивинилметанового фрагмента молекул липидов. $D_{\text{с-н}} = 76 \text{ ккал/моль}$, тогда как энергия фенольной ОН связи в молекуле α -токоферола составляет $D_{\text{т-н}} = 79 \text{ ккал/моль}$ [10], т.е. лимитирующая стадия (12) ПОПТ экзотермична – $\Delta H^\circ = -3 \text{ ккал/моль}$. Ингибирование цепной реакции окисления липидов в присутствии α -токоферола обусловлено образованием намного большей концентрации $\text{T}^\bullet$ радикалов, чем концентрация $\text{LOO}^\bullet$ радикалов, в результате чего радикалы $\text{T}^\bullet$ с большей вероятностью вступают в реакции с другими радикалами, приводящие к обрыву цепи и соответственно к уменьшению длины цепи реакции.

Запределивающие, порой проходящие через максимум зависимости периода индукции реакции окисления липидов от исходной концентрации ТН обусловлены двумя причинами.

1. С ростом начальной концентрации ТН растет отношение $[\text{T}^\bullet]/[\text{LOO}^\bullet]$ и соответственно увеличивается отношение скоростей реакций продолжения цепи ПОПТ ($t_{\text{попт}}$) (стадии 11-13) и обрыва цепи ($t_{\text{обр}}$), т.е. повышается длина цепи ПОПТ ($(t_{\text{попт}} = t_{\text{попт}}/t_{\text{обр}})$). Это приводит к компенсации антиоксидантного действия ТН.

2. С увеличением исходной концентрации ТН одновременно растет скорость реакции автоиницирования с участием молекул ТН и LOOH, также сдерживающей антиоксидантное проявление ТН.

Следует отметить, что в биосистемах прооксидантное действие ТН за счет протекания ПОПТ контролируется другими соантиоксидантами, такими, как аскорбиновая, мочевиная кислоты, убихинол-10, флавоноиды (FLOH) и др.[53,54]. В большинстве случаев реакция между $\text{T}^\bullet$ радикалом и соантиоксидантом, приводящая к регенерации ТН, протекает на границе раздела фаз липид-вода. В случае соантиоксидантов-флавоноидов имеет место следующая реакция [36,37]:



Флавоноидный феноксильный радикал $\text{FLO}^\bullet$ чаще всего вне липидной фазы реагирует с другими радикалами, образуя нерадикальные продукты.

На основании приведенных данных можно заключить, что выявление химических механизмов проявления антиоксидантных свойств, включая антирадикальные, липидорастворимых соединений в значительной степени способствует осуществлению сознательного выбора биоантиоксидантов, предохраняющих биомембраны от патологий окислительного стресса. Такая задача актуальна и при окислительной стабилизации пищевых продуктов. В этой области интересны работы, направленные на выявление зависимостей антиоксидантных свойств соединений от их молекулярной структуры. Представляется важным выявление на уровне исследований элементарных реакций новых особенностей кинетического эффекта среды.

Актуальными являются также работы, направленные на изучение химических механизмов синергизма и/или антогонизма совместного действия двух и более антиоксидантов в зависимости от их молекулярного строения и состава композиций. В этом

случае становится неизбежным использование численных методов анализа многостадийных механизмов реакций с привлечением компьютеров.

В заключение пользуюсь возможностью выразить благодарность моим коллегам Дж.Соренсон, Ф.Гринавей, Р.Валкер, А.Камал-Элдин, С.Г.Минасяну, А.Г.Тоникяну, М.З.Мусаеляну А.А.Хачояну и Л.А.Арутюнян, плодотворное сотрудничество с которыми сделало возможным написание данного обзора.

ԼԻՊԻԴՆԵՐԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՀԱԿԱՕՔՍԻԴԱՆԵՐԻ ՀԱԿԱՌԱՐԻԿԱԼԱՑԻՆ ՄԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄՆԵՐԸ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Դիտարկվում են լիպիդալուծ հակաօքսիդիչների հակառադիկալային ակտիվության քիմիական մեխանիզմները; ներկայացվում է մետաղական տարրերի տեղակալված սալիցիլատ խելատների ֆենոլային OH-խմբերի հակառադիկալային ակտիվության աճի նոր մեխանիզմը; դիտարկվում է էլեկտրոնի փոխանցման մեխանիզմով գործող մետաղախելատների հակապերօքսիռադիկալային ակտիվությունը; քննարկվում են պոլիֆենոլների հակառադիկալային տարողունակության արտահայտման մեխանիզմները; բազմափուլ մեխանիզմների թվային վերլուծությամբ բացահայտվել են այն հիմնական քիմիական փոխարկումները, որոնցով պայմանավորված են լիպիդների պերօքսիդացման պրոցեսներում α -տոկոֆերոլի հակաօքսիդիչ և օքսիդացման նպաստող հատկությունները; նկարագրվում են պերօքսիլ ռադիկալների հետ ֆենոլային հակաօքսիդիչների ռեակցիայում միջավայրի կինետիկական էֆեկտի նոր արտահայտությունները:

THE CHEMICAL MECHANISMS OF THE ANTIRADICAL ACTIVITY OF ANTIOXIDANTS OF LIPIDS PEROXIDATION

L. A. TAVADYAN

The chemical mechanisms of the antiradical activity of lipido-soluble antioxidants were considered: a new mechanism of antiradical activation of phenolic OH-groups of the substituted salicylate chelates of the metals is given; the antiperoxyradical activity of the metallochelates was considered acting according to the mechanism of electron transfer; the mechanisms of the manifestation of the antiradical capacity by the polyphenols were discussed; the main chemical conversions responsible for anti- and prooxidant properties of α -tocopherol in the processes of lipid peroxidation were revealed by the numerical value analysis of multistep mechanisms; the new manifestations of the kinetic media effect among the reactions of phenolic antioxidants with peroxy radicals were described.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Haliwell B., Gutteridge J.M.C.* Free Radical in Biology and Medicine. // Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [2] *Эмануэль Н.М.* Кинетика экспериментальных опухолевых процессов. М., Наука, 1977.
- [3] *Togokuni S.* // Pathology International, 1999, v.49, p.91.
- [4] *Finkel T., Holbrook N.J.* // Nature, 2000, v.408, p. 239.
- [5] *Зенков Н.К., Ланкин В.З., Меньшикова Е.Б.* Окислительный стресс. Маик, Наука, Интерпериодика, 2001.
- [6] *Бурлакова Е.Б., Каршаков С.А., Храпова Н.Г.* // Биол. мембраны, 1998, т.15, с.137.
- [7] Autooxidation in food and biological systems. Eds Simic M.G., Karel M. Plenum Press, New-York-London, 1980.
- [8] *Rice-Evans C.A., Packer L.* Flavonoids in health and disease. Marcel Dekker, Inc., New-York, 1998.
- [9] *Kamal-Eldin A. Appelqvist L.-A.* // Lipids, 1996, v.31, p.671.
- [10] *Denisov E.T., Denisova T.G.* Handbook of antioxidants: bond dissociation energies, rate constants, activation energies and enthalpies of reactions. CRC Press, Boca Bation, 2nd ed, 2000.
- [11] *Денисов Е.Т., Азатян В.В.* Ингибирование цепных реакций. ИПХФ РАН, Черноголовка, 1997.
- [12] *Burton G.W., Ingold K.U.* // J.Amer.Chem.Soc., 1981, v.103, p.6472.
- [13] *Burton G.W., Doba T., Gabe E., Hughes L., Lee F.L., Prasad L., Ingold K.U.* // J.Amer.Chem.Soc., 1985, v.107, p.7053.
- [14] *Tavadyan L.A., Tonikyan H.G., Minasyan S.H., Harutyunyan L.A., Greenaway F.T., W.Cliams S., Gray-Kaufman R.A., Sorenson J.R.J.* // Inorg.Chim.Acta, 2002, v.328, p.1.
- [15] *Tavadyan L.A., Sedrakyan G.Z., Minasyan S.H., Greenaway F.T., Sorenson J.R.J.* // Trans. Metal. Chem., 2004, v.29, p.684.
- [16] *Tavadyan L.A., Tonikyan A.G., Minasyan S.H., Harutyunyan L.A., Greenaway F.T., Sorenson J.R.J.* // Labell. Cpd. Radiopharm., 2001, v.44, p.787.
- [17] *Tavadyan L.A., Mardoyan V.A., Musaelyan A.B.* // Int. J. Chem.Kinet., 1996, v.28, p.555.
- [18] *Buckingham D.A., Sargeson A.M.* Oxidation – reduction potentials as functions of donor atom and ligand, in Dwyer F.P., Mellor D.P.(Eds) Chelating Agents and Metal Chelates, Acad.Press, New York, 1964, p.237.
- [19] *Bossmann S.H., Oliveros E., Go B.S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan L., Straub J.M., Worner M., Braun A.M.* // J.Phys. Chem. A, 1998, v.102, p.5542.
- [20] *Brinck T., Lee H., Jonsson M.* // J.Phys. Chem. A., 1999, v.103, p.7094.
- [21] *Morgant G., Dung N.-H., Daran J.-C., Viossat B., Labouze X., Roch-Arveiller M., Greenaway F.T., Cordes W., Sorenson J.R.J.* // Inorg. Biochem., 2000, v.81, p.11.
- [22] *Howard J.A., Tait J.C., Yamada J.H.B.* // Can.J.Chem., 1981, v.59, p.2184.
- [23] *Тавадян Л.А., Мардоян В.А., Налбандян А.Б.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №3, с. 137.
- [24] *Tavadyan L.A., Tonikyan H.G., Musaelyan M.V., Barsegyan A.E., Sorenson J.R.J.* // Int. J. Chem. Kinet., 2007, v.39, N8, p.431.
- [25] *Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К.* Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М., Наука, 1973.
- [26] *Тавадян Л.А., Мардоян В.А., Налбандян А.Б.* // Химическая физика, 1986, т.5, N 10, с.1377.
- [27] *Avila D.V., Ingold K.U., Lusztuk J.* // J. Amer. Chem.Soc., 1995, v.117, p.2929.
- [28] *Barclay I.R.C., Edwards C.E., Vinqvist M.R.* // J. Amer. Chem.Soc., 1999, v.121, p.6226.
- [29] *Тавадян Л.А., Мардоян В.А., Налбандян А.Б.* // Химическая физика, 1985, т.4, N8, с.1107.
- [30] *Wright J.S., Johnson E.R., Dilabio G.A.* // J. Amer. Chem.Soc., 2001, v.123, p.1173.

- [31] Foti M.C., Johnson E.R., Vinqvist M.R., Wright J.S., Barclay L.R.C., Ingold K.U. // J.Org.Chem., 2002, v.67, p.5190.
- [32] Korth H.G., de Heer M.I., Mulder P. // J. Phys. Chem. A, 2002, v.106, p.8779.
- [33] Wang L.-F., Zhang H.-Y. // Biorg. Chem., 2005, v.33, p.108.
- [34] Cao G., Sofic E., Prior R.L. // Free Radic. Biol. And Medic., 1997, v.22, p.749.
- [35] Hanasaki Y., Ogawa S., Fukui S. // Free Radic. Biol. And Medic., 1994, v.16, p.845.
- [36] Zhou B., Wu L.-M., Yang L., Liu Z.-L. // Free Radic. Biol. And Medic., 2005, v.38, p.408.
- [37] Mukai K., Mitani S., Ohara K., Nagaoka S.-I. // Free Radic. Biol. And Medic., 2005, v.38, p.1243.
- [38] Roginsky V., Lissi E.A. // Food Chem., 2005, v.92, p.235.
- [39] Roginsky V. // Archives of Biochem. And Biophys., 2003, v.414, p. 261.
- [40] Mukai K., Noborio S., Nagaoka S.I. // Int. J. Chem. Kinet., 2005, v.37, p.605.
- [41] Наумов В.В., Васильев Р.Ф. // Кинетика и катализ, 2003, т.44, с.111.
- [42] Tavadyan L.A., Khachoyan A.A., Martoyan G.A., Kamal-Eldin A. // Chem. Phys. Lipids, 2007, v.147, p.30.
- [43] Kasaikina O.T., Kashkay A.M., Maximova T.V. // Oxid. Comm., 2000, v.23, N3, p.383.
- [44] Тавадян Л.А., Мартоян Г.А. Анализ кинетических моделей химических реакционных систем. Ценностный подход. Ереван, Изд. Гитутюн НАН РА, 2005.
- [45] Martoyan G.A., Tavadyan L.A. // Lecture Notes in Computer Science, Springer-Verlag, 2003, v.2658, p.600.
- [46] Tavadyan L.A. , Martoyan G.A. // Lecture Notes in Computer Science, Springer-Verlag, 2003, v.2658, p.593.
- [47] Тавадян Л.А., Мартоян Г.А., Минасян С.Г. // Кинетика и катализ, 2003, т.44, с.100.
- [48] Тавадян Л.А., Мартоян Г.А., Минасян С.Г. // Кинетика и катализ, 2003, т.44, с.490.
- [49] Tavadyan L.A., Khachoyan A.A., Martoyan G.A., Minasyan S.H. // Lecture Notes in Computer Science, Springer-Verlag, 2005, v.3485, p.1012.
- [50] Kamal-Eldin A., Makinen M., Lampi A., Hopia A. // Eur. Food Res. Technol., 2002, v.214, p.52.
- [51] Bowry V.W., Stocker R. // J. Amer. Chem. Soc., 1993, v.115, p. 6029.
- [52] Bowry V.W., Ingold K.U. // Acc. Chem. Res., 1999, v.90, p.45.
- [53] Niki E., Saito T., Kawakami A., Kamiya Y. // J. Biol. Chem., 1984, v.259, p.4177.
- [54] Thomas S.R., Neuzil J., Mohr D., Stoker R. // Amer. J. Clin. Nutr., 1995, v.62, p.13578.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.183.2.67

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТАМА
В ХОДЕ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. О. ТОНОЯН, Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Кратко проанализированы некоторые теоретические модели кристаллизации полимеров. Проведено разделение кинетических кривых процесса кристаллизации в ходе адиабатического повышения температуры реакции при совместном протекании полимеризации и кристаллизации. На основе анализа полученных экспериментальных данных и их сопоставления с литературными предложено уравнение кристаллизации. Показано, что полученное уравнение достаточно хорошо описывает кинетику кристаллизации поли-ε-капролактама в ходе неизотермической анионной активированной полимеризации ε-капролактама.

Исследовано влияние начальных концентрации катализатора, активатора и добавок различных количеств наноразмерного порошка диоксида кремния ($dSiO_2=10$ нм) на кинетику параллельно протекающих процессов полимеризации и кристаллизации. Выяснено, что добавки SiO_2 , выполняя роль гетерогенных зародышеобразователей, влияют лишь на кинетику кристаллизации.

Рис. 8, библиограф. ссылок 34.

Описание кинетики неизотермической кристаллизации как в ходе полимеризации, так и при охлаждении из расплавов, представляет не только научный, но и практический интерес. Это связано в основном с определением тепловых режимов получения реальных малодефектных изделий из кристаллизующихся полимеров по методу химического формования.

Большинство работ по кинетике кристаллизации полимеров относится к процессам, протекающим в изотермических условиях [1-3], и описывается уравнением Колмогорова-Мехла-Авраами (КМА). Существующие подходы решения вопроса, основанные на уравнении КМА и различных вариантах его обобщения применительно к неизотермическим условиям протекания процесса [4-7], не обеспечивают адекватности предложенных моделей. Разработка новых подходов для описания неизотермической

кристаллизации [8] или же совершенствование существующих [9], как правило, приводит к значительному усложнению и, вследствие этого, возникновению серьезных трудностей при использовании численных методов решения подобного класса задач.

Цель данной работы – краткий анализ некоторых теоретических моделей по кристаллизации полимеров в неізотермических условиях, исследование влияния добавок SiO₂ на кинетику кристаллизации в ходе неізотермической полимеризации ε-капролактама и ее количественное описание.

О некоторых моделях неізотермической кристаллизации полимеров. В работе [10] для описания кинетики неізотермической кристаллизации использовано уравнение КМА

$$P = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где P – степень кристаллизации; t – время; k и n – постоянные, в значениях которых заложена основная информация по механизмам зародышеобразования и кристаллизации.

Поскольку уравнение КМА применимо для описания процессов кристаллизации лишь в изотермических условиях, то неізотермическая кристаллизация полимеров представлена через совокупность изотермических процессов, протекающих при различных температурах [10]. Подобная модель описания процесса кристаллизации, очевидно, подразумевает наличие спектра значений параметров k, n для различных температур, т. е. k_i, n_i (i=0,1,2...). Более того, авторы [10] не указывают, как задавались температурные зависимости этих параметров, определяющих, в конечном итоге, степень кристалличности данного полимера. Важным является также вопрос минимального числа значений параметров k_i, n_i, использование которых позволяет с необходимой точностью описать как кинетику кристаллизации, так и степень ее завершенности. Рассмотренная модель по ряду отмеченных причин непригодна для описания реальных процессов неізотермической кристаллизации.

Предполагая, что скорости индивидуальных процессов зародышеобразования и кристаллизации зависят исключительно от температуры, а также учитывая, что зародыши в реакционной массе распределены по закону случая, образуются и растут без взаимодействия между собой, рассмотрена кинетика адиабатической кристаллизации [11].

С использованием ряда теоретических результатов [12-15], полученных в условиях изотермической кристаллизации, а также собственных экспериментальных данных [16-18] по неізотермической полимеризации поли-ε-капролактама, авторы [11] для адиабатического подъема температуры за счет кристаллизации получили уравнение, описывающее кинетику кристаллизации поли-ε-капролактама.

Несмотря на то, что в рассмотренной работе [11] учитываются процессы зародышеобразования, первичной и вторичной кристаллизации, при использовании предложенного уравнения для процессов химического формования могут возникнуть принципиальные трудности. Дело в том, что экспериментальное определение большого числа термодинамических, кинетических и других констант для различных полимеризационно-кристаллизационных сред сопряжено со значительными методическими

трудностями. Кроме того, наличие большого числа параметров в уравнении кристаллизации и его использование в подобных задачах имеет свои особенности, поскольку могут возникнуть серьезные математические трудности. Возможно поэтому в работах [19,20] осуществлен макрокинетический подход для получения более простого уравнения кинетики кристаллизации поли-ε-капролактама с существенно меньшим содержанием различных констант.

Предполагая, что суммарная скорость ($d\eta/dt$) кристаллизации определяется соотношениями скоростей трех процессов: зародышеобразования, изменения объема свободно растущего кристалла, а также взаимного подавления роста кристаллов, и принимая, что скорость кристаллизации определяется единовременной реализацией указанных трех событий, авторы [19] приходят к уравнению

$$\frac{d\eta}{dt} = K(T)(1 + \eta a_0)[\eta_p(T) - \eta] , \quad (2)$$

где константа $K(T)$ в развернутом виде представляется как в [20]

$$K(T) = K_0 \exp\left[-(E/RT) - (\phi T_{пл})(T_{пл} - T)\right] , \quad (3)$$

где $T_{пл}$ – равновесная температура плавления; R – газовая постоянная; K_0 , E – предэкспоненциальный множитель, энергия активации процесса кристаллизации; ϕ – константа. Уравнение (2) сопоставляется с двумя сериями экспериментов. В первом случае эксперимент соответствует произвольному охлаждению образцов (в виде пластин) от 205°C до температур 120, 140, 160 и 180°C, соответственно [20]. При этом измеряется изменение температуры в двух точках по толщине пластины. Во второй серии образец разогревается до 260°C, и после установления однородного распределения температуры по объему образец охлаждается с заранее заданной скоростью (2, 4, 8 и 16 град/мин) до 100°C [19].

Необходимо отметить, что в экспериментах первой серии первичный материал отражает суммарный процесс охлаждения и кристаллизации, а во второй – зависимость скорости тепловыделения от температуры за счет кристаллизации. Предполагается, что скорость тепловыделения пропорциональна скорости кристаллизации. В каждой серии половина эксперимента использовалась для решения обратной кинетической задачи, а вторая половина – для прямой задачи. Обратная задача решалась по методу, описанному в [21]. В качестве значения температур стеклования ($T_{см}$) [22] ($T_{см}=60^\circ\text{C}$) и равновесного плавления использовались данные [22]. При этом температурная зависимость задавалась массивом по данным работы [22].

В результате численного решения обратной кинетической задачи авторы [19,20] получили следующие значения констант, входящих в уравнения (2) и (3): $E=36,93 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\phi=225,79\text{K}$, $K_0=1,028\cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$, $a_0=42$, $(H=39,1 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1})$. Полученные значения были использованы для решения прямой кинетической задачи, результаты

которой сопоставлены с экспериментальными данными [20]. Несмотря на положительные результаты [20] и их применение в ряде работ [23-26], можно сразу же отметить, что уравнение (2) не может быть использовано для описания кинетики кристаллизации поликапроамида, протекающей непосредственно в условиях неизотермической полимеризации. Дело в том, что при параллельном протекании процессов полимеризации и кристаллизации уравнение (2) приводит к высоким скоростям кристаллизации по сравнению с экспериментально наблюдаемыми. Подобная ситуация связана с тем, что в самом начале полимеризации скорость кристаллизации должна быть нулевой, поскольку в реакционной смеси полимер еще не образован. Между тем, по уравнению (2) начальная скорость кристаллизации при $t=0$ соответствует $(d\eta/dt)_{t=0} = K(T_0)\eta_p(T_0)$, что противоречит простым физическим представлениям. Кроме этого, равновесная степень кристалличности, т.е. $\eta_p(T_0)$, достигается лишь при полном превращении мономера в полимер. А при глубинах превращений (α) α 1 скорость кристаллизации должна быть пропорциональна не $(\eta_p(T) - \eta)$, а в этом множителе уравнения (2) необходимо учитывать реальное количество образовавшегося полимера, лишь небольшая доля которого превращается в кристаллический полимер. Поэтому следует предположить, что для описания кинетики кристаллизации полимера, протекающей непосредственно в процессе полимеризации, величина $\eta_p(T_0)$ должна быть пропорциональна глубине превращения $([\alpha\eta_p(T) - \eta])$, т.е. множитель в уравнении (2) должен быть заменен. С учетом сказанного уравнение (2) может быть модифицировано к виду

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right) = K(T)(1 + \eta a_0)[\alpha\eta_p(T) - \eta] . \quad (4)$$

Как уже было отмечено, зависимость η_p от температуры для поли- ϵ -капролактама экспериментально исследована в работе [22]. Эти данные достаточно хорошо описываются выражением [27]:

$$\eta_p(T) = 0,52 \left[1 - (T / T_{пл})^4 \right]^{1/2} \quad (5)$$

Начальными условиями для уравнения (4) являются:

$$T = 0; \quad \eta = 0; \quad \alpha = 0; \quad T = T_0; \quad (6)$$

Как видно из уравнения (4), в отличие от (2), начальная скорость кристаллизации равна нулю.

В литературе обсуждаются и другие подходы по неизотермической кристаллизации полимеров [28-34]. Однако в этих работах исследована кинетика кристаллизации не в ходе полимеризации, а уже для готового полимера. Поэтому здесь они не рассматриваются.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Разделение процессов полимеризации и кристаллизации. Методика эксперимента подробно описана в работах [24-26].

В условиях адиабатической анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама скорость суммарного повышения температуры реакции складывается из процессов полимеризации и кристаллизации, т. е.

$$c\rho \frac{dT}{dt} = Q_n \frac{dn}{dt} + Q_{kp} \frac{dn_{kp}}{dt}, \quad (7)$$

где c , ρ – теплоемкость и плотность реакционной смеси; T – текущая температура реакционной среды; n , n_{kp} – количество образовавшегося полимера и его закристаллизованная часть; Q_n , Q_{kp} – тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации, соответственно; t – время.

Начальные условия уравнения (7): $t=0$, $T=T_0$, $n=n_{kp}=0$.

В предположении, что c , ρ , Q_n , Q_{kp} не зависят от температуры и глубины превращения [24-27], из выражения (7) после интегрирования получим:

$$T - T_0 = \frac{Q_n}{c\rho} n + \frac{Q_{kp}}{c\rho} n_{kp}, \quad (8)$$

где T_0 – начальная температура реакции.

Глубина превращения (α) и степень кристаллизации (η) могут быть определены через n и n_{kp} следующим образом:

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{n}{M_0}; \quad \eta = \frac{n_{kp}}{M_0}. \quad (9)$$

Здесь M_0 , M – начальная и текущая концентрации мономера.

С учетом (9) выражение (8) может быть переписано в виде:

$$T - T_0 = \frac{Q_n}{c\rho} \alpha M_0 + \frac{Q_{kp}}{c\rho} \eta M_0. \quad (10)$$

В уравнении (10) $T=T_n+T_k$, где T_n – адиабатический разогрев за счет полимеризации, а T_k – за счет кристаллизации. Для разделенных во времени процессов полимеризации и кристаллизации ($T_0 \geq 150^\circ \text{C}$) на участке полимеризации $\eta=0$, следовательно,

$$T = T_n - T_0 = \frac{Q_n M_0}{c_p} \alpha. \quad (11)$$

В предварительных опытах в условиях раздельного протекания полимеризации ϵ -капролактама и кристаллизации образующегося поли- ϵ -капролактама было показано, что зависимость (11) выполняется (рис.1), и с учетом тангенса угла этой линейной зависимости уравнение (11) может быть записано в виде: $T_n - T_0 = 52\alpha$. Тогда с учетом того, что $Q_n M_0 / c_p = 52$, тепловой эффект полимеризации соответствует $Q_n = 13,6 \text{ кДж/моль}^{-1}$.

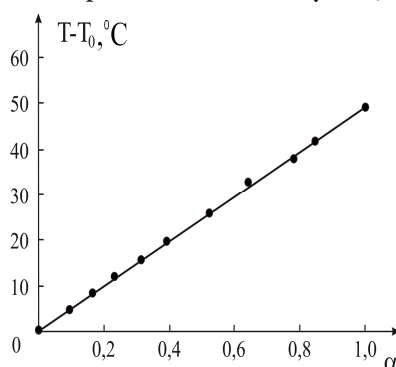


Рис. 1. Зависимость $(T - T_0)$ от глубины превращения (уравнение 11) при анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама, $T_0 = 150^\circ\text{C}$; начальные концентрации катализатора (C_0) и активатора (A_0): $C_0 = A_0 = 3,35 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $M_0 = 9,543 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Линейная зависимость в координатах уравнения (11), с другой стороны, свидетельствует о постоянстве величины отношения Q_n / c_p в условиях раздельного протекания процессов полимеризации и кристаллизации. Предположив, что и в случае одновременного протекания полимеризации и кристаллизации величина Q_n / c_p также остается постоянной в ходе превращения, соотношение $T - T_0 = 52\alpha$ можно использовать для пересчета α в $T - T_0$. По методике, описанной в [27], проводили разделение кинетики процессов полимеризации и кристаллизации. С этой целью полимеризацию проводили в тонкостенных стеклянных ампулах диаметром 10 мм, помещенных в адиабатическую ячейку калориметра. Реакцию обрывали быстрым охлаждением полимеризующихся образцов жидким азотом. Количество поли- ϵ -капролактама определяли гравиметрически после 6-часовой экстракции полимеров в воде, и по полученным значениям выхода полимера из выражения (9) определяли глубину полимеризации α .

Кр. 1 на рис. 2 представляет собой суммарную кинетическую кривую повышения температуры за счет полимеризации и кристаллизации.

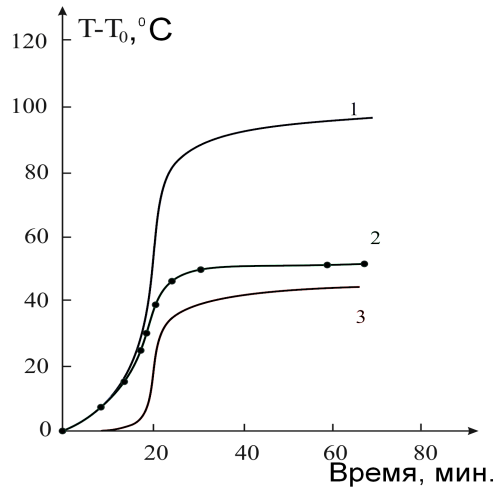


Рис. 2. Кинетика повышения адиабатической температуры при анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама: 1 – суммарное повышение, 2 – за счет полимеризации, 3 – за счет кристаллизации. $T_0=125^\circ\text{C}$, $C_0=A_0=3,35 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

На этом же рисунке кр. 2 – кинетика повышения температуры за счет полимеризации, определенная из соотношения $T - T_0 = 52^\circ\text{C}$ с использованием данных по гравиметрии. По разности кр. 1, 2 рис. 2 получали кинетическую кривую адиабатической кристаллизации (кр. 3, рис. 2).

Сопоставление выражения (10) с кинетическими кривыми рис. 2 показывает, что в координатах $(T - T_0) / M_0$ от η / α линейная зависимость (10) выполняется (рис. 3). При этом величины α и η определяются следующим образом [26]:

$$\alpha = \frac{T_n - T_0}{T_n^\infty - T_0}, \quad \eta = \frac{T_{\text{кр}} - T_0}{\frac{Q_n}{Q_{\text{кр}}} (T_n^\infty - T_0)}, \quad (12)$$

где T_n , $T_{\text{кр}}$ – текущие температуры полимеризации и кристаллизации; T_n^∞ – конечная температура адиабатического разогрева за счет полимеризации.

Линейная зависимость на рис. 3 подтверждает справедливость допущения о постоянстве величины Q_n/c в условиях параллельного протекания процессов полимеризации и кристаллизации, причем значения Q_n , определенные из рис. 1 и 3, совпадают. Величина теплового эффекта $Q_{\text{кр}}$, определенного из рис. 3, составляет $25,6 \text{ кДж}(\text{моль}^{-1})$.

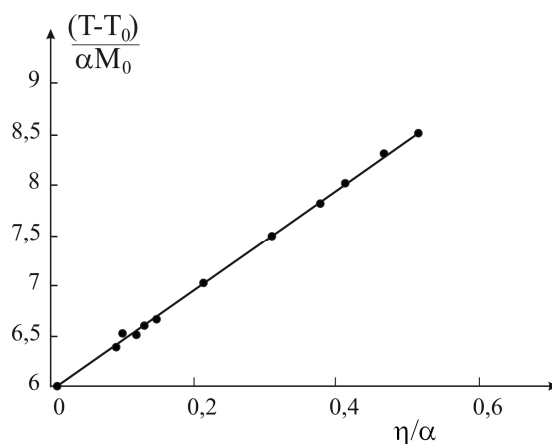


Рис. 3. Зависимость, полученная в координатах уравнения (10). Условия полимеризации те же, что и на рис. 2.

Кинетика кристаллизации в ходе анионной активированной адиабатической полимеризации ϵ -капролактама. Кинетические кривые повышения температуры за счет экзотермической кристаллизации поли- ϵ -капролактама в ходе адиабатической полимеризации представлены на рис. 4 и 5. Обращает на себя внимание тот факт, что кристаллизация начинается не в самом начале полимеризации. При этом время начала кристаллизации практически не зависит от концентрации активатора. Увеличение начальной концентрации активатора (рис. 4, кр. 1-4), практически не влияя на предельную степень кристалличности, приводит к повышению текущих скоростей кристаллизации.

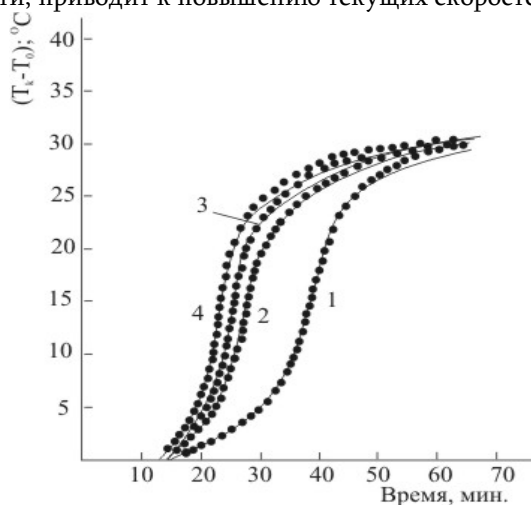


Рис. 4. Кинетические кривые кристаллизации поли- ϵ -капролактама в ходе адиабатической полимеризации ϵ -капролактама. $T_0=125^\circ\text{C}$; $C_0=3.35 \cdot 10^{-2}$ моль-л⁻¹ и A_0 (10^{-2} , моль-л⁻¹: 3,35-(1); 4,78-(2); 5,74-(3); 6,70-(4). Сплошные линии – эксперимент, точки – рассчитаны по уравнению (4) с учетом (5) и (6).

Предельная степень кристалличности достаточно сильно зависит от начальной температуры реакции (рис. 5, кр. 1-4). Здесь интересно то, что с повышением начальной температуры до 135°C (рис.5, кр. 1-3) скорость кристаллизации растет, а дальнейшее повышение приводит к уменьшению скорости кристаллизации (рис.5, кр. 4). Наблюдаемая инверсия скоростей кристаллизации в интервале начальных температур 135÷140°C связана с влиянием температуры на скорости полимеризации и кристаллизации. Так, если с повышением начальной температуры скорость полимеризации растет по обычной аррениусовской зависимости, то скорость кристаллизации определяется конкурирующим действием двух факторов – влиянием температуры на константу скорости кристаллизации и на равновесную степень кристалличности, т.е. на $\eta_p(T)$. В условиях адиабатической полимеризации ϵ -капролактама при начальных температурах 135°C и выше определяющей становится величина $\eta_p(T)$, поэтому скорость кристаллизации замедляется.

По-видимому, конкурирующим действием указанных факторов можно объяснить тот факт, что при адиабатической полимеризации ϵ -капролактама до начальных температур <150°C полимеризация и кристаллизация идут параллельно, а при $\geq 150^\circ\text{C}$ скорость кристаллизации замедляется настолько, что лишь после полного завершения полимеризации начинается кристаллизация образовавшегося полимера.

Для всех кинетических кривых рис. 4,5 характерно достаточно интенсивное повышение температуры с последующим замедлением на конечных стадиях кристаллизации. Подобный характер изменения кинетических кривых кристаллизации может быть объяснен интенсивной первичной кристаллизацией поли- ϵ -капролактама, приводящей к образованию рыхлых сферолитных структур, и последующей вторичной кристаллизацией, когда медленная докристаллизация полимера сопровождается уплотнением рыхлых структур до мелкосферолитных образований, типичных для кристаллического поли- ϵ -капролактама.

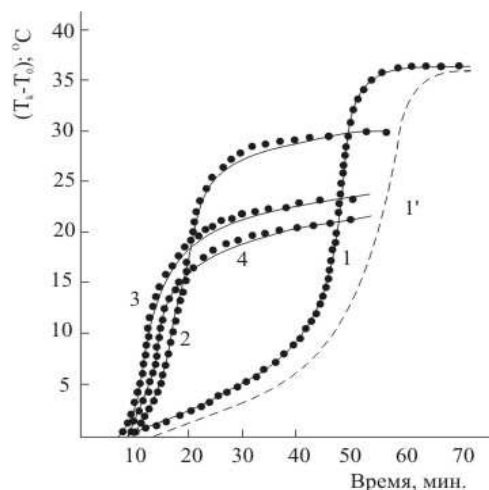


Рис. 5. Кинетические кривые кристаллизации поли-ε-капролактама, образовавшегося в ходе адиабатической полимеризации ε-капролактама. $C_0=A_0=3,35 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ T_0 , °C :110-(1); 125-(2); 135-(3); 140-(4). Сплошные линии – эксперимент, точки – рассчитаны по уравнению (4) с учетом (5) и (6).

Влияние нанонаполнителя на кинетику кристаллизации. Влияние различных количеств нанонаполнителя SiO_2 на кинетику адиабатической полимеризации ε-капролактама представлено на рис. 6. Из кр. 1-3 рис. 6 следует, что с увеличением количества SiO_2 наблюдается возрастание скорости роста температуры реакции.

Интересно, что различие в кинетических кривых адиабатического повышения температуры реакции наблюдается спустя 13-15 мин после начала полимеризации. Подобный факт можно объяснить тем, что нанодобавки SiO_2 , не влияя на кинетику полимеризации, приводят лишь к увеличению скорости кристаллизации образованного полимера. Действительно, гравиметрическое определение выхода поли-ε-капролактама в ходе полимеризации и построение кинетических кривых повышения температуры реакции за счет полимеризации показали, что добавки SiO_2 не влияют на процесс полимеризации (рис. 6, кр. 4).

Кинетические кривые адиабатического повышения температуры только за счет кристаллизации поли-ε-капролактама, полученные вычитанием кр. 4 из кр. 1-3 рис. 6, представлены на рис. 7. Здесь, как видно, добавки наноразмерного порошка SiO_2 влияют не только на начальные, но и на текущие скорости кристаллизации.

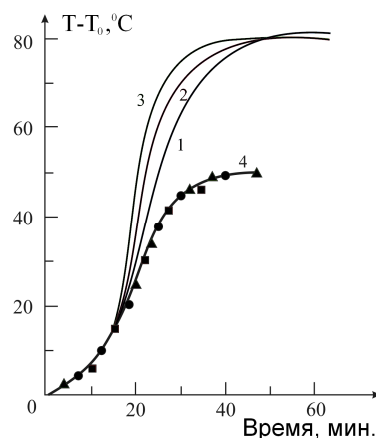


Рис. 6. Адиабатическое повышение температуры за счет суммарного действия процессов полимеризации, кристаллизации (кр.1,2,3) и кинетика полимеризации (кр.4). $T_0 = 110^\circ\text{C}$, $C_0 = 3.35 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $A_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $M_0 = 9.54 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Количество SiO_2 (процент массовых от мономера) : 0 - (1), 3 - (2), 5 - (3).

Адиабатическая температура предельного разогрева не зависит от количества добавленного SiO_2 . Данные, представленные на рис. 7, можно объяснить тем, что наночастицы действуют как гетерогенные зародышеобразователи процесса кристаллизации. Поэтому увеличение количества нанонаполнителя ведет к ускорению всего процесса кристаллизации.

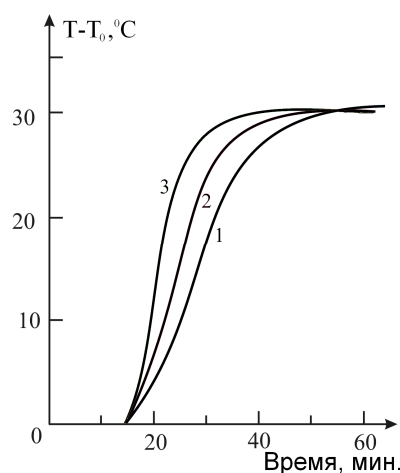


Рис. 7. Влияние нанодобавок SiO_2 на кинетику адиабатической кристаллизации поли-ε-капролактама. Начальные концентрации те же, что и на рис. 6.

Необходимо отметить, что временное отставание процесса кристаллизации, по сравнению с процессом полимеризации, примерно на 12-15 мин связано с образованием поли-ε-

капролактама с такой молекулярной массой, которая необходима для укладки поли-ε-капролактама в кристаллическую структуру.

Сравнение времени начала кристаллизации (рис. 6, кр. 1-3) с кинетикой полимеризации (рис. 6, кр. 4) позволяет оценить критические значения средней длины макромолекул поли-ε-капролактама, при которых начинается процесс кристаллизации. Из кривых рис.6 следует, что глубина полимеризации, соответствующая началу кристаллизации, составляет приблизительно 0,14, тогда, предполагая, что к началу кристаллизации активатор полностью израсходован, для критической длины макромолекул (P_n) получим:

$$P_n = \alpha_n M_0 / A_0 \quad (13)$$

где α_n – глубина превращения, соответствующая началу кристаллизации; M_0, A_0 – начальные концентрации мономера и активатора. Оценка показывает, что средняя длина макромолекул, при которых начинается кристаллизация, составляет $P_n = 33$.

С использованием данных рис. 6 и 7 можно определить также и критическую длину растущих макромолекул (частично закристаллизованных и полностью находящихся в аморфной фазе полимера), которые участвуют в процессе образования кристаллического полимера. Очевидно, что в процессе полимеризации концентрация аморфного полимера равна $(\alpha - \eta)M_0$. Тогда для средней длины ($P_{n,a}$) макромолекул аморфного полимера получим:

$$P_{n,a} = (\alpha - \eta)M_0 / A_0, \quad (14)$$

где α и η определяются выражением (12).

Сопоставление экспериментальных данных, представленных на рис. 6 (кр. 4) и 7 (кр. 1-3) с выражением (14) позволяет определить значения $P_{n,a}$ в любой момент времени в ходе полимеризации. Зависимость $P_{n,a}$ от времени при различных количествах нанодобавок SiO_2 приведена на рис. 8.

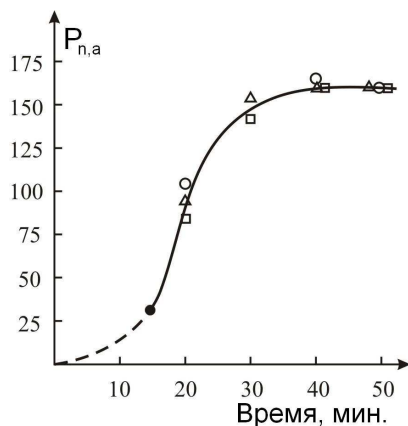


Рис. 8. Зависимость средней длины аморфного полимера от времени. ●-зародышеобразование, количество добавок SiO_2 (от массы мономера в процентах): ○ - 0; ▲ - 3; □ - 5;

Как видно, кинетика изменения $R_{п,а}$ практически не зависит от количества добавок SiO_2 , что связано с их участием лишь в качестве гетерогенных зародышеобразователей. Автоускоряющийся характер зависимости $R_{п,а}$ от времени связан с адиабатическим повышением температуры реакции, влияющим на скорость полимеризации сильнее, чем на процесс кристаллизации.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что добавки наноразмерного наполнителя SiO_2 не влияют на кинетику анионной активизированной адиабатической полимеризации ϵ -капролактама, тогда как кинетика кристаллизации образованного поли- ϵ -капролактама определяется добавками SiO_2 .

Количественное описание кинетики кристаллизации. Полученные кинетические закономерности (рис. 4,5) кристаллизации поли- ϵ -капролактама необходимо сопоставить с уравнением (4) с учетом выражений (3), (5) и начальных условий (6). Для этого величины, входящие в уравнение (4), необходимо выразить через адиабатическое повышение температуры как за счет полимеризации (T_p), так и кристаллизации (T_k) (ур. (12)).

Уравнение (4) с учетом (5)-(7) интегрировалось численно с использованием значений параметров (E , ϕ , K_0 , a_0 , $T_{пл}$, η_p, T), полученных в работах [19,20]. В качестве массива значений $T_{пл}$ (следовательно, и T) задавались экспериментальные данные [27].

Сравнение результатов численного счета с кинетическими кривыми рис. 4,5 показало, что теоретические кривые по кинетике повышения температуры за счет кристаллизации отстают от экспериментальных. В качестве примера на рис. 5 (кр. 1) пунктирной линией представлена расчетная кинетическая кривая. Наблюдаемое различие между экспериментальными и теоретическими данными может быть результатом недостоверных значений отношения $\frac{Q_\beta}{Q_\infty}$ и величины a_0 , полученных в работах [19,20]. Действительно,

согласно литературным данным [15-20,27], отношение $\frac{Q_\beta}{Q_\infty}$ меняется от 1,3 до 1,8, и, кроме

этого, как видно из кинетических кривых рис. 4, скорость кристаллизации зависит от начальных концентраций активатора и катализатора. Поэтому естественно предположить, что величина a_0 , являющаяся мерой интенсивности автоускорения процесса кристаллизации, зависит от начальных концентраций активатора и катализатора. Для нахождения этой

зависимости при значении $\frac{Q_\beta}{Q_\infty} = 1,79$ и заданных начальных условиях проводился

численный анализ значений параметра a_0 , при которых теоретические кривые максимально соответствуют экспериментальным. На основе результатов численного анализа было показано, что при $a_0 = 37(1 + 10^4 A_0 C_0)$ теоретические кривые кристаллизации достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. На рис. 4, 5 теоретические результаты

представлены в виде точек. На конечных стадиях кристаллизации некоторое расхождение теоретических и экспериментальных кривых связано с тем, что в уравнении (12) не учтен процесс вторичной кристаллизации.

Таким образом, исходя из того, что в условиях анионной активированной адиабатической полимеризации ϵ -капролактама кинетика кристаллизации образовавшегося полимера удовлетворительно описывается уравнением (4), можно заключить, что в этом уравнении учтены основные положения процесса кристаллизации.

В заключение отметим, что описанный в данной работе подход и уравнение (4) могут быть использованы для количественного описания кинетики как изотермической, так и неизотермической кристаллизации других систем.

Авторы выражают благодарность фонду NFSAT-CRDF (BRAU 01.05) за финансовую поддержку в проведении данной работы.

ՊՈԼԻ- ϵ -ԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԱՐԻԱԲԱՏԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Հ. ՏՈՆՈՑԱՆ, Գ. Ց. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Վերլուծվել են պոլիմերների բյուրեղացման պրոցեսների որոշակի տեսական մոդելներ: Պոլիմերացման և բյուրեղացման պրոցեսների միաժամանակ ընթանալու պայմաններում կատարվել է նրանց կինետիկական կորերի տարանջատում: Ստացված փորձնական տվյալների վերլուծության արդյունքում և գրական տվյալների հետ համեմատելով առաջարկվել է բյուրեղացման պրոցեսի հավասարում: Ցույց է տրվել, որ ոչ իզոթերմիկ պայմաններում ստացված պոլի- ϵ -կապրոլակտամի բյուրեղացման պրոցեսը նկարագրվում է առաջարկված հավասարումով:

Ուսումնասիրվել է կատալիզատորի, ակտիվատորի և նանոչափսերի սիլիցիումի դիօքսիդի ($d\text{SiO}_2=10$ նմ) կոնցենտրացիաների քանակի ազդեցությունը զուգահեռ ընթացող պոլիմերիզացման և բյուրեղացման պրոսեցների վրա: Պարզաբանվել է, որ SiO_2 հավելյալները, հանդիսանալով հետերոգեն սաղմնավորիչներ, ազդում են միայն բյուրեղացման կինետիկայի վրա:

KINETICS OF CRYSTALLIZATION POLY- ϵ -KAPROLACTAM DURING THE ADIABATIC POLYMERIZATIONS

A. O. TONoyAN, G. Tz. VARDERESYAN and S. P. DAVTYAN

Some theoretical models of crystallization of polymers are briefly analyzed. Separation of kinetic curves of process of crystallization during adiabatic rise in temperature of reaction is carried out at parallel proceeding processes of polymerization and crystallization. On the basis of the analysis of the received experimental data and their comparison to the literary data the equation of crystallization is offered. It is shown, that the received equation well enough describes the kinetic of the crystallization of poly- ϵ -kaprolactam during not isothermal anionic activated polymerization of ϵ - kaprolactam.

Influence of the initial concentration of catalyst, activator and additives of various quantities of a nano-size silicium dioxide ($d\text{ SiO}_2=10\text{ nm}$) on the parallel proceeding processes of polymerization and crystallization is investigated. It is found out, that additives of SiO_2 , performing a role of heterogeneous nucleating, have only impact on kinetics of crystallization.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Avrami M.* Kinetics of phase change. 1. General Theory. // J. Chem. Phys., 1939, №7, p.1103.
- [2] *Манделькерн Л.* Кристаллизация полимеров / под. ред. С. Я. Френкеля. М., Химия, 1966, с. 224.
- [3] *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. т. 2, М., Мир, 1979, с.173.
- [4] *Ozawa T.* // Kinetics of nonisothermal crystallization Polymer, 1971, v. 12, №3, p. 150.
- [5] *Nakamura K., Katagata K., Amano T.* //J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, №4, p. 1031.
- [6] *Бороховский В.А., Гаспарян К.А., Мирзоев Р.Г.* // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17Б, №1, с. 31.
- [7] *Бегишев В.П., Болгов С.А., Малкин А.Я.* // Высокомолекулярные соединения, 1979, т. 21Б, №9, с. 714.
- [8] *Рейн Д.М., Бедер Л.М., Баранов В.Г., Чеголя А.С.* // ДАН СССР, 1980, т. 255, №6, с.1422.
- [9] *Muzzy I.D., Bright D.G., Hogos G.H.* //Polymer Eng.-ng Sci., 1978, v. 18, №6, p. 437.
- [10] *Зеленов Ю.В., Кошелев А.В.* // Высокомолекулярные соединения, 1982, т. 21Б, №9, с. 557.
- [11] *Tomka I., Sebenda I.* // Collection Szechoslov, Chem. Communs., 1967, v.32, p.2779.
- [12] *Marx P., Smith C. W., Worthington A. E., Dole M.* // J. Chem. Phys., 1955, v. 59, №10, p. 1015.
- [13] *Gornick F., Mandelkern L.* // J. Appl. Phys., 1962, v. 33, №3, p. 907.
- [14] *Hoffman I. D., Weeks I. I.* // J. Chem. Phys., 1962, v. 37, №8, p. 1723.
- [15] *Hoshino S., Meinecke E., Powers I., Stein R. S., Newman S.* // J. Polymer Sci., 1965, v. 3A, №9, p. 3041.
- [16] *Sebenda I., Pelzbauer Z., Tomka I.* // Collection Szechoslov, Communs., 1963, v.28, №2, p.310.
- [17] *Wichterle O., Tomka I., Sebenda I.* // Collection Szechoslov, Chem. Communs., 1964, v.29, №3, p.610.
- [18] *Tomka I., Sebenda I., Wicherle O.* // Collection Szechoslov, Communs., 1966, v.31, №9, p.4341.
- [19] *Бегишев Б.П., Кипин И.А., Малкин А.Я.* // Высокомолекулярные соединения, 1982, т. 24Б, №9, с. 656.
- [20] *Бегишев Б.П., Кипин И.А., Андрианова З.С., Малкин А.Я.* // Высокомолекулярные соединения, 1983, т. 25Б, №5, с. 343.
- [21] *Малкин А.Я., Иванова С.Л.* // Высокомолекулярные соединения, 1977, т.19А, №10, с.2237.
- [22] *Kubota N., Nowell Y.B.* // J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, №6, p. 1521.

- [23] *Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П., Бегишев В.П.* // Физика горения и взрыва, 1985, №4, с. 46.
- [24] *Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №4, с.92.
- [25] *Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №3, с.72.
- [26] *Тоноян А.О., Погосян М.Г., Вардересян А.З., Давтян С.П.* // Известия НАН РА и ГИУА, 2006, т.59, №1, с.44.
- [27] *Беляева Н.А., Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяв С.И.* // Тезисы III Всесоюзной конференции по нелинейной теории упругости. Сыктывкар, 1987, с.51.
- [28] *Ziabicki A.* // Colloid and Polymer Science, 1974, v. 252, №6, p. 433.
- [29] *Ziabicki A.* // Colloid and Polymer Science, 1974, v. 252, №3, p. 207.
- [30] *Chuah K.P., Gan S.N., Chee K.K.* // Polymer, 1999, v. 40, №1, p. 253.
- [31] *Vázquez J., López-Alemaný P.L., Villares P., Jiménez-Garay R.* // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000, v. 61, №4, p. 493.
- [32] *Kempen A.T.W., Sommer F., Mittemeijer E.J.* // Journal of Materials Science, 2002, v. 37, №7, p. 1321.
- [33] *Málek J., Šadlák D., Mitsuhashi T., Haneda H.* // Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, v. 352, p. 2243.
- [34] *Vázquez J., Barreda D.G.-G., López-Alemaný P.L., Villares P., Jiménez-Garay R.* // Journal of Alloys and Compounds, 2006, v. 421, №1-2, p. 109.

ХИМИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Г. Л. ГРИГОРЯН

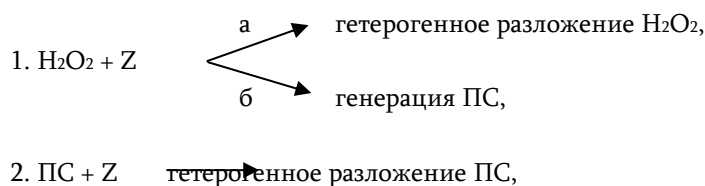
Ереванский государственный университет

Изучены закономерности химического переноса твердых соединений (оксиды и соли) пероксидом водорода. Показано, что перенос вещества наблюдается начиная с 273 К и осуществляется промежуточным соединением, которое в случае ZnO является пероксосольватом оксида. Рассмотрена схема образования пероксосольватов. Отмечены возможные области применения этих процессов.

Рис. 5, библи. ссылок 31.

Известно, что пары пероксида водорода легко разлагаются при соприкосновении с твердыми веществами [1]. Механизм распада H_2O_2 зависит от природы твердого контакта. Изучение процесса на радикальном уровне показало, что распад H_2O_2 на поверхности химически устойчивых соединений (стекла, благородные металлы, оксиды алюминия и кремния, карбиды и др.) протекает по механизму, где определяющими являются радикальные реакции [2,3]. Распад пероксида на оксидах-полупроводниках протекает по ион-радикальному механизму [4,5].

При взаимодействии паров H_2O_2 с некоторыми солями и оксидами, помимо обычного разложения пероксида на воду и кислород, образуется также промежуточное соединение (ПС), которое переходит в газовую фазу [6-8]. В газе ПС проявляет достаточную устойчивость, но легко разлагается при соприкосновении с твердыми контактами и в водном растворе пероксида. ПС потоком газа или диффузией может перемещаться на большие расстояния и во втором реакторе подвергаться разложению с выделением исходного твердого соединения. Процесс схематически можно представить следующим образом:



где Z – активный центр поверхности. В реакции (1б) в качестве Z выступает молекула переносимого твердого вещества. Она входит в прямую реакцию с налетающей из газа молекулой H_2O_2 .

В сущности эти процессы являются химическими транспортными реакциями (ХТР) [9]. Они имеют ряд преимуществ перед существующими и, будучи новыми в химии пероксида водорода, требуют детального изучения. В настоящей работе представлены некоторые основные результаты по изучению кинетики и механизма этих процессов, полученные в последние годы.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на стеклянной вакуумно-проточной установке по методике, описанной в работах [10,11]. Использованы реакторы двух типов – реактор, предназначенный для проведения реакции с образцами, нанесенными на поверхность реактора (рис.1а), и реактор с таблетированными образцами (рис. 1б). Конструкция первого реактора позволяет проводить реакцию в широком диапазоне температур, начиная с 250 K и выше. В этом случае температура в реакторе поддерживается постоянной посредством термостатированной жидкости (<360 K) или электрической печью (>360).

Реактор с таблетированным образцом (рис. 1б) представляет собой пирексовую трубку диаметром 1,5 см и длиной 2 см, в центре которой коаксиально вставлена другая пирексовая трубка диаметром 1 см. В ложкообразном кончике 3 трубки 2 помещается таблетированный образец с величиной внешней поверхности $\sim 2 \text{ см}^2$. Реактор такой конструкции позволяет проводить не только кинетические исследования, но и получать данные о состоянии образца до и после реакции с помощью физико-химических методов анализа (электронная и оптическая микроскопии, рентгенодифрактометрия, дериватография, и т.д.). Объем реакционной зоны обоих реакторов составляет $\sim 1 \text{ см}^3$.

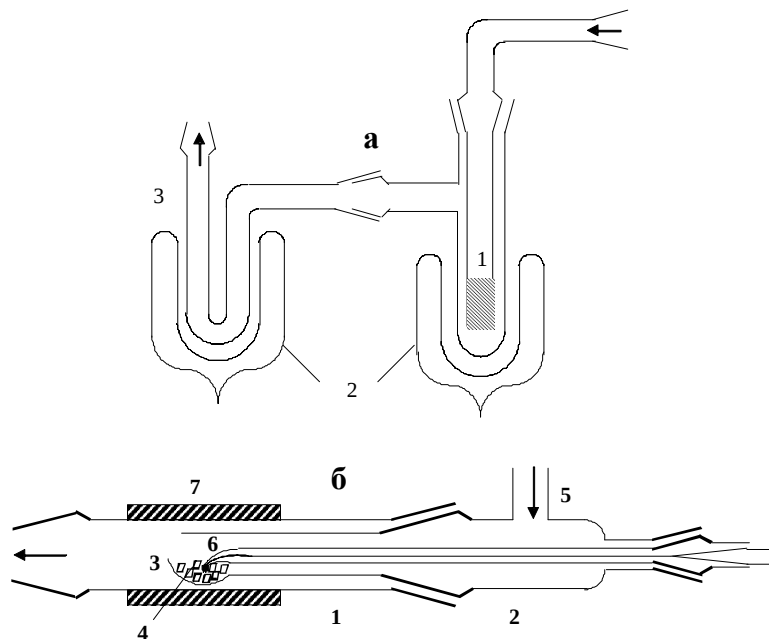


Рис. 1. Схемы реакторов: а) реактор с нанесенными на поверхность образцами: 1 – твердый образец, 2 – сосуд Дьюара, 3 – накопитель продуктов; б) реактор с таблетированными образцами: 1, 2 – пирексовые трубки, 3 – ложкообразный кончик, 4 – таблетированный образец, 5 – вход смеси паров пероксида и воды, 6 – термопара, 7 – электрическая печь. Стрелками обозначены пути прохождения потока газов.

При осуществлении экспериментов учтены некоторые характерные свойства процесса и, в первую очередь, легкость гетерогенного разложения H_2O_2 и ПС. По этой причине кинетические закономерности расходования пероксида и накопления ПС изучены в области коротких времен контакта ($<0,1$ с) и малых давлений пероксида (<80 Па). Источником паров H_2O_2 служил водный раствор пероксида марки «ос.ч.», который в ходе эксперимента термостатировался при 273 К.

Пары H_2O_2 , проходя через реактор, взаимодействуют с твердым веществом, образуется ПС, которое потоком выводится из реактора и накапливается в накопителе при температуре жидкого азота. Непосредственное измерение концентрации ПС в газе затруднено ввиду его небольших количеств ($\sim 10^{11} \div 10^{12}$ *част/см³*). Возникшую трудность удалось преодолеть с помощью накопления продуктов при 77 К.

Анализ ПС осуществлялся следующим образом. Прореагировавшая газовая смесь в течение определенного промежутка времени (обычно 1 ч) вымораживалась в накопителе 3. После прекращения процесса температура вымороженного конденсата поднималась до комнатной. Конденсат превращался в жидкость, где ПС легко разлагался с выделением

исходного соединения. За час конденсации газового потока накапливалось достаточное для анализа количество ПС (порядка 10^{-9} моля). Анализ осуществляли на атомно-адсорбционном спектрометре „ААС-30”. Подробное описание метода анализа дано в [10]. Зная количество накопленного ПС, скорость и давление потока, рассчитывали концентрацию ПС в газе.

Исследование реакции на радикальном уровне осуществляли с помощью кинетического метода вымораживания и накопления радикалов [12], используя с этой целью подвижный вариант узла накопления [13].

Результаты и их обсуждение

Закономерности химического переноса различных оксидов (ZnO, CdO, MgO, CuO, MoO₃, NiO, WO₃ и т.д.) пероксидом водорода [6-8,10,11,14,15] сильно не отличаются друг от друга. Поэтому в данной работе в качестве примера представим некоторые результаты по переносу ZnO. Был использован оксид цинка 99,999% чистоты (Aldrich).

В работе [10] показано, что кинетическая кривая накопления ПС отражает результат конкуренции процессов генерации и дальнейшего разложения ПС. Следовательно, скорость накопления ПС в газовой фазе (W) в этом случае будет:

$$W = \frac{d[ПС]}{dt} = W_{ген} - W_{разл}, \quad (1)$$

где $W_{ген}$ – скорость генерации ПС, $W_{разл}$ – скорость гетерогенного разложения ПС.

Согласно данным работ [2,10,11], $W_{ген}$, $W_{разл}$ и текущая концентрация H₂O₂ определяются выражениями:

$$W_{ген} = K_{ген} [H_2O_2] \quad [11]; \quad W_{разл} = K_{разл} [ПС] \quad [10]; \quad [H_2O_2] = [H_2O_2]_0 e^{-K \cdot t} \quad [2].$$

С учетом этих соотношений для текущей концентрации ПС и W получаются:

$$[ПС] = \frac{K_{ген}}{K_{разл}} [H_2O_2]_0 e^{-K \cdot t} \left(1 - e^{-K_{разл} \cdot t} \right), \quad (2)$$

$$W = \frac{d[ПС]}{dt} = [H_2O_2]_0 \frac{K_{ген}}{K_{разл}} \left[(K + K_{разл}) e^{-(K+K_{разл})t} - K e^{-K \cdot t} \right]. \quad (3)$$

Кривая температурной зависимости максимальной скорости ($W_{макс}$), рассчитанная из начальных участков кинетических кривых, представлена на рис.2. Она имеет максимум. Любопытно, что скорость накопления ПС в газе, рассчитанная из выражения (3) при $t=1 \cdot 10^{-2}$ с (реализуемое в эксперименте наименьшее значение времени контакта, соответствующее значению $W_{макс}$), по мере повышения температуры неуклонно растет.

Такое несовпадение расчета с экспериментом, по-видимому, связано с тем, что значения кинетических констант, входящие в выражение (3), меняются при изменении температуры. Это может иметь место в том случае, если состояние поверхности будет разным при различных температурах. В пользу такого предположения свидетельствует плохая воспроизводимость экспериментальных данных, которая наблюдается при более высоких температурах ($\sim 283\text{ K}$).

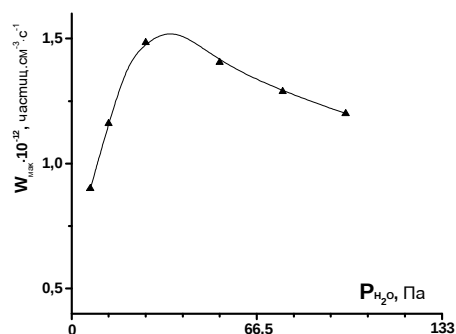
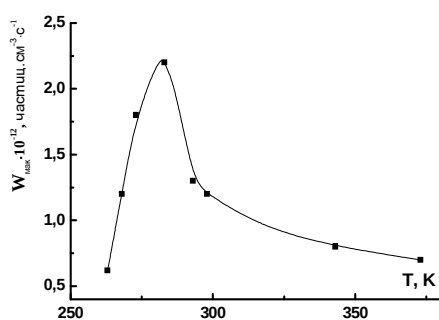


Рис. 2. Температурная зависимость $W_{\max}$. Рис. 3. Зависимость $W_{\max}$ от давления H_2O .

Другим любопытным фактом является то, что пары воды играют определяющую роль в процессе переноса соединений. Влияние воды на скорость процесса изучали при различных соотношениях паров воды и пероксида ($\alpha = \text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$). На рис.3 представлена кривая зависимости $W_{\max}$ от давления паров воды, полученная при 283 K и постоянном общем давлении смеси $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 27 Па . Она проходит через максимум. Повышение давления паров воды сначала приводит к увеличению скорости переноса до некоторого максимального значения, а затем к ее уменьшению. С увеличением концентрации пероксида максимум смещается в сторону малых значений α . Так, при давлении пероксида $4,0\text{ Па}$ максимум на кривой соответствует значению $\alpha \sim 5$, а при $13,3\text{ Па}$ – $\alpha \sim 2,5$. Полученные результаты показывают, что вода действительно принимает непосредственное участие в процессе химического переноса.

Роль воды попытались объяснить с точки зрения свойств наноструктурной пленки воды, образующейся на поверхности оксида цинка в ходе процесса [16]. Одним из проявлений взаимодействия воды с твердым оксидом является сольватация поверхностных молекул ZnO молекулами воды. Можно полагать, что в ходе такого взаимодействия происходит структуризация воды и, как следствие, усиление взаимодействия такой водной пленки с поверхностными частицами кристаллической решетки. Структурирование воды в данном случае подразумевает образование пентагональных ячеек с длиной трансляции $\sim 0,26\text{ нм}$ [16], свойственной структуре льда I рода.

Как утверждается в работе [17], пленка образует градиенты напряжения в горизонтальном (x,y) и вертикальном (z) направлениях, приводящие к разрыхлению кристаллической решетки. Вследствие этого происходит образование комплекса ZnO с молекулами воды и пероксида водорода. Однако нахождение этого комплекса в пентагональных нанопустотах пленки воды энергетически не выгодно, что можно объяснить особенностью энергетической неустойчивости частиц у стенок нанопустот [18]. Вследствие этого комплекс выталкивается на поверхность водного слоя. Структурирование воды происходит только у поверхности кристалла ZnO. Каждый следующий слой воды менее структурирован, чем предыдущий и, начиная с толщины $5 \div 10$ нм, можно считать, что структурирование воды больше не происходит. В результате увеличение толщины водного слоя с некоторого значения будет препятствовать выходу комплекса.

Так как структурирование воды происходит у поверхности кристалла ZnO только в тонком слое, где молекулы воды находятся под влиянием энергетического поля кристаллической решетки, то можно полагать, что в нашем случае присутствие малых количеств воды в смеси приводит к образованию такой структурированной пленки. При конкретных значениях параметров процесса оптимальное количество паров воды в смеси для образования эффективно действующей структурированной пленки, способствующей максимальной скорости переноса, будет разным. Дальнейшее увеличение количества воды приведет к увеличению толщины слоя «чистой» воды и, как следствие, ограничению выхода молекул ZnO на поверхность пленки. Рассмотренная модель в общих чертах удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные по химическому переносу соединений смесью паров пероксида и воды.

Необходимо отметить, что предполагаемая модель отрыва ZnO от кристаллической решетки и его дальнейшего перемещения в водном слое не является единственно возможной. Приведенные выше рассуждения относятся только к роли водной пленки. В нашем случае не исключена возможность образования также водно-пероксидной пленки, влияние которой, по нашему мнению, будет не менее эффективно, чем пленки воды. Как бы то ни было, с помощью модели нанопленки можно объяснить многие аспекты гетерогенного превращения паров H_2O_2 на поверхности твердых соединений, особенно в тех случаях, когда происходит химический перенос кристаллических соединений.

В результате каких элементарных актов происходит образование молекулы ПС после выхода ZnO на внешнюю поверхность структурированной пленки воды и какова его природа? Эти вопросы рассмотрены на фоне некоторых характерных свойств гетерогенного разложения паров пероксида водорода.

В зависимости от природы твердого контакта в ходе гетерогенного разложения паров пероксида водорода на его поверхности образуются ионы и радикалы [2-6]. Во всех случаях с поверхности в газовую фазу переходят радикалы HO_2 . Принимая во внимание

тот факт, что ПС переходит в газовую фазу симбатно с радикалами HO_2 [6,11,19], можно полагать, что образующиеся ионы и радикалы входят в состав ПС, придавая ему ионную или радикальную природу. Для проверки такой возможности были изучены электрические и парамагнитные свойства газовой смеси в условиях химического переноса после ее выхода из реактора. В работе [20] показано, что ПС не проявляет ионные свойства.

Измерения показали, что в вымороженном при температуре жидкого азота конденсате прореагировавшей газовой смеси присутствуют радикалы, количество которых существенно не отличается от количества ПС ($\sim 10^{11} \div 10^{12} \text{ част} \cdot \text{см}^3$). Спектр ЭПР этих радикалов представлен на рис.4. Такой сложный сигнал получен впервые в реакциях химического переноса соединений. Центральная часть спектра соответствует сигналу ЭПР радикалов HO_2 , находящихся в полярной матрице [21] (рис. 5а). Согласно данным работы [19], боковые расщепления сигнала (рис. 4) можно отнести к радикальным ассоциатам с молекулярными соединениями (вода, пероксид водорода и т.д.). Такая возможность на примере радикалов HO_2 и воды показана в работах [22,23].

Для выяснения природы парамагнитных частиц, имеющих представленный на рис. 4 спектр, была исследована химическая активность конденсата при различных температурах. В первой серии опытов после регистрации сигнала ЭПР температуру конденсата поднимали до 100 K и через (3 мин, понижая температуру до прежнего значения (77 K), снова производили измерение. После такой процедуры никакой сигнал ЭПР не был записан, т.е. зарегистрированные при 77 K парамагнитные частицы обладают определенной лабильностью и уже при 100 K рекомбинируют полностью. Что касается ПС, то оно сохраняет свою индивидуальность не только при 100 K, но и при гораздо высоких (до 300 K) температурах, т.е. наблюдаемое изменение радикальных свойств конденсата не связано с ПС. В работе [20] методом радикальных ловушек [24] показано, что ПС не является также радикальной парой.

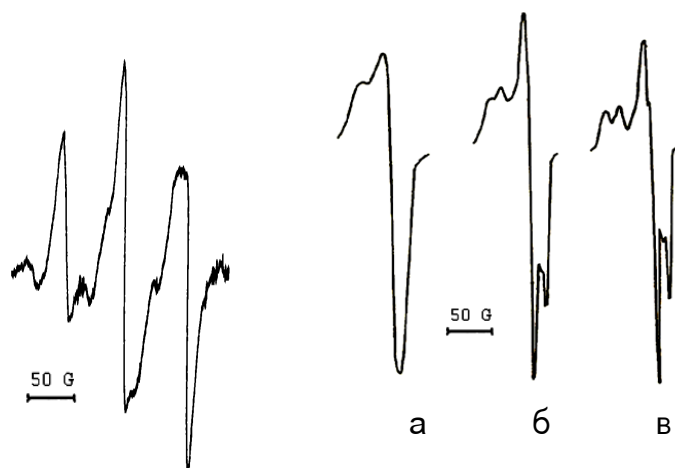


Рис. 4. Спектр ЭПР вымороженных при 77 K радикалов, образовавшихся в условиях химического переноса ZnO при комнатной температуре. Матрицей радикалов является реакционная смесь (пероксид водорода, вода и ПС).

Рис. 5. Влияние матрицы на форму спектра вымороженных радикалов: а) радикалы HO_2 , полученные при разложении H_2O_2 на стекле в условиях $T > 473$ K, матрицей является вода; б) то же самое, матрицей является реакционная смесь (пероксид и вода); в) радикалы HO_2 получены при окислении водорода, матрица - CO_2 .

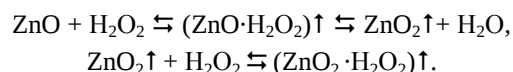
Таким образом, эксперименты по изучению ионных и радикальных свойств показали, что ПС не проявляет ни ионные, ни радикальные свойства, частицы или молекулы, входящие в состав ПС, связаны между собой обычной химической связью.

Гетерогенное разложение ПС при комнатной температуре с выделением ZnO свидетельствует о том, что в ПС связи атомов цинка и кислорода с другими частицами или молекулами не отличаются высокой прочностью. Анализ данных относительно индивидуальных свойств соединений цинка [25,26] показал, что такую слабую связь с ZnO в состоянии образовывать как молекулы пероксида, так и воды. Атом кислорода в молекуле ZnO своими спаренными валентными электронами с H_2O_2 и H_2O может образовывать слабую донорно-акцепторную связь, а атом цинка с этими соединениями такую связь может образовать за счет своих свободных орбиталей. Если это так, то оксид цинка с H_2O_2 и H_2O может образовать как гидрат, так и пероксосолеват. Имеющиеся в литературе данные о возможности образования сольватов различных соединений с пероксидом и водой в жидкой фазе [27] говорят в пользу такого предположения. В ходе гетерогенного взаимодействия смеси паров пероксида водорода и воды с твердым оксидом

цинка на границе раздела фаз, по-видимому, могут образоваться такие соединения, которые, возможно, и являются переносчиками ZnO.

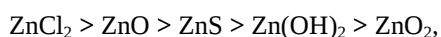
Из-за низкого выхода ПС сильно затруднено выделение и изучение его свойств. Поэтому возможность образования сольватов в ходе исследуемой реакции и их роль в процессе химического переноса соединений были изучены косвенно [28]. С этой целью реакцию оксида цинка с пероксидом водорода проводили в жидкой фазе, затем изучали природу и свойства образовавшихся соединений и в условиях наших экспериментов проверяли возможность их химического переноса. Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термохимического анализов показано, что в реакции образуются по крайней мере два соединения – пероксид цинка и его пероксосольват. На основании кинетических исследований показано [28], что они могут быть переносчиками вещества в системе $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}_2$. Не исключена также возможность участия в процессе переноса соединения $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и гидратов цинксодержащих соединений.

Образование на твердой поверхности переносчиков соединений с последующим частичным переходом их в объем в общих чертах можно представить следующими реакциями:

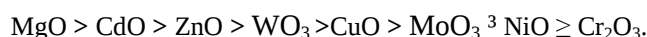


Среди возможных путей появления цинксодержащих соединений в газовой фазе, являющихся причиной химического переноса, наиболее вероятным можно считать их отрыв от поверхности в момент образования, до того как они успеют рассеять свою избыточную энергию. Эти процессы в схеме обозначены стрелками $\uparrow$.

Не останавливаясь на подробностях всех аспектов процесса, отметим, что среди соединений цинка в одинаковых условиях реакции химическому переносу пероксидом водорода наиболее эффективно подвергается ZnCl_2 , а наименее – ZnO_2 . На основании полученных результатов по эффективности переноса цинксодержащие соединения стоят в ряду:



а изученные нами оксиды – в следующем ряду:



В заключение отметим, что с помощью пероксида водорода химическому переносу подвергаются почти все галогениды щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов [6-8].

Таким образом, обобщая имеющиеся данные по химическому переносу соединений, можно отметить следующие основные характеристики процесса: перенос осуществляется при низких температурах, в некоторых случаях начиная с 273 К; перенос вещества

происходит симбатно с генерацией радикалов HO_2 ; ПС является молекулярным соединением, а при разложении его выделяется исходное соединение; в случае оксида цинка ПС может быть пероксольватом оксида или пероксида цинка.

Перечисленные характеристики химического переноса соединений пероксидом водорода позволяют использовать его для получения тонких пленок соединений с опτικο-электрическими свойствами [29], многокомпонентных каталитических систем [30], модифицирования поверхности пористых веществ и исследования их сорбционных и каталитических свойств [31].

ՊԻՆԴ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԵՂԱՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱՇՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՄԻՋՈՅՈՎ

Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ջրածնի պերօքսիդի միջոցով պինդ միացությունների (աղեր և օքսիդներ) քիմիական տեղափոխության օրինաչափությունները: Ցույց է տրված, որ նյութի տեղափոխություն տեղի ունի սկսած 273 K ջերմաստիճանից և իրականացվում է միջանկյալ միացության միջոցով, որը ZnO -ի դեպքում հանդիսանում է օքսիդի պերօքսոսոլվատը: Քննարկված է պերօքսոսոլվատների առաջացման սխեմա: Նշված են այդ պրոցեսի կիրառության հնարավոր բնագավառները:

CHEMICAL TRANSPORT OF SOLID COMPOUNDS BY MEANS OF HYDROGEN PEROXIDE

G. L. GRIGORYAN

Regularities of solid compounds (salt and oxides) reactions with gaseous hydrogen peroxide have been studied. These processes are new types of chemical transport reactions and have definite advantages over the existing ones. Transport is carried out by means of intermediate compound (IC). In the structure of IC a molecule of source material is wholly included. Particles or molecules included in IC structure are connected within each other by usual chemical bonds. In case of ZnO , IC is peroxosolvate of oxide. Although IC is sufficiently stable in gas phase it is readily decomposed upon contact with solids and in solutions to yield the initial compound, water and oxygen. It is worth mentioning that irrespective of the nature and structure of initial solid compound the process of formation and decomposition of IC proceeds almost identically in all cases. For that reason characteristic data of these processes here are mainly presented on ZnO example.

The process was investigated within the range of 269÷423 K at 26,7 Pa pressure of $\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ mixture. The contact time varied from $1\cdot 10^{-2}$ to $1\cdot 10^{-1}$ s.

Temperature dependence curve of transportation rate passes through maximum. Maximum value of material transportation rate is observed at 283 K. It is explained by different temperature dependences of kinetic parameters of IC formation and its heterogeneous decomposition processes. An important peculiarity of the process is the participation of H_2O in formation and transportation of IC.

ESR measurements have shown that parallel to material transportation HO_2 radicals' escape from the surface into gas phase is also observed. It has been shown that paramagnetic particles are partially associated with molecules in reaction medium.

According to the obtained data zinc compounds regarding the transport efficiency are in the following sequence: $\text{ZnCl}_2 > \text{ZnO} > \text{ZnS} > \text{Zn}(\text{OH})_2 > \text{ZnO}_2$, and oxides in the following: $\text{MgO} > \text{CdO} > \text{ZnO} > \text{WO}_3 > \text{CuO} > \text{MoO}_3 > \text{NiO} \geq \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Thus, the following properties of the process can be mentioned:

- transport is carried out at low temperatures, in some cases beginning from 273 K;
- material transport occurs parallel to HO_2 radicals generation;
- IC is a molecular compound. Its decomposition results in allocation of initial compound.

By means of these chemical transport processes it is possible to:

- prepare catalysts, which demonstrate great activity and efficiency;
- modify the same surface with unlimited number of compounds with their required ratio, both in needed sequence and in parallel;
- cover the surfaces of both non-porous and porous materials with chemically active compounds;
- obtain thin films with useful properties.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шамб У., Сеттерфильд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М., ИЛ, 1958, 578 с.
- [2] Григорян Г.Л. // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.118.
- [3] Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ, 1988, т. 29, №4, с. 880.
- [4] Hart A.B., Mcfadyen J., Ross R.A. // Trans. Far. Soc., 1963, т. 59, p. 1458.
- [5] Murphy B.J., Ross R.A. // J. Chem. Soc., 1968, A, p.2044.
- [6] Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1986, т. 289, №4, с. 896.
- [7] Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // ЖФХ, 1990, т. 64, с. 2548.
- [8] Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №3-4, с.240.
- [9] Шефер Г. Химические транспортные реакции. М., Мир, 1964, 189 с.
- [10] Тадевосян Л.Г., Бегларян А.А., Григорян Г.С., Григорян Г.Л. // Информационные технологии и управление, 2006, №1, с. 152.
- [11] Григорян Г.Л., Тадевосян Л.Г., Гукасян П.С. // ЖФХ, 2006, №8, с. 2241.
- [12] Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, АН АрмССР, 1975, 259 с.
- [13] Grigoryan G.L. // React. Kinet. Catal. Lett., 1984, v.24, №3-4, p.301.
- [14] Тадевосян Л.Г. // Ученые записки ЕГУ, 2007, № 1, с.63.
- [15] Бегларян А.А., Оганнисян Г.Р., Григорян Г.Л. // Хим.ж.Армении, 2007, т. 60, №3, с. 375.
- [16] Бадалян Г.Г., Григорян Г.Л. // Химическая физика, 2006, т. 25, с. 27.
- [17] Русанов А.И. // ЖОХ, 2002, т.12, вып.4, с. 532.
- [18] Высоцкий В.И., Корнилова А.А. // Вестник Московского университета, сер.3, Физика, Астрономия, 2004, №3, с. 58.
- [19] Бегларян А.А. // Ученые записки ЕГУ, 2007, №1, с. 149.
- [20] Мартирян А.И. // Информационные технологии и управление, 2006, №2, с. 118.

- [21] *Вартикян Л.А., Саркисян Э.Г., Григорян Г.Л.* // Кинетика и катализ, 1980, т.21, с. 1385.
- [22] *Aloisio S., Francisco J.S.* // J.Phys. Chem., 1998, A 102, p. 1899.
- [23] *Belair S.D., Kais S., Francisco J.S.* // Molecular Physics, 2002, 100, p. 247.
- [24] *Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И.* // ЖФХ, 1984, т.58, №10, с. 2358.
- [25] *Кузмина И.П., Никитина В.А.* Окись цинка. М., Наука, 1984, 166 с.
- [26] *Вольнов И.И.* Перекисные соединения щелочно-земельных металлов. М., Наука, 1983, 135 с.
- [27] *Титова К.В., Никольская В.П., Буянов В.В.* Координационные соединения пероксида водорода. Черноголовка, 2000, 148 с.
- [28] *Григорян Г.Л., Гукасян П.С., Мартирян А.И., Бегларян А.А., Григорян Г.С.* // ЖФХ, 2007, №8, с. 1379.
- [29] *Григорян Г.Л., Аракелова Э.Р., Вагансарян А.М.* // Сб. материалов годовой научной конференции ГИУА, Ереван, 2002, т. 1, с. 51.
- [30] *Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л.* // Кинетика и катализ, 1992, т. 33, с. 1205.
- [31] *Григорян Г.Л., Камалян О.А., Камалян Т.О., Гукасян П.С.* // ЖФХ, 2005, т. 79, №10, с. 1906.

СТЕКЛА И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
АЛЮМОБОРАТОВ

Р. М. ОГАНЕСЯН, Н. Б. КНЯЗЯН и К. А. КОСТЯНЯН

Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна
НАН Республики Армении, Ереван

Исследованы стеклообразующие алюмоборатные системы в качестве основы для синтеза стекол и стеклокристаллических материалов, сочетающих низкие температуры синтеза ($1400-1500^{\circ}\text{C}$) с низкими значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) $(0-48)\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$, диэлектрической проницаемости $\epsilon=4-6$ и диэлектрических потерь $\text{tg}\delta=(7-11)\cdot 10^{-4}$.

Представлены результаты исследования процессов, протекающих при синтезе кристаллических боратов и алюмоборатов щелочно-земельных элементов, через стадию образования метаборатов с последующим их взаимодействием с Al_2O_3 . Определены температуры и характер плавления, а также рентгенометрические характеристики синтезированных кристаллических соединений. Исследованы закономерности изменения кривых дилатации стекол и закристаллизованных стекол, влияние небольших добавок фторидов на характер и природу кристаллических фаз. Выявлена анизотропия термического расширения закристаллизованных стекол, связанная с образованием сильных и направленных химических связей в кристаллической решетке алюмоборатов.

Рис. 4, библи. ссылок 40.

Стеклообразные твердые вещества на основе типичного стеклообразующего оксида B_2O_3 получают в основном охлаждением высокотемпературных расплавов. Расплавы неорганических стекол характеризуются непрерывно изменяющейся структурой, зависящей от внешних факторов (давление, температура). Для твердых же стекол характерна относительная стабильность и неизменность структуры при изменении внешних условий [1].

Существующие технические возможности позволяют получать в стеклообразном состоянии расплавы смесей кристаллических соединений независимо от их температуры

плавления и катионно-анионной составляющей [2-4]. При переходе в стеклообразное состояние стекла сохраняют структурные особенности исходных кристаллических соединений, т.е. в обоих состояниях существует непрерывный трехмерный каркас и координационный принцип расположения ионов относительно друг друга. Отличительная особенность стеклообразного состояния состоит в том, что в их структуре имеется ближний порядок, но отсутствует дальний порядок в расположении координационных групп атомов [5,6].

Свойства исходных компонентов стекол – стеклообразующих оксидов или кристаллических соединений, являются определяющими при проектировании и синтезе стекол и стеклокристаллических материалов [7]. К числу таких кристаллических соединений относятся щелочно-земельные бораты и алюмобораты, на основе которых синтезировано большое количество стекол и стеклокристаллических материалов, имеющих практическое значение [8-11]. Поскольку в боратный и алюмоборатный стеклообразующие расплавы можно вводить практически все оксиды, а в ряде случаев фториды и даже халкогениды, то в дальнейшем будут создаваться новые стеклообразные вещества с комплексом физико-химических свойств.

Для расширения базы новых технических стекол и стеклокристаллических материалов чрезвычайно актуально исследование диаграмм состояния алюмоборатных систем с двухвалентными катионами, кристаллических соединений, образующихся в этих системах, температурных областей их устойчивости, температур фазовых переходов и их физико-химических свойств. В литературе практически отсутствуют сведения о физико-химических свойствах кристаллических и стеклообразных щелочно-земельных алюмоборатов и алюмоборатов двухвалентных металлов побочных подгрупп периодической системы.

В настоящей работе исследованы диаграммы плавкости систем $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb}$), процессы синтеза тройных кристаллических алюмоборатов эквимолекулярных составов, стекла и стеклокристаллические материалы на их основе.

Для синтеза кристаллических соединений и варки стекол использовалась ортоборная кислота, гидроксид или оксид алюминия, карбонаты металлов и синтезированные метабораты реактивных марок «х. ч.» или «ос. ч.». Синтез стекол осуществлялся в платиновых тиглях в электрической печи.

Одной из особенностей боратов и боратных стекол в процессе синтеза является высокая летучесть оксида бора, что препятствует получению боратных стекол постоянного состава. В связи с этим при составлении шихт, содержащих борную кислоту, вводилась поправка на летучесть. Потери при варке и синтезе легколетучих компонентов (B_2O_3 , MeF_2) были откорректированы химическим анализом. Совпадение расчетных и фактических величин содержания B_2O_3 не превышало 0,2 масс. %. Дериватографические исследования проводились на дериватографе "Q-1500", измерения ТКЛР и температур

стеклования (t_g) – на вертикальном кварцевом dilatометре "ДКВ-4", рентгенографические исследования – на дифрактометре "ДРОН-4" (Cu-K-излучение, Ni фильтр).

Синтез кристаллических боратов и алюмоборатов. При термообработке исходных шихт наблюдается двухступенчатое разложение H_3BO_3 (95-150, 150-200°C) с образованием B_2O_3 и дальнейшим его плавлением при 450-550°C. Разложение CaCO_3 происходит в температурном интервале 600-970, SrCO_3 –960-1300, BaCO_3 – 1000-1500°C (температурный предел дериватографа).

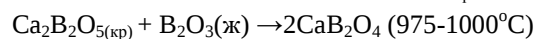
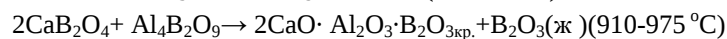
Взаимодействие в бинарных системах MeCO_3 – $2\text{H}_3\text{BO}_3$. Образование боратов протекает при относительно невысоких температурах с поэтапным образованием сначала многоборных боратов ($\text{BaB}_8\text{O}_{13}$, BaB_4O_7 , $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$, SrB_4O_7 , CaB_4O_7), далее происходит образование малоборных соединений ($\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$) с последующим взаимодействием вышеперечисленных боратов с образованием метаборатов BaB_2O_4 (с температурой плавления 1095-1135°C), SrB_2O_4 (1150-1210°C) и CaB_2O_4 (1170-1200°C). Выход боратов по вышеприведенной схеме превращений составил 98,8-99,2%. При длительной изотермической термообработке (24 ч при 850-900°C) бинарных смесей карбонатов и борной кислоты рентгенографически зафиксированы только метабораты.

Взаимодействие в тройных системах. Исследование процессов, происходящих в тройных системах, показало, что до 830-850°C протекают процессы, характерные для взаимодействия в бинарных смесях с образованием метаборатов. Учитывая это обстоятельство, в дальнейшем при синтезе тройных алюмоборатов нами исследовалось взаимодействие предварительно синтезированных метаборатов с Al_2O_3 .

В псевдобинарной системе BaB_2O_4 - Al_2O_3 до 750°C взаимодействие отсутствует, в интервале 750-960°C образуется $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с дальнейшим плавлением (выше 960°C расплав практически гомогенный).

В системе SrB_2O_4 - Al_2O_3 до 830°C взаимодействие отсутствует, в интервале 830-895°C образуется $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (эндотермия); эндотермический эффект при температурах 895-985°C относится к плавлению эвтектической смеси SrB_2O_4 и $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, глубокая эндотермия в интервале температур 985-1030°C соответствует инконгруэнтному плавлению $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с образованием расплава и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; выше 1030°C происходит растворение непрореагировавших компонентов и гомогенизация расплава.

В системе CaB_2O_4 - Al_2O_3 до 850°C взаимодействие отсутствует: в интервале температур 850-1000°C замедленный ход кривых нагревания вызван реакциями образования боратов и алюмоборатов:



Одновременно происходит плавление эвтектики между CaB_2O_4 и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. При 1035-1095°C имеет место инконгруэнтное плавление $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с образованием

расплава и $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, а выше 1095°C – растворение в расплаве непрореагировавших компонентов и промежуточных продуктов реакции с дальнейшей гомогенизацией расплава.

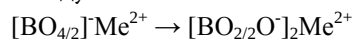
Таким образом, процессы образования тройных боратов включают два основных этапа: а) образование метаборатов (MeB_2O_4) при взаимодействии компонентов исходной шихты; б) образование тройных алюмоборатов ($\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) при взаимодействии метаборатов с оксидом алюминия.

Синтез стекол и стеклокристаллических материалов на их основе. Важнейшими факторами, обуславливающими стеклообразование, кристаллизацию или расслоение расплавов, являются происходящие в них процессы комплексообразования. Наиболее важное значение для алюмоборатных стекол, содержащих ионы двухвалентных металлов, имеют следующие реакции [12, 13].

Реакция основного стеклообразователя и модификатора:

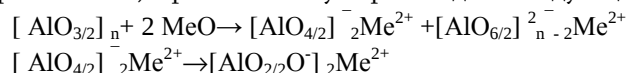


Так как ион бора находится в двух четко выраженных координационных состояниях, специфично также равновесие между B^{III} и B^{IV} состояниями иона бора:



Начиная с определенной концентрации модификатора (в зависимости от ионного радиуса, силы поля катиона), данное равновесие смещается вправо, т.е. часть кислорода, вводимого с ионом модификатора, превращается в немостиковый.

При содержании «промежуточного» оксида Al_2O_3 (его считают также «условным» стеклообразователем) в расплаве могут происходить следующие реакции:



Своеобразное полимеризующее действие модификатора объясняется образованием $[\text{BO}_4]^-$ и $[\text{AlO}_4]^-$ -тетраэдров за счет sp^3 -гибридизации атомов и расположением катионов металлов вблизи этих тетраэдров, компенсирующих их отрицательный заряд [14-18]. Однозначно выявлено, что в четырехкоординированном состоянии алюминий выступает в роли стеклообразователя, а в шестикоординированном является модификатором. Учитывая то обстоятельство, что чем ближе отношение радиусов ионов (B^{3+} , Al^{3+}) и O^{2-} к величинам, характерным для соответствующих конфигураций групп, рассматриваемых в кристаллохимии (для тетраэдрических групп 0,225-0,414), тем вероятнее и предпочтительнее образование в структуре боратного стекла алюминий-кислородных тетраэдров [19]. Таким образом, можно предположить, что в присутствии катиона модификатора ионы алюминия входят в каркас стекла преимущественно в виде групп $[\text{AlO}_4]$, и увеличение концентрации Al_2O_3 в стекле должно сопровождаться координационными переходами $[\text{BO}_4]^- \rightarrow [\text{BO}_3]$. Следовательно, отсутствие или прекращение стеклообразования при охлаждении алюмоборатного расплава следует

рассматривать как проявление несовместимости BO_3^- , AlO_4^- , AlO_6^- -групп при низкой концентрации BO_4 -тетраэдров.

Из вышесказанного следует также, что в концентрационном треугольнике граница области стеклообразования в тройных системах $\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ при максимальных значениях может достигать линии эквимолекулярного соотношения оксидов Al_2O_3 и MeO . Сказанное неоднократно было подтверждено нами экспериментально (при умеренных скоростях охлаждения расплава) и согласуется в определенной мере с имеющимися литературными данными[20-24].

Исходные метабораты щелочно-земельных металлов не стеклуются на воздухе при обычных скоростях охлаждения расплава (до $10 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$), а при закаливании в воду расплава содержание кристаллических фаз доходит до 80-95,5%. Введение 5-10 мол.% Al_2O_3 в исходный метаборат резко снижает температуру ликвидуса системы, а с увеличением числа компонентов в системе снижается кристаллизационная способность расплава. Стеклообразование прекращается при содержании 52,0-60 мол.% Al_2O_3 из-за нерастворимости оксида алюминия в трехкомпонентном расплаве при 1500-1600°C (в непроварившихся спеках оксид алюминия обнаружен в виде $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$). Для исследованных систем установлена следующая закономерность: гомогенные стекла получают начиная с определенного соотношения $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{B}_2\text{O}_3):\text{MeO}$. При этом область стеклообразования и стабильность стекол возрастают с увеличением ионного радиуса вводимого катиона модификатора в ряду $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$.

Ход температур ликвидуса (рис. 1, а) в исследованных системах относится к простому эвтектическому типу и при содержании 25-35 мол.% Al_2O_3 образуются эвтектические составы с температурами плавления 850, 890, 990 и 1130°C для систем, содержащих соответственно Ba, Sr, Ca, Mg.

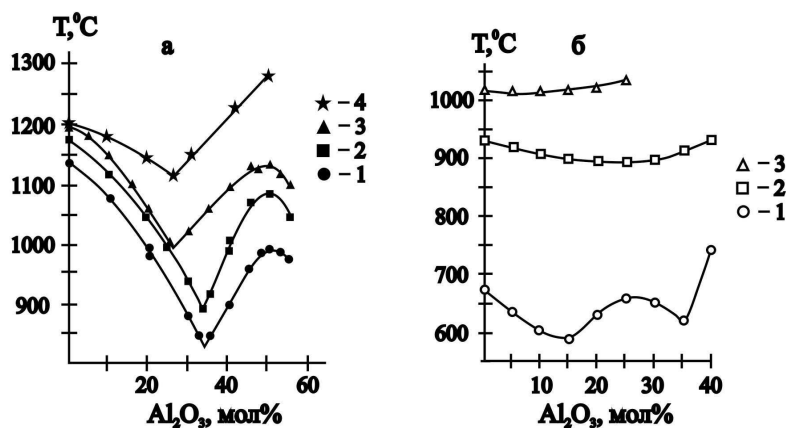


Рис. 1. Диаграмма плавкости в системах : а) $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (1-Ba, 2-Sr, 3-Ca, 4-Mg), б) $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (1-Pb, 2-Cd, 3-Zn)

При содержании 50 мол.% Al_2O_3 на кривых ликвидуса образуются максимумы, указывающие на образование конгруэнтно плавящихся химических соединений состава $\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. При нагревании стекол составов $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ на кривых ДТА наблюдаются экзоэффекты расстекловывания, за которыми следуют эндотермические пики плавления образовавшихся кристаллов алюмоборатов при 995, 1070 и 1135°C, свидетельствующие о кристаллизации и плавлении одной кристаллической фазы. Вторые экзоэффекты на кривых ДТА в интервале 1140-1255°C связаны с растворением выделяющихся $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ при инконгруэнтном плавлении тройных алюмоборатов. Отсутствие «скрытого максимума» на кривых ликвидуса либо связано с неизменностью состава твердой фазы, находящейся в равновесии с расплавом, либо с медленным протеканием перитектической реакции [25]. Магнийсодержащие алюмоборатные стекла по типу и структуре продуктов их кристаллизации отличаются от стекол, содержащих другие щелочно-земельные катионы. Изоморфное встраивание алюминия в борокислородную сетку в виде комплексов $[\text{AlO}_4/2]^{+} \text{Mg}^{2+}$, по-видимому, возможно лишь в ограниченных пределах в связи с трудностью реализации тетраэдрической координации алюминия в присутствии ионов магния, обладающих большой силой поля [16]. В системе $\text{MgB}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ область стеклообразования ограничена с одной стороны полями кристаллизации боратов $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, а с другой – полями $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [26]. На кривой ДТА стекла состава $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ выявляются два экзоэффекта кристаллизации, а окончательное плавление системы происходит при 1290°C. Соединение $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ плавится инконгруэнтно и существует в двух модификациях. Кристаллы $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ строятся на основе полиионов из BO_3^- и BO_4^- групп, а структура обеих модификаций $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

характеризуется наличием изолированных полиионов $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, состоящих из двух борокислородных треугольников [27].

Из оксидов двухвалентных металлов побочных групп для синтеза алюмоборатных стекол наиболее часто применяют ZnO , CdO , PbO . Поведение этих оксидов в целом идентично поведению щелочно-земельных оксидов, однако в ряде случаев наблюдаются существенные отличия. Стекла, содержащие катионы с внешней оболочкой из $18(\text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+})$ и $18+2(\text{Pb}^{2+})$ электронов, имеют более низкую температуру размягчения, чем стекла, содержащие катионы того же радиуса, но имеющие тип благородного газа с внешней электронной оболочкой из 8 электронов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) [28]. Ионы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} характеризуются сильно выраженной поляризуемостью, и их связь с кислородом имеет ковалентный, направленный характер, благодаря чему метабораты этих металлов, в отличие от щелочно-земельных, можно получать в стеклообразном состоянии [29]. Области образования стекол псевдобинарных систем $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$) лежат в интервале составов, содержащих 0-25 мол.% Al_2O_3 (для системы $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$), 0-40 и 0-45 мол.% Al_2O_3 (для систем $\text{CdB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, соответственно). Стеклообразование, как и в вышеперечисленных системах, прекращается из-за нерастворимости Al_2O_3 в боралюминатном расплаве при 1000-1400°C (при повышении температуры резко увеличивается летучесть расплава). На рис.1,б представлены диаграммы плавкости (изменение температуры ликвидуса) систем в области образования стекол [29].

ДТА стекол составов ZnB_2O_4 , CdB_2O_4 , и PbB_2O_4 показывает наличие двух ярко выраженных экзотермических пиков, соответствующих низко- и высокотемпературным боратам. Основными кристаллическими фазами являются: в цинк-боратной системе – $4\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-5 ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, в кадмиево-боратной – $2\text{CdO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{CdO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, в свинцово-боратной – $\beta\text{-PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. При введении Al_2O_3 в исходный метаборат происходит постепенное уменьшение до полного исчезновения (при содержании оксида алюминия более 20 мол.%) пика, соответствующего низкотемпературному борату, и все сильнее проявляются пики экзоэффектов кристаллизации с максимумами при температурах 930, 894 и 785°C для систем с ZnO , CdO и PbO , соответственно. Как видно из диаграмм плавкости, введение Al_2O_3 сопровождается снижением температуры ликвидуса, кривая которой проходит через минимум при содержании 10 и 25 мол.% Al_2O_3 для систем с ZnO и CdO , соответственно. Ход температур ликвидуса в этих системах относится к простому эвтектическому типу (в области образования стекол). Для систем $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ с появлением дополнительного максимума на кривой $T_{\text{л}}$ образуются не одна, а две эвтектики при содержании Al_2O_3 15 и 25 мол.%. Часто метаборату цинка, плавящемуся инконгруэнтно при 985-1000°C (по разным данным), приписывают формулу $\text{Zn}_4\text{O} \cdot (\text{BO}_2)_6$. Инконгруэнтное плавление $5\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, претерпевающего модификационное превращение ($\alpha \leftrightarrow \beta$) при 964°C, происходит при 1045°C с образованием ZnO и расплава,

богатого B_2O_3 [30]. Структура обоих боратов строится полиионами из BO_4 -тетраэдров. Алюмообратная система с ZnO представляет интерес в качестве основы для синтеза сравнительно легкоплавких стекол с низким ТКЛР, используемых в спаях конструкционных материалов [31]. При содержании Al_2O_3 10 мол.% кривая ликвидуса проходит через минимум, а стеклообразование прекращается ввиду возрастания кристаллизационной способности расплава. Соединение состава $CdO \cdot B_2O_3$ в кадмиевоалюмообратной системе не обнаружено [26,32]. Соединения $3CdO \cdot 2B_2O_3$ и $2CdO \cdot 3B_2O_3$ плавятся конгруэнтно при 1005 и 980°C, соответственно, а мотив их структуры строится из BO_3 -групп [26,32]. В данном случае также просматривается описанная выше качественная корреляция между ионным радиусом модификатора (или прочностью химической связи между кислородом и катионом модификатора) и протяженностью области стеклообразования.

Существенное различие областей стеклообразования систем с разными модифицирующими катионами предопределяет также возможность образования координационных полиэдров модифицирующих катионов с возможно наименьшим координационным числом, способных встраиваться в трехмерный каркас стекла, образуя часть сетчатой структуры. При высоком содержании модифицирующих катионов и увеличении количества немостикового кислорода увеличивается также склонность модификатора к координации немостикового кислорода. Данное явление приводит к возникновению в стеклообразующем расплаве областей, богатых полиэдрами модифицирующих катионов.

Структурные группы иона модификатора с низким координационным числом отличаются более мягкими связями и в зависимости от прочности электростатических связей, по-видимому, могут обеспечивать дополнительную полимеризацию стеклообразующего расплава. Благодаря отсутствию дальнего порядка в пространственной структуре стекла структурные элементы модификатора могут в весьма широких пределах внедряться в каркас стекла, обеспечивая при этом сохранение электростатического правила валентностей.

Исходя из вышесказанного следует, что в алюмообратных стеклах катионам модификатора свойственны не только компенсация электрического заряда при координационных переходах бора и алюминия, но и более активное участие в образовании структуры стекла [33].

Стеклокристаллические материалы на основе алюмообратных стекол. Материалы с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) устойчивы к резким перепадам температуры, и поэтому их используют в качестве термостойких покрытий на металлах, при производстве термостойких труб, в астрооптике в качестве теплозащитной оболочки носовой части ракет и т.д. [7].

Стеклокристаллические материалы, получаемые направленной кристаллизацией стекла определенного химического состава, являются поликристаллическими микрогетерогенными материалами, в составе которых концентрация кристаллической фазы может меняться в широких пределах (от 30% и более).

При переходе от однородного стекла к многофазному стеклокристаллическому материалу резко меняются его свойства, особенно ТКЛР, температура размягчения, светопоглощение, электрические и механические характеристики и т.д.

Исследования диаграмм плавкости и состояния алюмообратных систем, фазовых превращений при кристаллизации стекол, а также теплофизических свойств тройных алюмообратных двухвалентных металлов, закономерностей изменения ТКЛР, продуктов кристаллизации стекол в зависимости от их состава и температурно-временных параметров обработки показали их перспективность для получения ситаллов с низким и минусовым значениями ТКЛР с высокой температурой деформации [34. 35].

Барийсодержащие стекла имеют наиболее высокие значения ТКЛР и низкие дилатометрические температуры стеклования (T_g) (рис.2). Увеличение содержания Al_2O_3 в стеклах приводит к монотонному снижению их ТКЛР и повышению T_g стекол.

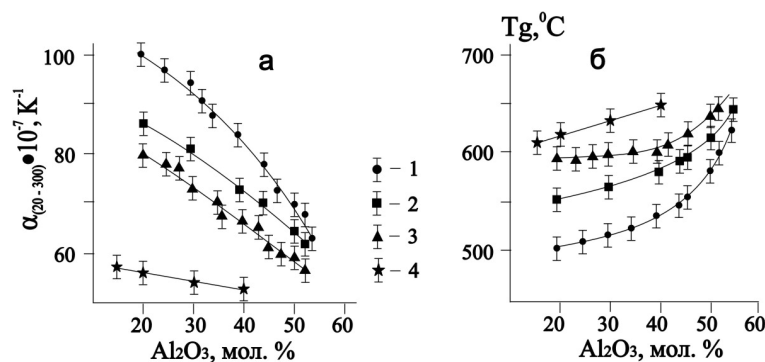


Рис. 2. Изменение ТКЛР(а) и T_g (б) стекол систем $MeB_2O_4-Al_2O_3$ (1 – Ba, 2 – Sr, 3 – Ca, 4 – Mg)

Подобный характер изменения свойств позволяет утверждать, что при высоком соотношении $MeO:(Al_2O_3 + B_2O_3)$ (более 0,5) ионы Al^{3+} встраиваются в сетку стекла в виде $[AlO_{4/2}]_2^-Me^{2+}$ -групп, повышая степень ее связности и прочности, что и приводит к повышению T_g и снижению ТКЛР стекол. Причем, чем больше содержание алюминатных группировок с компенсирующими ионами, тем меньше влияние ионного радиуса катиона на значения ТКЛР и T_g . Одновременно симбатность изменения хода кривых ТКЛР и T_g в зависимости от состава указывает на то, что координационное состояние Al^{3+} во всех исследованных стеклах одинаково.

Изучение ТКЛР одностадийно закристаллизованных прессованных порошков стекол в течение 6 ч при максимумах экзоэффектов на кривых ДТА показало, что по мере увеличения содержания Al_2O_3 в стекле ТКЛР закристаллизованных стекол уменьшается практически линейно и ход их изменений одинаков (рис. 3,а).

Термическое расширение стеклокристаллических материалов, являющихся гетерогенными материалами, складывается из термического расширения составляющих фаз. Из приведенных кривых видно, что чем ближе состав стекла к составу тройного кристаллического бората состава $\text{MeAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (где Me – Ca, Sr, Ba), тем ниже значения ТКЛР. Более низкие значения термического расширения стронциевых ситаллов, чем кальциевых, связаны с меньшей величиной ТКЛР $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\alpha_{20-300}=5,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) относительно $\beta\text{-CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\alpha_{20-300}=16,7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Необычный ход изменения кривых дилатации барийсодержащих закристаллизованных стекол связан с изменением фазового состава ситалла. При содержании в стекле менее 40 мол. % Al_2O_3 выделяются кристаллы $3\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $5\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$, суммарный ТКЛР которых выше ТКЛР $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\alpha_{20-30}=14,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), выделяющегося при кристаллизации стекол, содержащих более 40 мол. % Al_2O_3 .

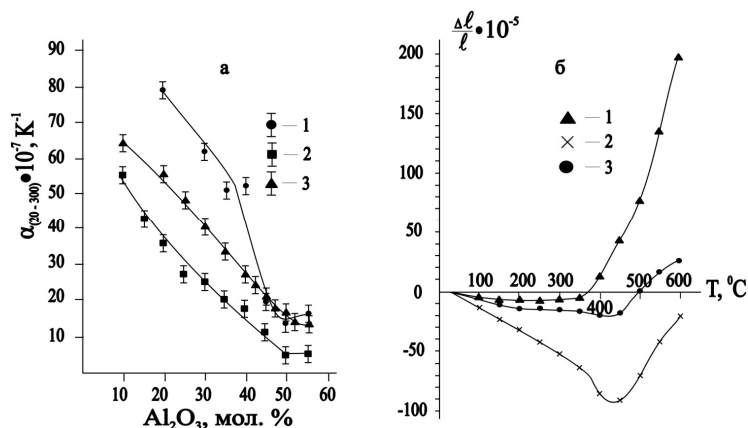


Рис. 3. Изменение ТКЛР (а) (в интервале 20-300°C) закристаллизованных прессованных порошков стекол систем: 1 – $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Относительное удлинение закристаллизованных монокристаллических образцов стекол системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$: (б). 1 – 45 мол.% Al_2O_3 , 840°C, 6 ч; 2 – 50 мол.% Al_2O_3 , 900°C, 6 ч; 3 – 55 мол.% Al_2O_3 , 900°C, 6 ч.

Для закристаллизованных монокристаллических стекол составов $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ величины ТКЛР совпадают с таковыми для прессованных и закристаллизованных порошков стекол. Изменение характера кривых дилатации при 250 и 100°C для составов $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, соответственно, объясняется анизотропией термического расширения вдоль кристаллографических осей и аномальным

сжатием по одной из них. При этом не исключается возможность одновременного вращения BO_3 – треугольников в структуре кристалла при нагревании [36]. Наиболее сильно выраженное анизотропное расширение наблюдается у бариевых ситаллов: при низких температурах (до 400°C) происходит уменьшение относительного удлинения, а далее (выше 450°C) оно становится положительным (рис. 3,б). Величина ТКЛР ситалла состава $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ в интервале $20\text{--}300^\circ\text{C}$ равна $(-13 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1})$, что на 20 единиц меньше, чем у закристаллизованного прессованного образца порошка стекла того же состава.

Близость величин ТКЛР закристаллизованных стекол стехиометрических составов, по-видимому, обусловлена изоструктурностью кристаллических алюмоборатов щелочно-земельных элементов с общей формулой $\text{MeAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Как и в кальциевом алюмоборате, в них определяющими являются цепочки из тригональных боратных и тетрагональных алюминатных группировок, в которых AlO_4 -тетраэдры соединены между собой вершинами и каждый – с изолированным BO_3 -треугольником. Алюмоборатные цепочки образуют колонны, соединяемые между собой атомами щелочно-земельных элементов. Таким образом, значительная асимметрия строения кристаллической решетки $\text{MeAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (где Me – Ca , Sr , Ba) обуславливает низкие значения термического расширения синтезированных ситаллов в широком интервале температур.

Для проведения расстекловывания в контролируемых условиях с получением материала мелкокристаллической структуры необходимо создать большую концентрацию кристаллических зародышей ($\sim 10^{12}\text{--}10^{15}$ в 1 см^3), равномерно распределенных в объеме стекла [37]. Частичная замена в оксидных стеклах кислорода на фтор, отличающегося низкой поляризуемостью, позволяет снизить вязкость расплавов, синтезировать легкоплавкие стекла с особым ходом изменения свойств. При изучении спектров ЯМР ^{11}B и ^{19}F в стеклах систем $\text{MeO}\text{--}\text{MeF}_2\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$ обнаружено присутствие двух ионов фтора в структурно-неэквивалентных позициях, различающихся химическими сдвигами. При синтезе стекол происходит обмен анионами между оксидами и фторидами, в результате которого фтор встраивается в первую координационную сферу бора и алюминия, образуя комплексные анионы $[\text{BO}_3/2\text{F}]^{-2}\text{Me}^{2+}$, $[\text{AlO}_3/2\text{F}]^{-2}\text{Me}^{2+}$, а большая часть ионов фтора локализуется вблизи катиона модификатора. Появление оксифторидных групп бора и алюминия снижает трансляционную подвижность ионов фтора в этой позиции, а в позиции $\text{Me}(\text{F})_n$ они более подвижны и способствуют процессу фазового разделения (стабильной и метастабильной ликвации) и формированию кристаллических частиц в расплаве [38,39]. Образование в микроструктуре стекла границ раздела фаз облегчает возникновение зародышей и способствует более интенсивному протеканию процесса направленной кристаллизации стекла при его термической обработке.

Исследованные стекла алюмоборатных систем $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ имеют низкую устойчивость к кристаллизации, причем при определенной концентрации Al_2O_3 наблюдается качественное изменение структуры продуктов кристаллизации – от

грубодисперсной к объемной и тонкодисперсной, характерной для ситаллов. Для управления процессами кристаллизации и получения тонкозернистой объемной кристаллизации в исходные стекла были введены LiF, MgF₂ и CaF₂. Как показали данные ДТА порошков стекол, увеличение количества фторидов до 10 мол. % практически не влияет на форму термограмм, при этом лишь незначительно усиливаются интенсивности пиков экзоэффектов, несмотря на расширение низкотемпературной области кристаллизации стекол. Следовательно, фторидные добавки до определенной концентрации (10-12 мол. %) не оказывают существенного влияния на природу кристаллических фаз, хотя существенно изменяют характер кристаллизации.

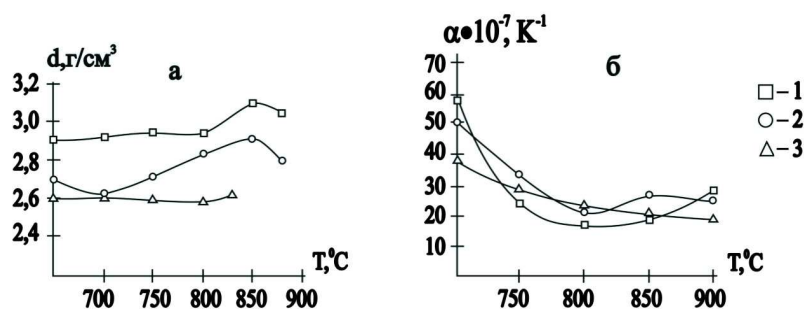


Рис. 4. Изменение плотности (а) и ТКЛР (б) стеклокристаллических материалов в зависимости от температуры термообработки (состав стекла $50\text{MeB}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{MgF}_2$): 1 – Sr ; 2 – Ca; 3 – Mg.

При тепловой обработке в области температур 600-900°C плотность закристаллизованных стекол в основном увеличивается (рис.4,а). Ход кривых изменения плотности в системе с катионом Ca²⁺ отличается от таковых для систем с Mg²⁺ и Sr²⁺, что связано с образованием низкотемпературной формы кальциевого алюмобората, отличающегося низкой плотностью (2,44 г·см⁻³). При высоких температурах термообработки (более 800°C) возрастание значений плотности материалов более существенно и достигает максимума при 850°C. Длительная термообработка (8 ч) при 850°C приводит к уменьшению плотности закристаллизованных стекол (системы с Mg и Sr), что связано как с укрупнением размеров образующихся кристаллов, так и с частичным увеличением количества стеклофазы в материале.

Известно, что при синтезе ситаллов с низким значением ТКЛР необходимо не только выделять кристаллы с низкими значениями ТКЛР, но и подбирать исходный состав стекла с таким расчетом, чтобы остаточная стеклофаза также имела сравнительно низкое значение ТКЛР. В этом случае наблюдаются наибольший эффект понижения ТКЛР и низкие значения остаточных напряжений, возникающих вследствие разницы ТКЛР

существующих кристаллических и стекловидных фаз в ситалле [40]. Резкое снижение ТКЛР (рис.4,б) фторсодержащих стекол при термообработке (750-900°C) обусловлено совместным выделением кристаллических фаз бората и алюмобората щелочно-земельного металла. Как показали данные РФА ситаллов, выделение в кристаллическую фазу только отдельных алюмоборатов Sr, Ca, Mg не наблюдается. В качестве первичной фазы на начальном этапе процесса кристаллизации выделяется соответствующий борат, а далее – тройной алюмоборат. Отсутствие теплофизических констант значительной части боратов и алюмоборатов затрудняет нахождение корреляции между парциальными вкладами кристаллов и остаточной стеклофазы в значении ТКЛР стеклокристаллического материала. Однако, рассмотрев ход кривых зависимости ТКЛР от времени термообработки и фазовые превращения, протекающие при кристаллизации стекла, можно констатировать, что с уходом B_2O_3 в кристаллическую фазу остаточная стеклофаза обедняется боратым компонентом, а одновременное увеличение содержания в стеклофазе Al_2O_3 приводит к общему снижению значений ТКЛР ситаллов.

Управляя процессами кристаллизации щелочно-земельных алюмоборатных стекол (стехиометрического и нестехиометрического составов) на стадии образования определенных кристаллических фаз и температурно-временными параметрами термообработки, были получены стеклокристаллические материалы с ТКЛР $(0-48) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ и стеклоцементы с ТКЛР $(20-40) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Обе группы материалов имеют наиболее низкие диэлектрические характеристики ($\epsilon=4-6$, и $tg\delta=7-11 \cdot 10^{-4}$) и низкую температуру варки (1400-1500°) из всех известных нам ситаллов с низким и отрицательным значениями ТКЛР.

ԱՊԱԿԻՆԵՐ ԵՎ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐ ԵՐԿՎԱԼԵՆՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԱԼՅՈՒՄԱԲՈՐԱՏՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱՋՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ապակեգոյացնող ալյումաբորատային համակարգերը որպես հիմք ցածր սինթեզի ջերմաստիճանով (1400-1500°C), գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի ($(0-48) \cdot 10^{-7} K^{-1}$), դիէլեկտրիկ թափանցելիության ($\epsilon=4-6$) և դիէլեկտրիկ կորուստների ($tg\delta=(7-11) \cdot 10^{-4}$) ցածր արժեքներով ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի ստացման համար:

Հետազոտվել են հողակալիական մետաղների բյուրեղական բորատների և ալյումաբորատների սինթեզի պրոցեսները, որոնք ընթանում են միջանկյալ փուլում մետաղների մետաբորատների առաջացմամբ և նրանց հետագա փոխազդմամբ ալյումինի օքսիդի հետ:

Ուսումնասիրվել է $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb}$) կեղծ բինար համակարգերում լիկվիդուսի ջերմաստիճանի փոփոխությունը բաղադրությունից: Պարզվել է, որ Al_2O_3 -ի ներմուծումը իջեցնում է համակարգի լիկվիդուսի ջերմաստիճանը՝ էվտեկտիկ բաղադրությունների (25-35 մոլ.% Al_2O_3) և $\text{MeAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ կազմով ($\text{Me}-\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) եռակի ալյումաբորատների առաջացմամբ:

Որոշվել է սինթեզված բյուրեղական միացությունների հալման ջերմաստիճանները և հալման բնույթը, բյուրեղների ռենտգենաչափական բնութագրերը:

Ուսումնասիրվել են ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի դիլատացիոն կորերը, ֆտորիդների (Li, Mg, Ca) ազդեցությունը բյուրեղական ֆազերի և բյուրեղացման ընթացքի վրա, Al^{3+} և B^{3+} իոնների կոորդինացիոն վիճակը ապակիներում և նրանց բյուրեղացման արդյունքներում:

Բացահայտվել է բյուրեղացված ապակիների ջերմային ընդարձակման անիզոտրոպիան, ցածր և բացասական ջերմային ընդարձակման երևույթը, որը մեկնաբանված է բյուրեղական ալյումաբորատների կառույցում ուժեղ և ուղղորդված կապերի առաջացմամբ:

GLASSES AND GLASS-CERAMICS MATERIALS BASED ON BIVALENT METALS. ALUMINUM BORATES

R. M. HOVHANNISYAN, N. B. KNYAZYAN and K. A. KOSTANYAN

The glass-forming aluminum borate systems as a basis for glasses and glass-ceramic materials synthesis combining the low temperatures of synthesis ($1400-1500^\circ\text{C}$) with low magnitude of temperature coefficient of linear expansion ($(0-48)\cdot 10^{-7}\text{K}^{-1}$), dielectric permeability ($\epsilon=4-6$) and dielectric losses ($\text{tg } \delta=(7-11)\cdot 10^{-4}$) have been investigated.

The processes of synthesis of crystalline borates and aluminum borates of alkaline-earth metals, which occur via formation of metal borates with their further interaction with Al_2O_3 have been presented.

The temperature changing of liquidus depending on composition of $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb}$) pseudo-binary systems has been investigated. It has been ascertained that insertion of Al_2O_3 results in decrease the liquidus temperature of system via forming of eutectics (25-35 mol. % Al_2O_3) and ternary $\text{MeAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) aluminum borates.

The temperature and nature of melting, rentgenometric characteristics of synthesized crystalline compounds have been determined.

The alteration of dilatation curves of glasses and glass-ceramic materials, the effect of Li, Mg and Ca fluorides on the crystalline phases and crystallization process, on the coordination state of Al^{3+} and B^{3+} ions in the structure of glasses and crystals have been studied.

It has been revealed the thermal expansion's anisotropy of crystallized glasses having low or negative temperature coefficient of thermal expansion conditioned by strong and directed chemical bonds formation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Tammann G.A.* Der Glaszustand, Verl. L. Voss. Leipzig, 1933, s. 245.
- [2] *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы. М., 1987, с. 328.
- [3] *Hoffmann H.-I.* Proc. XIX Int. Congr. Glass. Edunburgh., 2001, v. 2, p. 80.
- [4] *Мазурин О.В.* Стеклование. Л., Наука, 1986, с.158.
- [5] *Минаев В.С.* //Физико-химия стекла, 1996, т. 22, №3, с. 314.
- [6] *Дембовский С.А., Чететкина Е.А.* Стеклообразование. М., Наука, 1990, с. 279.
- [7] *Тыкачинский И.Д.* Проектирование и синтез стекол и ситаллов с заданными свойствами. М., 1977, с. 144.
- [8] *Hovhannjsyan R.M.* Glass Technology, 2003, v.44, №3, p.96.
- [9] *Костанян К.А., Князян Н.Б. Мурадян С.Г., Гаспарян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 54, №1-2, с. 61.
- [10] *Hovhannjsyan R. M.* Proceedings of the XXI ICG in Kyoto, Sep. 27th – Octtst, 2004, PDF file № 0- 07-056.
- [11] *Кпуазуан Н.В.* Proceedings of the XXI ICG in Kyoto, Sep. 27th – Octtst, 2004, p.190.
- [12] *Шульц М.М., Мазурин О.В.* Современное представление о строении стекол и их свойства. Л., Наука, 1988, с. 198.
- [13] *Шульц М.М.* Стеклообразное состояние. Л., Наука, 1983, с. 10.
- [14] *Тарасов В.В.* Проблемы физики стекла. М., Стройиздат, 1979, с. 256.
- [15] *Silver A.H., Bray P.J.* // J. Chem. Phys., 1958, v. 29, №5, p. 984.
- [16] *Аппен А.А.* Химия стекла. Л., 1974, с. 351.
- [17] *Gryscot D.L.* Borate glass structure Wachington. 1976, p.149.
- [18] *Колесова В.А.* //Физико-химия стекла, 1986, т.12, №1, с.4.
- [19] *Нараи-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, Изд. АНВ, 1969, с.504.
- [20] *Тороян В.П., Оганесян Р.М., Костанян К.А.* // Арм. хим. ж., 1982, т.35, №10, с.635.
- [21] *Галоян К.К., Князян Н.Б., Костанян К.А.* // Арм.хим.ж., 1989, т.42, №9, с. 563.
- [22] *Кумкумаджян Е.В., Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.58.
- [23] *Абрамян Г.М., Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 1991, т.44, №5, с.283.
- [24] *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Л., Наука, 1975, том II, с. 632.
- [25] *Гельперин Н.И., Носов Г.А.* Основы техники кристаллизации расплавов. М., Химия, 1975, с.352.
- [26] *Леонюк Н.И., Леонюк Л.И.* Кристаллохимия безводных боратов. М., МГУ, 1983, с. 215.
- [27] *Fang J.H., Newnham R.E.* // Min. mag., 1965. v.35 p.196.
- [28] *Сайто К., Хаякова С., Тапел Ф., Ямадера Х.* Химия и периодическая таблица. М., Мир, 1982, с.320.
- [29] *Геворкян М.М., Чалян Г.Г., Князян Н.Б., Костанян К.А.* // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, N1-2, с.11.
- [30] *Кондратьева В.В.* Рентгенометрический определитель боратов. Л., Недра, 1969, с.248.

- [31] Журавлев Г.И. Химия и технология термостойких неорганических покрытий. Л., Химия, 1975, с.200.
- [32] Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. Phase Diagrams for Ceramists. Amer. Ceram. Soc., Columbus, 1964, p.149.
- [33] Князян Н.Б. // Хим. ж. Армении, 2001, т.54, №1-2, с.36.
- [34] Оганесян Р.М. Щелочно-земельные алюмобораты как основа для получения нового класса стекол и ситаллов. Научно-технический отчет проекта МНТЦ А-288, Ереван, 2003, с.52.
- [35] Князян Н.Б. // Айастан и шинарнери техекагир, 2001, №2, с. 3 (на арм. яз.).
- [36] Bayer G. // Zeitschrift für Kristallografie, 1971, bd.133, s.85.
- [37] Вест А. Химия твердого тела. ч. 2, М., Мир, 1988, с. 336.
- [38] Вопилов В.А., Князян Н.Б., Григорьян С.А., Вопилов Е.А., Гурова Н.Н. // Радиоспектроскопия, 1989, №19, с.63.
- [39] Гурова Н.Н. Автореф. дисс. "Экспериментальные исследования и разработка методики анализа ионопроводящих стекол методом ЯМР" канд. хим. наук, Красноярск, 1990.
- [40] Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. М., Химия, 1978, с.288.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК 666.762.11.017

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ И ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ НА
СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

А. А. ХАНАМИРОВА

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

Рассмотрены различные методы получения корунда в виде ультрадисперсных порошков. Систематизирована и обсуждена информация о свойствах корунда и корундовой керамики.

Библ. ссылок 94

Решение многих задач современности во всем мире, и в том числе в Армении, обусловлено применением материалов, выдерживающих высокие нагрузки химического, механического, термического, электрического характеров. Из известных материалов указанным требованиям полностью отвечают корунд и корундовая керамика.

Согласно диаграммам равновесия в системе $Al_2O_3-H_2O$, при температурах выше 400-500°C устойчивой фазой является $\alpha-Al_2O_3$ (корунд). Однако образуются и сохраняются до довольно высоких температур промежуточные фазы Al_2O_3 [1]. Их образование обусловлено тем, что энергия активации при превращениях гидроксидов алюминия в корунд из-за различия их структур очень велика, а скорость реакции мала, в то время как энергия активации при превращениях гидроксидов алюминия в структурно с ними связанные промежуточные формы Al_2O_3 небольшая [2].

Липпенс [3] разделил оксиды алюминия, образующиеся при термическом разложении гидроксидов, на низкотемпературные (до 600°C) формы, высокотемпературные (600-1050°C) модификации и корунд, образующийся при 1300°C. Из многочисленных форм Al_2O_3 наибольший практический интерес

представляют $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Различают низкотемпературную (300-400°C) и высокотемпературную (500-800°C) формы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4,5]. Считается, что все модификации оксида алюминия, кроме $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, являются метастабильными и для своего образования и существования требуют стабилизаторов структуры в виде воды или различных ионов [3].

Следствием большой плотности упаковки кристаллической решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (76%) является его большая твердость, хорошие механические и диэлектрические свойства [6,7]. Корунд – наименее способная к химическим и физико-химическим изменениям форма оксида алюминия. Он почти не растворяется ни в кислотах, ни в щелочах, его водопоглощение находится на уровне 0,1-0,2% [6,7]. Область термической стабильности корунда при атмосферном давлении располагается ниже 2030°C, температура кипения 2980°C. Корунд обладает способностью сохранять практически постоянной прочностью от комнатной температуры до 1400°C [6,7].

Вышеуказанные свойства корунда, а также высокие значения модуля упругости, его жаропрочность, прочность на истирание, низкий коэффициент термического расширения, высокая огнеупорность, коррозионная стойкость, хорошие электрические свойства привлекают к нему внимание широкого круга специалистов в области физико-химии и технологии материалов. Этот интерес усилился в связи с созданием наноматериалов.

Актуальны исследования, направленные на поиск новых путей и совершенствование уже известных технологий получения корунда с регулируемыми физико-химическими и механическими свойствами. Качественными показателями глубокогопрокаленного глинозема, применяемого в различных областях техники, являются минимальное содержание примеси щелочных металлов, высокая дисперсность и высокое содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Предложено много способов очистки глинозема от примесей и увеличения его дисперсности [6-9].

Исходным природным сырьем для получения оксида алюминия являются бокситы, щелочные алюмосиликатные породы (нефелины, нефелиновые сиениты, сынныриты, уртиты, мариуполиты, лейциты и др.), алуниты. В основе их переработки лежат различные способы разделения Al_2O_3 и SiO_2 . Высококачественные бокситы перерабатываются гидрохимическим способом Байера [10], низкокачественные бокситы и нефелиновые руды – способом спекания с известняком или с содой и известняком [11], различные бокситы – комбинированным способом Байер-спекание [11], породы типа нефелиновых сиенитов – способом щелочной автоклавной переработки (“химическим обогащением”) с последующим спеканием (способом Манвеляна) [12], различные

алюмосиликатные породы – гидрохимическим известково-щелочным способом Пономарева – Сажина [13], алуниты – восстановительно-щелочным способом [14]. Целью перечисленных способов переработки алюминийсодержащего сырья является получение крупнозернистого, с возможно малым содержанием примесей технического глинозема, содержащего 24-60% α - Al_2O_3 и предназначенного для получения металлического алюминия электролизом.

Для получения малощелочных малокремнеземистых высокодисперсных гидроксидов и оксидов алюминия при переработке щелочных алюмосиликатных пород необходимо либо удалять перешедшие в технический гидроксид алюминия соединения R_2O и SiO_2 путем подбора условий его промывки, кальцинации и измельчения полученного глинозема [6,7], либо предотвращать образование крупных кристаллов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и попадание в него R_2O и SiO_2 на стадиях его синтеза – при обескремнивании и карбонизации алюминатных растворов [7,15]. Получению мелкозернистого гидроксида алюминия при карбонизации натриевых, калиевых и калий-натриевых алюминатных растворов посвящен ряд работ [16-20]. При кальцинации такого гидроксида алюминия при низких температурах (1075-1100°C) был получен малощелочной малокремнеземистый мелкодисперсный (0,7-1,5 $\mu\text{м}$) α - Al_2O_3 [19,20].

Тонкодисперсный малощелочной α - Al_2O_3 может быть получен не только из природного, но и из техногенного сырья, в частности, переработкой глиноземной пыли, накапливающейся в рукавных фильтрах силосных башен алюминиевых заводов, и многотоннажных отходов, образующихся при электрохимическом травлении алюминиевой фольги (“анодных шламов”) [8,21-26].

Особый интерес представляют синтетические методы получения ультрадисперсного корунда с размером кристаллов менее 1 $\mu\text{м}$ – химические, физико-химические, физические, термические, различные виды активации [27-33].

Синтетические методы химического синтеза порошков ультрадисперсного корунда условно можно свести к четырем типам реакций – твердофазным, жидкофазным, газофазным и реакциям типа газ-твердое тело [28]. К получившим распространение нетрадиционным методам синтеза тонкодисперсного корунда относятся золь-гель процесс [34-37], гидротермальный синтез с различными вариантами соосаждения [38-40], плазмохимический [41,42], лазерный [43], ультразвуковой [40,44], механический синтез [45-48] (в том числе “мягкий” механохимический синтез [49,50]), электрохимический синтез [51], термохимическая активация [52-54], криохимический синтез [36,55-57], радиационно-термическая обработка [58], термическое разложение химических соединений с минерализаторами и модификаторами [59,60].

Наиболее характерными физическими методами получения ультрадисперсных порошков являются испарение и конденсация в инертном газе или в вакууме [61], или в реактивном газе [62], детонационная обработка [63].

При применении некоторых физических методов можно достигнуть дисперсности порошков 100-10 нм. Химические методы получения ультрадисперсных порошков более универсальны, чем физические. Они позволяют получать порошки такой же дисперсности в более мягких условиях.

В последнее время появляется все больше разработок, в которых для получения монофракционных порошков используют различные варианты соосаждения гидроксидов из растворов солей и золь-гель технологию [28,34-37,64]. Изучено поведение различных солей алюминия в качестве исходных реагентов для получения гидроксидов алюминия [38-40].

В литературе имеются многочисленные сообщения о получении оксида алюминия с заданными свойствами гидролизом алкоксидов алюминия $Al(RO)_3$ [29,65]. Этот способ дает возможность глубокой очистки алкоксипроизводных алюминия методом вакуумной дистилляции.

Большое внимание уделяется исследователями различным видам активации кристаллических веществ с целью перевода их в состояние с повышенной реакционной способностью. Все методы активации основаны на общих принципах, главным из которых является помещение вещества в экстремальные условия путем воздействия на него энергией в различных формах – механической, термохимической, криохимической, радиационно-термической и др.

Исследовано влияние механической активации на реакционную способность и физико-химические свойства гидроксидов алюминия различного происхождения и образующегося при их термической обработке корунда [66-70]. Было показано, что механическая активация инициирует последующее развитие высокотемпературной обработки активированного гидроксида алюминия и способствует получению высокодисперсного [69] и нанокристаллического [70] корунда при значительно пониженных температурах.

Приложение метода механической активации к твердым соединениям, содержащим в своей структуре различные кислородно-водородные группировки, легло в основу нового направления – “мягкого” механохимического синтеза, который проходит с выделением воды [49,50].

Разработанный некоторыми авторами [52-54] способ термохимической активации гидроксида алюминия заключается в его дегидратации в неравновесных условиях при быстром ($1000^{\circ}C \cdot мин^{-1}$) нагреве в течение 2-5 с до $400-600^{\circ}C$ и быстром охлаждении. Образующийся при термохимической активации

рентгеноаморфный продукт обладает повышенной реакционной способностью и при нагревании его при 800°C формируется оксидная структура.

Для активации гидроксида алюминия авторами [25] был применен радиационно-термический способ. Энергия ускоренных электронов, создаваемая ускорителями электронов, расходовалась на образование большого количества дефектов в кристаллах $\text{Al}(\text{OH})_3$ и на их объемный нагрев со скоростью $1,5\text{--}10^\circ\text{C}\cdot\text{с}^{-1}$, приводящий к “взрывному” выходу из гидроксида алюминия кристаллизационной воды, удалению основного количества щелочных ионов, диспергированию и образованию в течение нескольких секунд при 1125°C малощелочного тонкодисперсного корунда.

Криохимическая активация основана на сбалансированном сочетании процессов охлаждения веществ с большой скоростью до низких температур и последующего нагревания [36]. Полученные при воздействии низких температур на гели и гидроксиды фазы отличаются повышенной дисперсностью и химической однородностью, что способствует снижению температуры их разложения до оксидов [57,71,72].

Высокодисперсный корунд может быть получен при термическом разложении химических соединений алюминия с минерализаторами и модификаторами [59,60,73,74]. Разработанный способ [73,74] позволил в одну стадию провести активирование, диспергирование и удаление из оксида алюминия примеси щелочных металлов при сравнительно невысоких температурах (1125°C), при которых еще не наблюдается значительного роста кристаллов корунда.

Исследования показали, что методы соосаждения, золь-гель процессы, все виды активации и другие способы получения активных ультрадисперсных веществ наряду с достоинствами имеют ряд недостатков. Простая комбинация известных методов позволяет использовать их лучшие стороны, одновременно устраняя негативные. Так, путем последовательного применения золь-гель способа (для получения аморфных прекурсоров), термической обработки при 1025°C с минерализаторами и модификаторами (для получения высокодисперсного оксида алюминия) и механической активации оксида алюминия в присутствии ПАВ был получен активный малощелочной субмикрористаллический корунд [64].

Корунд в качестве основы входит в состав ряда современных керамических материалов. Для получаемой традиционными способами корундовой керамики характерны неоднородность структуры и химического состава и содержание нежелательных примесей. При производстве корундовой керамики традиционным способом применяют синтезированный корунд без учета предыстории его приготовления. Однако известно, что твердая фаза, образующаяся в результате

многоступенчатого топохимического процесса, наследует структуру, дисперсность, активность предшествующей фазы [75]. Исходя из этого можно утверждать, что размерные, фазовые, примесные, морфологические, структурные и другие особенности, определяющие свойства керамики, ее качество и возможные области ее применения, в значительной степени закладываются на стадии синтеза корунда, зависят от его активности, дисперсности и чистоты [76]. Традиционными методами изготовить корундовую керамику с существенно улучшенными свойствами нельзя. Резким улучшением свойств отличаются керамические материалы нового поколения, входящие в состав так называемой “перспективной” керамики (“Advanced Ceramics” или “High Techn. Ceramics”) [28,29], при изготовлении которой учитываются условия и параметры всех стадий технологического процесса и задаются определенные свойства порошков на промежуточных стадиях производства. Для такой керамики применяется нанокристаллический и субмикрокристаллический корунд с минимальным количеством примесей.

Процесс твердофазного спекания корундовой керамики, основанный на диффузионном переносе вещества, можно интенсифицировать различными способами. К ним относятся: 1) повышение степени дисперсности исходного корунда до ультрадисперсного состояния (менее 100 нм), обусловленное увеличением поверхности раздела фаз и ростом поверхностной энергии; 2) повышение активности корунда путем увеличения дефектности его кристаллов; 3) введение добавок, образующих с корундом твердые растворы, сопровождающееся созданием в нем вакансий и увеличением коэффициента диффузии [59].

При повышении дисперсности частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ их свободная поверхностная энергия и энтропия повышаются, сокращается путь диффузии вакансий и атомов, в результате чего увеличивается движущая сила спекания, понижается температура, возрастает скорость и степень спекания корунда [77].

При активировании корунда тем или иным способом избыточная поверхностная энергия Гиббса, являющаяся основной движущей силой спекания [77], локализуется на возникающих дефектах кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Во многих работах [46,47,78-81] отмечается большое влияние механической активации корунда на снижение температуры его спекания. Так, при спекании корунда, активированного методом высокоинтенсивной механической обработки в планетарных мельницах, плотный спеченный материал был получен при 1270°C [80]. Для поддержания аморфизованной при механической активации поверхности корунда в активном состоянии авторами [81] было предложено проводить механическую активацию корунда в присутствии добавок алюминатной природы, разлагающихся с образованием Al_2O_3 , который внедряется в разрыхленные слои зерен корунда,

противодействуя преждевременному уменьшению его дефектности и приводя к интенсификации и снижению температуры спекания до 1300°C.

При спекании без активирующих добавок инертные частицы дисперсного материала связываются между собой только за счет собственного спекания, требующего для этого высоких температур порядка 1750-1800°C. Добавки некоторых веществ (MgO, MnO, TiO₂, ZrO₂, SiO₂ и др.), вводимых в корунд в небольших количествах, регулируют спекание и микроструктуру керамики, повышают ее термостойкость, снижают содержание в ней примесей и температуру спекания, препятствуют быстрому росту кристаллов [59,82-86]. Разработаны различные способы низкотемпературного синтеза корундовой керамики с модифицирующими добавками, обладающей высокими эксплуатационными свойствами, путем перевода взаимодействующих компонентов в ультрадисперсное состояние [84-86].

Корундовая керамика среди различных видов керамики занимает ведущее место. Мировое производство корунда для корундовой керамики в несколько раз превосходит производство других керамических материалов [87].

Наиболее известные и применяемые в промышленности корундовые керамические материалы: ВК-94-1, ВК-100-1, поликор, ЦМ-332 (микролит), картинит, сикор, корал-2 и ряд других. Они характеризуются различными микроструктурой, фазовым составом и свойствами. Прочностные параметры корундовых материалов в зависимости от вида добавок и методов изготовления изделий колеблются в пределах 300-750 МПа [88].

Применение обычного спекания промышленных видов глинозема позволяет получать изделия с прочностью на изгиб 300-450 МПа [82].

Керамика поликор была создана на основе оксида алюминия повышенной чистоты, легированного 0,25 масс.% MgO [89]. Плотность изделий из поликора близка к теоретической, прочность на изгиб 300 МПа. Поликор имеет высокие электрофизические свойства, но неравномерную кристаллическую структуру. Введение в поликор 1,0 масс.% дисперсной добавки состава эвтектики в системе Al₂O₃ – ZrO₂ позволило получить новый корундовый керамический материал корал-2 [90] с равномерной кристаллической структурой, мелкокристаллическим строением и прочностью 400 МПа.

Керамический материал микролит, полученный из оксида алюминия с добавкой 0,7-1,0 масс.% MgO, имеет мелкокристаллическую структуру, прочность на изгиб 450-500 МПа и обладает высокими твердостью, плотностью и износостойкостью [82].

Введение в состав керамики корал–2 небольших добавок (до 0,5 масс.%) оксида хрома позволило получить плотную полупрозрачную керамику рубиновый корал [90], которая используется для изготовления часовых камней вместо монокристаллов рубина.

Прочность корундовой керамики на уровне 700-750 МПа может быть достигнута при использовании высокодисперсных порошков и спекании изделий методом горячего прессования. Наиболее прочной корундовой керамикой является керамика сикор [91] с прочностью на изгиб до 750 МПа. Керамика сикор создана на основе высокодисперсного оксида алюминия с небольшими добавками MgO и Sc₂O₃. Высокодисперсный порошок Al₂O₃ получается методом гетерофазного осаждения совместно с MgO и Sc₂O₃.

В последние годы проводятся исследования по изготовлению плотной корундовой керамики с добавками 0,5-5,0 масс.% эвтектических составов различных систем, эффективно влияющими на спекание, формирование структуры и свойства керамики [88]. Действие таких добавок основано на образовании небольшого количества эвтектического расплава, активно участвующего в спекании. При охлаждении расплав кристаллизуется, поэтому керамика с такими добавками не содержит стеклофазы. Содержание 2-3 масс.% добавок систем MnO – Al₂O₃ – SiO₂, MnO – TiO₂, MgO – SiO₂, MnO – SiO₂ и некоторых других позволяет снизить температуру спекания керамики в воздушной среде с 1700-1750 до 1300-1550°C и получать плотные мелкокристаллические материалы со значительной износостойкостью, высокой прочностью и чистотой поверхности после шлифования и полирования [88].

На основе активно спекающегося оксида алюминия с добавками активных высокодисперсных веществ, обеспечивающих получение заданной пористой структуры, высокой проницаемости и прочности, созданы пористые керамические материалы с высокой химической стойкостью, прочностью на изгиб до 50 МПа, с размером пор 5-10 мкм и пористостью до 50-60% при сравнительно низких температурах обжига 1250-1400°C [92].

Корундовая керамика, кроме свойств, характеризующих керамику, обладает всеми ценными свойствами, присущими корунду, и поэтому она исключительно перспективна [93]. Спеченная корундовая керамика многофункциональна. Она используется в конструкциях, испытывающих статические, динамические, циклические и неоднородные термические нагрузки, воздействие агрессивных сред и высоких температур [6,7,30,33]. Пористая корундовая керамика применяется для очистки и озонирования питьевой воды, фильтрации жидких пищевых продуктов, очистки газов и отходов нефтепродуктов, для разделения крови. Плотноспеченная

корундовая керамика широко применяется в металлургической, машиностроительной, химической, коксохимической, стекольной промышленности, в радиотехнике, ортопедии и травматологии. Она используется в производстве печных установок для термообработки материалов, варки стекол; корпусов солнечных преобразователей; безинерционных пленочных электронагревательных элементов закрытого типа; износостойких двигателей внутреннего сгорания. Из плотной корундовой керамики изготавливают резцы для обработки металлов, мелющие тела и футеровку мельниц, прокладки для запорной арматуры, уплотнительные кольца в насосах, нитеводители, трубки для высокоинтенсивных источников света, электроизоляторы и изоляторы свечей зажигания [6,7,88,94]. Разработка новых металлосберегающих технологий на основе корундовой керамики позволит сэкономить такие дефицитные металлы, как кобальт и хром (в тепловых двигателях), вольфрам и никель (в составе металлорежущих элементов), тантал (в многослойных конденсаторах) [94]. Корундовая керамика используется для изготовления тепловых оболочек и сопел управляемых ракет, обтекателей радиолокационных систем, элементов легковесной брони, газотрубных двигателей и двигателей внутреннего сгорания [6,7,94].

Новыми областями применения корундовой керамики являются телекоммуникационная индустрия, автомобильная, авиакосмическая промышленность, которые ставят задачи разработки новых керамических материалов для подложек электронных микросхем, электронных компонентов, для упаковки сборных электронных модулей и других изделий аналогичного назначения [88,93]. Корундовая керамика давно стала стратегическим материалом.

**ԱՆՅՈՒՄԻՆԻ ՀԻՂՈՔՄԻՂՆԵՐԻ ԵՎ ՕՔՄԻՂՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ
ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԽԵՅԵՂԵՆԻ ԵՌԱԿԱԼՄԱՆ
ԵՎ ՆՐԱ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ

Դիտարկվել են գերդիսպերսային փոշիների ձևով կորունդի ստացման տարբեր եղանակները: Համակարգավորված ու քննարկված է կորունդի և կորունդային խեցեղենի հատկությունների մասին ինֆորմացիան:

INFLUENCE OF CONDITIONS THE OBTAINING OF ALUMINUM HYDROXIDES AND OXIDES ON CERAMICS SINTERING AND ITS PROPERTIES

A. A. KHANAMIROVA

Under the conditions of the science- and engineering progress the role of corundum and corundum ceramics possessing a whole complex of valuable properties – thermoresistance, high mechanical strength, high electroinsulation capability, resistant properties, corrosion stability and many other properties – is constantly increasing. It was show that considerable improvement of all structural-mechanical properties of corundum ceramics and diminution of temperature of its sintering can be reached by decrease of dimensions of corundum particles below size 100 nm. For making such progressive ceramic of new generation (“Advanced Ceramic”) it is necessary to put to use ultradisperse monocrystalline powder α - Al_2O_3 . The new types corundum ceramics are required for developing a number of the modern engineering fields – power generation (including nuclear power), electronic- , radio- and television engineering for conquering the outer space.

Some traditional methods of the oxide aluminum preparation from rocks and also from technogen materials have been reviewed in this survey. The different distributed nontraditional synthetic chemical and physical methods of the ultradispers oxide aluminum preparation with enhanced reactivity, including sol-gel process, hydrothermal, mechanochemical, cryochemical synthesis, mechanochemical and thermochemical activation have been considered.

It has been shown that characteristics and properties of corundum ceramics depend on the activity, dispersion and purity of corundum.

The information about the corundum ceramics properties has been systematized and discussed. The technological peculiarities of high-compact advanced corundum ceramics manufacturing have been reviewed. The most well-known and applicable in industry characteristics of corundum ceramic materials with high service properties have been adduced. It has been shown the perspective of the advanced corundum ceramics application for the decision of contemporary scientific and technical problems.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцев Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Двойные системы. Л., Наука, 1969, вып.1, с.732.
- [2] *Сакамото К.* // Кейкиндзоку, 1972, т.24, №4, с.295.
- [3] *Липпенс Б.К., Стегерда Й.Й.* // В кн.: “Строение и свойства адсорбентов и катализаторов”. М., Мир, 1973, с.190.
- [4] *Аракелян О.И., Чистякова А.А., Павлов Ю.И., Ключникова Е.Ф.* // Труды ВАМИ, 1965, №54-55, с.121.

- [5] *Гопиенко Г.Н., Заварицкая Т.А.* // Труды ВАМИ, 1970, №73, с.157.
- [6] *Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.Г.* Корундовые огнеупоры и керамика. М., Металлургия, 1981, с.167.
- [7] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1983, с.243.
- [8] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В.* А. с. СССР №908747 // Б.И. 1982, №8.
- [9] *Ханамирова А.А., Оганесян П.Л., Апресян Л.П., Адимосян А.Р.* // ЖПХ, 1996, т.61, №1, с.25.
- [10] *Мазель В.А.* Производство глинозема. М., Металлургиздат, 1955, с.430.
- [11] *Еремин Н.И., Наумчик А.Н., Казаков В.Т.* Процессы и аппараты глиноземного производства. М., Металлургия, 1980, с.360.
- [12] *Манвелян М.Г.* // В кн.: Химия и технология глинозема (Труды Всесоюз. совещ.). Ереван, Изд. НТИ СНХ Арм. ССР, 1964, с.31.
- [13] *Пономарев В.Д., Сажин В.С., Ни Л.П.* Гидрохимический щелочной способ переработки алюмо-силикатов. М., Металлургия, 1964, с.112.
- [14] *Лабутин Г.В.* Алуниты. М., Металлургия, 1965, с. 99.
- [15] *Манвелян М.Г., Ханамирова А.А.* Обескремнивание щелочных алюминатных растворов. Ереван, Изд АН Арм. ССР, 1973, с. 300.
- [16] *Строков Ф.Н.* // Труды ВАМИ, 1940, №20, с.61.
- [17] *Арандаренко Г.Т., Лайнер А.И.* // Изв. вузов (цветная металлургия), 1959, №2, с.80.
- [18] *Кацобашвили Я.Р., Куркова Н.С.* // ЖПХ, 1968, т.41, №9, с.1905.
- [19] *Khanamirova A.A., Apresyan L.P., Adimosyan A.R.* // Aluminum Transaction (An Intern. J.), 2000, v.2, №1, p.153.
- [20] *Ханамирова А.А., Апресян Л.П., Адимосян А.Р.* // Хим. ж. Армении, 2002, т.55, №3, с.51.
- [21] *Манвелян М.Г., Саркисян Э.А., Бабаян С.Г.* // Промышленность Армении, 1979, №10, с.53.
- [22] *Асланян К.Г., Мурадян В.Б., Наджарян В.Б.* // Промышленность Армении, 1982, №4, с.34.
- [23] *Бурназян А.С., Абрамян Э.И., Мелконян С.М. и др.* // Промышленность Армении, 1982, №10, с.35.
- [24] *Александров В.М., Шарнина Л.В., Александров Т.В., Щипалов Ю.К.* // Изв. вузов (химия и хим. технология), 1987, №6, с.75.
- [25] *Оганесян П.Л., Ханамирова А.А., Апресян Л.П., Аршакуни Р.Г.* // Комплексное использование минерального сырья, 1990, №2, с.36.
- [26] *Ханамирова А.А., Апресян Л.П., Согомонян К.Ж., Адимосян А.Р.* // Химическая технология (Киев), 1990, №6, с.3.
- [27] *Денисенко Э.Т., Кулик О.П., Еремин Т.В.* // Порошковая металлургия, 1983, №4, с.4.
- [28] *Андриевский Р.А.* // Успехи химии, 1994, т.63, №5, с.431.
- [29] *Власов А.С.* // Российский химический журнал, 1998, №6, с.152.
- [30] *Гусев А.И.* // Успехи физических наук, 1998, т.168, №1, с.55.
- [31] *Nano-primed* // Chem. Eng. (USA), 1999, v.106, №4, p.39.
- [32] *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. М., Физматлит, 2001, с.224.
- [33] *Андриевский Р.А.* // Порошковая металлургия, 2003, №11-12, с.96.
- [34] *Андрианов Н.Т.* // Стекло и керамика, 2003, №10, с.17.
- [35] *Ламберов А.А., Левин О.В., Егорова С.Р.* // ЖПХ, 2003, т.76, №1, с.50.
- [36] *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии, 2004, т.73, №9, с.с.899, 974.
- [37] *Lazau I., Pacuraric C., Ecsedi Z.* // Revue Roumaine de Chemie, 2005, v.50, №11-12, p.911.
- [38] *Дзисько В.А., Карнаузов А.П., Тарасова Д.В.* Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. Новосибирск, Наука, СО, 1978, с.384.

- [39] *Вассерман И.М.* Химическое осаждение из растворов. Л., Химия, 1986, с.208
- [40] *Комаров В.С.* Структура и пористость адсорбентов и катализаторов. Минск, Наука и техника, 1988, с.288.
- [41] *Ларин В.К., Кондаков В.М., Малый Е.Н.* // Цветная металлургия, 2003, №5, с.59.
- [42] *Саблина Т.Ю., Севостьянова И.Н., Мельникова А.Г.* // Огнеупоры и техническая керамика, 2007, №1, с.11.
- [43] *Бердов Г.И., Ефанова Н.Г., Лиенко В.А.* // Огнеупоры и техническая керамика, 2004, №11, с.47.
- [44] *Хасанов О.А., Соколов В.М., Двилис Э.С., Похолков Ю.П.* // Физика и химия обработки материалов, 2001, №5, с.24.
- [45] *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, Наука СО, 1978, с.305.
- [46] *Хайнике Г.* Трибохимия. М., Мир, 1987, с.582.
- [47] Механохимический синтез в неорганической химии. (Сб. статей). Новосибирск, Наука, СО, 1991, с.204.
- [48] *Бутягин П.Ю.* // Успехи химии, 1994, т.63, №12, с.1031.
- [49] *Аввакумов Е.Г., Косова Н.В., Девяткина Е.Г.* // Химия твердого тела и новые материалы. Екатеринбург, Изд. УрО РАН, 1996, т.1, с.5.
- [50] *Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.V.* Soft mechanochemical synthesis a basis for new chemical technologies. Boston / Dordrecht, London, Kluwer Academic Publishers, 2001, p.200.
- [51] *Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Тищенко А.А., Шаповал В.И.* // Порошковая металлургия, 1993, №1, с.8.
- [52] *Дзисько В.А., Иванова А.С.* // Изв. СО АН СССР (сер.хим. наук), 1985, вып.5, №15, с.110.
- [53] *Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П.* // Изв. СО АН СССР (сер.хим. наук), 1986, вып.4, №11, с.39.
- [54] *Тарабан Е.А., Золотовский Б.П., Буянов Р.А., Литвак Г.С.* // Химия в интересах устойчивого развития, 1997, т.5, №5, с.541.
- [55] *Сергеев Г.Б., Батюк В.А.* Криохимия. М., Химия, 1976, с.296.
- [56] *Третьяков Ю.Д., Олейников Н.П., Мажаев А.П.* Основы криохимической технологии М., Высшая школа, 1987, с.143.
- [57] *Федоров Б.М., Фиалко В.М., Нехорошев В.И.* // Химическая промышленность, 1992, №1, с.5.
- [58] *Ауслендер В.А.* // Техническое машиностроение, 2004, №1, с. 34.
- [59] *Лукин Е.С.* // Огнеупоры и техническая керамика, 1996, №4, с. 9.
- [60] *Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П.,* // ЖПХ, 1998, т.71, №3, с.356.
- [61] *Gunther B., Kumpmann A.* // Nanostruct. Mater., 1992, v.1, №1, p.27.
- [62] *Johnston G., Muenchausen R., Smith D.M.* // J.Amer. Ceram. Soc., 1992, v.75, p.p.3293, 3465.
- [63] *Eidelman Sh., Altshuler A.* // Nanostruct. Mater., 1993, v.3, №1, p.31.
- [64] *Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П., Чилингарян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №2, с.31.
- [65] *Беляков А.В., Сухожак А.П.* // Стекло и керамика, 1993, №1-2, с.14.
- [66] *Парамзин С.М., Панкратев Ю.Д., Турков В.М.* // Изв. СО АН СССР (сер. хим. наук), 1988, вып.2, №5, с.47.
- [67] *Парамзин С.М., Золотовский Б.П., Буянов Р.А., Криворучко О.П.* // Сибирский химический журнал, 1992, №2, с.130.
- [68] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В., Апресян Л.П.* // Арм. хим. ж., 1990, т.43, №1, с.4.
- [69] *Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №2, с.11.

- [70] Карагедов Г.Р., Ляхов Н.З. // Химия в интересах устойчивого развития, 1999, т.7, №3, с.229.
- [71] Квят Э.И. // ЖФХ, 1938, т.12, №5-6, с.634.
- [72] Гуревич Н.И., Лавров И.С., Меркушев О.М. // ЖПХ, 1982, т.55, №6, с.1409
- [73] Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П., // ЖПХ, 1998, т.71, №5, с.739.
- [74] Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №1-2, с.28.
- [75] Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, с.360.
- [76] Беляков А.В. // Стекло и керамика, 2007, №1, с.16.
- [77] Ивенсен В.А. Феноменология спекания. М., Metallurgizdat, 1985, с.246.
- [78] Kieffer R., Heimke G., Wruss W., Vendi A. // Tonind Ztg., 1972, Bd.96, Hf.2, s.317.
- [79] Карагедов Г.Р., Ляхов Н.З. // Неорганические материалы, 1997, т.33, №7, с.817.
- [80] Карагедов Г.Р., Ляхов Н.З. // Химия в интересах устойчивого развития, 1998, т.6, №2-3, с.263.
- [81] Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Перов Р.А. // Огнеупоры и техническая керамика, 2006, №11, с.24.
- [82] Павлушкин Н.М. Спеченный корунд. М., Госстройиздат, 1961, с.209.
- [83] Лотов В.А., Добролюбов А.Т. // Стекло и керамика, 1997, №11, с.10.
- [84] Морозова Л.В., Панова Т.Н., Лапшина А.Е. // ЖПХ, 1999, т.72, №4, с.547.
- [85] Соколовский А.Е., Бобкова Н.М., Радион Е.В. // ЖПХ, 2003, т.76, №3, с.360.
- [86] Мирукович А.И., Леонов Л.Н., Велюга Ю.В. // Порошковая металлургия, 2005, №28, с.174.
- [87] Кулик О.М. // Порошковая металлургия, 1999, №1-2, с.102.
- [88] Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И. // Конструкции из композиционных материалов, 2007, №1, с.3.
- [89] Попильский Р.Я., Панкратов Ю.Ф., Койфман Н.М. // ДАН СССР, 1964, т.155, №2, с.326.
- [90] Лукин Е.С., Андрианов Н.Т., Мамаева Н.Б. // Огнеупоры, 1993, №5, с.11.
- [91] Лукин Е.С., Попова Н.А., Цецхладзе Д.Л. // Огнеупоры, 1991, №3, с.11.
- [92] Лукин Е.С., Кутейникова А.Л., Попова Н.А. // Стекло и керамика, 2003, №3, с.17.
- [93] Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований / под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильяма, П.А. Аливисароса. М., Мир, 2002, с.292.
- [94] Тонкая техническая керамика / под ред. Х. Янагида. М., Металлургия, 1986, с.278.

**РЕАКЦИИ Р- И N-НУКЛЕОФИЛОВ С НЕКОТОРЫМИ АКТИВИРОВАННЫМИ
ОЛЕФИНАМИ И ИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКАМИ**

Р. ДЖ. ХАЧИКЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Среди нуклеофильных реакций трехвалентных фосфора и азота особое место занимает их взаимодействие с электронодефицитными олефинами. В настоящем обзоре систематизированы полученные нами и некоторые литературные данные по взаимодействию фосфорных и азотных нуклеофилов с ароилакриловыми, галогенакриловыми кислотами и их предшественниками. Рассмотрены также реакции Р- и N-нуклеофилов с виниламмониевыми солями.

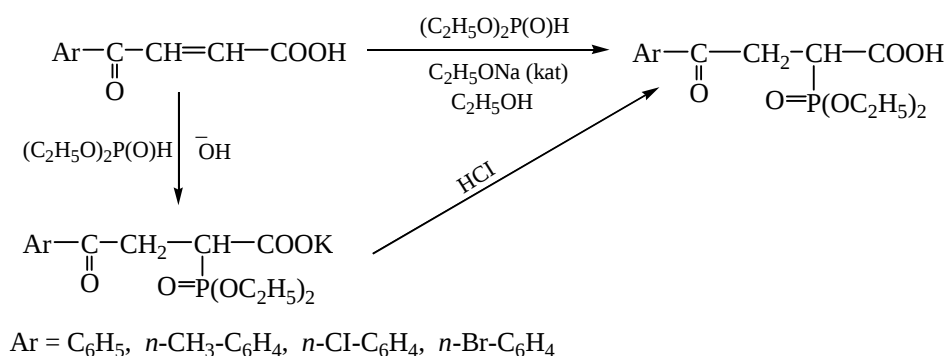
Реакции с β -ароилакриловыми кислотами и родственными соединениями

β -Ароилакриловые кислоты благодаря исключительной реакционной способности и высокой биологической активности всегда привлекали внимание исследователей. Реакции этих соединений с N-, O- и S-нуклеофилами широко исследованы [1-8]. Много работ посвящено порядку присоединения в этих реакциях. Хотя данные большинства работ свидетельствуют об ожидаемом на основании электронных факторов α -присоединении, в литературе до последнего времени муссируются, на наш взгляд, необоснованные данные о β -присоединении [9].

Несмотря на большое число работ, посвященных электрофильным реакциям ароилакриловых кислот, в литературе до последнего времени отсутствовали данные об участии в этих реакциях фосфорных нуклеофилов. Между тем, систематические исследования в этой области могли привести как к выявлению закономерностей, связанных с особенностями реагирования этих классов соединений, так и к синтезу веществ, обладающих ценными свойствами.

Нами изучено взаимодействие β -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом, дифенилфосфиноксидом и трифенилфосфином в присутствии бромистоводородной кислоты.

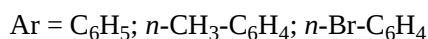
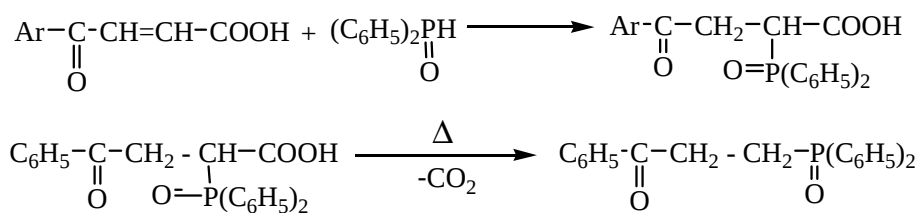
Установлено, что реакции с диэтилфосфитом удается осуществить в присутствии каталитических количеств этилата натрия или при нагревании в условиях межфазного катализа [10].



Исследования с дифенилфосфиноксидом, кроме теоретического интереса, были предприняты также с целью перехода к соединениям, обладающим высокой экстрагирующей способностью.

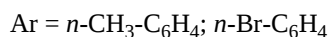
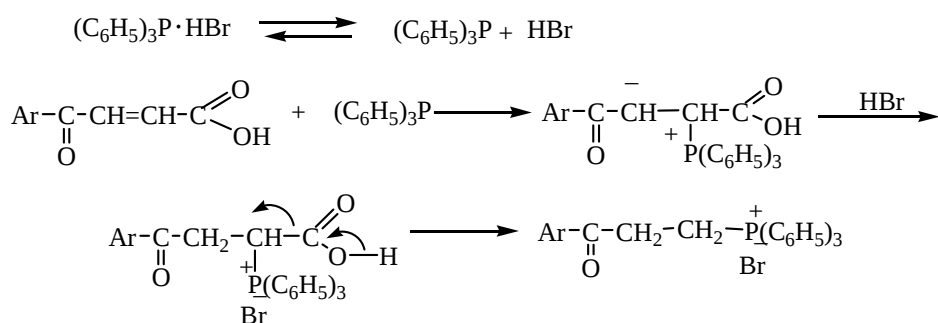
Широко известно, что одной из особенностей фосфорорганических соединений является их способность комплексоваться с ионами металлов. Наибольшей экстрагирующей способностью среди соединений четырехкоординированного фосфора обладают фосфиноксиды. Они находят широкое применение в аналитической химии, для очистки окружающей среды, умягчения воды, используемой в атомных реакторах, в медицине, нефтяной и газовой промышленности и т.д.

Установлено, что с дифенилфосфиноксидом из-за значительно более высокой нуклеофильности по сравнению с диэтилфосфитом реакции гладко протекают при простом нагревании реагентов в бензоле, приводя к продуктам α-присоединения – β-ароил-α-дифенилфосфорилпропионовым кислотам, с высокими выходами. Положение фосфорильной группировки в полученных соединениях четко установлено на основании исключительного образования при декарбоксилировании аддукта с β-бензоилакриловой кислотой β-(бензоилэтил)дифенилфосфиноксида, а не изомерного ему α-(бензоилэтил)дифенилфосфиноксида [11].

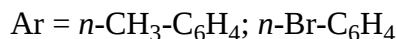
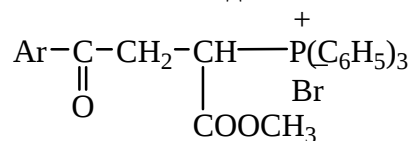


Исследования показали, что β -(*p*-бромбензоил)- и (*p*-толуил)акриловые кислоты при 50 °С легко реагируют с раствором трифенилфосфина в концентрированной бромистоводородной кислоте с образованием трифенил- β -ароилэтилфосфониевых солей [12].

Реакция протекает по схеме, включающей атаку нуклеофила с последующими протонированием и декарбоксилированием под действием электроноакцепторной фосфониевой группировки.

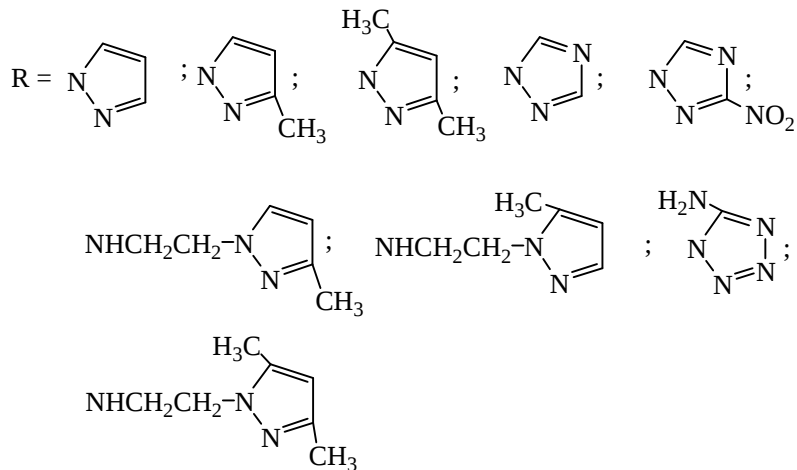
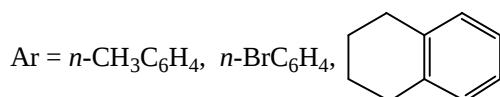
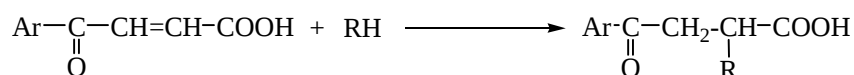


Аналогично названным β -ароилакриловым кислотам реагируют с раствором трифенилфосфина в бромистоводородной кислоте их метиловые эфиры, приводя к метиловым эфирам соответствующих α -(трифенилфосфонийбромидо)- β -ароилпропионовых кислот с высокими выходами.

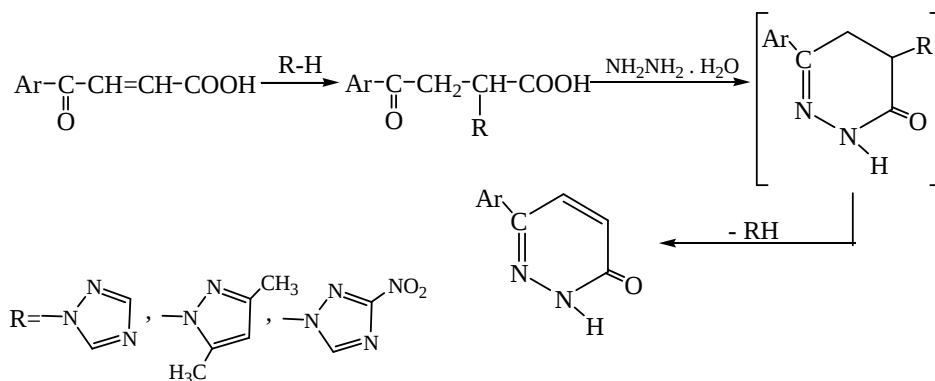


Из N-нуклеофилов нами изучено взаимодействие β -ароилакриловых кислот с азолами и гидрохлоридом гидроксиламина.

Взаимодействие β -ароилакриловых кислот с производными пиразола, триазола и тетразола уже при комнатной температуре в ацетоне и водном растворе едкого кали, как и следовало ожидать, привело к α -замещенным- β -ароилпропионовым кислотам с высокими выходами [13].

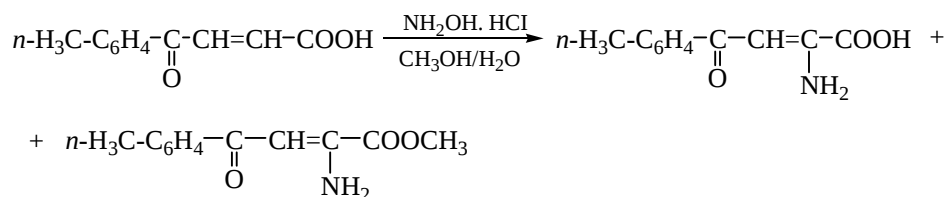


Интересные результаты были получены нами при гетероциклизации α-гетерил-β-ароилпропионовых кислот [11, 14]. Кипячение с водным раствором гидразина аддуктов с имидазолом, 1,2,4-триазолом и 3-нитро-1,2,4-триазолом привело к образованию, вместо ожидаемых аминотетрагидропиридазинов, 6-арил-2,3-дигидропиридазинов-3. Последние могли получиться только в результате первоначальной гетероциклизации с последующим отщеплением азота, поскольку известно, что β-ароилакриловые кислоты образуют с гидразином производные пиразолинкарбоновых кислот [15-17].

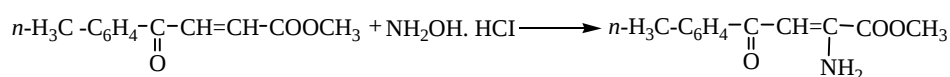


Полученные результаты позволяют заключить, что азолы могут служить в качестве защиты для синтеза производных дигидропиридазина из β-ароилакриловых кислот, синтез которых другими путями затруднен.

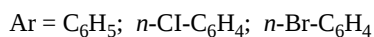
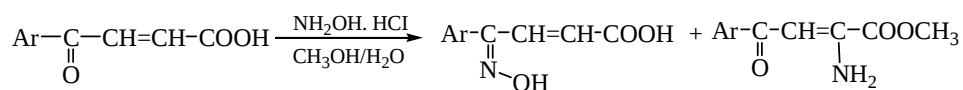
Интересные данные были получены при изучении взаимодействия β -(*p*-толуил)акриловой кислоты с гидроксидом гидроксилана [14]. Неожиданным образом реакция в смеси $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ привела к образованию не оксима, а α -амино- β -(*p*-толуил)акриловой кислоты и ее метилового эфира с общим выходом 70%.



Аналогично при взаимодействии метилового эфира β -(*p*-толуил)акриловой кислоты с гидроксиланом в присутствии и в отсутствие триэтиламина был получен метиловый эфир α -амино- β -(*p*-толуил)акриловой кислоты с выходами 58 и 61%, соответственно.



Картина изменилась при переходе к β -бензоил-, β -*p*-хлор- и β -(*p*-бромбензоил)акриловым кислотам. Во всех случаях в качестве основных продуктов реакции были получены соответствующие оксимы с выходами 71, 45 и 50%, соответственно. Им сопутствовали минорные продукты – метиловые эфиры соответствующих α -амино- β -ароилакриловых кислот в виде смесей *Z*- и *E*-изомеров с выходами 19, 21 и 15,5%.

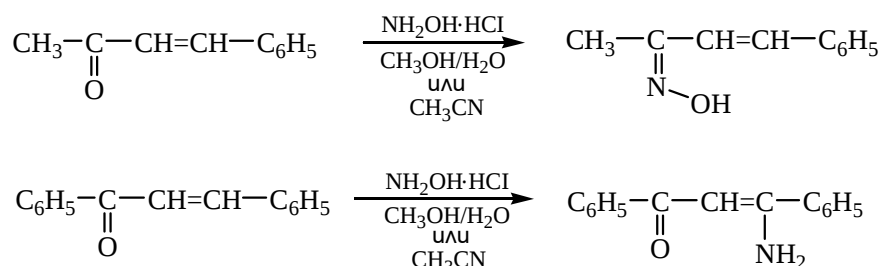


На примере α -(*p*-толуил)акриловой кислоты установлено, что на направление реакции решающим образом влияет природа растворителя. Так, при проведении реакции в ацетонитриле и бензоле, в отличие от метанола, единственным продуктом реакции оказался соответствующий оксим.

Таким образом, взаимодействие гидроклорида гидроксилана с β -ароилакриловыми кислотами протекает неоднозначно – с атакой нуклеофила либо по карбонильной группе, либо по двойной связи. Направление реакции определяется природой заместителя в ароматическом ядре и растворителя. Можно предположить, что электронодонорная метильная группа, понижающая электрофильность карбонильной группы, направляет атаку нуклеофила на двойную связь. Этому способствует и полярность растворителя.

В продолжение проведенных исследований было изучено поведение по отношению к Р- и N-нуклеофилам сравнительно менее электрофильных олефинов. В качестве объектов исследований были избраны бензальацетон и бензальацетофенон [18].

Оказалось, что названные кетоны ведут себя в реакциях с гидроксиламин гидрохлоридом по-разному – бензальацетон как в ацетонитриле, так и в смеси метанол-вода реагирует по карбонильной группе с образованием оксима, бензальацетофенон – по двойной связи с образованием енамина.

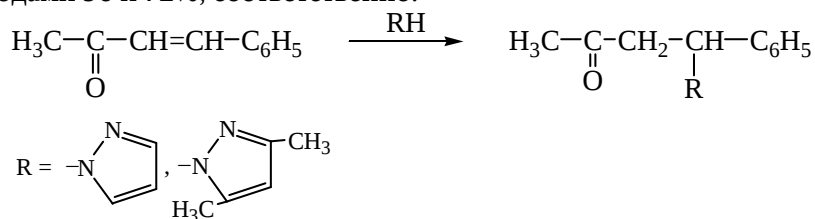


Различие в поведении этих кетонов обусловлено, по всей вероятности, их разной электрофильностью. Сильный мезомерный эффект фенильной группы в бензальацетофеноне, по-видимому, уменьшая электрофильность карбонильного углерода, направляет атаку нуклеофила на двойную связь.

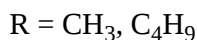
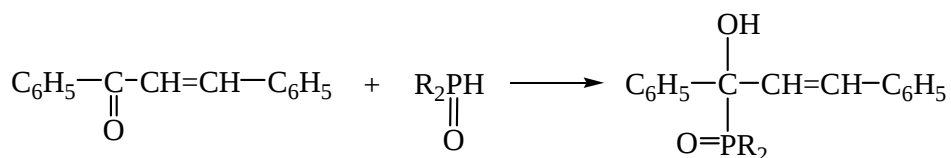
В литературе имеется много работ, посвященных двойственной реакционной способности указанных енонов в различных реакциях. Особенно много работ посвящено взаимодействию бензальацетона и бензальацетофенона с диалкилфосфитами [19-22]. Авторы этих работ сообщают, что в случае α,β -ненасыщенных арилкетонов β -кетофосфонат является единственным продуктом реакции, в случае же алкилкетонов образуются как продукты 1,4-присоединения, так и аддукты по карбонильной группе.

Данные авторов находятся в соответствии с полученными нами в реакциях с гидроксиламином.

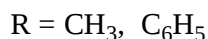
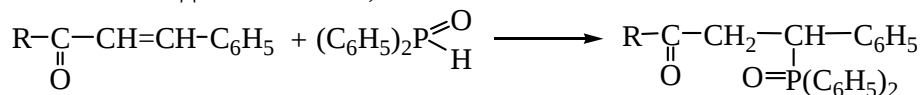
Из N-нуклеофилов нами исследовано также взаимодействие изучаемых кетонов с пиразолом и 3,5-диметилпиразолом. В обоих случаях получены аддукты по двойной связи с выходами 56 и 72%, соответственно.



Согласно работе [23], диалкилфосфиноксиды образуют с бензальацетофеноном α -оксифосфиноксиды.

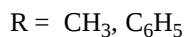
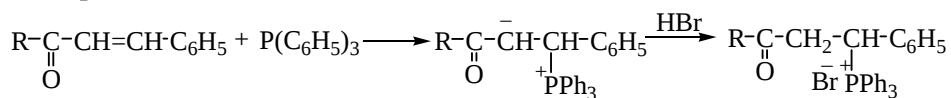


Нами установлено иное направление реакций бензальацетона и бензальацетофенона с дифенилфосфиноксидом, приведших к образованию аддуктов по двойной связи с выходами 52 и 61%, соответственно.



В этих реакциях, на наш взгляд, нельзя полностью исключить и протекание фосфоротропных перегруппировок.

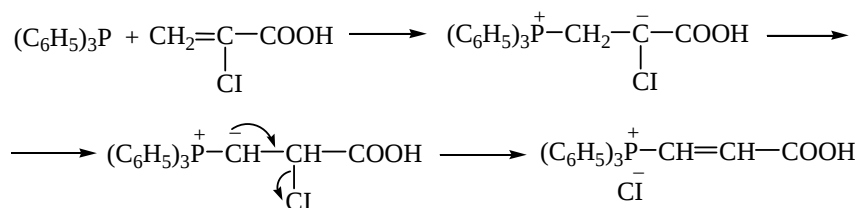
Исследования показали, что трифенилфосфин в растворе бромистоводородной кислоты гладко реагирует с бензальацетоном и бензальацетофеноном, приводя к продуктам присоединения с высокими выходами.



Реакции с галогенакриловыми кислотами, их производными и предшественниками

В литературе имеется большое число работ, посвященных изучению взаимодействия галогенакриловых, дигалогенпропионовых кислот и их производных с нуклеофилами, в том числе с аминами. Реакции этих соединений с Р-нуклеофилами мало исследованы.

Нами изучено взаимодействие трифенилфосфина с α-хлоракриловой кислотой, приведшее к образованию Е-3-(трифенилфосфонийхлоридо)акриловой кислоты [24]. Реакция протекает по схеме, включающей атаку фосфина по терминальному углеродному атому кислоты, с последующими переанионизацией и выскоком хлора.



Паттенденом и Волкером было установлено, что β -галогенакриловые кислоты гладко реагируют с трифенилфосфином в бензоле при 0-25°C с образованием фосфониевых солей с 2-карбоксивинильной группой и, что особенно примечательно, они независимо от конфигурации исходного галогенида во всех случаях приводят к Е-продуктам [25].

Нами изучено также взаимодействие трифенилфосфина с β -хлор- и β -бромметакриловыми кислотами [24, 26]. Взаимодействием компонентов в кипящем ацетонитриле в первом случае была получена 3-(трифенилфосфонийхлоридо)-2-метилпропионовая кислота с выходом 63%. Та же реакция при комнатной температуре привела к изомерной 3-(трифенилфосфонийхлоридо)метакриловой кислоте, выход которой при стоянии компонентов в сухом бензоле в течение 10 сут составил 34%. В случае же β -бромметакриловой кислоты с трифенилфосфином в бензольном растворе при комнатной температуре была получена 3-(трифенилфосфонийбромидо)метакриловая кислота почти с количественным выходом. При проведении этой же реакции в кипящем ацетонитриле была получена смесь 3-(трифенилфосфонийбромидо)-2-метилпропионовой кислоты с бис(трифенилфосфонийбромидометил)уксусной кислотой, образовавшейся в условиях реакции в результате присоединения трифенилфосфина к моносоли с метиленовой группой.

3-(Трифенилфосфонийбромидо)метакриловая кислота получается в результате замещения по тетраэдрическому механизму с промежуточным образованием карбаниона "некоторой стабильности", 3-(трифенилфосфонийбромидо)-2-метилпропионовая кислота – в результате "необычной" изомеризации первой с перемещением кратной связи в сторону, противоположную от фосфора. Некоторые примеры такой изомеризации были описаны нами ранее [27-29].

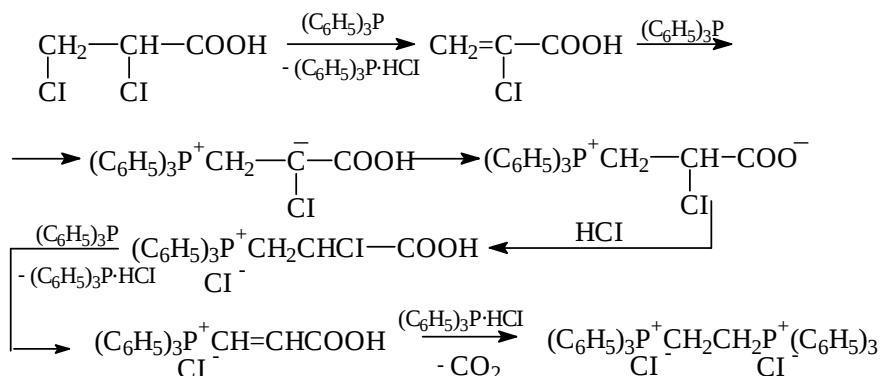
Установлено, что изомеризация указанной β,γ -непредельной соли в β,γ -изомер наблюдается и при кипячении в ацетонитриле или воде в отсутствие трифенилфосфина и может быть предотвращена проведением реакции с трифенилфосфинбромгидратом или трифенилфосфином в растворе бромистоводородной кислоты. Обратная изомеризация имеет место при щелочном гидролизе метиленового изомера при комнатной температуре, приводящем к образованию продукта α -фенильной миграции [26].

В продолжение исследований нами изучены реакции трифенилфосфина с потенциальными α,β -непредельными кислотами – 2,3-дихлорпропионовой, 2,3-дибромпропионовой, и их производными [30].

Исследования показали, что 2,3-дихлорпропионовая кислота с трифенилфосфином в ацетонитриле при соотношении реагентов 1:2 при 50°C образует 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этан с выходом 68%.

Реакция протекает, по всей вероятности, по схеме, включающей дегидрохлорирование дихлорпропионовой кислоты до α -хлоракриловой, присоединение трифенилфосфина, переанионизацию образовавшегося бетаина, повторное дегидро-

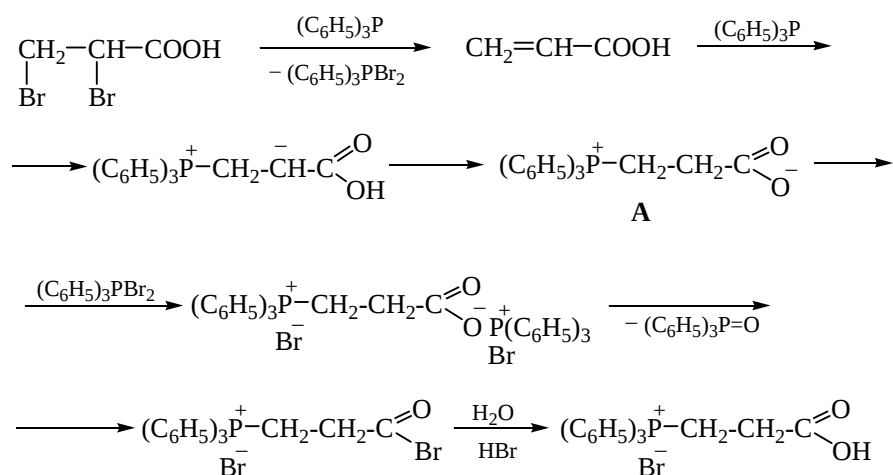
хлорирование и присоединение второй молекулы трифенилфосфина с декарбоксилированием.



Подтверждение предложенной схемы было получено фиксированием в спектрах ЯМР ^1H промежуточных продуктов при проведении реакции в бензоле.

Как и следовало ожидать, картина полностью изменилась при переходе от дихлорпропионовой кислоты к ее бромному аналогу. Как известно, фосфины отличаются высокой бромфильностью и легко отщепляют молекулу брома из вицинальных галогенидов. Наличие электроноакцепторной карбоксильной группы в молекуле 2,3-дибромпропионовой кислоты способствует этой реакции. Исходя из сказанного естественно исключительное образование из 2,3-дибромпропионовой кислоты и трифенилфосфина в кипящем ацетонитриле после гидролиза 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты и трифенилфосфиноксида с выходами (73% при соотношении реагентов 1:2).

Реакция, по всей вероятности, протекает по схеме, включающей дебромирование исходной кислоты в акриловую, образующую со второй молекулой трифенилфосфина О-бетаин **A**, стабилизирующийся под действием дибромид трифенилфосфина в бромангидрид 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты.



Для проверки предложенной схемы нами изучена реакция трифенилфосфина с акриловой кислотой [31].

Взаимодействие компонентов в бензоле при комнатной температуре привело к О-бетаину, переходящему под действием йодистого метила в соответствующий метиловый эфир почти с количественным выходом.

Следует отметить, что Р.А.Черкасов с сотр. 1998 г сообщили о том, что трифенилфосфин с акриловой кислотой в растворе хлороформа при комнатной температуре образует кристаллический продукт, содержащий одну молекулу акриловой кислоты и две молекулы воды на три молекулы 3-трифенилфосфонийэтилкарбоксилата, дающий с йодистым метилом метиловый эфир акриловой кислоты [31].

Различие результатов, полученных нами и названными авторами, можно было приписать влиянию растворителя. Однако тщательное повторение опыта Р.А.Черкасова и сотр. привело к образованию того же О-бетаина.

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

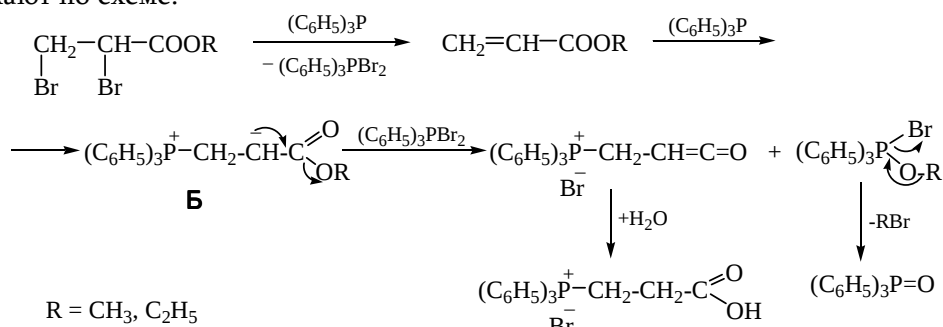
В продолжение исследований была изучена реакция с трифенилфосфином эфиров 2,3-дибромпропионовой кислоты, не содержащих способных участвовать в стабилизации бетаинов протонов карбоксильной группы [32].

По утверждению Тунга и Специале, при взаимодействии метилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты с эквимольным количеством трифенилфосфина в кипящем абсолютном эфире или абсолютном бензоле при комнатной температуре образуются $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$ и метиловый эфир акриловой кислоты, не изменяющийся при добавлении второй молекулы трифенилфосфона [33].

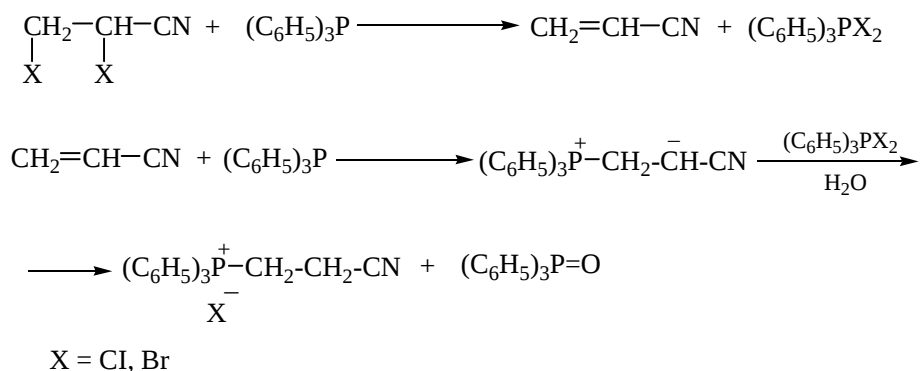
Наши исследования показали, что результаты, опубликованные авторами, как и ожидалось, ошибочны. При точном повторении их опытов с двойным мольным количеством трифенилфосфина как в эфире, так и в бензоле после гидролиза наряду с

трифенилфосиноксидом была получена 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовая кислота с высокими выходами.

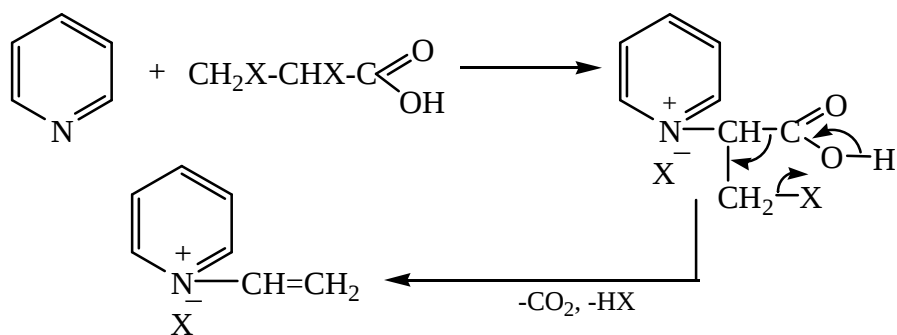
Аналогичная картина наблюдалась и в случае этилового эфира. Реакции протекают по схеме:



Сходно с 2,3-дибромпропионовой кислотой ведет себя 2,3-дибромпропионитрил, приводя после кипячения в ацетонитриле с двойным мольным количеством трифенилфосфина к образованию 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионитрила с выходом 53% [31]. Исключительное образование продукта дегалоидирования имело место и при переходе к дихлорпропионитрилу. Полученные результаты кажутся неожиданными при сравнении с полученными в случае сходно построенных кислот. Однако они находятся в соответствии с высокой галофильностью фосфинов. Введение такой электроноакцепторной группы, как нитрильная, позволяет, отщепиться атому хлора в виде катиона [30].

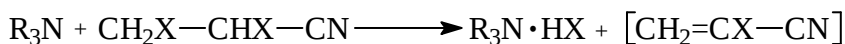


Тунгом и Специале было изучено также взаимодействие трифенилфосфина с амидом 2,3-дибромпропионовой кислоты [33]. Согласно утверждению авторов, взаимодействие компонентов в диоксане при 20-25 °С и соотношении реагентов 1:2 привело к илиду, образовавшемуся по схеме:



X = Cl, Br

Взаимодействие дигалогенпропионовых кислот с пиридином может быть предложено в качестве удачной альтернативы существующим способам получения солей винилпиридиния. Интересно отметить, что нитрилы вышеуказанных дигалогенпропионовых кислот образуют с третичными аминами, в том числе с пиридином, исключительно продукты дегидрогалогенирования. Выходы гидрогалогенидов аминов почти количественные.

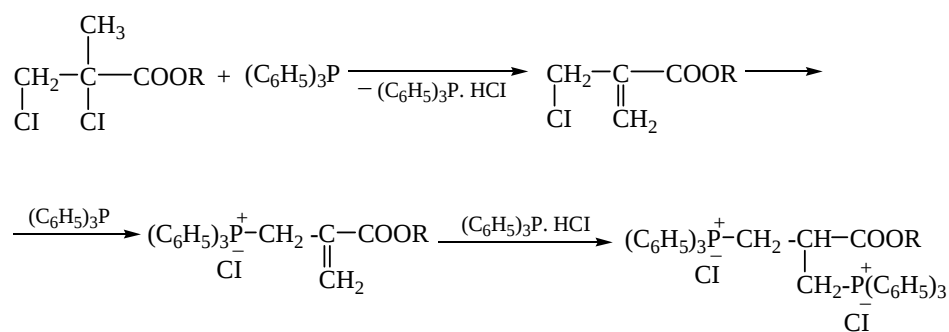


X=Cl, Br

В ходе проведенных исследований нами разработан эффективный способ синтеза α -хлоракриловой кислоты взаимодействием 2,3-дихлорпропионовой кислоты с триэтиламином [30].

С целью выявления влияния α -метильного заместителя на ход протекающих реакций нами изучено взаимодействие трифенилфосфина с 2-метил-2,3-дигалогенпропионовыми кислотами и их эфирами [34]. Установлено, что 2-метил-2,3-дигалогенпропионовая кислота и ее метиловый эфир при соотношении 1:2 образуют с трифенилфосфином бис(трифенилфосфонийхлоридометилен)уксусную кислоту и ее метиловый эфир.

Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции по схеме, включающей дегидрохлорирование за счет менее протоноподвижного водородного атома метильной группы с последующими кватернизацией и присоединением трифенилфосфина к метиленовой группе.



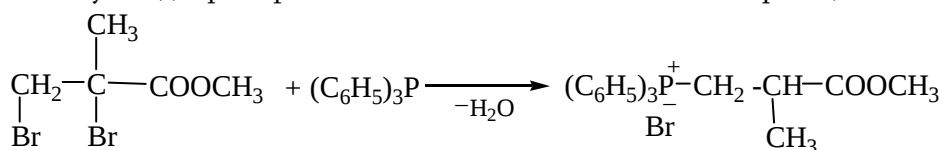
R = H, CH₃

Альтернативный вариант с отщеплением протона хлорметиленовой группы с последующей изомеризацией исключается, т.к. нами четко установлено, что 3-(трифенилфосфонийбромидо)метакриловая кислота не переходит в метиленовый изомер в присутствии протонов.

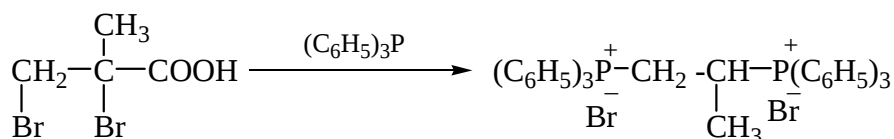
Неожиданный ход дегидрохлорирования, по-видимому, может быть объяснен большей легкостью перемещения электронного облака в образовавшейся карб-катионидной частице от С-Н связи метильной группы по сравнению с хлорметиленовой.

Интересные результаты были получены при переходе к бромным аналогам изучаемых соединений. Взаимодействие дибромэфира с трифенилфосфином, по полной аналогии с производными 2,3-дибромпропионовой кислоты, по схеме дебромирования после гидролиза привело к образованию метилового эфира 2-метил-3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты и трифенилфосфиноксида.

В случае дибромпропионовой кислоты в аналогичной реакции неожиданно был



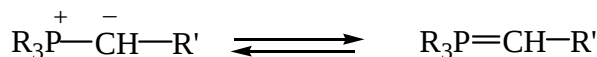
получен 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)пропан.



Реакции с непредельными аммониевыми солями. Нуклеофильное присоединение к винильной группе пиридиниевой соли

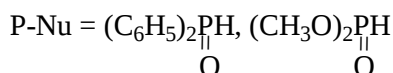
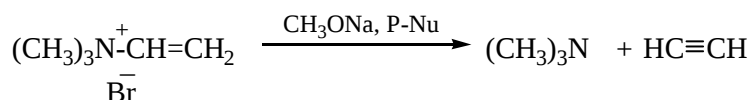
Реакции Р- и N-нуклеофилов с различно построенными четвертичными фосфониевыми солями широко исследованы. Особое место занимают среди этих превращений фосфониевые соли с α,β-непредельной группой [35-52]. В отличие от этого в литературе полностью отсутствуют данные об участии в таких реакциях

виниламмониевых солей. По утверждению Доеринга и др., последние в этих реакциях инертны, что объяснялось ими с точки зрения "d-орбитального резонанса", т.е. тем, что промежуточно образующиеся в результате β-атаки нуклеофила α-карб-анионы в случае фосфониевых и сульфониевых соединений стабилизируются наличием мезомерной иленовой формы с двойной связью Э-С, что в случае аммониевых соединений невозможно [53]. Например,



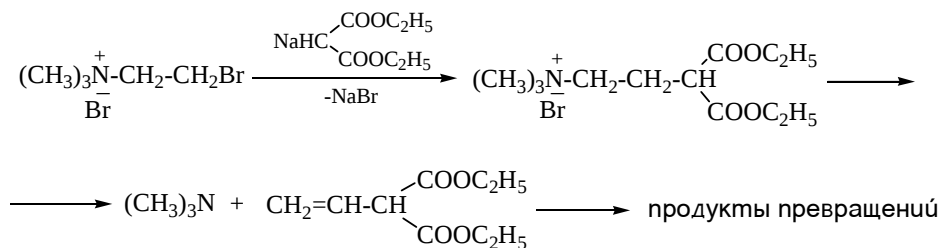
В недавно вышедшей работе было сообщено о присоединении малонат-аниона к триметилвиниламмоний бромиду [54]. Однако последний в исследовании авторов являлся лишь предполагаемым промежуточным, поскольку они исходили из триметил-β-бромэтиламмоний бромида. Поэтому интерпретация полученных ими данных вызывала некоторые сомнения.

Нами исследованы реакции триметилвиниламмоний бромида с фосфорными нуклеофилами [55]. Установлено, что взаимодействие этой соли с дифенилфосфин-оксидом и диметилфосфитом в кипящем спирте в присутствии метилата натрия приводит к образованию продуктов не присоединения, а β-отщепления – триметиламина и ацетилена.



Отсутствие продуктов присоединения в проведенных опытах побудило нас проверить интерпретацию данных, приведенных в работе по взаимодействию триметил-β-бромэтиламмоний бромида с малонат-анионом. Как и ожидалось, реакция винильной соли с последним привела к образованию не продукта присоединения, а продуктов β-распада.

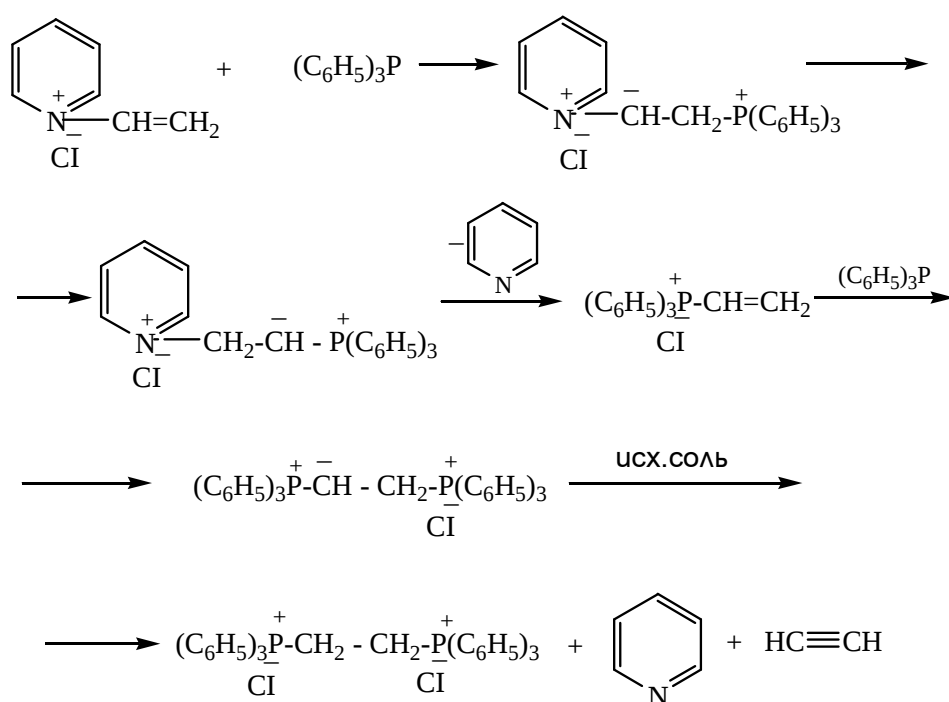
Образование же продуктов, выделенных в этой работе, происходит, по всей вероятности, в результате нуклеофильного замещения по схеме:



Таким образом, полученные данные свидетельствуют об инертности триметилвиниламмоний бромида в реакциях присоединения фосфорных анинов и аниона диэтилового эфира малоновой кислоты.

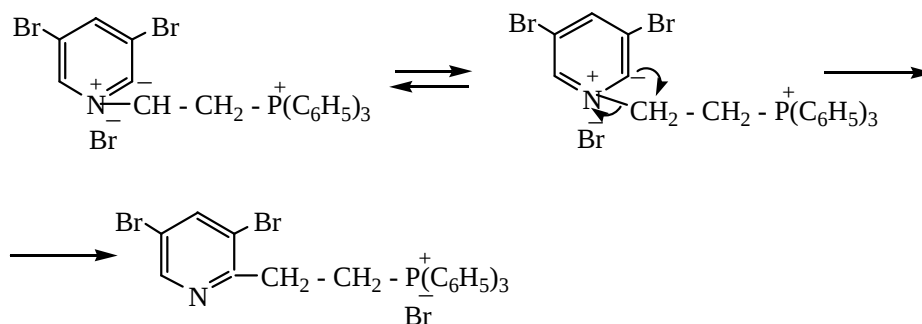
Нами найдено, что винилпиридиновый хлорид при длительном стоянии при комнатной температуре в растворе ацетонитрила образует с трифенилфосфином при эквимольном соотношении реагентов 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этан с невысоким выходом [56].

Реакция представляется нам протекающей по схеме, включающей просоединение трифенилфосфина по винильной группе с последующими переанионизацией, β -распадом с отщеплением пиридина 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:

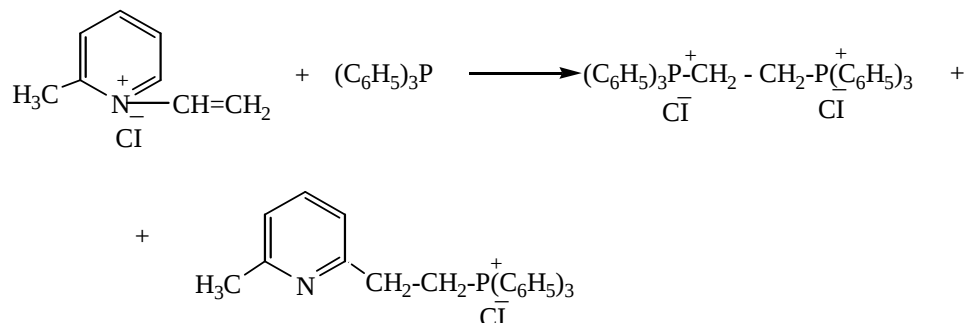


Интересные результаты были получены при переходе к N-винил-3,5-дибромпиридиновому бромиду. После его 30-часового кипячения с трифенилфосфином в растворе ацетонитрила была выделена смесь 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этана и 2,3-дибром-2-(β -трифенилфосфонийбромидоэтил)пиридина в соотношении 1:1 с общим выходом 51%.

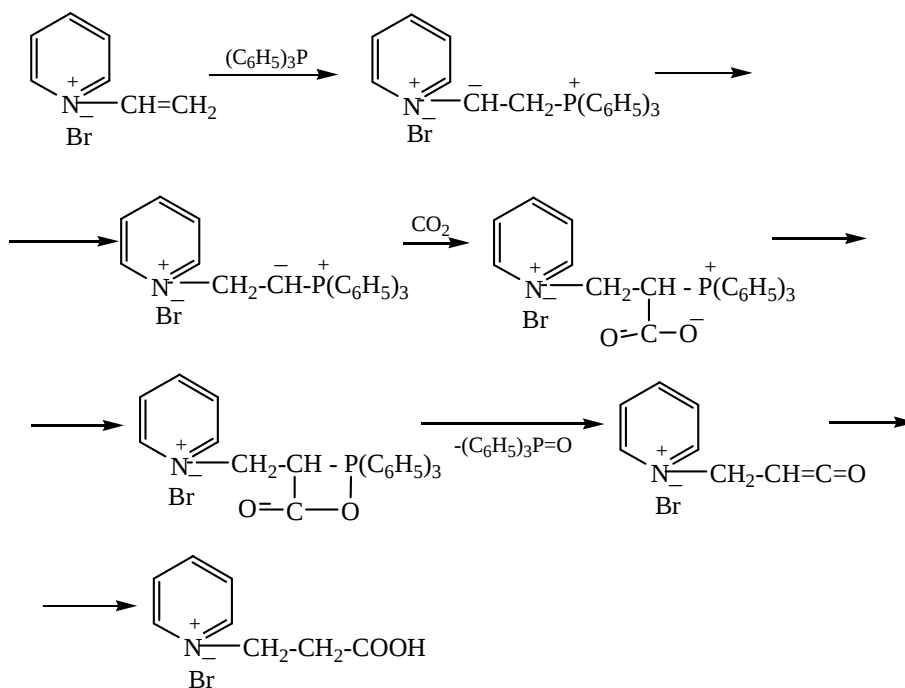
Второй продукт получился, по всей вероятности, в результате переанионизации первоначально образовавшегося бетаина с последующей стивенсовской перегруппировкой с участием винильной группы пиридинового кольца.



Аналогично реагирует с трифенилфосфином винилпиридиний хлорид, приводя к образованию бис(трифенилфосфонийбромидо)этана и продукта перегруппировки Стивенса.



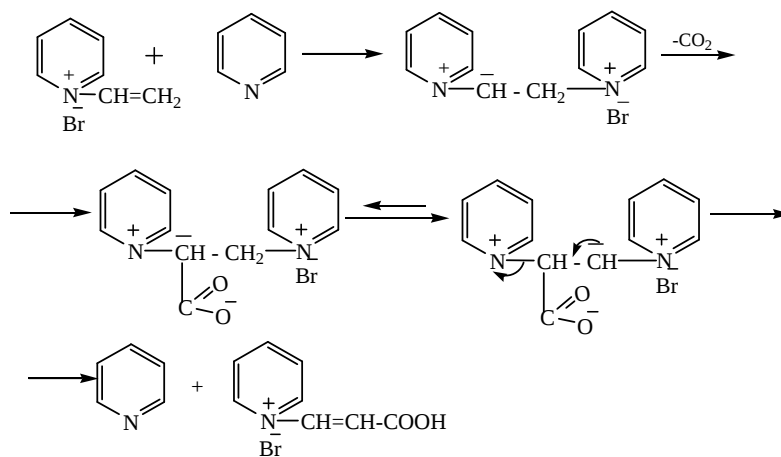
В продолжение исследований нами осуществлено взаимодействие винилпиридиний бромида с трифенилфосфином кипячением в смеси бромистоводородной кислоты и ацетонитрила [57]. В результате реакции неожиданным образом была получена β-пиридинийбромидопропионовая кислота. Ее образование происходит, по всей вероятности, по схеме, включающей атаку трифенилфосфина по винильной группе, переанионизацию и взаимодействие образовавшегося β-пиридинийэтилфосфониевого илida с углекислым газом по реакции Виттига. Углекислый газ же получается, по-видимому, в результате гидролиза ацетонитрила и декарбоксилирования образованной уксусной кислоты под действием аммиака.



Образование пиридинийбромидопропионовой кислоты при взаимодействии винилпиридинийбромида с трифенилфосфином в смеси ацетонитрила и водного раствора бромистоводородной кислоты подтверждает предложенную схему реакции, включающую нуклеофильное присоединение и илidoобразование.

Интересные данные были получены нами при кипячении винилпиридиний бромида с пиридином в растворе ацетонитрила. В качестве продукта реакции в этом случае была выделена β -пиридинийбромидоакриловая кислота, образовавшаяся с выходом 36%.

Реакция протекает, по всей вероятности, как и в случае трифенилфосфина, по схеме нуклеофильного присоединения:



Таким образом, на примере пиридиниевых солей нами впервые осуществлено нуклеофильное присоединение к винильной группе четвертичной аммониевой соли.

ՈՐՈՇ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՆԱԽՈՐԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ P- ԵՎ N-ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ռ. Ջ. ԽԱՉԻԿՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ակնարկում սխառեմավորված են մեր կողմից ստացված և որոշ գրական տվյալներ նվիրված արոիլ- և հալոգենակրիլաթթուների և վերջինների նախորդների հետ ֆոսֆոր- և ազոտնուկլեոֆիլների փոխազդեցությանը: Քննարկված են նաև վինիլամոնիումային աղերի ռեակցիաները ֆոսֆոր- և ազոտնուկլեոֆիլների հետ:

INTERACTION OF P- AND N-NUCLEOPHILES WITH SOME ACTIVATED OLEFINS AND THEIR PRECURSORS

R. J. KHACHIKYAN and M. H. INJIKIAN

Among nucleophilic reactions of phosphorus (III) and nitrogen their interaction with electrondeficite alkenes. In present review our and some literary data on interaction of phosphorus and nitrogen nucleophily with aroylacrilic, halogenacrylic acids and their precursors are systematized. Reactions P- and N-nucleophiles with vinylammonium salts are considered also.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Raphael R.A.* // Nature, 1947, v. 160, p. 261.
- [2] *Несмеянов А.Н., Рыбинская М.И., Рыбин А.Н.* // Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1089.
- [3] *Frazer M.M., Raphael R.A.* // J.Chem.Soc., 1950, p. 2245.
- [4] *Moreau R.C., Loiseau P.* // Compt.Rend.Acad. Sc., 1976, v. 283, p. 589.
- [5] *Cromwel N.H., Greger P.L., Cook K.E.* // J.Am.Chem.Soc., 1956, v. 78, p. 4412.
- [6] *Bogert M.T., Ritter J.J.* // J.Am.Chem.Soc., 1925, v. 47, p. 526.
- [7] *Kohler E.P.* // J.Am.Chem.Soc., 1919, v. 41, p. 764.
- [8] *Bougault J.* // Ann.Chim.Phys., 1908, v. 15, p. 491 / C.A., 1909, v. 3, p. 906.
- [9] *Tant U.C., Craur B.F., Schukh N.U.* // Indian J.Chem.Soc., 1989, B. 28, p. 947.
- [10] *Хачикян Р.Дж., Котикян С.Ю., Агбалян С.Г.* // Хим.ж.Армении, 1999, т. 52, №1-2, с. 90.
- [11] *Хачатрян Р.А., Хачикян Р. Дж., Карамян Н.В., Паносян Г.А., Инджикян М. Г.* // ХГС, 2004, №4, с. 541.
- [12] *Хачикян Р. Дж., Карамян Н.В., Инджикян М. Г.* // ЖОХ, 2005, т. 75, вып. 12, с. 1984.
- [13] *Хачикян Р.Дж.* // Хим.ж.Армении, 2007, т. 60, №3, с. 501.
- [14] *Хачикян Р. Дж., Карамян Н.В., Паносян Г.А., Инджикян М. Г.* // Изв. РАН, Сер. хим., 2004, №8, с.1923.
- [15] *Soliman E.A.* // Rev.Roum.Chem., 1978, v. 23, №11-12, p. 1597.
- [16] *Nada A.A.* // Efypt.J.Chem., 1978, v. 19, №4, p. 621.

- [17] *Nineham A. W., Raphael R.A.* // J.Chem.Soc., 1949, p. 118.
- [18] *Карамян Н.В.* Автореф. дисс. "Взаимодействие β -ароилакриловых кислот и некоторых родственных соединений с Р- и N-нуклеофилами" канд. хим. наук. Ереван, 2007.
- [19] *Kohler E.P.* // Am.Chem.J., 1907, v. 38, p. 511.
- [20] *Галкин В.И., Халиль Аль Кудри, Бахтиярова И.В., Черкасов Р.А.* // ДАН СССР, 1989, т. 305, ¹⁴, с. 872.
- [21] *Арбузов Н.* // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1979, №7, с. 1585.
- [22] *Тудрий Г.А., Фуженкова А.В.* // ЖОХ, 1978, 48, №3, с. 542.
- [23] *Галкин В.И., Учарова А.Б., Бахтиярова И.В., Собанов А.А., Зимин М.Г., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н.* // ДАН СССР, 1983, т. 268, №1, с. 105.
- [24] *Хачатрян Р.А., Котикян С.Ю., Хачикян Р.Дж., Паносян Г.А., Мирзаханян М.Р., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2003, т. 73, вып. 10, с. 1594.
- [25] *Pattenden B.J., Walker J.* // J.Org.Chem.Soc., 1969, №4, p. 531.
- [26] *Хачикян Р.Дж., Товмасын Н.В., Паносян Г.А., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2006, т. 76, вып. 10, с. 1617.
- [27] *Хачатрян Р.А., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г.* // Арм.хим.ж., 1974, т. 28, с. 682.
- [28] *Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Киноян Ф.С., Инджикян М.Г.* // Арм.хим.ж., 1986, т. 56, №1, с. 231.
- [29] *Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Киноян Ф.С., Инджикян М.Г.* // Арм.хим.ж., 1987, т. 40, №1, с. 696.
- [30] *Хачикян Р.Дж., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2005, т. 75, вып. 12, с. 1978.
- [31] *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Полежаева Н.Н., Галкина И.В., Черкасов Р.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, вып. 3, с. 404.
- [32] *Хачикян Р.Дж., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 74.
- [33] *Tung C.C., Speziale A.J.* // J.Org.Chem., 1963, v. 28, №6, p. 1512.
- [34] *Хачикян Р.Дж., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2007, т. 77, №6, с. 1034.
- [35] *Shen Janchang, Jao Jiangzhao* // J.Org.Chem., 1996, v. 61, №24, p. 8659.
- [36] *Schweizer E.E., Smucker L.D., Votral R.J.* // J.Org.Chem., 1966, v. 31, №2, p. 467.
- [37] *Meyers A.I., Lawson J.P., Carver D.R.* // J.Org.Chem., 1981, v. 46, №15, p. 3119.
- [38] *Keough P.T., Grayson M.* // J.Org.Chem., 1964, v. 29, №3, p. 631.
- [39] *Howe R.K., Berger P.A.* // J.Org.Chem., 1974, v. 39, №24, p. 3498.
- [40] *Schweizer E.E., Wehmann A.T.* // J.Chem.Soc., 1971 (C), s. 343.
- [41] *Schweizer E.E., Wehmann A.T., Nycz D.M.* // J.Org.Chem., 1973, v. 38, №8, p. 1583.
- [42] *Totu Minami, Nabuo Harui, and Juki Taniguchi.* // J.Org.Chem., 1986, v. 51, №19, p. 3572.
- [43] *Cristau Henri-Jean, El Hamad Karim, Torreilles Eliane.* // Phosphor and Sulfur, 1992, v. 66, №1-4, p. 47.
- [44] *Hewson A.T.* // Tetr. Lett., 1978, p. 3267.
- [45] *Bestmann H.J., Roth K.* // Tetrahedron Lett., 1981, v. 22, №18, p. 1681.
- [46] *McIntosh J.M., Goodbrand H.B.* // Synthesis, 1974, №12, p. 862.
- [47] *Edward E.S., Choong S.K.* // J.Org.Chem., 1971, v. 36, №26, p. 4033.
- [48] *Edward E.S., Choong S.K.* // J.Org.Chem., 1971, v. 36, №26, p. 4041.
- [49] *Schweizer E., Labaw C.S.* // J.Org.Chem., 1973, v. 38, №17, p. 3069.
- [50] *Horner L., Saaman S.* // Phosphorus, 1974, v. 4 №1, s. 1.

- [51] *Saaman S.* // Chem Ber., 1978, В III, №2, s. 579.
- [52] *Schweizer E.E., Kopy C.M.* // J.Org.Chem, 1971, v. 36, №11, p. 1489.
- [53] *Von Doering W.E., Schreiber K.C.* // J.Am.Chem.Soc., 1955, v. 77, p. 514.
- [54] *Кочарян С.Т., Овсепян В.С., Бабахянян А.В., Овакимян С.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 110.
- [55] *Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Инджикян М.Г.* // Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №4, с. 110.
- [56] *Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г.* // Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №4, с. 118.
- [57] *Давтян С.Л.* Автореф. дисс. "Взаимодействие ненасыщенных аммониевых солей с фосфорными нуклеофилами" канд. хим. наук. Ереван, 2007.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК 547.724

УСПЕХИ ХИМИИ 2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

А.А.АВETИСЯН и Г.Г.ТОКМАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Обобщены данные по синтезу и химическим превращениям новых производных 2-бутен-4-олидов, полученные в течение последних 10-15 лет в нашей научной группе. Приведены также данные по изучению их биологической активности.

Библ. ссылок 32.

Химия лактонов является одной из наиболее интересных и интенсивно развивающихся областей органической химии. Соединения, содержащие лактонные циклы, широко распространены в природе и многие из них обладают биологической активностью. В частности, к биологически активным производным непредельных γ -лактонов относятся аскорбиновая кислота (витамин С), пеницилловая кислота, протоканемонин, клавацин, α - и β -ангеликалактоны и т.д. Широко известен класс карденолидов (сердечных гликозидов), которые также в своем составе содержат бутенолидное кольцо. Многие производные бутенолидов используются в производстве лекарственных препаратов, душистых веществ, гербицидов, инсектицидов, регуляторов роста растений, а также в пищевой промышленности. Полимеры и сополимеры, содержащие лактонные циклы, используются для производства высококачественных синтетических волокон, пленок и покрытий.

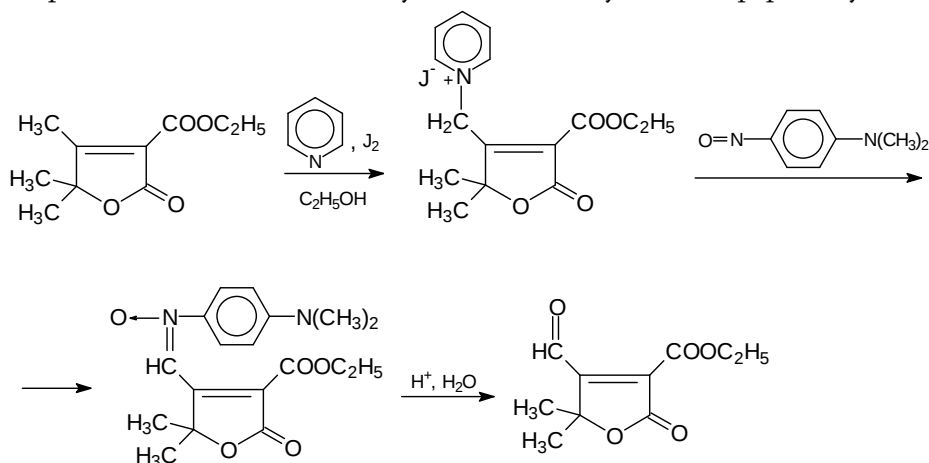
Из сказанного ясно, почему химия ненасыщенных пятичленных лактонов, а именно 2(5Н)-фуранонов (2-бутен-4-олидов), является объектом неослабевающего внимания исследователей.

В данном литературном обзоре приведены работы последних 10-15 лет кафедры органической химии Ереванского государственного университета, посвященные синтезу и химическим превращениям 2-бутен-4-олидов.

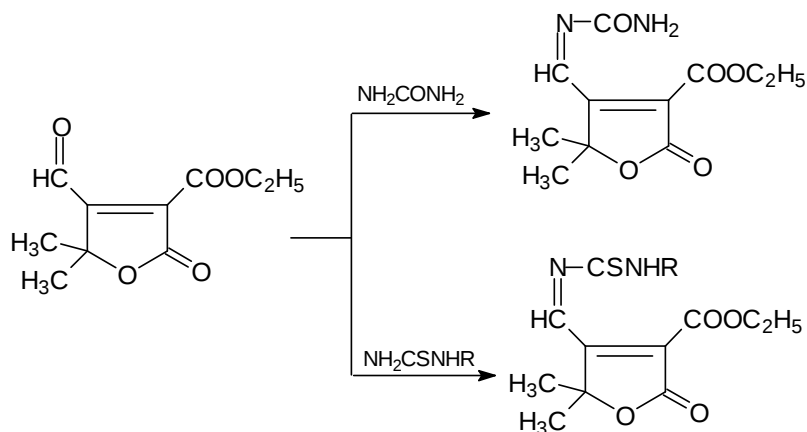
Известно, что функционально замещенные 2-бутен-4-олиды – соединения, обладающие высокой реакционной способностью вследствие наличия в молекуле таких реакционных центров, как двойная связь, функциональные группы и лактонное

кольцо. Химические превращения функционально замещенных 2-бутен-4-олидов могут протекать как с сохранением, так и с раскрытием лактонного кольца. Нами осуществлен ряд реакций, протекающих за счет функциональных групп с сохранением лактонного кольца.

Проведен синтез 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида реакцией Крёнке исходя из 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида. В первой стадии разработанной схемы последовательных превращений на примере 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида осуществлена реакция Кинга, приведшая к йодпиридиновой соли, взаимодействием которой с *п*-нитрозодиметиланилином получен соответствующий 3-формилбутенолид [1].

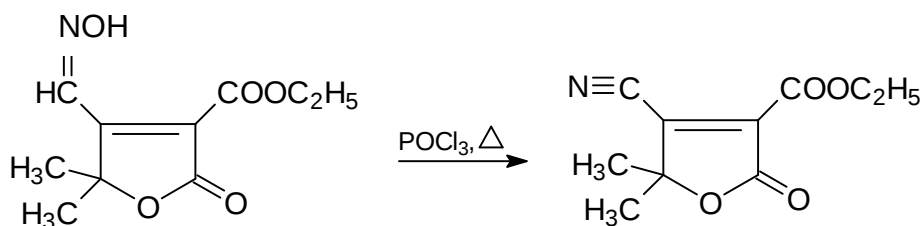


Синтезирован ряд новых производных 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида взаимодействием с мочевиной, тиомочевиной и ее арилзамещенными аналогами [1].



$R=H, C_6H_5, O-CH_3-C_6H_4-$

Дегидратацией оксима 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида хлорокисью фосфора получено 3-нитрильное производное, что свидетельствует о его *анти*-строении [1].



Предпочтительное образование *анти*-формы оксима подтверждено методом молекулярной механики, чем объясняется невозможность его циклизации [2].

Изучены аналитические свойства йодида 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида, имеющего в нейтральной среде желтоватую окраску, в кислой – обесцвечивается, а в щелочной – оранжевую. Упомянутый бутенолид был рекомендован в качестве кислотно-основного индикатора, а также в качестве реагента для амперометрического определения катионов серебра и палладия [3].

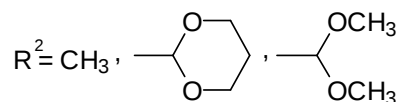
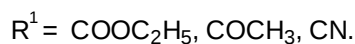
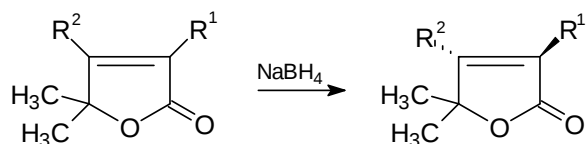
Реакция Кинга осуществлена и с 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидом. Показано, что она одновременно протекает как за счёт ацетильной, так и метильной группы при C³ атоме бутенолидного кольца. На основе синтезированных йодпиридиновых солей осуществлена реакция Крёнке. Кислотным гидролизом промежуточно образованных N-оксидов получены ранее не известные формильные производные бутенолидного ряда [4].

защиты, а обеспечение высокой биологической эффективности при минимальных нормах расхода, низкого уровня токсичности для теплокровных животных и человека, отсутствия отдаленных санитарно-гигиенических последствий, низкой персистентности в природных средах. Таким образом, создание высокоэффективных, не загрязняющих окружающую среду нетоксичных средств защиты урожая и продукции животноводства служит обеспечению и поддержанию экологического баланса в природе [6, 7].

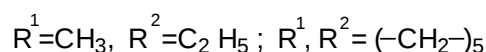
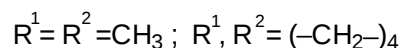
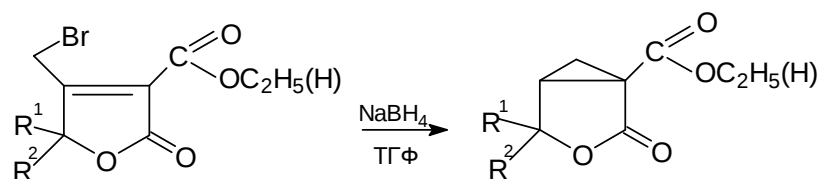
В настоящее время треть мирового производства и потребления пестицидов приходится на инсектоакарициды. Используемые препараты относятся к различным классам химических соединений, ассортимент которых постоянно совершенствуется и расширяется. В настоящее время на первом месте по ассортименту, масштабам производства и применения среди инсектицидов находятся фосфорорганические соединения. Второе место занимают инсектициды третьего поколения, к которым относятся аналоги природных пиретринов – синтетические пиретроиды. Они высокоэффективны, специфичны по воздействию, безопасны для окружающей среды, поскольку в организме теплокровных животных быстро разрушаются и выводятся из организма. Природные пиретрины являются эфирами *d-транс*-хризантемовой и *d-транс*-пиретровой кислот. Синтез пиретроидных препаратов осуществляется в три этапа: синтез кислотной компоненты, спиртовой компоненты и их сочетание. Основная трудность состоит в синтезе кислотной компоненты. Нам удалось осуществить такой синтез в ходе поиска условий восстановления боргидридом натрия различных функционально замещенных в положении 2 лактонного кольца 2-бутен-4-олидов.

Известно, что при восстановлении циклических α,β -ненасыщенных карбонильных соединений, помимо вопросов региоселективности, возникает вопрос стереоселективности реакции.

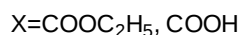
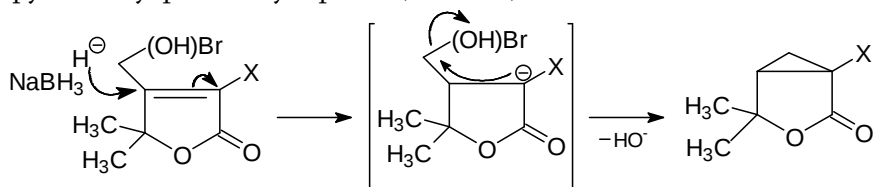
Нами показано, что 2-этоксикарбонил-, 2-ацетил-, 2-цианозамещенные 2-бутен-4-олиды, а также некоторые их производные могут быть регио- и стереоспецифично восстановлены до соответствующих бутанолидов боргидридом натрия в безводном тетрагидрофуране (пиридин, диглим) [8].



Однако при восстановлении 2-этоксикарбонил-3-бромметил(оксиметил)-4,4-диалкил(циклоалкил)2-бутен-4-олидов, содержащих в положении 3 бром(окси)метильную группировку, были выделены бициклические лактоны, содержащие циклопропановое кольцо [8].



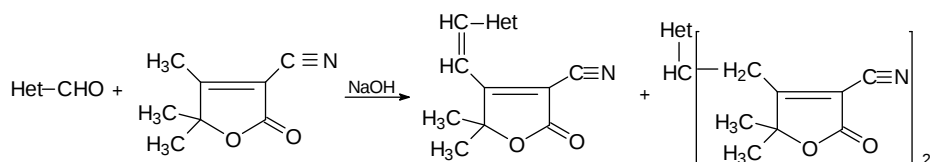
По-видимому, первичная атака гидрид-иона по β -углеродному атому лактонного кольца приводит к промежуточному образованию карбаниона, который стабилизируется внутримолекулярной циклизацией по схеме:



Вышеуказанная реакция была запатентована как эффективный метод синтеза бициклических лактонов, содержащих циклопропановое кольцо [9]. Важность осуществленного синтеза состоит в том, что полученные системы, содержащие циклопропановое кольцо, при размыкании бутанолидного цикла могут привести к производным хризантемовой и пиретровой кислот, являющихся основой природных пиретринов, а также их синтетических аналогов – пиретроидов.

Изучена реакция гетероциклических альдегидов с 3-циано-4,5,5-триметил-2(5Н)-фураноном [10].

Установлено, что пиридинальдегиды, наряду с продуктами кротоновой конденсации, независимо от соотношения реагентов образуют также соединения типа аддуктов Михаэля, в то время как фурфурол в аналогичных условиях приводит только к продуктам кротоновой конденсации.

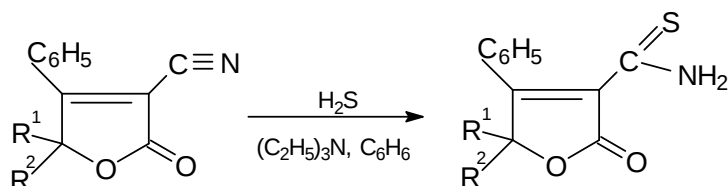


Het = 2-фурил-, 2-пиридил-, 3-пиридил-, 4-пиридил-

Выявлено антиаритмическое, сосудорасширяющее [11], кардиотоническое [12] и кардиоваскулярное [13] действие синтезированных соединений.

Известно, что тиоамиды находят широкое применение в сельском хозяйстве и в качестве селективных адсорбентов [14].

Реакцией 3-циано-4-фенил-2-бутен-4-олида с сероводородом нами получены 3-тиоамидо-4-фенил-2-бутен-4-олиды [15].

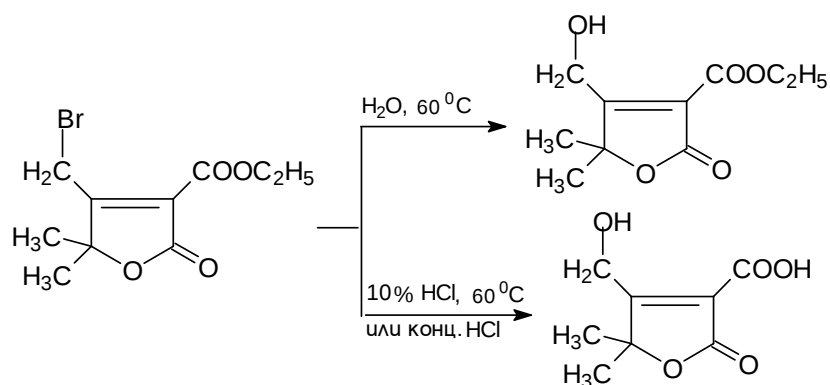


Известно, что многие производные ненасыщенных γ -лактонов обладают ярко выраженной антибактериальной активностью. Так, широко известный витамин С (аскорбиновая кислота), содержащийся в свежих овощах, фруктах, ягодах, иглах хвои, плодах шиповника и др., обладает широким спектром биологического действия, особенно антибактериальным [16].

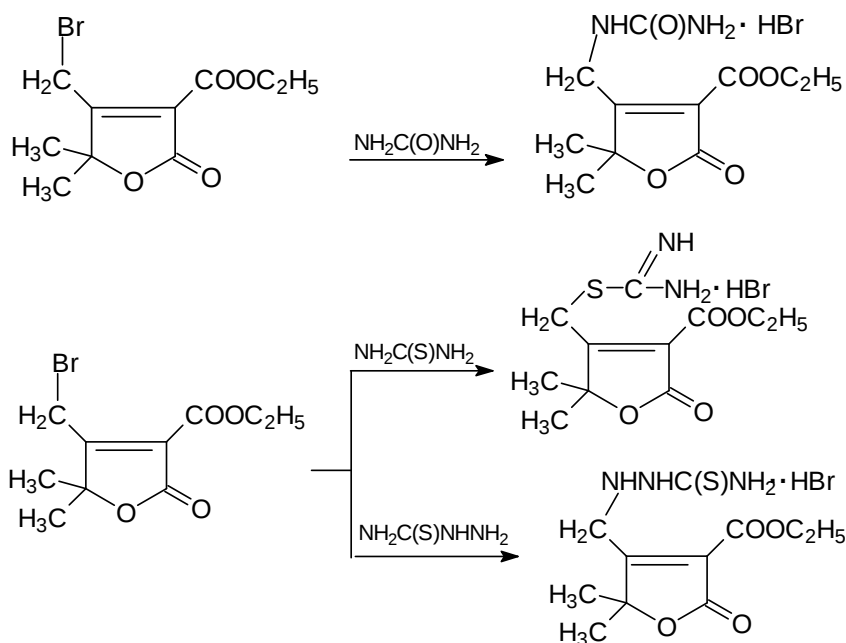
Антибактериальная активность непредельных γ -лактонов объясняется их способностью легко реагировать с бактериальными белками, а также с некоторыми ферментами, содержащими сульфгидрильные группы и имеющими большое значение для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов [17-19]. Предполагается, что бактерицидное действие бутенолидов связано со способностью двойной связи лактона присоединять SH-группы, присутствующие в бактериальных белках, тормозя процессы, связанные с развитием бактерий.

С целью поиска новых антибактериальных производных непредельных γ -лактонов были осуществлены гидролиз 2-этоксикарбонил-3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида, его взаимодействие с мочевиной, тиомочевиной, семикарбазидом, а также с гидразин-гидратом [20].

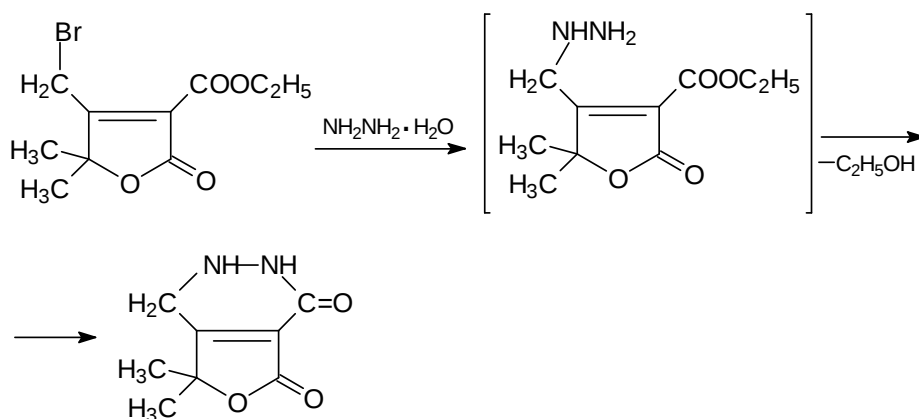
Показано, что взаимодействие с водой нагреванием при 60 °С приводит к 2-этоксикарбонил-3-оксиметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олиду с 80% выходом. Гидролиз этоксикарбонильной группы одновременно с бромметильной удалось осуществить 10% соляной кислотой при нагревании (60°C) или же концентрированной соляной кислотой при комнатной температуре.



Реакциями с мочевиной, тиомочевинной, семикарбазидом получены соответствующие продукты нуклеофильного замещения [20].

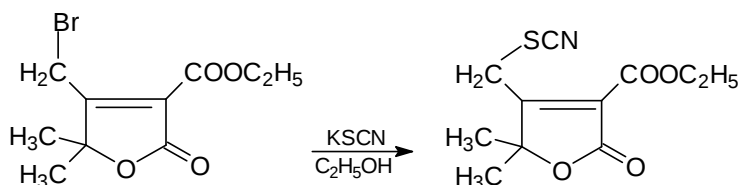


При взаимодействии 2-этоксикарбонил-3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида с гидразингидратом замещение сопровождается замыканием в 6,7-диоксо-4,4-диметил-1,2,3,4,6,7-гексагидрофуоро[3,4-с]пиридазин [20].



Системы, содержащие атомы азота и серы, входят в состав биологически активных соединений и лекарственных средств [21]. Известно также, что взаимодействие тиоцианатов с мочевиной (тиомочевиной), семикарбазидом (тиосемикарбазидом) может привести к образованию оксазольных и тиазольных гетероциклов [22].

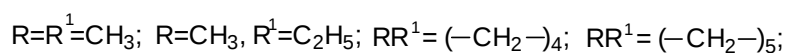
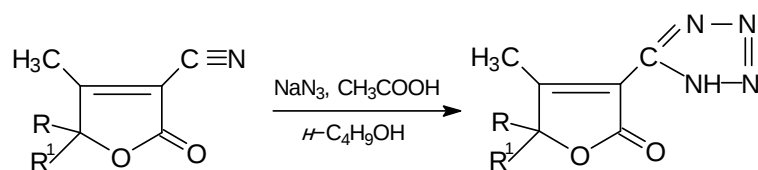
С целью последующего перехода к таким гетероциклам, сочетающимся с ненасыщенным γ -лактонным кольцом, изучено взаимодействие 2-этоксикарбонил-3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида с роданидом калия, приведшее к 2-этоксикарбонил-3-тиоциано-метил-4,4-диметил-2-бутен-4-олиду [20].



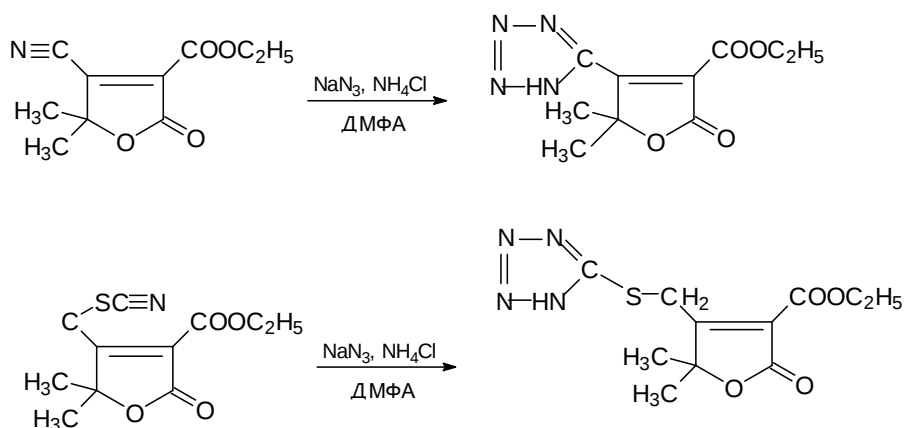
Как показали проведенные исследования, 2-этоксикарбонил(карбоксо)-3-оксиметил-, 2-этоксикарбонил-3-цианометил-4,4-диметил-2-бутен-4-олиды активнее таких широко известных сульфаниламидных препаратов, как норсульфазол и сульфадимезин, что закреплено патентом РА [23].

Ярко выраженной биологической активностью обладают также производные тетразолов [24, 25].

С этой точки зрения представляет большой интерес синтез соединений, сочетающих бутенолидное и тетразольное кольца. Для синтеза подобных структур был выбран путь построения тетразольного кольца взаимодействием цианозамещенных производных бутенолидов с азотистоводородной кислотой. Показано, что реакция 2-циано-3-метил-4,4-диалкил-2-бутен-4-олидов с азидом натрия успешно протекает в присутствии ледяной уксусной кислоты [26].

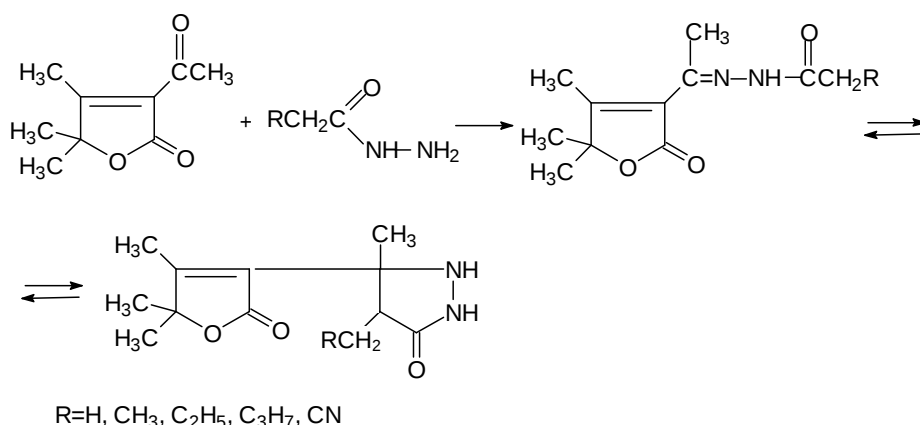


Синтез тетразольных производных на основе 2-этоксикарбонил-3-циано(тиоцианометил)-4,4-диметил-2-бутен-4-олидов удалось осуществить их взаимодействием с азидом аммония, в том числе получаемым *in situ* из азидата натрия и хлорида аммония нагреванием в ДМФА [26].



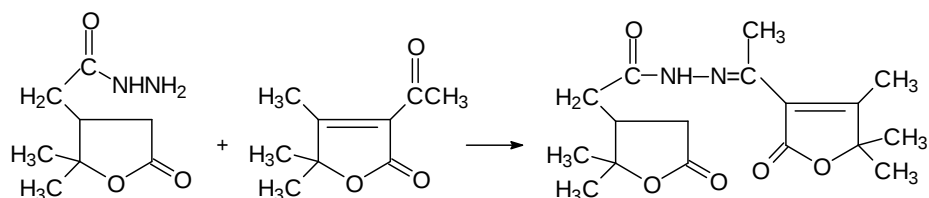
Было выяснено, что полученные соединения перспективны для поиска новых низкотоксичных препаратов с радиозащитной активностью, а одно из них – 2-(5-тетразолил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид, обладает ярко выраженными радиопротекторными свойствами.

Исследовано взаимодействие 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида с гидразидами циануксусной и ряда алифатических карбоновых кислот с целью выявления возможности кольчато-цепной таутомерии в этих системах [27]. Установлено, что синтезированные производные 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида могут существовать лишь в линейной форме, а продукт взаимодействия с гидразидом циануксусной кислоты в условиях снятия масс-спектра выступает в циклической пиразолидоновой форме.

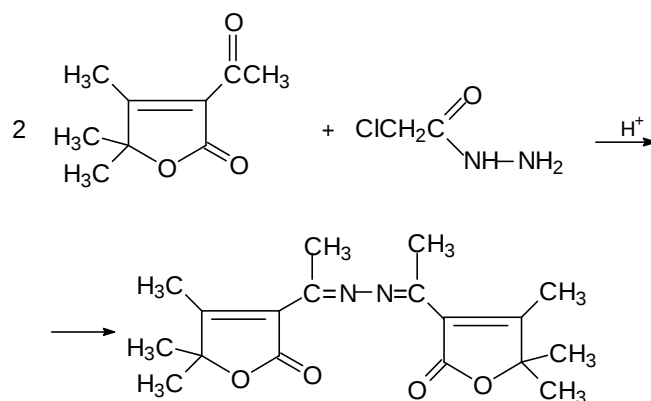


Соединения с R=H и R=C₃H₇ прошли испытания на биологическую активность на кафедре генетики биологического факультета ЕГУ. Изучалось их воздействие на прорастание и динамику роста семян овса. Проведенные опыты показали, что оба препарата проявляют биоактивность по отношению к семенам овса сорта «Арарат-7». Показано, что растворы вышеуказанных соединений по всем показателям превосходят данные контрольного опыта (всхожесть семян и динамика роста). Сравнительно высокие показатели получены при использовании растворов соединения с R=C₃H₇ всех взятых концентраций (0,1; 0,01; 0,001%). Что касается соединения с R=H, то сравнительно высокие показатели получены лишь при применении раствора сравнительно высокой концентрации (0,1%) [27].

Осуществлен синтез алкилиденгидразидов, содержащих насыщенный и ненасыщенный (-лактонные циклы взаимодействием гидразида 5,5-диметил-2-оксотетрагидро-фуран-4-илуксусной кислоты с 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидом [28].



В ходе изучения взаимодействия гидразида хлоруксусной кислоты с рядом альдегидов и кетонов из 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида был получен кетазин следующего строения [29]:



В последнее время химиотерапия опухолей достигла значительных успехов. В настоящее время имеется необходимость синтеза различных противоопухолевых препаратов, избирательно действующих на определенные виды опухолей. С этой точки зрения перспективен поиск новых противоопухолевых средств также среди производных ненасыщенных пятичленных лактонов, многие представители которых обладают определенным канцеростатическим и канцеролитическим действием.

Ранее при изучении противоопухолевой активности 2-циано-, 2-этоксикарбонил-, 2-ацето-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олидов был применен метод измерения окислительно-восстановительного потенциала крови мышей, зараженных асцитной карциномой Эрлиха на фоне известного канцеролитика – сарколизина, т.к. известно, что при развитии опухолей происходят характерные изменения окислительно-восстановительного потенциала и динамики гемолиза крови [30].

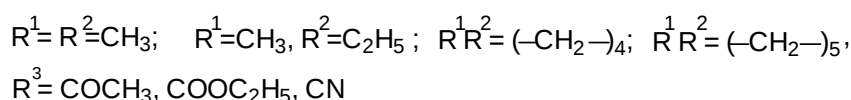
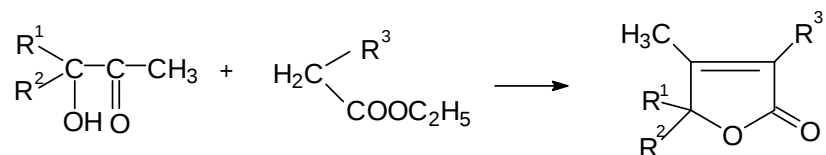
Испытания показали, что все три вещества, особенно 2-циано-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид, обладают канцеролитическим эффектом [30].

Имея столь обнадеживающие данные о противоопухолевой активности указанного лактона, была изучена регуляция процессов распада фосфатидов-глицеридов под действием 2-циано-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида при саркоме-45 и получены данные о его регулирующей роли в коррекции важнейших звеньев обмена липидов биомембран при указанной патологии [31]. Полученные данные позволяют заключить, что вышеуказанный лактон характеризуется определенным мембраностабилизирующим свойством в плане регуляции нарушенных метаболических процессов при саркоме-45.

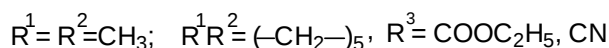
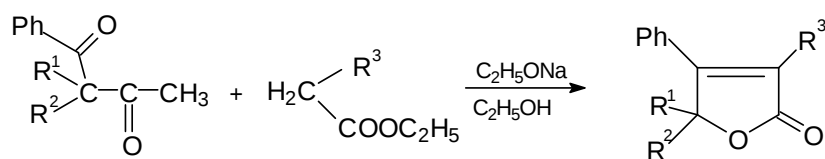
За последние годы проводились также работы по разработке и усовершенствованию способов синтеза 2-бутен-4-олидов. Разработан высокоэффективный технологичный метод синтеза 2-функционально замещенных 2-бутен-4-олидов, основанный на взаимодействии эквимольных количеств диметилацетилкарбинола и соответствующих эфиров в условиях межфазного катализа в системе жидкость–твёрдая фаза. В качестве межфазного катализатора

использовался катамин АБ, в качестве твердой фазы – поташ. Найдены оптимальные условия реакции, что позволило повысить выходы целевых лактонов до 82-90% [8].

Предельной простотой отличается методика синтеза непредельных γ -лактонов взаимодействием третичных α -кетоспиртов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, в присутствии метилата натрия в среде абсолютного метанола при комнатной температуре [32].



Синтезированы новые непредельные (-лактоны с фенильным заместителем в положении 3 лактонного кольца [15] с использованием в качестве исходных γ -кетоспиртов 2-гидрокси-2-метилпропиофенона и 1-гидроксициклогексилфенилкетона. Взаимодействием указанных третичных кетоспиртов с циануксусным и малоновым эфирами в условиях основного катализа получены соответствующие 3-этоксикарбонил(циано)-4-фенил-2-бутен-4-олиды с 70-80% выходами.



Синтезированные 2-этоксикарбонил(циано)-3-фенил-2-бутен-4-олиды представляют как самостоятельный интерес, так и могут быть использованы в синтезе новых производных с потенциальными ценными свойствами [10].

2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՅԻ ՆՎԱՃՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Գ. Գ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ

Լակտոնների քիմիան հանդիսանում է օրգանական քիմիայի առավել հետաքրքիր և արագ զարգացող բնագավառներից մեկը: Լակտոնային օղակ պարունակող միացությունները լայնորեն տարածված են բնության մեջ և դրանցից շատերը օժտված են կենսաբանական ակտիվությամբ: Հոդվածում ի մի են բերված տվյալներ 2-բուտեն-4-օլիդների սինթեզի և քիմիական փոխարկումների

վերաբերյալ, որոնք ստացվել են հեղինակի ղեկավարած գիտական խմբում վերջին 10-15 տարիների ընթացքում: Քննարկված են ռեակցիաներ, որոնք ընթանում են լակտոնային օդակի կրկնակի կապի, ինչպես նաև օդակի 2 կամ 3 դիրքերում գտնվող ֆունկցիոնալ խմբերի հաշվին: Բերված են նաև տվյալներ γ -լակտոնային շարքի ստացված նոր ածանցյալների կենսաբանական ակտիվության ուսումնասիրման վերաբերյալ:

ACHIEVEMENT OF CHEMISTRY OF 2-BUTENE-4-OLIDES

A.A. AVETISSYAN and G.G. TOKMAJYAN

The chemistry of lactones is one of the most interesting and intensively developing areas of organic chemistry. The compounds containing lactone cycles, are widely distributed in a nature and many from them have biological activity. In this article the data on synthesis and chemical transformations of 2-butene-4-olides are submitted which are received by scientific group headed by the author during last 10 –15 years. The reactions proceeding are discussed at the expense of double bond of a lactone ring and also at the expense of the functional substitutions in a rule 2 and 3 in a ring. The data on study of biological activity new derivatives of γ -lactone are submitted also.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Давтян А.Б., Аветисян И.Г.* // Арм .хим. ж., 1991, т. 44, с. 871.
- [2] *Мхитарян А.В., Токмаджян Г.Г., Аветисян А.А.* // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №1-2, с.138.
- [3] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Давтян А.Б.* // Арм .хим. ж., 1993, т. 46, №3-4, с.215.
- [4] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Давтян А.Б.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №1-3, с.59.
- [5] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Давтян А.Б.* // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №1-2, с. 89.
- [6] *Хусид А.Х., Нефедов О.М.* // ЖВХО, 1988, т. 33, №6, с. 653.
- [7] *Промоненков В.К., Короткова О.А.* // ЖВХО, 1978, т. 23, №2, с.170.
- [8] *Аветисян А.А., Маргарян А.Х., Пириджанян Р.А., Токмаджян Г.Г.* // В кн. Конвенционный потенциал Армении и программы МНТЦ. Тезисы Международного семинара МНТЦ, Ереван, 2000, с. 309.
- [9] *Ավետիսյան Ա.Ա., Մարգարյան Ա.Խ., Թորմաջյան Գ.Գ., Փրիժանյան Ռ.Ա.* ՀՀ արտոնագիր 1125, պաշտոնական տեղեկագիր, №2 (2002):
- [10] *Янсоне Д., Лейте Л., Флейшер М., Пшпелис Ю., Мажейка И., Лукевиц Э., Меликян Г., Аветисян А.* // ХГС, 1998, №3, с. 298.
- [11] *Leite L., Jansone D., Veveris M., Girule H., Popelis Y., Melikyan G., Avetisyan A., Lucevics E.* // Eur. J. Med. Chim, 1999, v.34, p. 859.
- [12] *Veveris M., Jansone D., Leitis L., Shimanska M., Aknazaryan A., Melikyan G., Ave-tisyan A.* XIIth Intern.symp.on medicinal chemistry: Abstr., Basel, Switzerland, sept., 13-17, 1992, p. 327.

- [13] *Veveris M., Leitis L., Jansone D., Girule H., Shimanska M., Vecmane S., Aknazaryan A., Melikyan G., Avetisyan A.* Abstr. Of the Meet, of Est., Latv. F Lith. pharmacologists, Vilnius, Oct. 16 th 1992-Vilnius: Vilnius Univ. Press, 1992, p.99.
- [14] *Зильберман Е.И.* Реакции нитрилов. М., Химия, 1972.
- [15] *Меликян Г.С., Пироян А.О., Аветисян А.А.* // Ученые записки ЕГУ, 2003, т. 2, с.147.
- [16] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г.* // Хим. Ж. Армении, 1993, т. 46, №3-4, с. 219.
- [17] *Cavalitto Ch.J., Haskal T.H.* // J.Am.Chem.Soc., 1945, v.67, p.1991.
- [18] *Cavalitto Ch.J., Fruehauf D.M., Bailey J.H.* // J.Am.Chem.Soc., 1948, v. 70, p. 3724.
- [19] *Evans W.Ch., Smith B.S.W., Linstead R.P.* // Nature, 1951, v.168, p.772.
- [20] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г.* // Учёные записки ЕГУ, 2003, т.1, с. 80.
- [21] *Машковский .М.Д.* Лекарственные средства. М., Новая Волна, 2005.
- [22] *Шукуров С.Ш., Куканов М.А., Бобагарибов Б.М., Сабиров С.С.* // ХГС, 1994, №.1, с.138.
- [23] *Ավետիսյան Ա.Ա., Թորմազյան Գ.Գ., Կարապետյան Լ.Վ., Պարոնիկյան Ռ., Ստեփանյան Հ.Ս., Ղարիբջանյան Բ.Տ.* ՀՀ արտոնագիր 2008, պաշտոնական տեղեկագիր, №3 (2007):
- [24] *Колдобекий Г.И., Островский В.А., Поплавский В.С.* // ХГС, 1981, №10, с.1299.
- [25] *Баскаков Ю.А.* // ЖВХО, 1978, т. 23, с.149.
- [26] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Карапетян Л.В.* // Учёные записки ЕГУ, 2003, т.1, с. 76.
- [27] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Карапетян Л.В., Согомонян С.А.* // Хим.ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 78.
- [28] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Карапетян Л.В.* // ХГС, 2005, №7, с.991.
- [29] *Карапетян Л.В.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 71.
- [30] *Гопян С.А., Карагулян Э.А.* // Учёные записки ЕГУ, 1975, №1, с. 104.
- [31] *Казарян П.А., Галоян Г.М., Аветисян А.А., Казарян А.П., Мурадян Р.Е.* // Вестник МАНЕБ, 2006, т. 11, №8, с.261.
- [32] *Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г., Карапетян Л.В., Балаян Л.В.* // Учёные записки ЕГУ, 2005, №1, с. 84.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №4, 2007** Химический журнал Армении

УДК 541.27+ 541.51+541.6+547.22+547.26

КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ Л. ПОЛИНГА

А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

На основе электроотрицательностей атомов предложен подход к количественной характеристике сродств атомов молекул в зарядных единицах химической связи. Это мера, которая в оценке сродств атомов играет такую же роль, какую углеродная единица в определении массы атомов и молекул в химии. Причем положительно заряженные частицы названы кислотами, а отрицательно заряженные – основаниями (кислотами и основаниями Л. Полинга).

Рис. 2, библиограф. ссылок 26.

Ключевая проблема современной химии – сродство атомов, входящих в состав молекул. Между тем, это свойство атомов остается покрытым пеленой неопределенности: в школьном курсе его путают с валентностью, а в научной литературе заменяют понятиями (нуклеофильность, поляризуемость, термодинамические свойства и т.д.), не имеющими связи с движущими силами химической реакции [1-10]. Не удалось устранить этот пробел и с введением в химию электронной теории строения атомов. Наглядным доказательством этому служит то, что общепринятая теория нередко больше дезориентирует исследователя, чем служит путеводителем для поисков. Химия является наукой кислотно-основного взаимодействия, но до недавнего времени не имела обобщенной теории кислот и оснований.

Положение еще более усугубилось после публикаций неоспоримых доказательств о том, что направление химических реакций не зависит от термодинамических характеристик молекул или переходных состояний [11-15]. В итоге стало очевидно, что одно из наиболее основополагающих положений современной химии – "термодинамический контроль" поведения молекул, не имеет достоверного экспериментального обоснования. Хотя такие подозрения возникали ранее неоднократно [1-9], но найти адекватное решение проблемы удалось лишь недавно [16-20]. Предлагаемый обзор посвящен краткому описанию этой проблемы, а

по сути – изложению основ первой в истории химии обобщенной теории кислот и оснований [21].

Генезис реакционной способности электронейтральных атомов

Появление этой теории стало реальностью после того, как удалось выявить и решить ряд проблем теории, на которые ранее не обращалось внимания. Среди них – ключевой вопрос химии: почему атомы элементов, имеющих одинаковое число протонов и электронов, обнаруживают не нейтральность, как благородные газы, а сродство друг к другу? Причем обнаруживают реакционную способность даже после приобретения октетной оболочки инертных газов [1-10,21]. Получить однозначный ответ на эту загадку в рамках традиционных представлений до сих пор не удавалось. Как будет показано ниже, этому препятствовал целый ряд ложных ориентиров, на которых построена современная теория химии. В частности, выяснилось, что предполагаемая физиками и химиками нейтральность атомов, обусловленная равенством числа протонов и электронов, не соответствует действительности. Вернее, этот принцип в природе реализуется, но только как исключение. Например, из более ста элементов этой концепции подчиняются всего шесть из них. Это благородные газы.

При попытке понимания причины этого необычного "исключения из правила" стало ясно, что химическая реакция действительно является взаимодействием между противоположно заряженными частицами, которое контролируется двумя важными и хорошо известными в химии и физике признаками. Один из них – величина положительного заряда ядра атома, а другой – расстояние (радиус атома), с которого это влияние оказывается [19,21]. Но не в этом суть проблемы, а в обнаружении той причинно-следственной связи, принципами которой контролируется химическое поведение атомов и молекул. Поиски в этом направлении привели нас к выводу о том, что положительный заряд ядра, хотя и погашается собственными электронами атома, но происходит это не полностью, а частично. Так стало ясно, что положительный заряд ядра, «просачиваясь» сквозь электронное сито («ловушку положительного заряда»), достигает внешних электронов другого атома и обнаруживается как свойство, которое Л. Полинг называл электроотрицательностью [7-10] атома (рис. 1 и 2).

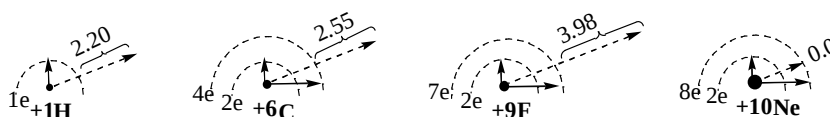


Рис. 1. Жирные стрелки – доли заряда атомного ядра, погашающегося зарядами его оболочки. Отрезок пунктирных стрелок, выходящий за пределы электронных оболочек и выделенный большими скобками и цифрами на них – величины электроотрицательности атомов водорода, углерода, фтора и неона [8].

Для будущей наглядности версии на рис. 2 выделены доли сродства зарядов ядер, погашающиеся электронами своих и "чужих" атомов. В левой (А) части рисунка приводится точное соотношение электроотрицательностей (сродств) атомов периода, а в правой – также доли сродств, нейтрализующихся собственными электронами. Как следует из правой (В) части рисунка, лишь малая доля положительного заряда (электрофильного сродства) ядра нейтрализуется зарядом собственных электронов (область многоугольника I). Основная же их часть (область четырехугольника II) обнаруживает (детектируется) электронами других атомов. Особенно разительной эта тенденция становится при переходе от элементов первых трех к элементам четвертой-седьмой групп.

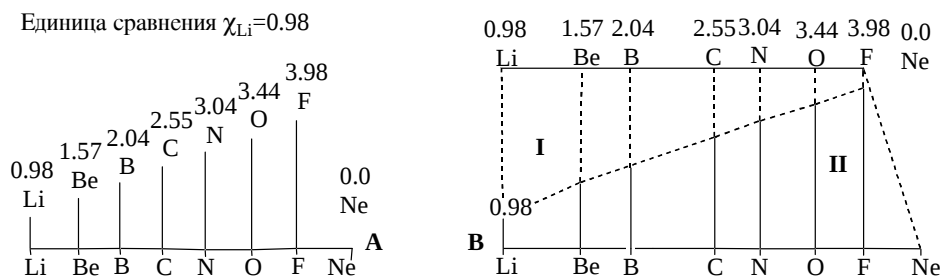


Рис. 2. Доля положительного заряда ядра (сродства атома), фиксирующаяся электронами собственного (область I) и "чужого" (область II) атомов, где цифры над символами – электроотрицательности атомов.

Исключение – неон и другие инертные газы, у которых заряд ядра погашается собственными электронами полностью. Поэтому они не имеют электроотрицательности и не обнаруживают реакционную способность. Следовательно, сила сродства атома к электронам (электроотрицательность) обусловлена не большим или меньшим числом протонов ядра (или большим или меньшим числом электронов внешней оболочки), а той долей положительного заряда, которая, одолевая "электронное сито" своего атома, обнаруживается (детектируется) внешними электронами других атомов.

Другое важное следствие этого обобщения то, что обнаружение атомами химических свойств обуславливается не электронодонорными, а ТОЛЬКО электроноакцепторными возможностями атома. Следовательно, при дифференциации атомов по способности инициировать реакцию (т.е. играть роль

реагента) или оказываться в роли ее пассивного участника (т.е. играть роль субстрата [1-6]), пренебрегать данными рис. 1 и 2 невозможно. Причина одна и она неоспорима. Это значило бы, что в современной химии, как и в теории флогистона средних веков, считается позволительным свойства атомов обуславливать признаками, которые с движущими силами химической реакции не имеют связи. Но, пренебрегая этим обстоятельством, химики 20-го века и наших дней именно так и поступали. Действительно (как сказано выше), в природе нуклеофильных реакций нет, а их существование считается реальным; химическая реакция – результат взаимодействия электрически заряженных частиц, а ее описывают в единицах энергии, а не заряда и т.д. Ожидать, что такая теория может иметь предсказательную силу, наивно.

Это значит, что рано или поздно придется осознать и отказаться от указанных выше, хотя и общепринятых, но по сути умозрительных положений и символик (кривых стрелок, изображающих атаку донора электронов на атом с дефицитом электронов и т.д.). Иначе современная теория химии может оказаться в еще более неприглядном положении, чем это произошло с теорией флогистона в средние века.

Электроотрицательность и ионный характер химической связи. Количественная характеристика средств атомов в зарядных единицах химической связи

В ходе выявления приведенной выше информации актуальным стало получение ответа также на следующий ряд вопросов. Что же является движущей силой химической реакции? Почему термодинамические или кинетические свойства молекул не могут быть использованы для этой цели? Ответы на эти вопросы довольно просты: во-первых, обе эти характеристики молекул и реакций являются следствиями действия движущей силы, а не ее причинами, а следствие не может играть роль движущей силы явления. Во-вторых, достигнутые в теории химии успехи уже позволяют утверждать, что однозначные ответы на поставленные вопросы дал (хотя и частично) Л. Полинг еще в 1932 году [7]. Он показал, что "элементам можно приписать определенные числа, соответствующие силе притяжения электронов", названной им электроотрицательностью атома. Л. Полинг составил также шкалу электроотрицательности атомов, модифицированная форма которой, хотя и с некоторыми вариациями, приведена почти во всех руководствах и справочниках по общей и неорганической химии [7-10]. Согласно этой шкале, наименее электроотрицательный элемент – франций (0,7 единицы), а наиболее электроотрицательный – фтор (3,98 единицы). По существу Л. Полинг создал шкалу, при помощи которой удастся отличить одни атомы одних связей от других по степени их ионности (разности электроотрицательностей атомов химической связи). На самом же деле это было созданием первой шкалы средства атомов, хотя и никто ее таковой не называл. Эти представления Полинга о взаимовлиянии (средстве) атомов

общеприняты в химии [1-10,21]. Электроотрицательность атома принято обозначать греческой буквой χ (хи) с символами элемента в индексе (χ_{Na} , χ_{Cl} , χ_{H} и т.д.), а ионный характер связи – разностью электроотрицательностей атомов $\chi_{\text{A-B}}$ (где А и В – символы атомов химической связи А-В). В монографии [21] и в этом обзоре мы их обозначаем более практичным символом $\chi_{\text{A-B}}$. Электроотрицательность атомов, как и ионные характеры связей ($\chi_{\text{A-B}}$, является относительной характеристикой атомов химической связи. Но более важно то, что они адекватно описывают хотя и относительную, но природную силу взаимного влечения (сродства) атомов. Поэтому не случайно, что эта характеристика атомов (по существу сродство атомов) изменяется по группам и периодам с той же регулярностью, с какой другие свойства элементов периодической системы Менделеева [21]. Единственное отличие в том, что в данном случае речь идет о количественной оценке сродства свободных (не вовлеченных в химическую реакцию) атомов. Так, стало очевидно, что разность электроотрицательностей (ионный характер связи ($\chi_{\text{A-B}}$) – мера относительной силы взаимного сродства атомов (схема 1).

Примеры определения ионных характеров связей по электроотрицательности атомов

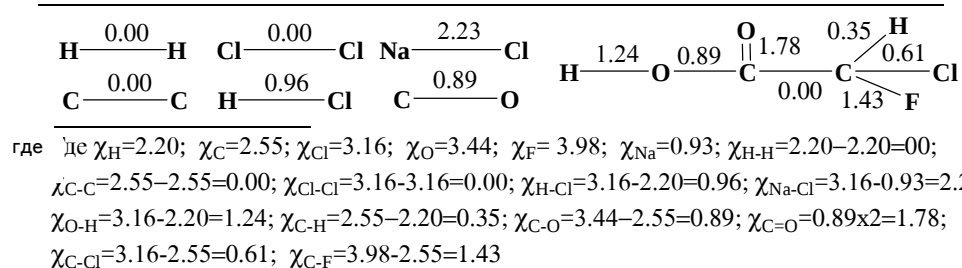


Схема 1

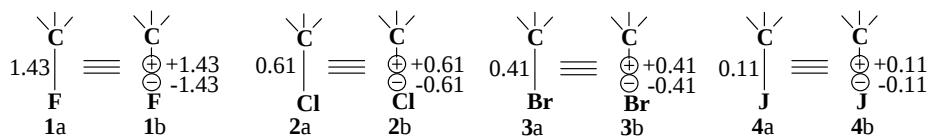
Из схемы следует, что для решения такой задачи достаточно определить разницу $\chi_{\text{A-B}}$, основываясь всего лишь на табличных значениях электроотрицательностей атомов [7-9,21]. Например, по этой шкале сила связи Na-Cl соответствует разнице электроотрицательностей хлора ($\chi_{\text{Cl}}=3,16$) и натрия ($\chi_{\text{Na}}=0,93$), т.е. $\chi_{\text{Cl-Na}}=3,16-0,93=2,23$ единицам. Аналогично оценивают силы сродств любой другой пары атомов молекул (схема 1). Например, для атомов хлорфторуксусной кислоты это связи C-H, C-Cl, C-F, C-O, C=O и O-H, ионные характеры ($\chi_{\text{A-B}}$) которых соответствуют значениям 0,35; 0,61; 1,43; 0,89; 1,78 и 1,24, соответственно. Особняком стоит формально неполярная связь C-C (так же, как и связи C=C, C(C и т.д.), ионный характер которой, как и других связей одноименных атомов, приравнивается к нулю.

Неудача в оценках сродств атомов, входящих в состав молекул

Казалось, таким же способом удастся оценить сродства атомов молекул, вступающих в химическую реакцию. В течение последних 75 лет так и поступали. Но, в конце концов, выяснилось, что версия Л. Полинга к таким атомам не приложима [1-9,21]. Найти выход из положения не удалось ни самому Л. Полингу, ни другим химикам или физикам, что послужило основанием для разного рода сомнений [1-10,22]. Их удалось полностью устранить лишь недавно [21] и в ряде других публикаций нашей лаборатории [22-26].

Ключом для решения этой проблемы стало выявление причин неудачи прежних авторов. Оказалось, заблуждение наших коллег обусловлено допущением, которое не могло соответствовать (и не соответствует) действительности [8-10]. Суть его в том, что, якобы, атомы химической связи молекул вступают в реакцию теми же силами сродств, какие они имели до потери части своего сродства на образование химической связи, т.е. при вхождении в состав молекул. После учета этой неточности [19,21] версию Л. Полинга удалось приложить также к атомам, входящим в состав химической связи. Само же устранение этого пробела стало возможным после того, как обнаружилось еще одно обстоятельство: ионный характер связи – мера взаимовлияния (сродства) атомов химической связи, образующейся из свободных атомов и в идеализированных условиях эксперимента [19,21]. Между тем, при контакте атомов молекул возникают совершенно иные условия. Во-первых, атомы молекул (как сказано выше) не обнаруживают ту силу сродства, какую они имели до образования химической связи. Во-вторых, в таких контактах возникает конкуренция сил сродств, которая ПОЛНОСТЬЮ отсутствует при контакте свободных атомов. Речь идет о конкуренции, которая возникает между положительно заряженными атомами молекул реагента и субстрата за один и тот же атом субстрата. Стало быть, решение такой задачи сводится к оценке тех реальных сил сродств (остаточных ли или приобретенных), которые проявляются атомами молекул после их вступления в состав химической связи и во время их контакта в переходных состояниях.

Придание ионному характеру связи признаков заряда

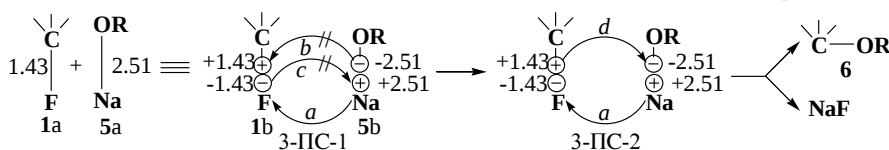


где Где $\chi_{\text{H}}=2.20$, $\chi_{\text{C}}=2.55$, $\chi_{\text{Cl}}=3.16$, $\chi_{\text{O}}=3.44$, $\chi_{\text{F}}=3.98$, $\chi_{\text{Na}}=0.93$ – электроотрицательности атомов, разности - $\chi_{\text{O-Na}}=3.44-0.93=2.51$; $\chi_{\text{C-F}}=3.98-2.55=1.43$; $\chi_{\text{C-Cl}}=3.16-2.55=0.61$; $\chi_{\text{C-Br}}=2.96-2.55=0.41$; $\chi_{\text{C-J}}=2.66-2.55=0.11$ - ионные характеры связей.

Схема 2

Оказалось, проблема решается просто (схема 2), если ионному характеру связи приписать свойства тензора, имеющего два значения заряда: положительный для менее и отрицательный для более электроотрицательного атома химической связи [21]. Такие положительно и отрицательно заряженные атомы химической связи в честь Л. Полинга мы назвали кислотами и основаниями Полинга [21]. Далее, основываясь на этом выводе, удалось в зарядных единицах ионного характера (е.и.х.) как количественно характеризовать любую химическую связь, так и описать любое взаимодействие как кислотно-основной (окислительно-восстановительный) процесс, в котором окислителем является тот из атомов реагирующих молекул, который наделен большим положительным зарядом. На схеме 3 таким окислителем является положительно заряженный атом натрия, поскольку величина его заряда больше положительного заряда атома углерода связи C-F (+2,51 против +1,43 е.и.х.). Поэтому с его атаки на фтор связи C-F начинается упомянутая выше конкуренция между положительно заряженными атомами натрия (одной кислоты Полинга) и углерода (другой кислотой Полинга) за атом фтора с зарядом -1,43 е.и.х. (с основанием Полинга). Здесь непонятным может показаться другой аспект проблемы: если химическая реакция на самом деле – взаимодействие противоположно заряженных частиц, то почему оно не завершается моментальным погашением заряда того из атомов, который имеет меньшую величину? И еще: можно ли химическое свойство молекулы обусловить теми значениями зарядов, которые возникают на атомах углерода молекул?

Механизм зарождения электрофильности по углероду связи C-F и взаимодействия последнего с кислородом молекулы 5 с образованием эфира 6.



где $x_0=3,44$, $x_F=3,98$, $x_{Na}=0,93$ – электроотрицательности атомов, а разность $-x_0-Na=3,44-0,93=2,51$ – ионный характер связи O-Na (см. также схему 2).

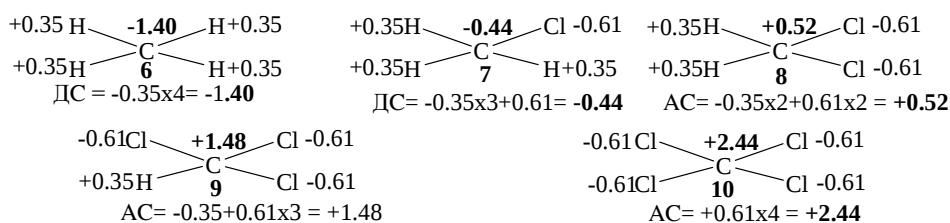
Схема 3

Оказывается, первый из этих вопросов возникает потому, что в химии существует еще более важная загадка, чем отмеченная выше. Суть ее в игнорировании того факта, что атомы элементов – не элементарные частицы противоположного знака, а сложные образования, зарядная характеристика которых обуславливается связанными с ними (и тоже заряженными) частицами или атомами. С одной стороны, это положительный заряд атома реагента (кислоты Полинга и инициатора химического взаимодействия), а с другой, отрицательный заряд атома субстрата (основания Полинга и источника электронов). Поэтому величина силы контакта такого акцептора с атомом-источником электронов устанавливается после преодоления различных сил противодействия. Иными словами, погашение зарядов частиц (атомов химических связей) продолжается не до полной их нейтрализации, а до установления равновесия зарядных сил, соответствующих их природным значениям. Кроме того, по этой версии взаимодействие атомов реагента и субстрата (кислот и оснований Полинга) приводит не к гетеролизу связи C-нуклеофуг субстрата, как это принято в современной химии, а к частичному погашению заряда нуклеофуга (атома, наделенного наибольшим отрицательным зарядом) связи C-нуклеофуг и освобождению положительного заряда "его" противоиона – электрофуга. Возникший таким путем дефицит электронов вынуждает атом углерода искать другие пути его устранения. Так возникает взаимодействие d , направленное на атом, имеющий наибольшую электронодонорную силу переходного состояния 3-ПС-2, и создание своего рода "гальванического элемента", состоящего из атомов реагента и субстрата (Na---F---C---O). Поэтому, чем большей оказывается иницирующая сила реагента, тем эффективней происходит такое перераспределение зарядов атомов. В итоге такого взаимовлияния атомов обнаруживается именно та градация реакционной способности галогеналканов, которая наблюдается на практике (экспериментально): $RF < RCl < RBr < RJ$. Действительно, если реагентом является алкоголь натрия, то превосходство его силы (как кислоты Полинга с зарядом $+2,51$ е.и.х.) над отрицательными зарядами атомов галогена галогеналканов закономерно растет в ряду: $+1,08$ ($+2,51-1,43 = +1,08$), $+1,90$ ($+2,51-0,61 = +1,90$), $+2,10$ ($+2,51-0,41 = +2,10$) и $+2,40$ ($+2,51-0,11 = +2,40$).

Из этого факта следует, что при контакте атомов хлора связи C-Cl (или брома связи C-Br и т.д.) молекул (оснований Полинга), например, с натрием метилата натрия (кислотой Полинга), реакция идет пропорционально именно силам (зарядам) сродств атомов связей (-0,61; -0,41 и +2,51 е.и.х.), а не базовым значениям электроотрицательностей хлора, брома или йода (3,16; 2,96 и 0,93).

И поскольку знак заряда атома является ориентиром для определения его роли в качестве донора или акцептора электронов (основания и кислоты Полинга), целесообразно именовать их электронодонорной и электроноакцепторной силами атома (сокращенно ДС и АС, соответственно). А необходимость в дифференциации атомов по этому признаку всегда имеется и диктуется двумя обстоятельствами. Во-первых, предлагаемое обобщение каких-либо исключений не имеет. Во-вторых (и самое примечательное), выводы, которые делаются с учетом суммарных сродств атомов в зарядных единицах ионного характера связи (е.и.х.), как правило, соответствуют экспериментально наблюдающемуся поведению молекул. Для лучшего понимания сути этой оценки зарядного содержания атомов (АС и ДС) на схеме 4 приводим небольшой ряд показательных расчетов на примерах молекул 6-10. Правда, такими расчетами получаются только ориентировочные (грубые) данные, поскольку в них не учитывается еще одно важное обстоятельство, о котором сказано выше. Это то, что полное погашение положительного заряда атома никогда не происходит. Поэтому при пренебрежении этой тонкостью взаимовлияния зарядов нередко возникают затруднения, а при их учете обнаруживается искомая причинно-следственная связь, как это показано ниже на примере химических свойств алканолов.

Примеры оценки электронодонорной и электроакцепторной силы (ДС и АС) атомов углерода в зарядных единицах ионного характера связи*



*Без учета тонких особенностей взаимовлияния этих зарядов атомов.

Схема 4

Зарядные составляющие индукционного эффекта алкильных групп

Принято считать, что индукционный эффект алкильных групп – электронодонорное свойство, которое растет в гомологическом ряду согласно

неравенству $Me < Et < Pr < Bu$ и т.д. и распространяется всего на несколько (как правило, 2-3) σ -связей C-C [1-6].

Вопреки этому, нами методом конкурирующих реакций получено экспериментальное доказательство, согласно которому, эффект алкильных групп отражается на хемоселективности алканолов даже с расстояния 10 σ -связей C-C [24]. Из этого факта стало очевидным, что общепринятая версия о пороге затухания индукционных эффектов алкильных групп почти до нуля не соответствует действительности. В связи с этим возникла иная проблема – необходимость выяснения истинной причины наблюдающегося разногласия между предсказаниями теории [1-6] и фактами эксперимента [23-26].

Причину этих аномалий удалось найти, обусловив свойства алкильных групп теми зарядами, которые индуцируются атомами водорода связи C-H и гетероатома связи C-X (где X – нуклеофуг, в данном случае кислород) на углерод функциональной группы. Таким путем удалось заметить, что эффект алкильного заместителя – суммарное свойство, которое складывается из двух признаков противоположного направления действия. Один из них возникает благодаря взаимовлиянию атомов связи C-H, а другой – связи (-C-O гидроксильной группы; водород связи C-H на атомах углерода порождает отрицательный, а кислород – положительный заряд.

Количественная характеристика заряда этих атомов решается просто [21], если рассмотреть такое взаимовлияние как взаимодействие между кислотами и основаниями Полинга, но при условии учета того обстоятельства, что положительный заряд возникает только у карбинольного углерода, а отрицательный – по всем атомам углерода связей C-H. С использованием этой информации удастся оценить как знак, так и величину заряда, которые достаются α -атому углерода, а через него и кислороду связи α -C-OH в виде отрицательного заряда той же величины. Решение проблемы отыскивается при учете того природного ориентира, который для протонов и электронов свободных атомов выявлен и описан недавно [21]. Речь идет о факте, согласно которому, положительный заряд ядра нейтрализуется электронами самого атома не полностью (кроме инертных газов), а только частично. Из этой информации следует, что если нейтрализация положительно и отрицательно заряженных частиц атомов происходит частично даже при столь близком "контакте" (в пределах размеров атома), то при большем их отдалении, какое возникает при внутримолекулярных взаимодействиях зарядов атомов углеводородной цепи функциональной группы (в данном случае спиртов), она произойдет в еще меньшей степени. Уточнить, в какой именно степени это произойдет или происходит, трудно. Но то, что такое отдаление должно привести к очень быстрому затуханию силы взаимовлияния атомов, доказано с математической точностью [3]. Поэтому логично допустить существование градации взаимовлияния, которая будет зависеть от величины и расстояния, с которых происходит погашение положительного заряда α -

атома углерода (схема 5) отрицательными зарядами атомов углерода алкильной группы.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{Cl} \end{array} + \text{R}-\text{O}-\text{H} + \text{R}'-\text{O}-\text{H} \xrightarrow{\text{Кислота Полинга}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{OR} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$		
12	13	14
Спирт ROH, 13 [ДС(О) в е.и.х.]	Спирт R'OH, 14 [ДС(О) в е.и.х.]	15:16
1а. CH ₃ OH (-2,0250)	C ₄ H ₉ OH (-2,052195) [NEt ₃]	90:10
1а. CH ₃ OH (-2,0250)	C ₄ H ₉ OH (-2,052195) [NaOH,aq]	20:80
2а. C ₂ H ₅ OH (-2,0495)	C ₄ H ₉ OH (-2,052195) [NEt ₃]	63:37
2б. C ₂ H ₅ OH (-2,0495)	C ₄ H ₉ OH (-2,052195) [KOH,aq]	40:60
3а. C ₄ H ₉ OH (-2,052195)	C ₈ H ₁₇ OH (-2,052222195) [NEt ₃]	70:30
3б. C ₄ H ₉ OH (-2,052195)	C ₈ H ₁₇ OH (-2,052222195) [KOH]	50:50

Схема 5

Действительно, при учете этого обстоятельства нам (совместно с А.Аракелян, К.Петросян, А.Гапоян и А.Есаян) удалось обнаружить соответствие между оценочными и экспериментальными данными поведения молекул. В частности, оно обнаруживается, если ожидаемое различие (градацию) между разноименно заряженными атомами углерода обусловить различием их расстояния, например, считать равным (на самом деле, они еще меньшие) десятой, сотой, тысячной и т.д. долям заряда атомов углерода связи С-Н (-0,35 е.и.х.) алкильной группы. Иными словами, для оценки величин взаимовлияния атомов (долей погашения зарядов) нужно номинальное значение заряда углерода связи С-Н (-0,35 е.и.х.) заменить его долями (значениями -0,035, -0,0035, -0,00035 е.и.х. и т.д., для α-, β- и последующих атомов углерода, соответственно), как это показано на схеме 5. Несколько непривычно лишь описание такого взаимовлияния многозначными цифрами (на самом деле, "кодами" дробей "зарядов"). Но это неудобство с лихвой окупается тем, что приводит к решению двух важных задач теории. Это оценка долей отрицательных зарядов α-, β- и последующих атомов углерода, принимающих участие во взаимовлиянии атомов и той доли положительного заряда, которая достается α-углероду молекулы.

Такая оценка зарядов атомов алкильного заместителя на гидроксильный кислород привела нас к выводу, что происходит оно не по той наивной схеме непосредственной передачи донорной силы (т.е. без учета эффекта кислорода на α-углерод системы), которая принята в химической литературе [1-10], а в итоге взаимовлияния противоположно заряженных атомов [21].

Экспериментальную проверку этого обобщения мы осуществили в конкурентной реакции, происходящей между хлористым бензоилом I и различными парами спиртов [13 и 14] под влиянием оснований (схема 5). При этом соответствие между

оценочными величинами электронодонорной силы [ДС(O)] кислорода спиртов и направлением превращения обнаруживается при учете еще одного обстоятельства [18,21]. Это – хемоселективность реакции, которая зависит от величины силы сродства индукторного атома реагента, в роли которого может выступать только положительно заряженный атом реагента или катализатора.

Применительно к индукторным атомам основания это означает, что в аква- или сольвокомплексе триэтиламина А роль кислоты Полинга могут играть атомы водорода связи N-H или O-H, а в основаниях В – щелочного металла, как это показано на схеме 6 на примере метанола и бутанола. Другая особенность версии в том, что взаимодействие между реагентом (в данном случае катализатором) и субстратом приводит (как сказано выше) не к гетеролизу связи C-нуклеофуг субстрата, а к частичному погашению заряда нуклеофуга связи C-нуклеофуг и освобождению положительного заряда "ее" противоиона. Применительно к карбонильной группе хлорида бензоила 12 это значит, что в первом акте реакции нуклеофугом должен становиться не атом хлора связи C-Cl, а кислород связи C=O, поскольку по донорной силе Cl < O (-0,61 против -1,78 е.и.х., а точнее, 0,89 е.и.х.) [18,21]. Соответственно инициатором реакции становится один из положительно заряженных атомов катализатора. Под их влиянием происходит погашение отрицательного заряда карбонильного кислорода (неклассического нуклеофуга) и освобождение положительного заряда этого атома углерода. Причем, при малой величине "освобожденного" положительного заряда карбонильный углерод связывается с кислородом спирта, имеющего меньшую донорную силу (схема 6, путь 1), а при большей – со спиртом большей донорной силы (путь 2).

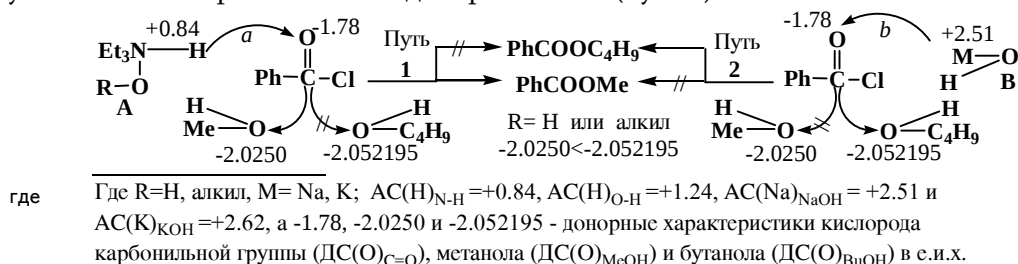


Схема 6

Из этого положения следует, что поскольку в комплексе триэтиламина с водой (аддукт А, R=H) или со спиртами (аддукт А, R=алкил) зарождается полинговая кислота меньшей акцепторной силы (+1,24 или +0,84 е.и.х.), чем атомы натрия (+2,51 е.и.х.) или калия (+2,62 е.и.х.) едких щелочей в молекулах В, то в соответствии с этим и произойдет (и на самом деле происходит) изменение хемоселективности превращения. Такие же закономерности наблюдаются в ряду множества других спиртов. Действительно, поскольку атом металла едкого натра и едкого кали имеют

более внушительные положительные заряды (+2,51 и +2,62 против +1,24 или +0,84 е.и.х.), происходит ожидаемая инверсия хемомелективности реакции (схема 5).

Эти факты послужили основанием также для выявления причины существования еще одной загадки индукционного эффекта алкильных групп. Оказывается, суть роста индукционного эффекта этих групп в гомологическом ряду в том, что с ростом числа метиленовых звеньев уменьшается та доля положительного заряда (-углерода, которая отражается на атоме кислорода в виде отрицательного заряда, а соответственно и изменение противодействующей силы молекулы к передаче своих электронов электрофильному центру реагента. Иными словами, при изменении электродонорной силы гидроксильной группы наблюдается ожидаемое повышение или понижение доли превращения того из пары спиртов, которая больше соответствует зарядной силе катализатора. Сильные инициаторы реакции содействуют повышению доли спирта с высоким, а слабые – спиртов с малым значением отрицательного заряда гидроксильного кислорода.

Такие же закономерности соблюдаются в ряду аминов, алканкарбоновых кислот и родственных им молекул.

Количественная характеристика кислот и оснований Бренстеда, Льюиса, Пирсона и суперкислот Ола

Из изложенных выше данных следует, что дифференциация кислот и оснований по АС и ДС характеристикам атомов ничем и никак не затрагивает суть известных подходов причисления соединения к кислотам или основаниям Бренстеда, Льюиса или Пирсона. Поэтому более практично кислоту называть как кислотой Льюиса или Бренстеда, так и кислотой Полинга. Со временем всем станет ясно, что дифференциация кислот и оснований по величине зарядов атомов (по АС и ДС характеристикам кислот и оснований Полинга) более универсальна. Кроме того, любая кислота (или основание) Бренстеда и Льюиса является также кислотой (или основанием) Полинга, но не любая кислота или основание Полинга – кислотой или основанием Бренстеда или Льюиса. Для лучшего понимания сути подхода на схеме 7 приводим примеры приложения концепции для оценки каталитических свойств кислот Льюиса в зарядных единицах кислот Полинга.

Примеры оценки каталитической активности некоторых кислот
(хлоридов металлов) в зарядных единицах кислот Полинга

Схема 7

1.61	3.16		1.83	3.16		1.83	3.16				
Cl ₂ Al	—	Cl	Cl ₂ Fe	—	Cl	ClFe	—	Cl			
+4.65			+3.99			+2.66					
$\chi_{\text{Cl-Al}}=3.16-1.61=1.55$			$\chi_{\text{Cl-Fe}}=3.16-1.83=1.33$			$\chi_{\text{Cl-Fe}}=3.16-1.83=1.33$					
AC(Al)= +1.55x3= +4.65			AC(Fe)=+1.33x3= +3.99			AC(Fe)=+1.33x2= +2.66					
2.00	1.83	1.80	2.05	2.04	1.96	1.61	1.96	2.05	1.54		
HgCl ₂	FeCl ₂	SnCl ₂	SbCl ₃	BCl ₃	FeCl ₃	AlCl ₃	SnCl ₄	SbCl ₅	TiCl ₄		
+2.32	+2.66	+2.72	+3.33	+3.36	+3.60	+4.65	+4.80	+5.55	+6.08		

где Где над символами металлов - их электроотрицательности, а жирные цифры с положительными знаками под теми же символами - их АС характеристики.

Схема 7

Этот способ оценки ДС и АС характеристик атомов не имел бы никакой научной или практической ценности, если бы взаимодействие молекул не происходило соразмерно именно тем зарядам атомов, которые предсказываются и оцениваются описанным подходом. Иными словами, бо(льшие их значения обеспечивают высокие (вплоть до сверхвысоких) значения полинговой основности и кислотности, а меньшие – малые. Поэтому высокую полинговую кислотность (сродство к электронам) и основность (склонность к отдаче электронов) обнаруживают поливалентные атомы, а низкие – как правило, одновалентные. Таким образом, становится понятным также, почему из пар соединений металлов схемы 7 "мягкими кислотами Пирсона" являются низковалентное железо и олово, а "жесткими" – хлорное железо и хлорное олово. Важно также отметить, что хотя и из последних двух солей более жесткой кажется хлорное олово (+4,80>+3,99), но на самом деле (при учете радиусов атомов – железа 69 и олова 69 пм [7,21]), таковой является (хотя и с незначительным перевесом) именно хлорное железо. В свете приведенных представлений понятной становится также причина того, что смесь фтористого водорода и фторида сурьмы в реакции с фторалканами обнаруживает более высокую реакционную способность (суперкислотность Ола), чем смеси соответствующих хлоридов, бромидов или иодидов с тем же фторидом сурьмы или другими галогенидами сурьмы. По всей видимости, обусловлено это тем, что погашение заряда аниона галогена этих молекул кислотой Полинга большой силы (в данном случае фторидом сурьмы силой +9,65 е.и.х) всегда происходит частично и пропорционально зарядным силам связей Н-галоген и С-галоген.

$$\begin{array}{l}
 \xrightarrow{+1.43} \text{C-F} + \text{SbF}_5 \rightarrow \xrightarrow{+1.43-1.43} \text{C}^{\oplus} \text{---} \text{F}^{\ominus} \xleftarrow{+9.65} \text{---} \text{SbF}_5^{\oplus} \rightarrow \xrightarrow{+1.43 \ 0.00} \text{C}^{\oplus} \text{---} \text{F}^{\ominus} \xleftarrow{+8.22} \text{---} \text{SbF}_5^{\oplus} \rightarrow \xrightarrow{+1.43 \ -8.22} \text{C}^{\oplus} \text{---} \text{SbF}_6^{\ominus} \\
 \text{ПС-А} \qquad \qquad \qquad \text{ПС-А'} \\
 \\
 \xrightarrow{+0.61} \text{C-Cl} + \text{SbF}_5 \rightarrow \xrightarrow{+0.61-0.61} \text{C}^{\oplus} \text{---} \text{Cl}^{\ominus} \xleftarrow{+9.65} \text{---} \text{SbF}_5^{\oplus} \rightarrow \xrightarrow{+0.61 \ 0.00} \text{C}^{\oplus} \text{---} \text{Cl}^{\ominus} \xleftarrow{+9.04} \text{---} \text{SbF}_5^{\oplus} \rightarrow \xrightarrow{+0.61 \ -9.04} \text{C}^{\oplus} \text{---} \text{SbClF}_5^{\ominus} \\
 \text{ПС-В} \qquad \qquad \qquad \text{ПС-В'}
 \end{array}$$

По той же причине реакционная способность галогеналканов под влиянием хлорида алюминия ($\Delta C(\text{Al}) = +4,65$ е.и.х.) падает параллельно снижению ионного характера связи С-галоген: $\text{RF} \ll \text{RCl} \ll \text{RBr} \ll \text{RJ}$ ($1,43 \ll 0,61 \ll 0,41 \ll 0,11$).

Заслуживает внимания также соответствие между кислотными свойствами водородистых соединений и их зарядными силами (схема 9). Особенно примечательны данные второй строки схемы. Из нее следует, что сильнейшая водородистая кислота Полинга – фтористый водород ($AC(H) = +1,78$ е.и.х.), а вторая по этой градации – вода, протонная сила которой уступает только фтористому водороду (+1,24 против +1,78 е.и.х.).

I.	H-At +0.02	H-Mo +0.04 -+0.15	H-W +0.16	H-Se +0.35	H-C +0.35		
II.	H-SH +0.38	H-J +0.46	H-Br +0.76	N-H +0.84	H-Cl +0.96	H-OH +1.24	H-F +1.78

Остальные водородистые соединения элементов также являются кислотами Полинга, причем на атомы металлов поливалентных гидридов наводится больше положительного заряда, чем на отдельно взятый атом гидридного водорода (схема 10). Однако это вовсе не значит, что при контакте, например, молекул воды (т.е. кислоты силой +1,24 е.и.х.) и гидрида магния (кислоты силой +1,78 е.и.х.), обнаружится электрофильная сила именно магния, а не протона молекулы воды.

Схема 10

Такое подозрение основано на том, что высокое значение силы катиона металла автоматически не обеспечивает превосходство заряда магния ($+1,78 > +1,24$ е.и.х.). В таких случаях необходимо также учесть то различие расстояний действия сил (положительных зарядов атомов), с которых они достигают электронов основания.

Это, очевидно, противоречит классическим представлениям, поскольку, согласно общепринятому мнению, такой атом водорода имеет ничтожно малый ("практически нулевой") ионный радиус. Однако эта точка зрения не соответствует действительности. Причина в том, что ни при каких условиях довести водород связи Н-Х до "полного" или "почти полного оголения" невозможно. Об этом говорит также небольшой расчет, проведенный с учетом оценочного значения ионного радиуса "катиона водорода" (около 47 пм) [8,21]. Но если даже ионный радиус водорода не достигает нулевого порога, а останавливается на значении 47 пм, то даже тогда сила влияния такого катиона оказывается в 2,42 раза большей, чем АС характеристика катиона магния. Например, сила сродства магния (+1,78:2,42=0,74) оказывается намного меньшей, чем сила "протона" (+1,24) воды. Следовательно, в такой конкуренции сил сродств молекулы превосходство воды как кислоты Полинга неоспоримо.

Совокупность изложенных выше данных показывает, что обнаружен подход, на основе которого удастся выявить и решить такие задачи теории и синтеза, которые на базе традиционных представлений не могли быть ни выявлены, ни решены когда-либо.

ՊՈԼԻԿՅԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐ ԵՎ ՀԻՄՔԵՐ

Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Քիմիական կապի ատոմների խնամակցական ուժերը լիցքային միավորներով և քանակորեն գիտատեղու համար առաջարկվում է մի մոտեցում, որի հենքում ընկած է քիմիական տարրերի ատոմների էլեկտրաբացասականության աղյուսակային արժեքները: Դա մի չափանիշ է, որը մոլեկուլների ատոմների խնամակցության գնահատման ժամանակ կատարում է այն դերը, ինչը կատարում է ածխածնային միավորը ատոմների և մոլեկուլների զանգվածները որոշելիս: Մոտեցման մեջ դրական լիցք կրող ատոմները կոչվում են պոլինգյան թթուներ, իսկ բացասական լիցք կրողները՝ պոլինգյան հիմքեր: Բերվում են փաստարկներ, որոնք ցույց են տալիս, որ բոլոր քիմիական ռեակցիաները հարուցվում են միայն էլեկտրոֆիլ մասնիկներով և ունեն միայն օքսիդավերականգնման բնույթ: Բնության մեջ նուկլեոֆիլ ռեակցիաներ ոչ գոյություն ունեն, ոչ էլ կարող են գոյություն ունենալ, իսկ այս մոտեցման կանխատեսումները, որպես կանոն, բացառություններ չեն ունենում:

L. PAULING ACID AND BASES

A. A. GEVORKYAN

The key problem of the chemistry is the affinity of atoms – both of loose and those of incorporated into chemical bonds. Meanwhile the problem is remained unsolved and shored in mystery. In the middle school it is mixed with the valence of atoms, whereas in the scientific literature it is attributed to such indefinite properties as the electrophilicity or nucleophilicity is.

This long-standing problem at last was solved on the basis of common electronegativity of loose atoms. It becomes possible by ascribing to partial ionic character of the chemical bond the tensors properties having only two particular significances – positive charge for less electronegative atom of the bond, and the negative one for more electronegative atom of the bond. Therefore the inner merit was found out which in atoms affinity estimation plays the role which is reminiscent to the carbon units role in the atoms and molecules mass evaluation in the chemistry.

Another long-standing problem, which also was solved in the same 2006 is the origin of chemical properties of so called electro neutral atoms. It was possible to argue that the chemical electro neutrality must be ascribed only to 6 noble gases. All other atoms cannot be considered as the species having complete electro neutrality on the reason that they have the same number of protons and electrons. Moreover if actually full electro neutrality is not occurred. Instead the part of positive charge after getting over its own electron sieves ("electron traps") maintained to another atom last shells electrons and detected as the chemical property of atom.

This portion of electrons by L. Pauling was termed as the electro negativity of atoms and is well recognized in the chemistry. Therefore one can conclude, that the chemical behaviour of atoms depends only on the portion of positive charge, which is not neutralized by its own electron sieves. That is why the noble gases cannot play the role of reagent (the initiator of chemical interaction); they may play only the role of electron source. It means that the role of the reagent may play only the positively charged species; in the nature the existence of nucleophilic reactions is excluded purely.

On the basis of this knowledge becomes possible the reveal and solution of the problems, which from the point of view of modern chemistry seem improbable. In the review the range of such "questionable" facts are described, demonstrating the validity as well as the great predicting power of the approach. Among those are the facts, according to which alkyl group induction effects reflected on the chemoselectivity of molecules even from the 8-10 single bond distances. It was shown, that even the origin of alkyl group induction effects may be described in the terms of partial charge units (in u.i.c.), and presented as the interference of positive and negative charges induced on the alkyl groups carbon atoms. Much more intriguing is the fact, that therefore the atom affinity is evaluated, which arises in the transition states of those interaction, and becomes possible to control the chemoselectivity of molecules. Similarly are quantified also the Brendsted and Lewis acids and bases, the R. Pearson's hardness and softness of acids and bases, G. Olah's magic acidity and so on.

Above mentioned data demonstrate that the universal approach is discovered (in the history of chemistry the first unified acid-base theory), on the basis of which may be quantified any interactions of atoms in the same natural units. It means, that from now on to ignore this possibilities of the approach will be practically impossible.

ЛИТЕРАТУРА

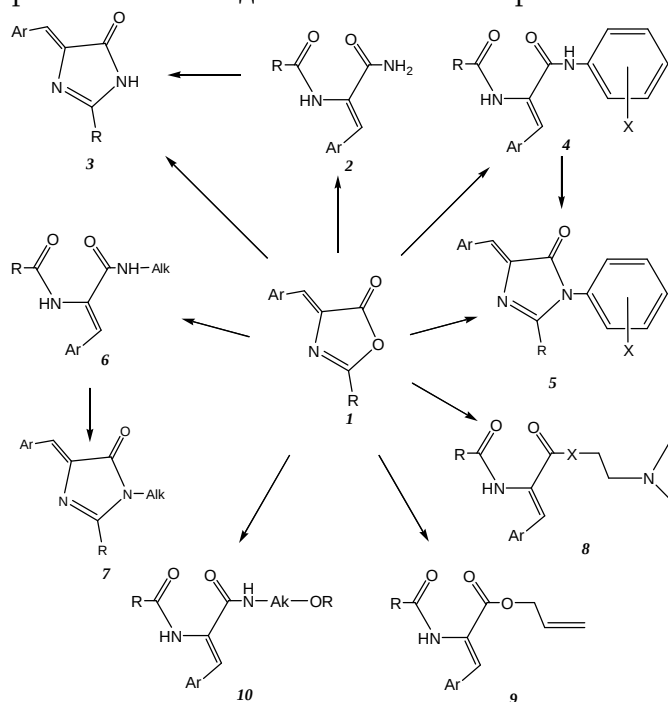
- [1] *Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П.* Органическая химия. М., Бином, 2005, часть 1, глава 2,3, с. 78.
- [2] *Марч Дж.* Органическая химия. М., Мир, 1987, т. 1, с. 15.
- [3] *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977.
- [4] *Днепровский А. С., Темникова Т. И.* Теоретические основы органической химии. М., Химия, 1979.
- [5] *Sykes, P. A.* Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. Longman, Singapore, 1996, 416 p.
- [6] *Lowry Th. H., Richardson S. K.* Mechanism and theory in organic Chemistry. New York, 1981, p. 506.
- [7] *Полинг Л., Полинг П.* Химия, М., Мир, 1978, С. 161.
- [8] *Хьюи Дж.,* Неорганическая химия. М., Химия, 1987, 696 с.
- [9] Общая химия // под ред. Е. М. Соколовской, Г. Д. Вовченко, Л. С. Гузея. Изд. МГУ, 1980, 724 с.
- [10] *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М., Мир, 1971, 592 с.
- [11] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Косян С. М.* // Арм. хим. ж., 1988, т. 41, с. 163.
- [12] *Геворкян А. А., Аракелян А.С., Косян С. М.* // ЖОрХ, 1987, т. 23, №8, с. 1660.
- [13] *Gevorkyan A. A., Arakelyan A.S., Cockerill A.F.* // *Tetrahedron*, 1997, v. 53, №23, p. 7947.
- [14] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Маргарян А.Х.* // ЖОХ, 2001, т. 71, №5, с. 676.
- [15] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, №5, с. 821.
- [16] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Есаян В.А., Петросян К.А., Торосян Г.О.* // ЖОХ, 2001, 71, №8, с. 1405.
- [17] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 136.
- [18] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Джанджулян Ж.Л., Микаелян А.Р., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // ЖОрХ, 2005, т. 41, №1, с. 134.
- [19] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 92.
- [20] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 74.
- [21] *Геворкян А.А.* Обобщенная теория кислот и оснований. Новое воззрение на реакционную способность атомов и молекул. Ереван, Изд. Гитутюн, 2006, 158 с.
- [22] *Хьюккель В.* Химическая связь. М., ИЛ, 1960, 88 с.
- [23] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Петросян К.А., Гапоян А.Т.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 95.
- [24] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Гапоян А.Т., Петросян К.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 67.
- [25] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Гапоян А.Т., Петросян К. А., Мовсисян А. А.* // Хим.ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 86.
- [26] *Геворкян А.А., Аракелян А.С., Асратян Г.В., Петросян А.Г., Петросян К.А., Паносян Г.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №2, с. 83.

СИНТЕЗ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ α,β -ДЕГИДРОАМИНОКИСЛОТ И ПЕПТИДОВ

В. О. ТОПУЗЯН

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

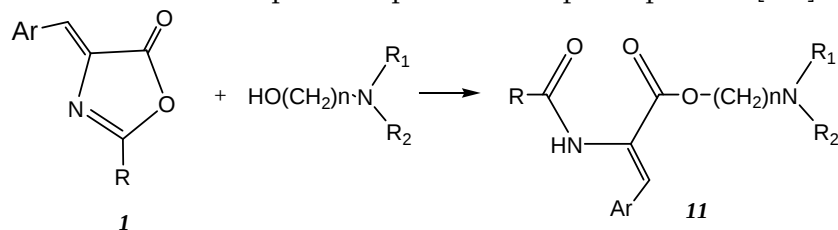
Одним из современных направлений органической химии является создание методов синтеза и изучение свойств физиологически активных соединений. Выбор аминокислот, в том числе ненасыщенных или α,β -дегидроаминокислот (ДАК), в качестве основы для создания биологически активных веществ сделала сама природа. В связи с этим в наших работах по конструированию физиологически активных веществ ДАК выбраны в качестве одного из основных строительных блоков.



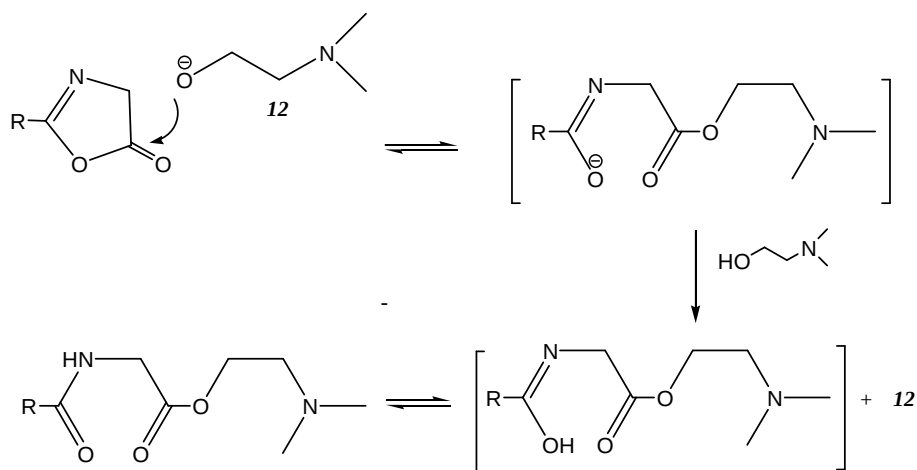
Одним из распространенных способов синтеза производных ДАК является азлактонный (оксазолоновый) метод [1-3]. Исходя из синтетических возможностей, предоставляемых 2-замещенными 4-арилиден-5-оксазолонами (1), а также простоты их синтеза и стабильности, наши исследования в течение последних 15 лет посвящены разработке новых методов синтеза и исследованию химических и фармакологических свойств различных производных ДАК (2-10).

Синтез диалкиламиноалкиловых эфиров N-замещенных α,β -дегидро-аминокислот и пептидов

Известно, что холин является предшественником различных жизненно важных соединений, необходимых для функционирования многочисленных биохимических процессов организма. В связи с этим нами планировался синтез холиновых эфиров N-замещенных α,β -дегидроаминокислот. Отметим, что этот класс соединений, в отличие от их насыщенных аналогов [4], не был описан в литературе. Синтез диалкиламиноалкиловых эфиров N-замещенных α,β -дегидроаминокислот (11) мы осуществляли взаимодействием ненасыщенных 5(4H)-оксазолонов (1) с диалкиламиноалкиловыми спиртами в органических растворителях [5-7].

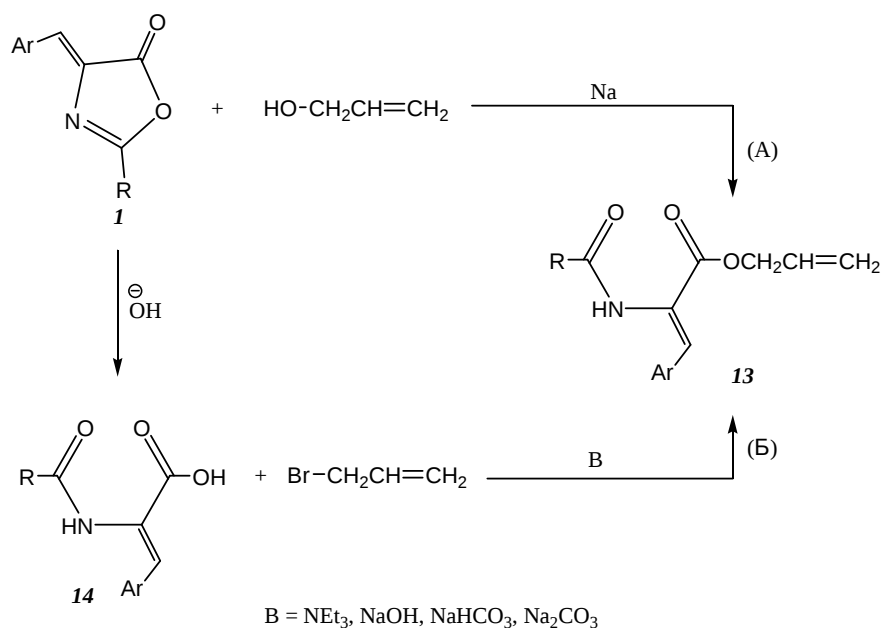


Известно, что ненасыщенные оксазолонны не реагируют с алкиловыми спиртами [3]. Нами исследовалась реакция О-ацилирования 2-диметиламиноэтанола 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолоном. Изучено влияние растворителя [8], а также некоторых нуклеофильных добавок [9] на эту реакцию. Установлено, что реакция протекает через общий основной катализ [8]. Разработан препаративный метод синтеза соединений 11 с участием каталитических количеств алкоголята аминспирта (12) [10-12]. Катализ реакции О-ацилирования диалкиламинспирта оксазолоном в присутствии аниона 12 можно представить по схеме:



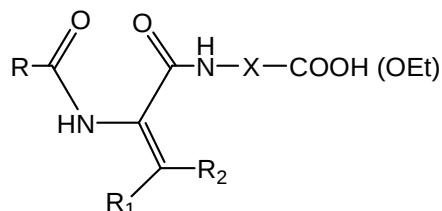
Рентгеноструктурные исследования показали, что синтезированный вышеуказанным методом 2-(диметиламино)этиловый эфир N-бензоил- α,β - дегидрофенилаланина имеет Z-конфигурацию [13].

Предложены [14] два способа синтеза аллиловых эфиров N-замещенных α,β - дегидроаминокислот (13): взаимодействие оксазолон 1 с аллиловым спиртом в присутствии алкоголята (3,5%) того же спирта в ДМФА (А) и аллилбромида с N-замещенной α,β - дегидроаминокислотой (14) (Б).



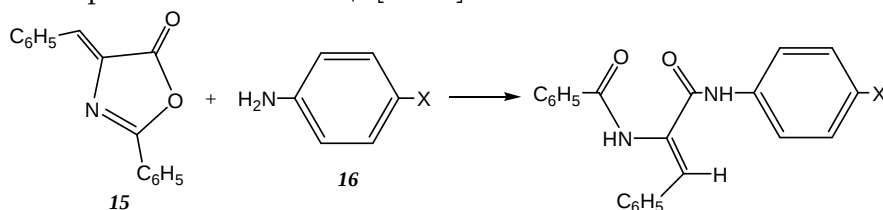
Синтез амидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот и α,β -дегидропептидов

Синтез N-замещенных α,β -дегидропептидов, содержащих в C-конце остатки α - и ω -аминокислот (**10** Ак= остаток α -, β -, γ -, δ - и ϵ -аминокислоты, R=H) и их эфиров (**10** R=Et) был осуществлен взаимодействием оксазолонов **1** с аминокислотами в среде вода-ацетон [15,16].



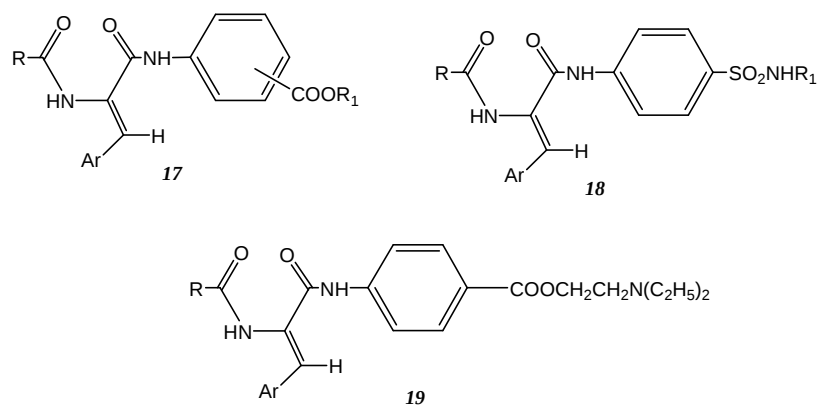
X = CH-R₃, (CH₂)_n, n = 1-5; R, R₁ = Alk, Ar; R₂ = H, Alk.

Однако синтез α,β -дегидропептидов, содержащих в C-конце остаток аминокислоты, традиционным методом был затруднен. В связи с этим исследовалась реакция различных ариламинов (**16**) с 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолоном (**15**). На основании полученных данных был разработан удобный метод ацилирования оксазолонами ариламинов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце [17-19].

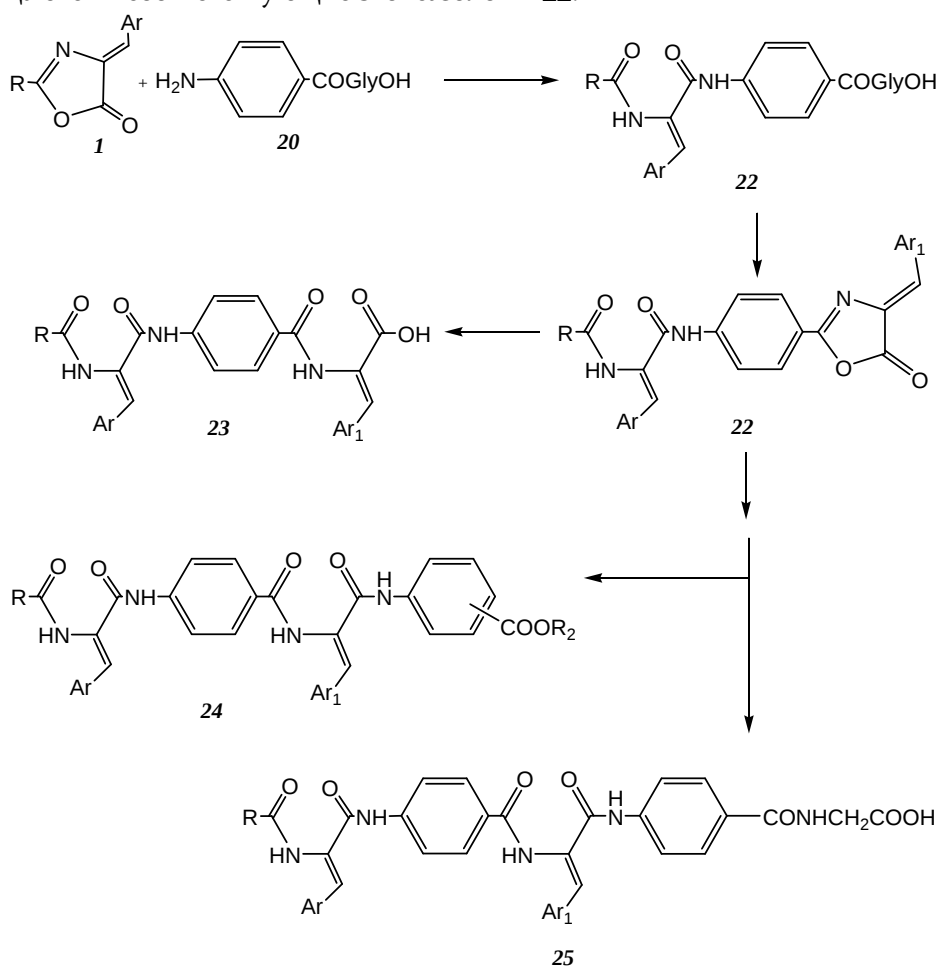


X = H, COCH₃, COOEt, COOH

Разработанный метод дает возможность осуществить синтез N-замещенных α,β -дегидропептидов, содержащих остатки *o*-, *m*- и *p*-аминобензойных кислот и их эфиров (**17** R₁ = H, Me, Et), а также ввести в молекулу некоторых лекарственных препаратов, в том числе сульфаниламидов и новокаина, остаток ДАК (**18, 19**) [20].

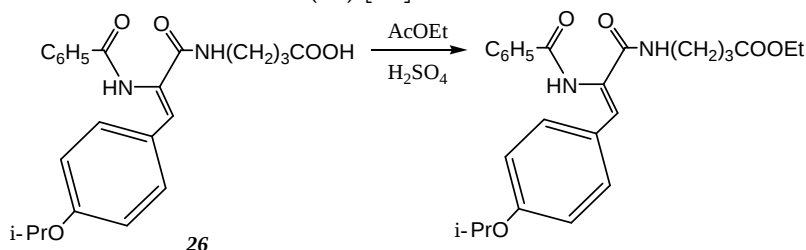


Ацилированием *p*-аминобензоилглицина (**20**) получены трипептиды **21**, которые не только интересны как физиологически активные соединения, но и легко превращаются в соответствующие 5-оксазолны **22**.

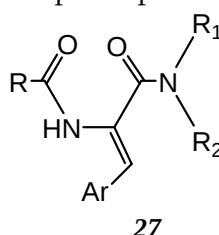


Последние являются удобными реагентами для синтеза α,β -дегидротри- (**23**) α,β -дегидротетра- (**24**) и α,β -дегидропентапептидов (**25**) [21].

Разработан удобный метод этерификации N-бензоил- α,β -дегидро-О-изопропил- γ -аминомасляной кислоты (**26**) [22] по схеме:



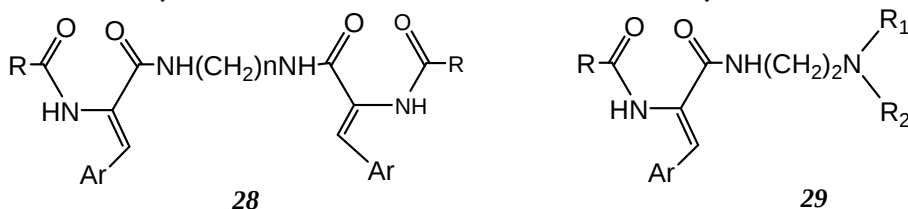
Синтез различных амидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот (**27**) был осуществлен взаимодействием оксазолон **1** с соответствующими первичными или вторичными аминами в органических растворителях [8,23,24].



R = Me, Ar; R₁ = H, Alk, AlkOAc, AlkOH, Ar; R₂ = H, Alk

Ацилированием 2-гидроксиэтиламида N-замещенных α,β -дегидрофенилаланина (**27** R₁ = H, R₂ = CH₂CH₂OH) уксусным ангидридом в присутствии триэтиламина получен соответствующий ацетоксиэтиламид (**27** R₁ = H, R₂ = CH₂CH₂OAc). Удаление О-ацетильной группы из 2-гидроксиэтиламида О-ацетил- α,β -дегидротирозина (**26** Ar = C₆H₄OOCCH₃, R₁ = H, R₂ = CH₂CH₂OH) осуществлен с помощью едкого натра.

Бис-амиды N-замещенных α,β -дегидроаминокислот (**28**) синтезированы взаимодействием двух эквивалентов оксазолон **1** с соответствующими бис-аминами.

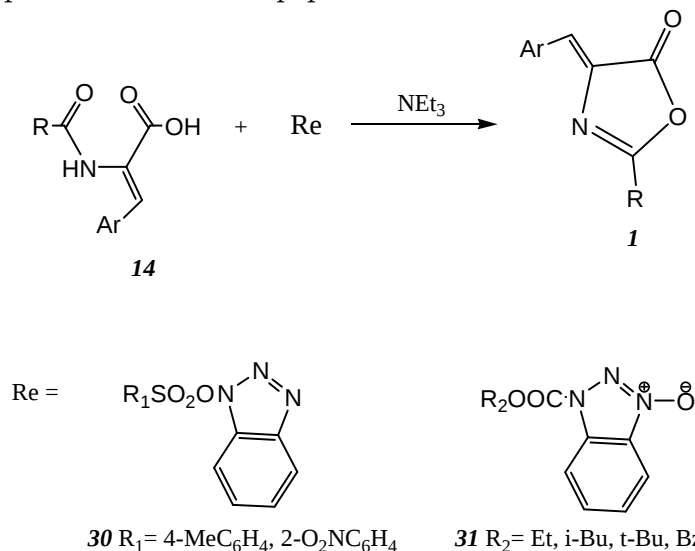


Азлактонным методом осуществлен также синтез диалкиламиноэтиламидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот (**29**).

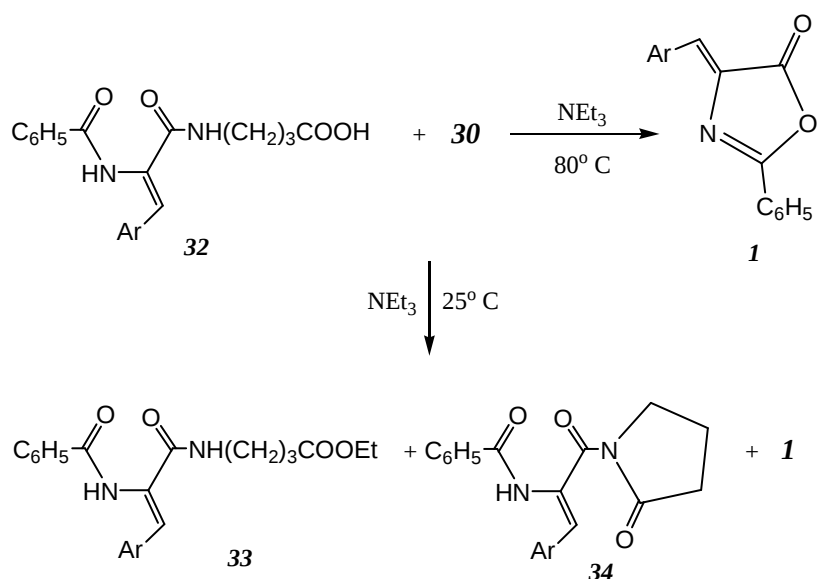
Некоторые химические свойства производных α,β -дегидроаминокислот

При изучении химических свойств производных ДАК установлено [25-27], что взаимодействие N-замещенных α,β -дегидроаминокислот (**14**) с

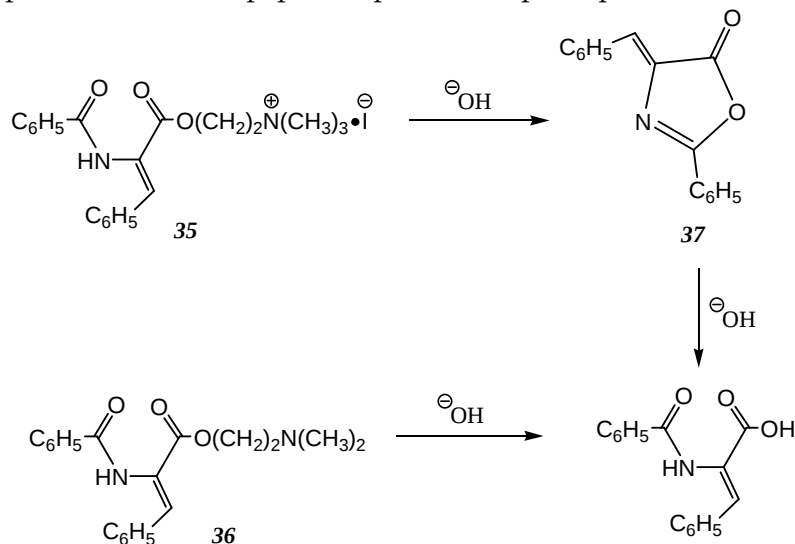
перезэтерифицирующими реагентами типа **30** и **31** приводит к азлактонизации. Эта реакция протекает в мягких условиях в присутствии эквимольных количеств триэтиламина и в зависимости от структуры реагента может продлиться от нескольких минут до 24 ч и более. В связи с этим она рекомендована в качестве модельной для оценки реакционной способности различных реагентов, применяемых при синтезе амидов, эфиров, пептидов и т.д.



Реакция N-замещенных α,β -дегидропептидов, содержащих в С-конце остаток γ -аминомасляной кислоты (**32**), с реагентом **31** ($R=Et$) при комнатной температуре протекает с образованием смеси этилового эфира пептида **33** и N-замещенного лактама **34**. При проведении реакции в условиях кипячения из реакционной смеси в основном выделен соответствующий оксазолон **1** [28].

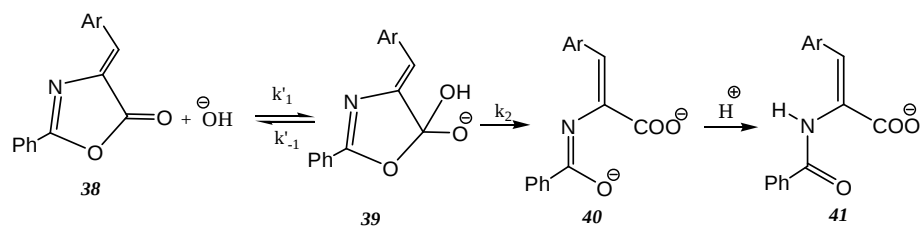


Установлено [29], что как щелочной гидролиз, так и сольволиз йодметилата 2-(диметиламино)этилового эфира N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина (**35**), в отличие от третичного аминоэфира **36**, протекает через образование оксазолона **37**.



Исследована [30] взаимосвязь щелочного гидролиза – реакционной способности – структуры – спектральных данных (Z)-4-арилиден-2-фенил-5(4H)-оксазолонов (**38**). Определены коэффициенты скорости и параметры активации щелочного гидролиза оксазолонов **38** в 70% водном диоксане. Полученные данные свидетельствуют о том, что эта реакция первого порядка как по отношению к оксазолону, так и к основанию. Продуктами реакции являются соответствующие N-бензоил- α,β -дегидроаминокислоты (**41**). Механизм реакции включает присоединение

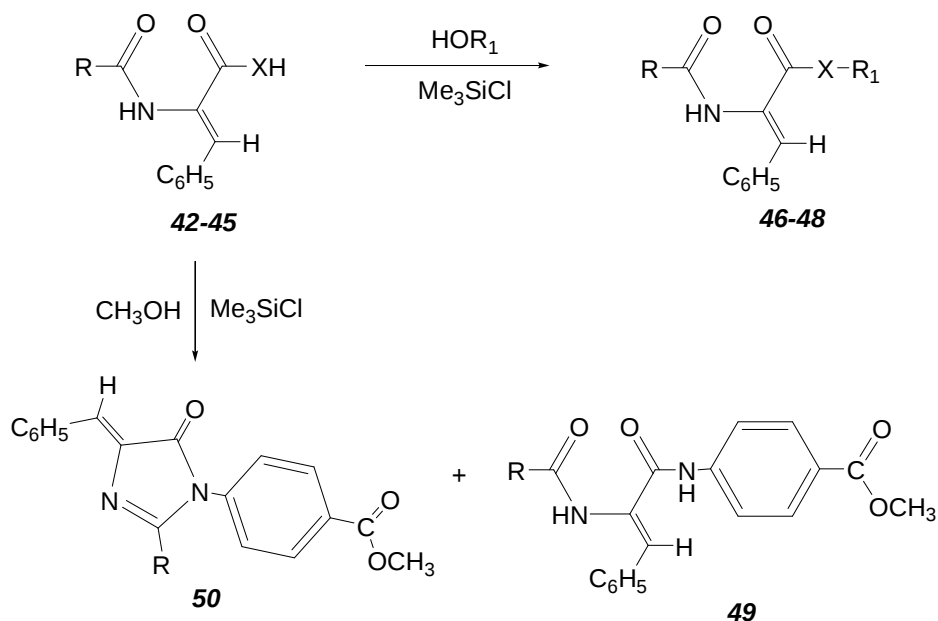
гидроксильного аниона к карбонильной группе оксазолон с последующим расщеплением образованного аниона **39** в энولات **40**. Определяющей скоростью реакции стадией является первая.



Статистические данные линейной корреляции между коэффициентами скорости и константами заместителей, а также ИК и ЯМР спектральные данные показывают, что константы скорости щелочного гидролиза оксазолонов **38** удовлетворительно коррелируются с константами заместителей, введенных в ароматическое кольцо 4-арилиденового остатка (**38** Ar).

В последние годы широкое применение в органическом синтезе нашли такие силилирующие агенты, как триметилхлорсилан (ТМХС) или 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан (ГМДС) [31]. Нами исследованы реакции различных производных α,β -дегидроаминокислот как с ТМХС, так и с ГМДС [32-39].

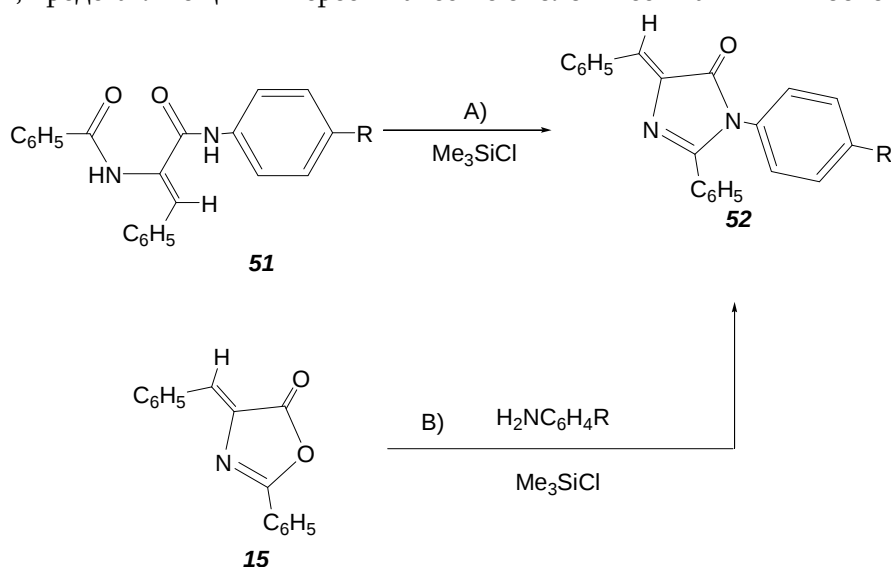
Известно [40,41], что ТМХС способствует реакции этерификации карбоновых кислот. В связи с этим нами исследована возможность применения ТМХС для синтеза эфиров N-замещенных α,β -дегидроаминокислот и пептидов (**42-45**).



42) R= C₆H₄NO₂(3) X= O; **43)** C₆H₄NO₂(3), X= NHCH₂COOH; **44)** C₆H₄NO₂(3), X= NH(CH₂)₅COOH; **45)** R= C₆H₅ X= NHC₆H₄COOH-4; **46)** C₆H₄NO₂(3), X= O, R₁= CH₃; **47)** C₆H₄NO₂(3), X= NHCH₂COO, R₁= C₂H₅; **48)** C₆H₄NO₂(3), X= NH(CH₂)₅COO, R₁= C₂H₅; **49, 50)** R= C₆H₅.

Показано, что в присутствии 3 эквивалентов ТМХС N-(3-нитробензоил)-(-дегидрофенилаланин (**42**) в метаноле образует ожидаемый эфир **46** с выходом 57%. В аналогичных условиях в этаноле пептиды **43** и **44** не приводят к желаемым продуктам **47** и **48**. Однако в присутствии 10 эквивалентов ТМХС этерификация пептидов **42** и **43** приводит к хорошим результатам. Реакция же N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланил-*l*-аминобензойной кислоты (**45**) в присутствии 10 эквивалентов ТМХС при комнатной температуре приводит к образованию смеси эфира **49** и 1-(4-метоксикарбонилбензол)-2-фенил-4-бензилиден-5-имидазолон (**50**) в соотношении 1:1,6, соответственно. В условиях кипячения образуется имидазолон **50**. Тот же продукт выделен при кипячении метанольного раствора эфира **49** и ТМХС. Очевидно, что в случае пептида **45** в присутствии ТМХС в метаноле происходят как этерификация карбоксильной группы, так и циклизация α,β -дегидроаминокислотного остатка.

Факт дегидратации пептида **45** в присутствии ТМХС в 5-имидазолон нами был применен для создания нового метода синтеза 1,2,4-тризамещенных 5-имидазолонов – веществ, представляющих интерес в качестве биологически активных объектов.

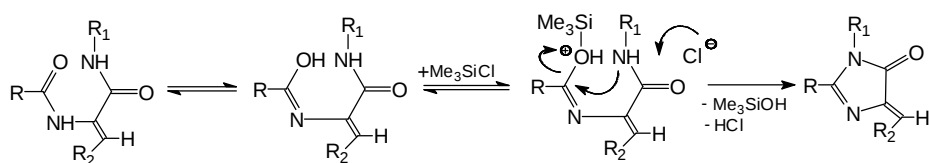


R= H; COOH; H; COOC₂H₅; CH₃; OCH₃

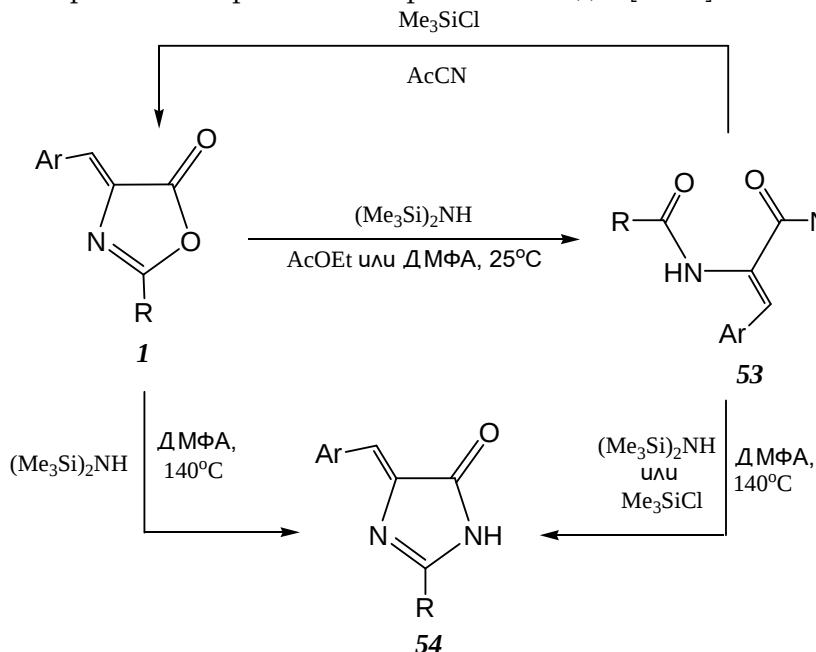
С целью предотвращения реакции этерификации в качестве растворителя вместо спирта был выбран полярный апротонный растворитель – ДМФА. Исследовано

влияние температуры и времени кипячения реакционной смеси на выход имидазолон. На основании полученных данных предложены оптимальные условия синтеза 1,2,4-тризамещенных 5-имидазолонов (**52**). Отметим, что взаимодействие оксазолон **15** с ариламинами в ДМФА приводит к образованию ариламидов **51**. Полученный результат дает основание предположить, что синтез 2-имидазол-5-онов **52** можно осуществить также исходя из оксазолон **15** и ариламина в присутствии ТМХС (метод Б). Установлено, что метод Б также приводит к целевым продуктам **52**, однако со сравнительно более низкими выходами.

Наблюдаемый процесс образования 5-имидазолонов **52** из ариламидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот (**51**) в присутствии ТМХС можно представить следующей схемой:



В реакциях с производными карбоновых кислот (ангидриды, хлорангидриды) ГМДС может привести к образованию первичных амидов [42,43].

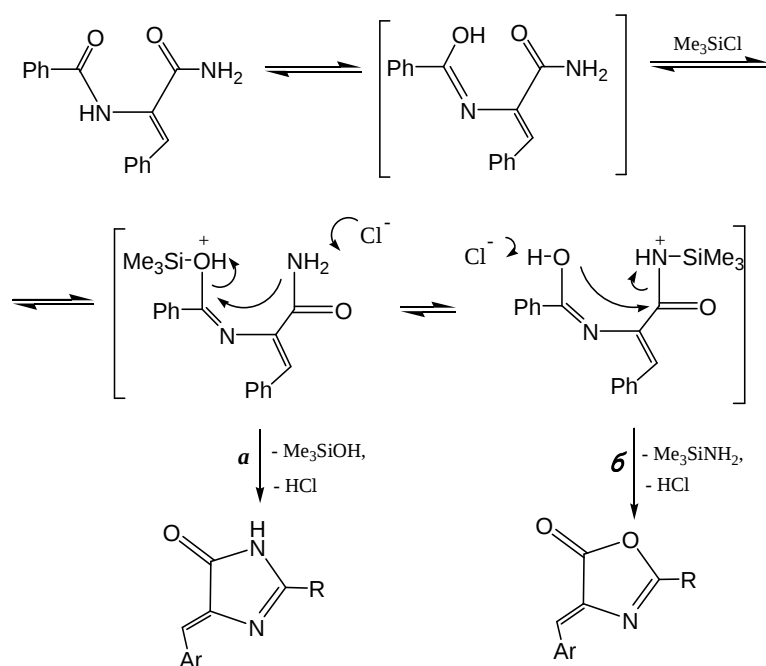


В связи с этим нами была изучена реакция ненасыщенных 5(4Н)-оксазолонов (**1**) с ГМДС. Установлено, что взаимодействие оксазолон **1** и ГМДС в соотношении 1:3 в этилацетате, ацетонитриле или ДМФА при комнатной температуре приводит к образованию первичных амидов N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина (**53**). Показано, что наилучшие результаты получаются при проведении реакции в

этилацетате. В ДМФА и ацетонитриле выходы соединения **53** сравнительно низки. Однако в ДМФА, наряду с первичным амидом **53**, образуется (7% 2-фенил-4-бензилиден-5-имидазолон (**54**), выход которого увеличивается до 84% при кипячении реакционной смеси в течение 1 ч. В связи с этим синтез 2,4-дизамещенных имидазол-5-онов (**54**) осуществлен из соответствующих ненасыщенных 5(4Н)-оксазолонов и ГМДС в соотношении 1:3 в ДМФА при кипячении.

Синтез 5-имидазолонов реакцией ненасыщенных 5-(4Н)-оксазолонов и ГМДС может протекать через первичные амиды. В пользу этого свидетельствует факт образования 5-имидазолон **54** при кипячении амида **53** с ГМДС в ДМФА. Полученные данные дают основание предположить, что взаимодействие ГМДС с амидом **53** протекает через силилирование последнего. С целью уточнения этого предположения исследована реакция амида **53** с ТМХС. Установлено, что при проведении реакции амида **53** с Me₃SiCl в соотношении 1:3 в ДМФА при кипячении получается смесь 5-имидазолон **54** и 5-оксазолон **1** в соотношении 4,7:5,3. При проведении реакции в ацетонитриле единственным продуктом является оксазолон **1**.

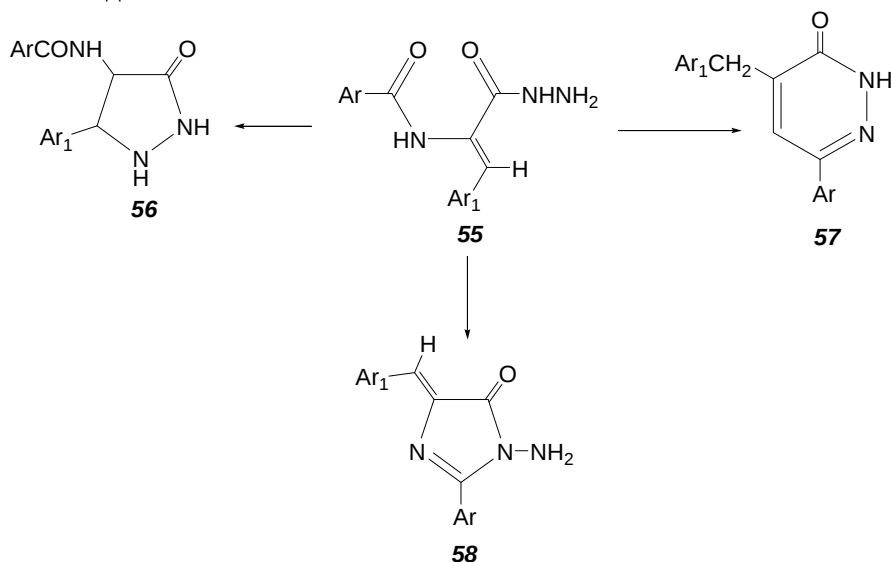
Образование имидазолон **54** и оксазолон **1** в реакции первичного амида **13** с ТМХС можно объяснить следующей схемой:



Исходя из данных, полученных при проведении реакции в ДМФА и ацетонитриле, можно заключить, что в ДМФА реакция протекает по обоим путям, а в ацетонитриле – исключительно по пути б.

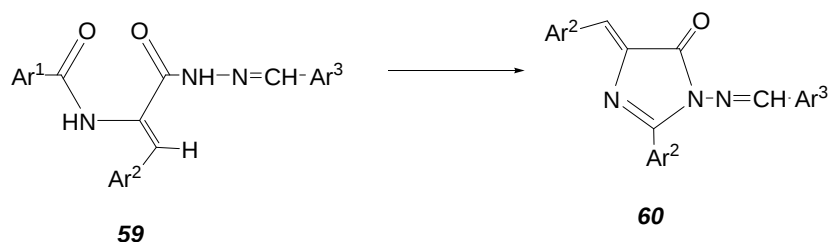
Дегидратация гидразидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот (**55**) в зависимости от условий реакции протекает по-разному.

По данным Н. Кочеткова и соавторов [44], эти соединения при нагревании образуют 4-ацетиламино-3-пиразолины (**56**), по данным же [45], в присутствии щелочи они циклизируются в соответствующие 3,5-дизамещенные 6-оксо-1,2,4-триазины (**57**). В работе [46] установлено, что гидразид N-бензоил α,β -дегидрофенилаланина (**55** Ar=Ar₁=C₆H₅) в толуоле при азеотропной отгонке воды образует смесь соединений **56**, **57** (Ar=Ar₁=C₆H₅) и 1-амино-2-фенил-4-бензили-денимидазол-5-она (**58** Ar=Ar₁=C₆H₅), с выходом последнего 11%.

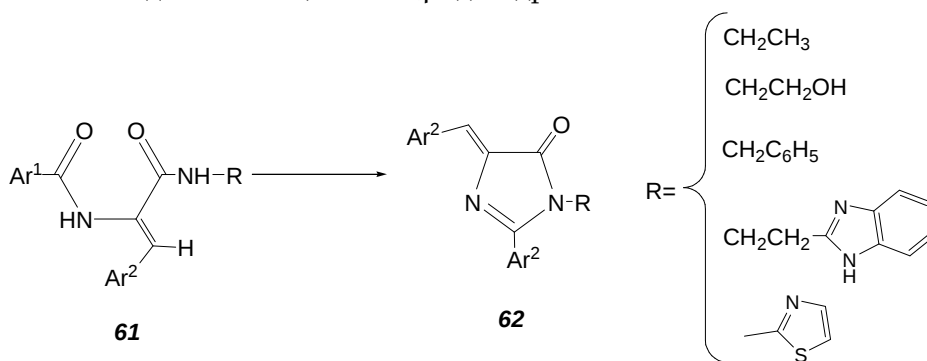


Исходя из вышеприведенных данных о дегидратирующих свойствах ГМДС нами исследовано взаимодействие с ним гидразидов **55**. Показано, что в результате реакции образуются 1-амино-2-арил-4-арилиденимидазол-5-оны (**58**) с высокими выходами [39]. Согласно полученным данным, взаимодействие гидразидов (α,β -дегидроаминокислот **55** с ГМДС в ДМФА протекает без побочного образования соединений типа **56** или **57**.

В работах [46,47] синтез 1-арилметиленамино-4-арилметил-2-фенилимидазол-5-онов (**60**) осуществлен циклизацией арилметиленидгидразидов N-бензоил- α,β -дегидроаминокислот (**59**) под действием кислых агентов. Нами показано, что к образованию имидазолонов типа **60** приводит также реакция арилметилгидразидов **59** с ГМДС.



ГМДС применен нами также для циклизации в соответствующие 5-имидазолонны **62** различных амидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот **61**.



Фармакологические свойства производных α,β -дегидроаминокислот

Фармакологические свойства производных α,β -дегидроаминокислот и пептидов изучены в биологическом отделе ИТОХ НАН РА (под руководством к.б.н. Джагацпаян И.А., к.м.н. Герасимян Дж.А., д.б.н. Власенко Э.В.), в Институте экспериментальной биологии НАН РА (под руководством академика НАН РА Карагезяна К.Г.) и в Институте биотехнологии (под руководством д.х.н. Алебяна Г.П.).

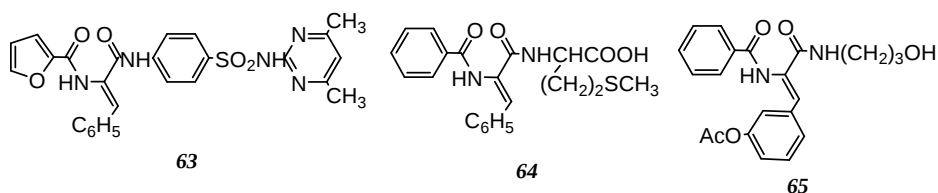
По данным фармакологических испытаний, значительная часть синтезированных амидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот **6** и пептидов **10** на 18-66% подавляет анальгетическое действие морфина [15,16,39]. Проведенные противосудорожные исследования подтверждают, что ряд N-замещенных α,β -дегидропептидов **10** представляет интерес при конструировании соединений, угнетающих эффект коразола [15,16]. Противосудорожные свойства проявляют также 1-арил-2,4-дизамещенные 5-имидазолонны **4**, в то время как их нециклические аналоги **5** лишены активности.

Диалкиламиноалкиловые эфиры N-замещенных α,β -дегидроаминокислот **11** и пептидов **19**, а также их амиды **29** активны по отношению к холинергической системе. В отличие от их насыщенных аналогов эти вещества являются ингибиторами как ацетилхолинэстеразы, так и бутирилхолинэстеразы [11,12]. При этом, если

аминоэфиры N-замещенных α,β -дегидроаминокислот более специфичны по отношению к бутирилхолинэстеразе, то их пептидные аналоги, содержащие в C-конце остаток *L*-аминобензойной кислоты (**19**) – производные новокаина, сравнительно более специфичны по отношению к ацетилхолинэстеразе [20].

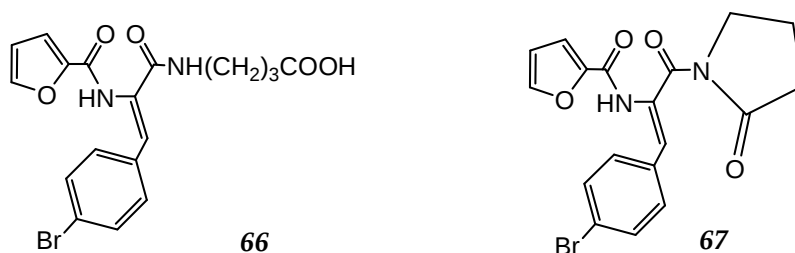
Диалкиламиноалкиловые эфиры **11** и их четвертичные аммониевые соли проявляют выраженную холинолитическую и местноанестезирующую активности [5,6].

Изучение антибактериальных свойств производных ДАК в отношении грамположительных стафилококков (st-91, st-209, st-6832) и грамотрицательных штаммов (E.coli. 2.055, Flex-6858) показало, что из ряда сульфаниламидов **18** только соединение **63** проявляет слабую антибактериальную активность по отношению к указанным штаммам.



Из дипептидов типа **10** и амидов **6** исследовано более 60 соединений, из которых умеренную антибактериальную активность по отношению к st-209 проявили соединения **64** и **65**.

Согласно результатам испытаний, проведенных в Институте экспериментальной биологии [48-50], N-бензоил-O-изопропил- α,β -дегидротирозил- γ -аминомасляная кислота (**26**) приводит к заметной активации процесса фосфатидогенеза, преимущественно фосфатидилхолинов (ФХ). В присутствии соединения **26** возрастание уровня ФХ на более чем 100% говорит об участии этого соединения в качестве источника свободного холина. Соединение **26** способствует также нормализации свертывающей системы крови при остром крупноочаговом инфаркте миокарда у белых крыс. Опытами на белых крысах установлено, что N-фуриил-*p*-бром-(-дегидротирофенилаланил- γ -аминомасляная кислота (**66**) улучшает кровоток в мозгу и проявляет умеренную седативную активность. Аналогичный эффект наблюдается также у N-(N-фуриил-*p*-бромкоричноил)-лактама (**67**).



На основании найденных закономерностей связи структура – активность диалкиламиноалкиловых эфиров N-замещенных α,β -дегидроаминокислот предложена модель взаимодействия холиномиметических соединений с N-холинорецептором [51].

Таким образом, предложены новые методы синтеза некоторых производных ДАК и показана пригодность остатков α,β -дегидроаминокислот в качестве строительных блоков при конструировании физиологически активных соединений.

α,β -ԴԵԶԻԴՐԱԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՊԵՊՏԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄՔԻ ՎԸԱ ԿԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ

Աշխատանքում քննարկվում են α,β -դեհիդրաամինաթթուների մի շարք ածանցյալների (ամիդների, պեպտիդների, էստերների, իմիդազոլոնների և այլն) սինթեզին և քիմիական ու կենսաբանական հատկություններին վերաբերվող տվյալներ:

SYNTHESES of BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES on the BASE of α,β - DEHYDROAMINO ACIDS and PEPTIDES

V. O. TOPUZYAN

In This review discussed new synthetic routes, chemical and biological properties of the some derivatives of the α,β -dehydroamino acids (amides, esters, imidazolones) and peptides.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mukerjee A.K., Kumar P. // Heterocycles, 1981, v.16, №11, p. 1995.
- [2] Schmidt U., Lieberknecht A., Wild J. // Synthesis, 1988, p.159.
- [3] Топузян В.О., Несунц Н.С. // Успехи химии, 1993, v.62, №1, p.55-69.
- [4] Топузян В.О., Мнджоян О.Л. // Успехи химии, 1981, т.50, вып.12, с.2198.
- [5] Топузян В.О., Герасимян Дж.А., Эдилян А.С., Мнджоян О.Л. // Хим.-фарм. ж., 1986, №6, с. 675.
- [6] Топузян В.О., Акопян А.З., Дургарян Л.К., Власенко Э.В., Пароникян Р.В., Тер-Захарян Ю.З. // Хим.-фарм. ж., 1995, т.29, №3, с. 42.
- [7] Топузян В.О., Несунц Н.С. // Хим.-фарм. ж., 1994, т.28, №9, с. 54.
- [8] Несунц Н.С., Топузян В.О. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №7-8, с. 454.
- [9] Несунц Н.С. Топузян В.О. // Арм. хим. ж., 1992, т.45, №3-4, с. 221.
- [10] Топузян В.О., Несунц Н.С. А.с. №1699996 (СССР) // Б.И. 1991, №47.
- [11] Григорян А.А., Амбарцумян А.А., Мкртчян М.В., Топузян В.О., Алебян Г.П. // Биол. ж. Армении, 2005, т.57, №1-2, с. 3.

- [12] Григорян А.А., Амбарцумян А.А., Мкртчян М.В., Топузян В.О., Алебян Г.П., Асатрян Р.П. // Хим.-фарм. ж., 2006, т.40, №3, с. 18.
- [13] Алексанян М.С., Карапетян А.А., Стручков Ю.Т., Топузян В.О., Несунц Н.С. // Хим. Ж. Армении, 1993, т.46, No 1-2, с.70.
- [14] Топузян В.О., Овсепян М.С., Мкртчян М.В., Оганесян А.А. // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №1-2, с. 91.
- [15] Топузян В.О., Несунц Н.С., Акопян А.З., Дургарян Л.К., Власенко Э.В., Пароникян Р.В., Мнджоян О.Л. // Хим.-фарм. ж., 1992, т.26, №7-8, с. 31.
- [16] Топузян В.О., Акопян А.З., Дургарян Л.К., Власенко Э.В., Пароникян Р.В., Тер-Захарян Ю.З. // Хим.-фарм. ж., 1995, т.29, №3, с. 42.
- [17] Оганесян А.А., Хачванкян Г.Ю., Мкртчян М.В., Топузян В.О. // "Химическая наука Армении на пороге XXI века", тезисы докладов. Ереван, 2000, с.107.
- [18] Топузян В.О., Оганесян А.А., Хачванкян Г.Ю., Мкртчян М.В. // 1^{ая} Всероссийская конференция по химии гетероциклов. 19-23 сентября. Суздаль 2000, с.387.
- [19] Топузян В.О., Оганесян А.А., Мкртчян М.В., Хачванкян Г.Ю., Овсепян М.С., Паносян Г.А. // Хим.ж. Армении, 2004, т.57, №1-2, с. 119.
- [20] Григорян А.А., Амбарцумян А.А., Мкртчян М.В., Топузян В.О., Алебян Г.П., Оганесян А.А., Овсепян М.С.// Биотехнология, 2005, №4, с. 59.
- [21] Топузян В.О., Оганесян А.А., Мкртчян М.В., Овсепян М.С., Мамян С.С. // Хим.ж. Армении, 2005, т.58, №3, с. 105.
- [22] Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю., Котоликян А.С., Паносян Г.А. // ЖОрХ, 2001, т.37, вып. 3, с. 379.
- [23] Danagulyan G., Nersisyan A., Boyakhchyan A., Danagulyan A., Topuzyan V., Mkrtchyan M., Muradyan R., Arsenyan F. // 5th Joint meeting on Medicinal chemistry, 2007, Book of abstracts, p.79.
- [24] Топузян В.О. // Вестник медицинского института им.Меграбяна, 2006, т.2, с.20.
- [25] Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю. // ЖОрХ, 1993, т.29, вып.1, с. 212.
- [26] Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю. // Хим.ж. Армении, 2000, т.53, №1-2, с. 81.
- [27] Topuzyan V., Khachvankyan G., Mkrtchyan M., Karapetyan H. // 12 th Symposium on Chemistry of Heterocyclic Compounds and 6 th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry. Brno, Czech Republic, September 1-4, 1996, p.C20.
- [28] Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю., Котоликян А.С., Тамазян Р.А., Паносян Г.А. // 1^{ая} Всероссийская конференция по химии гетероциклов. 19-23 сентября. Суздаль 2000, с.386.
- [29] Топузян В.О., Несунц Н.С. // Хим.ж. Армении, 2003, т.56, №4, с. 45.
- [30] Bowden K., Perjessy A., Benko J., Fabian W.M.F., Kolthmair E., Melikian G.S., Hritzova O., Levia K., Vollarova O., Topuzzian V.O., Kirakjossian N., Nissinen M. // J. Chem.Res. (M), 2002, p. 720.
- [31] Vorbruggen H. // Acc.Chem.Res., 1995, v.28, p.509.
- [32] Оганесян А.А. // Информационные технологии и управление, 2003, №4, с. 199.
- [33] Арутюнян Л.Г. // Информационные технологии и управление, 2004, №1, с. 185.
- [34] Топузян В.О., Арутюнян Л.Г. // Информационные технологии и управление, 2004, №1, с. 68.
- [35] Топузян В.О., Оганесян А.А., Паносян Г.А. // ЖОрХ, 2004, т.40, №11, с.1692.

- [36] *Топузян В.О., Оганесян А.А., Мкртчян М.В., Арутюнян Л.Г., Казанчян М.М., Овсепян М.С.* // Международная конференция по химии гетероциклических соединений, посвященная 90-летию со дня рождения А.Х. Коста. Москва 17-21 октября, 2005. Сборник тезисов, с.У40.
- [37] *Topuzyan V.O., Hovhannesyan A.A., Mkrtchyan M.V., Hovsepyan M.S., Harutyunyan L.H., Khazanjyan M.M.* // Proceedings of the international conference «Advanced biotechnology: perspectives of development in Armenia» Republic of Armenia, Tsakhkadzor, July 12-14 2006. Yerevan, 2006, p. 60.
- [38] *Topuzyan V.O., Ghazanjyan M.M., Hovhannesyan A.A., Mkrtchyan M.V., Hovsepyan M.S., Paronikyan R.G., Djaghatspanyan I.A.* // Chemistry of nitrogen containing heterocycles. in International conference. Kiev October 2-4, 2006, p.151
- [39] *Топузян В.О.* // Вестник медицинского института им.Меграбяна, 2007, т.3, с.137.
- [40] *Nakao R., Oka K., Fukumoto T.* // Bull.Chem.Soc.Japan, 1981, v.54, p.1267.
- [41] *Brook M.A., Chan T.H.* // Synthesis, 1983, p.201.
- [42] *Pellegata R., Italia A., Villa M.* // Synthesis, 1985, p.517.
- [43] *Басенко С.В., Воронков М.Г.* // ЖОХ, 2004, т.74, с.545.
- [44] *Будовский Э.И., Чжан Чжи-цин, Кочетков Н.К.* // ЖОХ, 1961, т. 32, с. 1279.
- [45] *Nalepa K., Bekarek V., Slouka J.* // J.Prakt.Chem., 1972, v. 314, p. 851.
- [46] *Будовский Э.И., Хомутов Р.М., Карпейский М.Я., Северин Е.С., Кочетков Н.К.* // ЖОХ, 1960, т. 30, с. 2569.
- [47] *Nalepa K., Zednikova G., Marek J., Travnicek Z.* // Monach. Chem., 1999, v. 130, p. 471.
- [48] *Овакимян С.С., Джанполадян Е.Г., Топузян В.О., Киракосян Н.А., Овсепян Л.М., Карагезян К.Г., Казарян Г.С., Карагезян М.К.* // X Международная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов. Тезисы докладов, Москва, 1998, с. В29.
- [49] *Карагезян К.Г., Топузян В.О., Овакимян С.С., Джанполадян Е.Г., Киракосян Н.А., Овсепян Л.М., Карагезян М.К.* // IV Съезд по радиационным исследованиям. Тезисы докладов, Москва, 2001, т.2, с.450.
- [50] *Карагезян К.Г., Топузян В.О., Мелик-Оганджян Р.Г., Овнанян К.О., Элбакян Г.В., Джанполадян Е.Г., Овакимян С.С., Захарян А.С., Данилова Л.Л.* // Современные аспекты реабилитации в медицине. Материалы I Международной конференции. Ереван, 2003, с.171.
- [51] *Топузян В.О.* Взаимосвязь химическая структура – биологическая активность. Сборник трудов. Ереван, 1997, с. 199.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №4, 2007** Химический журнал Армении

УДК 547.772

**АЛКИЛИРОВАНИЕ NH-ГЕТЕРОЦИКЛОВ ДИГАЛОГЕНАЛКАНАМИ В УСЛОВИЯХ
МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА**

Г. В. АСРАТЯН и О. С. АТТАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

В обзоре обсуждаются новые данные по применению межфазного катализа в химии гетероциклических соединений. Рассматриваются реакции алкилирования NH-гетероциклов с дигалогеналканами в условиях межфазного катализа.

Библ. ссылок 43.

Межфазному катализу посвящена обширная литература, включая монографии [1-5] и обзоры по отдельным аспектам этой проблемы [6-15]. В приведенных источниках частично затрагиваются вопросы, связанные с превращениями гетероциклических соединений в условиях межфазного катализа (МФК). Однако в них, за исключением монографии [5], нет сведений по алкилированию NH-гетероциклов дигалогеналканами.

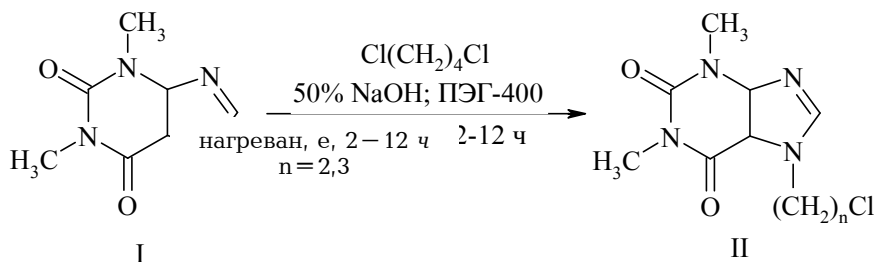
В настоящем обзоре систематизированы опубликованные преимущественно за последние двадцать лет литературные данные по применению МФК в химии гетероциклических соединений, в частности, по алкилированию NH-гетероциклов дигалогеналканами.

Применение метода МФК в химии NH-гетероциклических соединений в большинстве случаев дает очень хорошие результаты. При выборе условий проведения реакции следует учитывать природу азота, алкилирующего агента и растворителя, стехиометрию и порядок прибавления реагентов. Подробное изучение влияния указанных и других факторов на ход процесса позволяет найти оптимальные условия алкилирования серии азотов дигалогеналканами.

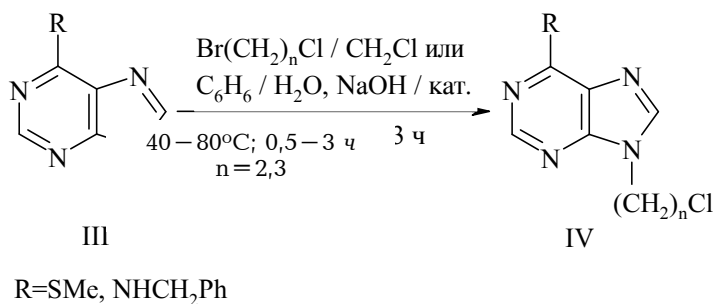
N-Алкилирование NH-гетероциклов дигалогеналканами

Прямое алкилирование NH-гетероциклов α,ω -дигалогеналканами является первой стадией получения N-винильных производных гетероциклов. Соответствующие 2-хлорэтилпроизводные представляют также большой интерес для медицины. В частности, известно, что ранняя терапия рака базировалась и частично продолжает базироваться на алкилирующих агентах (цитостатиках), первыми из которых были азотистый иприт и аналогичные ему вещества, содержащие в качестве фармакофорной группы 2,2'-дихлордиэтиламинный фрагмент, связанный с алифатической, ароматической или гетероароматической основой. Предполагается, что эти агенты алкилируют гуаниновое основание ДНК опухолевой клетки по имидазольной части, приводя к отщеплению сахарофосфата и останавливая таким образом деление этих клеток [16].

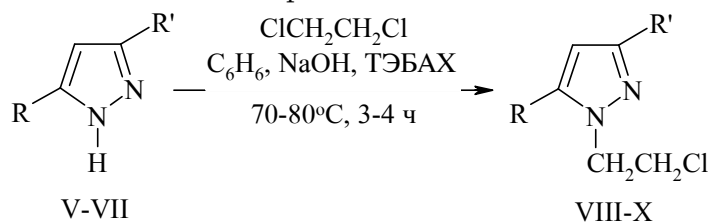
Одновременно нами [17] и другими исследователями [18] были опубликованы данные по алкилированию NH-гетероциклов дихлорэтаном в условиях МФК. В работе [18] описано алкилирование теофилина (I) 1,2-дихлорэтаном и 1,3-дихлорпропаном в присутствии водной щелочи и каталитического количества ПЭГ-400. Выходы хлоралкилпроизводных II составляют 80-98%.



Алкилирование пуринов III α -бром- ω -хлоралканами позволяет с хорошими выходами региоспецифично получать 6-замещенные-9-(ω -хлоралкил)пурины IV. По завершении реакции с 1-бром-2-хлорэтаном продукты подвергаются каталитическому дегидрохлорированию в 9-винилпурины. 9-(3-Хлорпропанпурины) ($n=3$) в аналогичных условиях не дегидрохлорируются [19].



Первые работы по алкилированию пиразолов V-VII дихлорэтаном [17, 20-22] показали, что протекание этих простых реакций зависит от ряда условий – основности пиразола, температуры реакции, соотношения реагента и субстрата, количества основания, последовательности его прибавления.



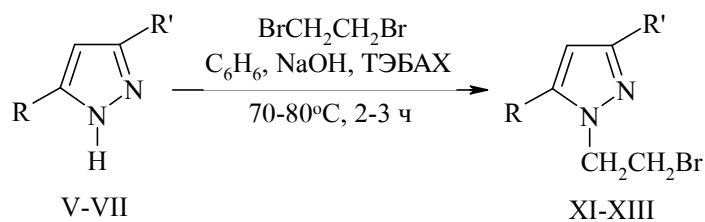
V, VIII R=R'=H; VII, IX R=H, R'=CH₃ и R=CH₃, R'=H; VI, X R=R'=Me

Попытка проведения реакций в каталитической системе (вода– бензол–NaOH–ТЭБАХ) не привела к желаемым результатам. Алкилирование соединений V-VII происходило медленно с невысокими выходами продуктов VIII-X.

Проведенные нами исследования [20-22] показали, что из реакционной среды можно исключить воду или бензол. При этом выходы алкилированных продуктов достигают 80-90%.

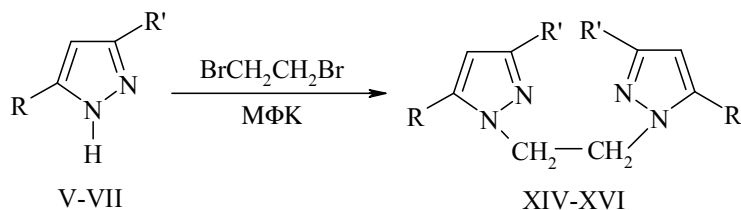
Результаты алкилирования соединений V-VII дихлорэтаном показали, что, как и ожидалось, в зависимости от основности азолов электрофильное замещение может сопровождаться элиминированием дихлорэтана. Введение электронодонорных метильных заместителей в пиразольное кольцо увеличивает электронную плотность на атоме пиразольного азота, затрудняя генерирование пиразольного аниона, и основание расходуется на β-элиминирование дихлорэтана. Так, если при алкилировании пиразола (V, pKa 2,53) выделен преимущественно продукт замещения (VIII), то в случае 3(5)-метилпиразола (VI, pKa 3,55) и диметилпиразола (VII, pKa 4,38) в значительных количествах образуется также хлористый винил. Поэтому при алкилировании 3,5-диметилпиразола необходим семикратный избыток щелочи, т. к. основная ее часть расходуется в результате конкурирующей реакции β-элиминирования дихлорэтана.

Закономерности, обнаруженные при алкилировании пиразолов дихлорэтаном, соблюдаются и в случае дибромэтана [22].



V, XI R=R'=H; VII, XII R=H, R'=CH₃ и R=CH₃, R'=H; VI, XIII R=R'=Me

Следует отметить, что для получения оптимальных выходов соединений (XI-XIII) при алкилировании пиразолов дибромэтаном необходим 5-10-кратный избыток последнего. Уменьшение количества этого реагента приводит к образованию значительных количеств биспиразолов XIV-XVI. Например, при алкилировании пиразола V 1,2-дибромэтаном при соотношении реагентов 1:3 образуется 1,2-бис(пиразол-1-ил)этан (XIV) с 30% выходом.

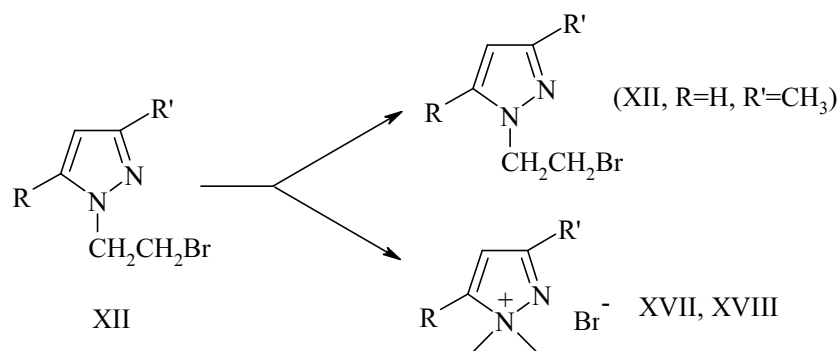


V, XIV R=R'=H; VII, XV R=H, R'=CH₃ и R=CH₃, R'=H; VI, XVI R=R'=Me

Как и следовало ожидать [23], при моноалкилировании 3(5)-метилпиразола (IV) образуется смесь изомерных продуктов IX и XII с общим выходом 80-85%.

По данным спектров ЯМР ¹H, соотношение изомерных пиразолов 3-CH₃:5-CH₃ составляет 3:2. Индивидуальные изомеры (IX, 3-CH₃ и 5-CH₃) были выделены фракционированием их смеси [24]. Отнесение изомеров сделано на основании данных спектров ЯМР ¹H по значениям химических сдвигов кольцевых протонов и метильной группы в CCl₄ и бензоле [25].

При попытке разделения изомеров XII фракционированием при 110-115°C/3 мм рт.ст. нам удалось выделить и характеризовать лишь 1-(β-бромэтил)-3-метилпиразол (XII, R = H, R' = CH₃), остальная часть подвергается внутримолекулярному алкилированию с образованием бромидов 5(7)-метил-4-аза-азониаспиро[2,5]-гепта-4,6-диена (XVII, XVIII), вследствие чего дальнейшее разделение изомеров затрудняется.

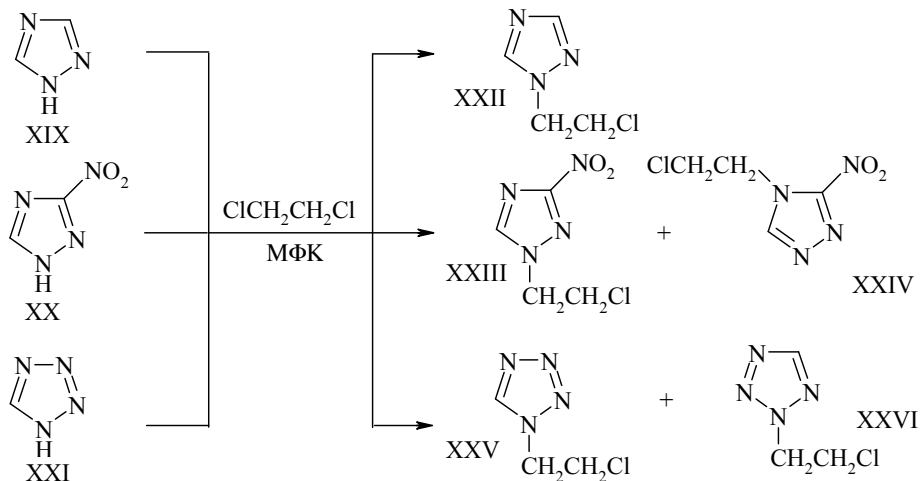


XVII R=H, R'=CH₃; XVIII R=CH₃, R'=H

Алкилирование 1,2,4-триазола (XIX), 3-нитро-1,2,4-триазола (XX) и тетразола (XXI) дихлорэтаном изучено нами в каталитической системе твердая фаза – жидкость (органический растворитель – КОН-ТЭБАХ) [26]. Найдено, что определяющим фактором реакционной способности изученных азолов является их кислотность. Результат реакции зависит также от природы растворителя, но не зависит от строения четвертичной аммониевой соли (ЧАС). Так, если алкилирование триазола (XIX) (pKa 15,4) завершается через 4-5 ч, а 3-нитротриазола (XX) (pKa 6,8) – через 8 ч, то тетразола (XXI) (pKa 4,3) – только через 12 ч.

Такая ощутимая разница связана с меньшей нуклеофильностью N-аниона тетразола.

В то время как для алкилирования соединений (XIX, XXI) удовлетворительными растворителями являются диоксан и ацетонитрил, то для соединения XX они не пригодны. Его удастся проалкилировать в диметилформамиде.

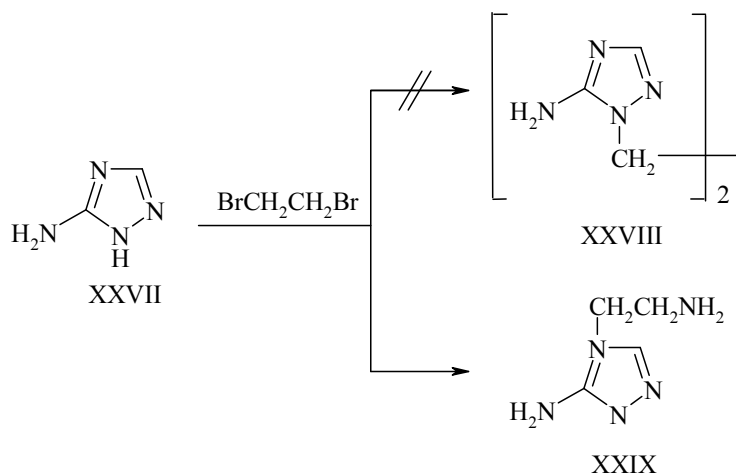


На примере реакции триазола (XIX) с дихлорэтаном в ацетонитриле показано, что использование ЧАС различного строения практически не влияет на выход

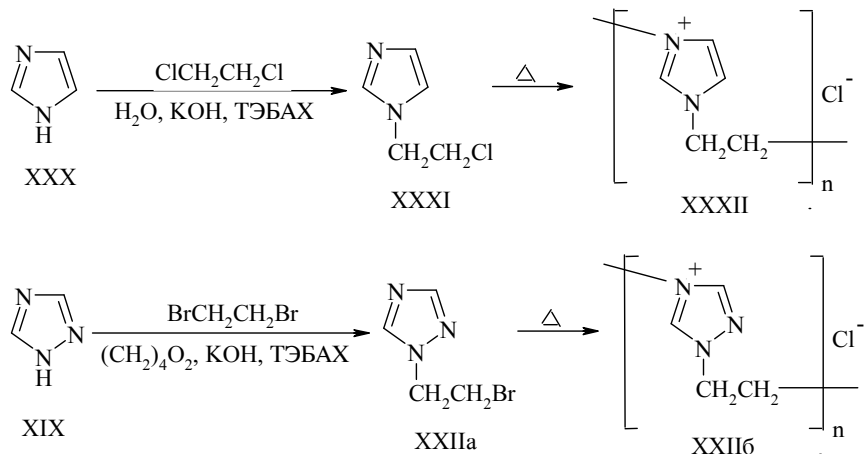
соединения (XXII) (68-70%), в отсутствие же катализаторов выход XXII резко падает (~30%).

При исследовании изомерного состава продуктов XXII-XXIV было найдено, что из теоретически возможных двух изомеров [27] при алкилировании 1,2,4-триазола (XIX) дихлорэтаном образуется только один. Наличие двух сигналов кольцевых протонов при 8,30 и 7,95 м.д. у соединения XXII однозначно указывает, что заместитель находится в первом положении [28]. Дегидрохлорированием соединений XXIII и XXIV выделены 1-винил-3-нитро- и 4-винил-1,2,4-триазолы. Отнесение изомеров сделано на основании ИК- [29] и ЯМР ^1H -спектров. Позже авторы работы [30] практически повторили нашу работу [26], не ссылаясь на нас, с той лишь разницей, что вместо дихлорэтана 3-нитро-1,2,4-триазол алкилировали дибромэтаном. Далее дегидробромированием алкилированных продуктов из теоретически возможных двух изомеров получили только один. Как и ожидалось, алкилирование тетразола приводит к двум продуктам (XXV и XXVI) в соотношении 3:2 по данным ЯМР ^1H -спектров. Нам не удалось выделить и характеризовать соединение (XXV) ввиду разложения в процессе перегонки. Наличие последнего доказано образованием соответствующих винилтетразолов при дегидрохлорировании изомерной смеси (XXV и XXVI). В ЯМР ^1H -спектрах винилтетразолов зафиксированы синглеты кольцевых протонов (8,70 и 9,56 м. д.). Сигнал в более сильном поле соответствует 2-винилтетразолу [31].

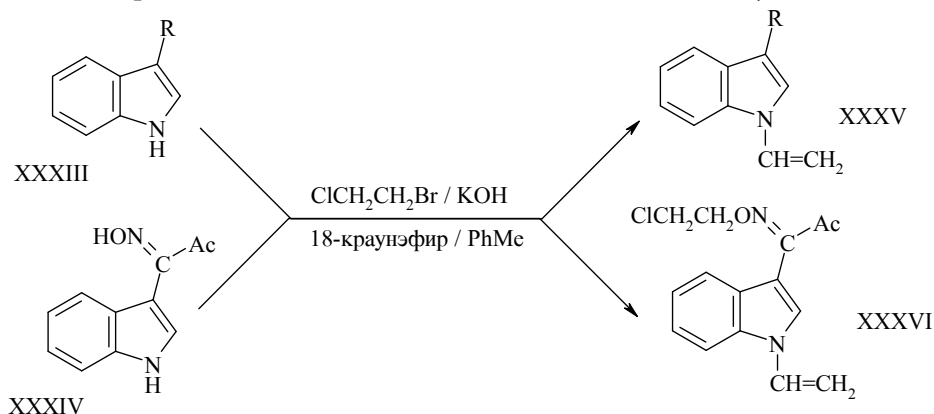
Ожидалось, что при алкилировании 5-амино-1,2,4-триазола (XXVII) 1,2-дибромэтаном (молярное соотношение 2:1) в ДМФА основными продуктами реакции будут изомерные бис-(5-аминотриазол-1-ил)этаны (XXVIII). Однако выделенное из реакционной массы соединение, по данным элементного анализа, ЯМР ^1H - и ИК-спектров, соответствует структуре 5-амино-4-(2-аминоэтил)-1,2,4-триазола (XXIX) [32].



Нами найдено, что определяющим фактором для выделения 1-(β-хлорэтил)имидазола (XXXI) является основность исходного имидазола (XXX, рКа 6,95) [33]. При перегонке соединение (XXXI) претерпевает межмолекулярную кватернизацию с образованием полиаммониевой соли XXXII. Такая же картина наблюдается и при перегонке 1-(β-бромэтил)-1,2,4-триазола (XXIIa).



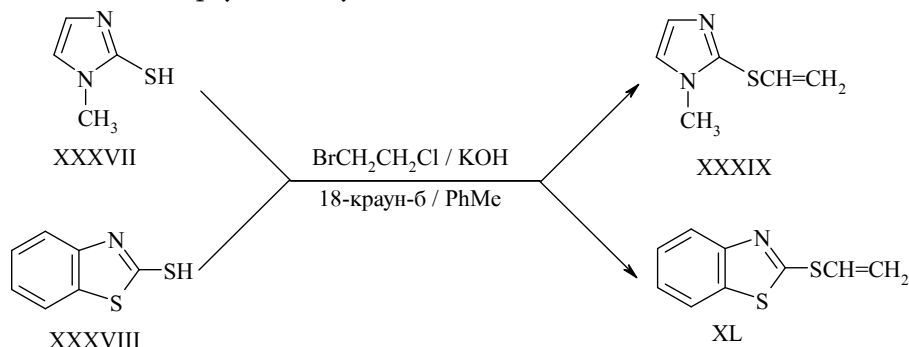
В работе [34] описан новый межфазно-каталитический метод синтеза N- и S-винильных производных гетероциклических соединений из NH-гетероциклов XXXIII, XXXIV и тиолов XXXVII, XXXVIII. Установлено, что МФК система жидкость – твердое тело (BrCH₂CH₂Cl–KOH–18-краунэфир–толуол) является наиболее активной в синтезе N-винилпроизводных индола XXXV, XXXVI из соответствующих индолов.



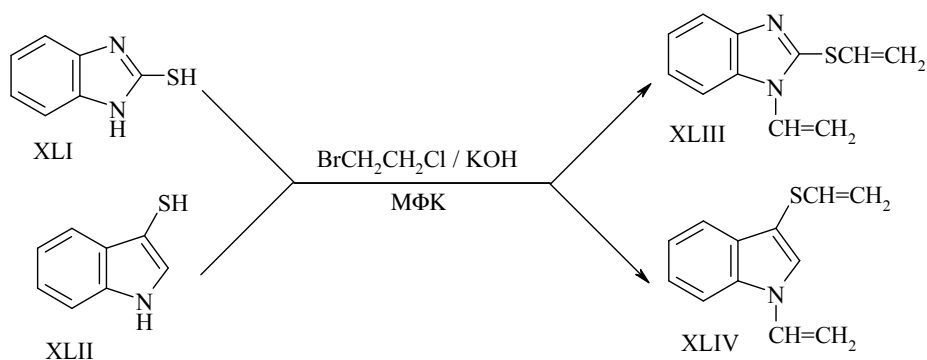
R=H, CHO, COMe

Образование винильных производных происходит через промежуточные 2-хлорэтилпроизводные, зарегистрированные методом ГЖХ-МС. Например, в реакции винилирования индола зарегистрирован интермедиат 1-(2-хлорэтил)индол, 179 (M⁺, 42), а для оксима 3-ацетилиндола-4-хлорпроизводное (XXXVI) является конечным продуктом.

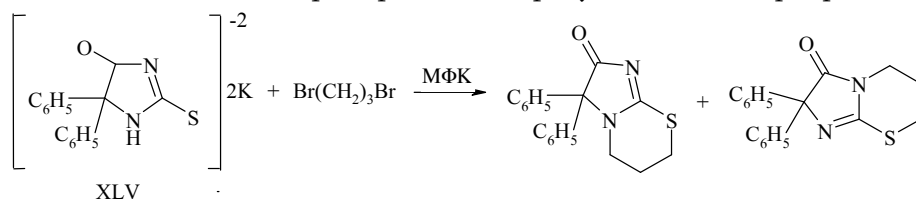
Тиолы 1-метилимидазола XXXVII и бензотиазола XXXVIII также были селективно превращены нами в соответствующие винилтиопродукты XXXIX, XL в системе $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ –KOH–18-краун-6–толуол.



Кроме того, показана возможность получения N,S-дивинилпроизводных XLIII, XLIV. Так, реакция 2-меркаптобензимидазола (XLI) с 1-бром-2-хлорэтаном в условиях МФК приводит к образованию XLIII и XLIV с 43-56% выходами.



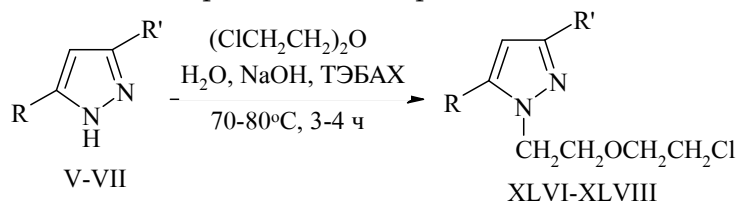
Интересно, что если в субстрате содержатся три потенциальных реакционных центра – атомы N, O и S, алкилирование происходит только по атомам азота и серы. Примером подобного протекания реакции служит алкилирование 5,5-дифенил-4-имидазолон-2-тиона (XLV) дибромпропаном в присутствии солей фосфония [35].



Алкилирование пиразолов (V–VII) 2,2'-дихлордиэтиловым эфиром осуществлено в условиях МФК с использованием системы жидкость–жидкость (вода–реагент–NaOH–ТЭБАХ) [36].

Опыты показали, что из реакционной среды можно исключить растворитель, роль которого фактически выполняет избыток реагента. В условиях моноалкилирования

(четырёхкратное мольное количество 2,2'-дихлордиэтилового эфира) продуктами реакции являются N-[2-(2-хлорэтокс)этил]пиразолы XLVI-XLVIII.

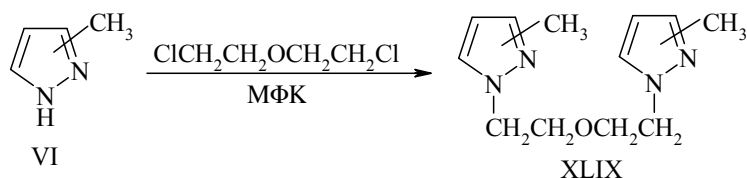


V, XLVI R=R'=H

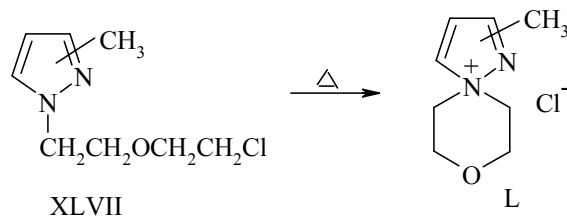
VII, XLVII R=H, R'=CH₃ и R=CH₃, R'=H

VI, XLVIII R=R'=Me

Уменьшение количества реагента до эквимольного приводит к образованию значительного количества биспродуктов. Например, при эквимольном алкилировании 3(5)-метилпиразола (VI) с 40% выходом образуется 2,2'-бис[3(5)-метилпиразол-1-ил]диэтиловый эфир (XLIX).

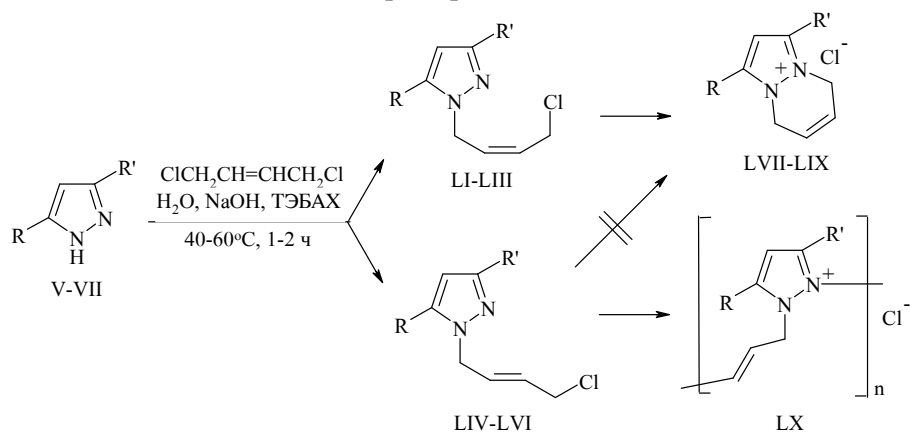


Благодаря таутомерному равновесию 3- и 5-метилпиразолов [23] при моноалкилировании дихлорэфиром образуется смесь изомеров XLVII R = H, R' = CH₃ и R = CH₃, R' = H, при этом общий выход продуктов XLVII составляет 90%. По данным спектров ЯМР ¹H, соотношение изомеров составляет 3:2, соответственно. Попытка их разделения фракционированием при 190-200°C (5 мм рт ст) не увенчалась успехом из-за внутримолекулярной циклизации с образованием 2-метил-8-окса-5-азоний-1-азаспиро[4,5]дека-1,3-диенхлорида (L).



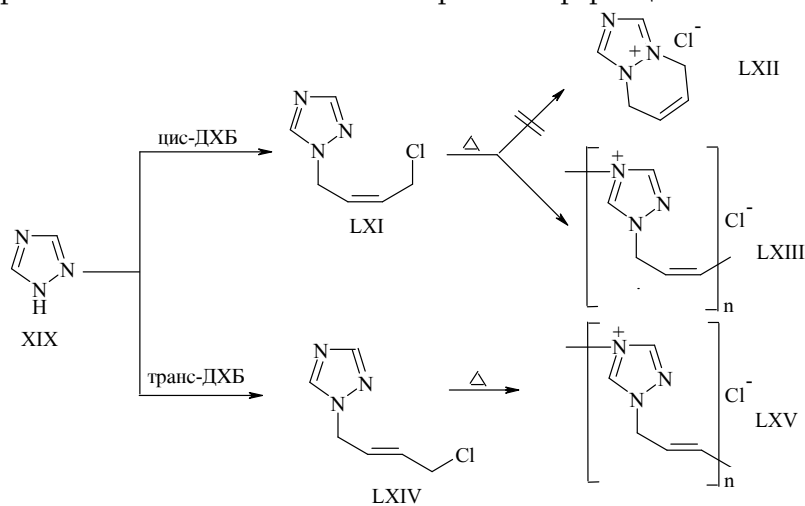
Установлено [37], что в каталитической двухфазной системе жидкость-жидкость при взаимодействии пиразолов V-VII с цис- и транс-1,4-дихлорбутен-2-ами (ДХБ) в присутствии ТЭБАХ без растворителя при 40-60°C в зависимости от соотношения реагентов образуются либо моно-, либо биспродукты алкилирования. Так, в условиях моноалкилирования (4-кратное мольное количество ДХБ) продуктами реакции

пиразолов V-VII с *цис*-ДХБ являются соли замещенных 5,8-дигидропиразоло[1,2-а]пиридазиния-9 LVII-LIX, образующиеся путем внутримолекулярной циклизации промежуточных 1-*цис*-пиразолов LI-LIII по атому N₍₂₎. При алкилировании же *транс*-ДХБ образуются 1-*транс*-пиразолы LIV-LVI. Последние при длительном стоянии (20-30 сут) постепенно претерпевают межмолекулярную кватернизацию с образованием полисоли LX, что было показано на примере соединения LV.



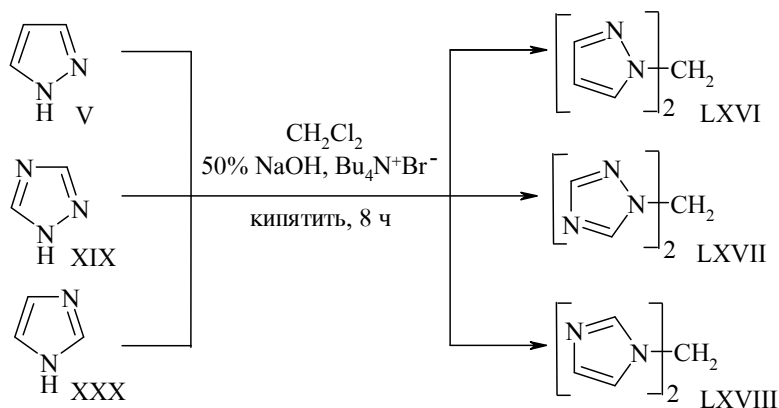
В отличие от пиразолов, алкилирование 1,2,4-триазола (XIX) успешно протекает в несколько иных условиях, а именно, в безводной среде, в системе твердая фаза–жидкость (диоксан–KOH–ТЭБАХ). Соединение LXI при попытке выделения вместо обычной внутримолекулярной циклизации в продукт LXII подвергается спонтанной поликватернизации по атому N₍₄₎ с образованием полисоли LXIII.

Продуктом взаимодействия соединения XIX с *транс*-ДХБ в условиях моноалкилирования является полисоль LXV *транс*-конформации.

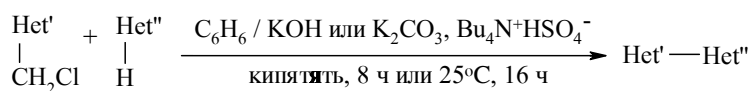


Алкилирование пиразола (V), имидазола (XXX) и 1,2,4-триазола (XIX) хлористым метиленом в системе жидкость–жидкость может быть рекомендовано в качестве

препаративного метода получения диазоалилметанов LXVI-LXVIII с 62-90% выходом [38-40].



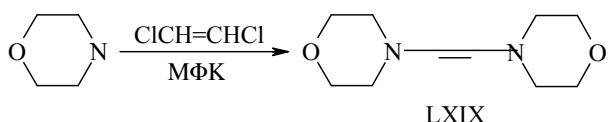
При алкилировании хлористым метиленом смеси пиразола и имидазола образуется смесь всех трех возможных продуктов, содержащая до 50% несимметричного диазоалилметана, который из нее трудно выделить [40]. Разнообразные несимметричные диазоалилметаны можно получить селективно и с хорошими выходами реакцией 1-хлорметилдiazолов с диазолами в системе жидкость–твердое тело [41].



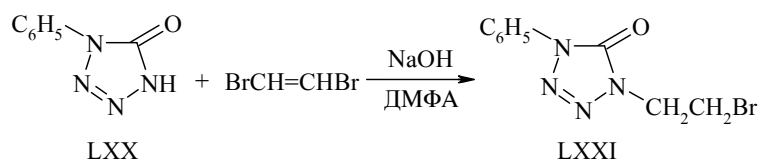
Het' = пиразол, 3(5)-метилпиразол, 3,5-диметилпиразол, бензпиразол, 2-R-бензпиразол

Het'' = пиразол, 3(5)-метилпиразол, 3,5-диметилпиразол, 3-фенил-4-метилпиразол, бензпиразол, имидазол

Недавно осуществлено алкилирование морфолина в условиях МФК дихлорэтиленом [42] в присутствии ТЭБАХ, приводящее к 1,2-бис-морфолиноэтилену с 65% выходом.



В заключение можно отметить также работу [43], в которой показано, что применение метода МФК при алкилировании 1-R-тетразол-5-онов (LXX) дибромэтаном не дает заметных преимуществ. По этой причине в дальнейшем для осуществления этой реакции в качестве растворителей использовались диметилформамид или ацетонитрил в сочетании с такими основаниями, как гидроксид натрия или триэтиламин. В этих условиях при 80°C реакция протекает с достаточно высокой скоростью и соответствующие 1-фенил-4-R-тетразол-5-оны (LXXI) образуются с высокими выходами.



NH-ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ԱԼԿԻԼԱՑՈՒՄԸ ԴԻՀԱԼՈԳԵՆԱԼԿԱՆՆԵՐՈՎ ՄԻՋՖԱԶ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ և Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ

Մենագրությունում առաջին անգամ հեղինակների կողմից փորձ է արվել իմի բերել վերջին 20 տարիներին գրականության մեջ հայտնի աշխատանքների տվյալները միջֆազ կատալիզի պայմաններում NH-հետերոցիկլների ալկիլացումը դիհալոգենալկաններով: Վերլուծվել են ազոլների դիքլորէթանով և 1,4-դիքլորբուտեն-2-ով ալկիլացման ռեակցիաների արդյունքները, ինչպես նաև իզոմերների ստացման հնարավորությունները և նրանց իդենտիֆիկացիան ՄՄՌ ^1H սպեկտրոսկոպիայի կիրառմամբ:

ALKYLATION OF NH – HETEROCYCLES BY DIHALOGENEALKANES IN THE INTERPHASE CATALYSIS CONDITIONS

G. W. HASRATYAN and H. S. ATTARYAN

In the present review first we have tried to summarize the literature data for last 20 years about alkylation of NH-heterocycles by dihalogenealkanes. Results of alkylation reactions of azoles by dichloroethane and 1,4-dichlorobutene-2 as well as possibilities of formation of isomers and their identification by NMR ^1H spectroscopy are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Straks C.M., Liotta C. Phase Transfer Catalysis Principles and Techniques. New York, London; Acad. Press, 1978.
- [2] Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980.
- [3] Dehmlow E.V., Dehmlow S.S. Phase transfer Catalysis. Weinheim: Springer verlag Chemie, 1980.
- [4] Яновская Л.А., Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1982.
- [5] Гольберг Ю.Ш. Избранные главы межфазного катализа. Рига, Знание, 1989.
- [6] Торосян Г.О., Паравян С.Л. // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, с. 351.
- [7] Макоша М., Федорыньски М. // ЖВХО, 1979, т. 24, с. 466.
- [8] Alper H. // Adv. Organomet. Chem., 1981, v. 19, p. 183.
- [9] Dehmlow E.V. // Chimia, 1980, Bd. 34, s. 12.
- [10] Jmai Y.J. // Macromol. Sci. Chem., 1981, v. 15A, p. 833; C. A., 1981, v. 94, 209211.
- [11] Regen S.L. // Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.), 1979, v. 18, p. 421.
- [12] Akelah A., Sherrington D.C. // Chem. Rev., 1981, v. 81, p. 557.

- [13] *Gokel G. W.* // Chemalog Hi-Jites, 1981, v. 5, p. 1.; С. А. 1981, v. 94, 207908.
- [14] *Makosza M.* // In: Suzvey of Progress in Chemistry, 1980, v. 9, p. 1.
- [15] *Колдобский Г.И., Островский В.А., Осипова Г.Ф.* // ХГС, 1983, №11, с. 1443.
- [16] *Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В.* Основы органической химии лекарственных веществ. М., Мир, 2003, с. 192.
- [17] *Дарбинян Э.Г., Атнарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Мацоян С.Г.* А.с. 1135743 (СССР) // Б. И., 1985, № 3.
- [18] *Kalcheva V.B., Apostolova T.M., Anakiva V.Z.* // J. Prakt. Chem., 1985, v. 327, №1, p. 165.
- [19] *Рамзеева Н.П., Лидак М.Ю., Гольберг Ю.Ш., Шиманская М.В.* // ЖОрХ, 1988, т. 24, №5, с. 1090.
- [20] *Асратян Г.В., Атнарян О.С., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* // ЖПХ, 1980, №6, с. 1296.
- [21] *Атнарян О.С., Мацоян С.Г., Мартиросян С.С.* // ХГС, 2005, №4, с. 533.
- [22] *Атнарян О.С., Мартиросян С.С., Асратян Г.В., Мацоян С.Г.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №3, с. 70.
- [23] *Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, №3, с. 153.
- [24] *Атнарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Паносян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №8, с. 511.
- [25] *Bertrand M., Elguero J., Jacquier R., Le Gras J.* // C.r., 1956, v. 262, p. 782.
- [26] *Атнарян О.С., Асратян Г.В., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №10, с. 630.
- [27] *Grath L.T., Truitt P.* // Org. chem., 1968, v. 33, №1, p. 2956.
- [28] *Gold H.* // Ann., 1965, v. 688, p. 205.
- [29] *Скворцова Г.Г., Домкина Е.С., Махно Л.П., Воронков В.К., Горяшикова Д.Д., Чипанина Н.А.* // ХГС, 1973, с. 1566.
- [30] *Кофман Т.П., Карцева Г.Ю.* // ЖОрХ, 2001, т. 37, вып. 5, с. 744.
- [31] *Белоусов А.М., Гареев Г.А., Киранова Л.П., Верещагин Л.И.* // ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 2622.
- [32] *Баршин М.И., Громова С.А., Андрианова И.И., Меликов В.В.* // ЖОХ, 2001, т. 71, №4, с. 696.
- [33] *Хачатрян С.Ф., Атнарян О.С., Мацоян С.Г., Киноян Ф.С., Асратян Г.В.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 58, №1-2, с. 134.
- [34] *Абеле Э., Дзенитис О., Рубина К., Лукевиц Э.* // ХГС, 2002, №6, с. 776.
- [35] *Kies-Koponowicz k., Zeijc A., Mihalajezk M., Zatorski A.* // Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 409.
- [36] *Атнарян О.С., Мартиросян С.С., Паносян А.Г., Мацоян С.Г.* // ЖОХ, 2004, т. 74, вып. 8, с. 1365.
- [37] *Атнарян О.С., Асратян Г.В., Элиазян Г.А., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Дарбинян Э.Г.* // ХГС, 1989, №4, с. 497.
- [38] *Clazamunt, Elguero J., Meco T.* // J. Heterocycl. Chem., 1983, v. 20, №5, p. 1245.
- [39] *Julia S., Delmazo J.M., Avila L., Elguero J.* // Org. Prep. Proced. Int., 1984, v. 15, №5, p. 299.
- [40] *Julia S., Sala P., Delmazo J.M., Sanoho M., Ochoa C., Elguero J., Fayet J.P., Vertut M.C.* // J. Heterocycl. Chem., 1982, v. 19, №5, p. 1191.
- [41] *Julia S., Martinez-Martorell C., Elguero J.* // Heterocycles, 1986, v. 24, №8, p. 2233.
- [42] *Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Инджикян М.Г.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 95.
- [43] *Поплавская Ю.В., Алаш Л.В., Колдобский Г.И.* // ЖОрХ, 2000, т. 36, вып. 2, с. 1847.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №4, 2007** Химический журнал Армении

УДК 542.97:542.91+547.254.6

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕБЕЛКОВЫХ α -АМИНОКИСЛОТ

А. С. САГИЯН

Научно-исследовательский институт биотехнологии
МТ и ЭР Республики Армения, Ереван
Ереванский государственный университет

1. Аспекты применения небелковых аминокислот

Среди оптически активных соединений, обладающих физиологической активностью, особое место занимают α -аминокислоты, которые широко используются в пищевой промышленности [1,2], животноводстве и птицеводстве [3,4], медицине и фармакологии [5] и других областях науки и техники [6,7]. В последнее время внимание исследователей все больше привлекают небелковые α -аминокислоты, которые не обнаруживаются в белковой цепи, не имеют соответствующих транспортных РНК и кодового триплета или не появляются среди белковых аминокислот в процессе посттрансляционных модификаций [8].

Исследования последних лет показывают, что многие небелковые α -аминокислоты входят в состав современных высокоактивных противораковых препаратов, средств, применяемых для борьбы с алкогольной и наркотической зависимостью, и других важных медицинских препаратов [9,10]. Кроме того, вовлечение неприродных аминокислот в круг биологических и медицинских исследований привело к открытию ряда новых потенциально активных медицинских препаратов, пищевых добавок и агрохимикатов [11]. По данным маркетинга, в мире ежегодно увеличивается потребность в небелковых аминокислотах примерно на 10%.

Особое место среди небелковых α -аминокислот занимают α -метилзамещенные аминокислоты, которые в качестве специфических необратимых ингибиторов ферментов применяются в биохимии и энзимологии для выяснения механизмов ряда биокаталитических процессов [12], обладают мощной гипертензивной и антисептической активностью, противоопухолевым и радиопротекторным действием [13]. В частности, включение α -метил-L-диоксифенилаланина в состав

лекарственного препарата DOPA позволяет исключить нежелательные побочные процессы при лечении паркинсонизма [14,15]; α -метилтриптофан применяют при лечении стафилококковых инфекций [16]; α -метилтирозин является ингибитором фермента тирозингидроксилазы, обуславливающего превращение тирозина в 3,4-диоксифенилаланин – важный промежуточный продукт биосинтеза адреналина.

Небелковые α -аминокислоты входят также в состав различных лекарственных препаратов в качестве фармакологически активных агликонов. Так, сильный антибиотик леуциностатин А, обладающий противоопухолевой активностью, содержит три остатка (S)- α -метиламинопропионовой кислоты [17], О-метил-L-треонин применяется для синтеза важного физиологически активного пептида 3-О-метилтреонинокситоцина [18]; β -N-аминозамещенные производные аминокислот входят в состав антибиотиков туберактиномицина [19], блеомицина [20], эдеина [21], капреомицина [22], А-19003 [23]; (S)-замещенные цистеины входят в состав ряда цистеинсодержащих фармакологически активных пептидов [24]; включение D-*allo*-изолейцина в состав антибиотика Dactinomycine D придает препарату антиканцерогенную активность [25], симпатомиметический препарат N-карбоксифенилпролиллизин является составной частью антигипертензивного препарата lysinopril [26], производные L-лизина, L-оксипролина и D-фенилаланина входят в состав противораковых препаратов leuprolide [27], octreotide [28] и tuftsin [29]; (S)-2-метил-3,4,5-тригидроксифенилаланин обладает антиопухолевой активностью [30]; (2S,4S)-4-фторглутаминовая кислота является важным агликоном антиопухолевого препарата methotrexat [31] и т.д.

Помимо этого, небелковые α -аминокислоты успешно применяются в микробиологии в качестве аналогов природных аминокислот для селекции их высокоактивных штаммов-продуцентов. Например, S-(2-аминоэтил)-L-цистеин является эффективным аналогом L-лизина [32], β -гидроксильцин и β -гидроксивалериановая кислота – аналоги L-треонина [33], О-метил-L-серин – эффективный аналог L-метионина [34], β -гидроксильцин и трифторлейцин – аналоги L-лейцина [35] и т. д.

Одной из областей применения этого класса хиральных соединений является использование их энантиомерно чистых ^{11}C и ^{18}F меченых аналогов в позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ) в качестве радиотрейсеров для эффективной диагностики различных заболеваний. Основная область применения ПЭТ – это ранняя диагностика онкологических заболеваний, оценка степени злокачественности и наличия метастаз, а также определение их чувствительности к различным методам лечения [36]. Кроме того, ПЭТ применяется для диагностики неврологических заболеваний, таких, как болезни Альцгеймера и Паркинсона, эпилепсия и т. д. Он является современным методом оценки перфузии и жизнеспособности миокарда, наиболее важных критериев отбора пациентов для операций по замене кровеносных

сосудов. ПЭТ-исследование включает введение молекулы (ПЭТ радиотрэйсера), меченной радиоактивным короткоживущим изотопом (например, ^{11}C с периодом полураспада $T_{1/2} = 20,2$ мин или ^{18}F с $T_{1/2}=110$ мин), распадающимся путем позитронного распада. Из-за использования субмикроколичеств трэйсера и малого времени жизни для его получения необходимы специальные скоротечные синтетические методы. Более 80% клинических ПЭТ исследований проводится на основе радиотрэйсера 2- ^{18}F -фтордезоксид-D-глюкозы (^{18}F FDG) – фторированного аналога глюкозы. Основное ограничение ^{18}F FDG заключается в высоком физиологическом накоплении серым веществом мозга, что приводит к низкой контрастности изображения опухоли и сложности в установлении границ между серым веществом и доброкачественным новообразованием. Создание новых классов радиофармпрепаратов с механизмом накопления, отличающим от ^{18}F FDG, является первостепенной необходимостью. Использование меченых аминокислот позволяет получить более высокую контрастность изображения опухоли в мозгу по сравнению с ^{18}F FDG (рис. 1).

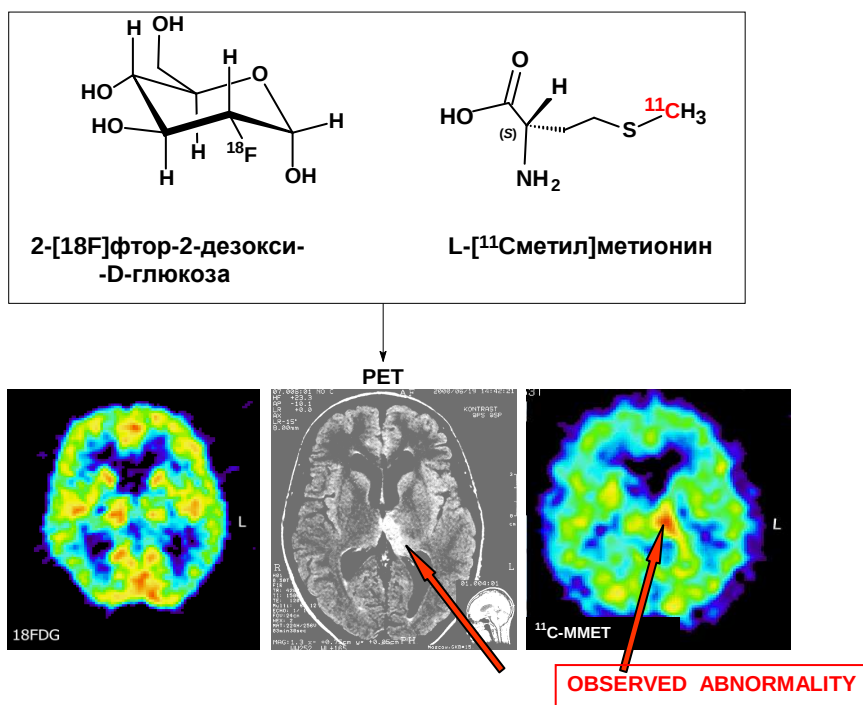


Рис. 1. ПЭТ-исследование онкологических заболеваний мозга человека с применением ^{18}F FDG и ^{11}C -MMET в качестве радиотрэйсеров.

Тем не менее, число аминокислот, используемых для ПЭТ диагностики опухолей, ограничено L-[^{11}C -метил]метионином (MET) в основном из-за простоты его синтеза. Короткое время полураспада ^{11}C (20,4 мин) ограничивает его использование лишь теми ПЭТ-центрами, которые оборудованы дорогостоящим собственным циклотроном и

радиохимической лабораторией. По этой причине последние несколько лет наиболее привлекательным является использование фторированных аминокислот, меченных более долгоживущим изотопом ^{18}F ($T_{1/2}=110$ мин), которые могут быть использованы и в ПЭТ-центрах, не имеющих собственных циклотронов. Основная синтетическая проблема заключается во введении метки ^{18}F в определенные положения L- (или S) конкретных аминокислот. Первостепенное значение имеет энантиомерная чистота используемых аминокислот, т. к. в метаболических процессах участвует только L-энантиомер, примесь же D- (или R)-энантиомера значительно снижает радиоконтрастность и соответственно эффективность ПЭТ-диагностики. Кроме того, высокая оптическая чистота (S)- ^{18}F меченой аминокислоты необходима и потому, что D-изомер является балластом, создает фон, понижая контрастность, и является источником избыточного вредного излучения. К настоящему времени более чем 700 ПЭТ-центров работают только в США, осуществляя более чем 200 тыс. сканов в год. С использованием как стехиометрического, так и межфазного каталитического методов асимметрического синтеза недавно были получены две важные [^{18}F]-фтораминокислоты – 6-[^{18}F]-фтор-L-3,4-диоксифенилаланин (6-FDOPA), широко используемый радиофармпрепарат для ПЭТ исследований допаминергической системы [37] и с недавних пор применяемый для обнаружения опухолей, и 2-[^{18}F]-фтортирозин (2-FTYR) – перспективный радиотрейсер для ПЭТ онкологии [38].

Следует отметить, что во всех вышеуказанных областях α -аминокислоты физиологически активны и пригодны для применения только в виде оптически чистых энантиомеров. Однако, если сегодня проблема синтеза белковых α -аминокислот в энантиомерно чистой форме практически полностью решена микробиологическим и энзиматическим методами, то для небелковых аминокислот из-за их необычного строения эта проблема остается актуальной и своевременной. Именно поэтому для производства такого класса хиральных соединений в мире начиная с 1980 года интенсивно развивается направление асимметрического синтеза с применением различных биомиметических моделей ферментов, хиральных реагентов или катализаторов.

Методы асимметрического синтеза небелковых α -аминокислот

2.1. Каталитический асимметрический синтез. С практической точки зрения, на сегодняшний день каталитические методы асимметрического синтеза в условиях межфазного переноса представляются наиболее перспективными.

Начало межфазного катализа (МФК) положили независимо друг от друга *М. Макоша*, [39] *С. М. Старкс* [40] и *А. Брандструм* [41] в середине и конце 60-ых годов. Формальное определение МФК – ускорение реакций между химическими соединениями, находящимися в различных фазах. Как правило, это реакции между солями, растворенными в воде или присутствующими в твердом состоянии, с одной

стороны, и веществами, растворенными в органической фазе, – с другой. В отсутствие катализатора такие реакции либо протекают медленно и неэффективно, либо не протекают вообще. Основная функция катализатора состоит в переносе ионов реагирующей соли в органическую фазу в виде ионных пар. Наиболее часто используемыми катализаторами при этом являются ониевые соли или комплексообразователи (краун-эфиры, криптанды), которые могут связывать анионы и ионы щелочных металлов, соответственно, переводя их таким образом в раствор.

Первыми эффективными катализаторами асимметрического межфазного алкилирования были четвертичные аммониевые соли на основе алкалоидов семейства *Cinchona*. Катализаторы получались алкилированием аминогруппы природных алкалоидов и нашли широкое применение благодаря их доступности и жесткофиксированному пространственному строению. На рис. 2 приведены наиболее часто употребляемые четвертичные аммониевые соли на основе цинхонина, цинхонидина, хинина и хинидина.

Переломный момент в области асимметрического алкилирования в условиях МФК наступил в 1989 г, когда O'Donnell и сотр. предложили использовать ациклическое основание Шиффа – третбутиловый эфир 2,2-дифенилэтилиденаминоуксусной кислоты (субстрат O'Donnell'a), в качестве субстрата [42] (схема 1). В настоящее время субстрат O'Donnell'a является «эталонным» соединением и успешно применяется в качестве исходного синтона многими лабораториями для оценки эффективности катализаторов в асимметрическом межфазном алкилировании.

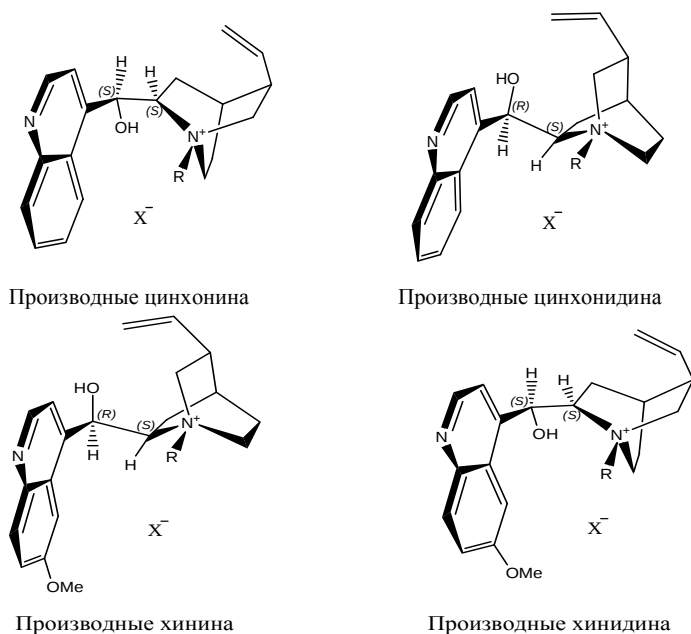
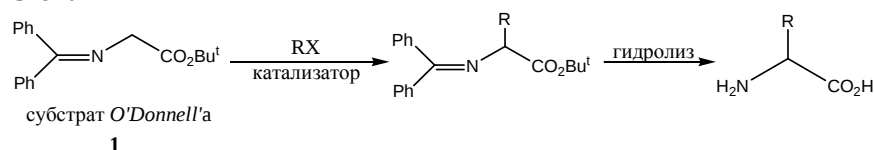


Рис. 2. Хиральные четвертичные аммониевые соли на основе алкалоидов семейства *Chinchona*

Схема 1



Первоначально асимметрическая индукция в реакции алкилирования **1** при катализе производными цинхонина не превышала 66%. Однако дальнейшая оптимизация условий реакции с применением системы PhCH₃/CH₂Cl₂/50% NaOH с соотношением 18:12:10 позволила повысить энантиоселективность до 81% [43].

Е. J. Corey и сотр. провели модельную реакцию алкилирования субстрата *O'Donnell'a*, катализируемую бромидом *O*(9)-аллил-*N*-(9-антраценилметил)цинхонидина, и изучили кристаллическую структуру катализатора [44]. В качестве основания в реакции алкилирования субстрата *O'Donnell'a* авторы использовали твердый гидрат цезия, тем самым минимизируя вероятность перехода воды в органическую фазу, что позволило понизить температуру реакции до -78°C.

S. Jew и H. Park, [45] а позже и C. Nöjra [46] расширили ряд используемых катализаторов на основе алкалоида Cinchona. Синтезированные авторами катализаторы димерной (**2**, **3**, **5**, рис. 3) и тримерной (**4**, рис. 3) структур проявили высокую стереоселективность в реакции межфазного алкилирования субстрата *O'Donnell'a*, даже при соотношении субстрат/катализатор 100/1.

Цинхонидиновые катализаторы оригинального строения, содержащие 3,5-диалкоксибензиловую группу, предложили C. Nöjra и G. van Koten [47]. При катализе 3,5-дигидроксibenзил- и 3,5-диметоксibenзилзамещенными солями цинхонидина (**6** и **7**, соответственно, рис. 3) и при использовании в качестве основания KOH образуется продукт (*S*)-конфигурации с *ee* >70%, в то время как использование NaOH приводит к продукту (*R*)-конфигурации с низким *ee*. В ряду синтезированных авторами катализаторов 3,5-дibenзилоксибензильное производное цинхонидина **8** проявило разную селективность в реакции, проводимой в системе PhCH₃/CHCl₃/50% вод. KOH и NaOH, однако выделяемый продукт в обоих случаях был (*S*)-конфигурации.

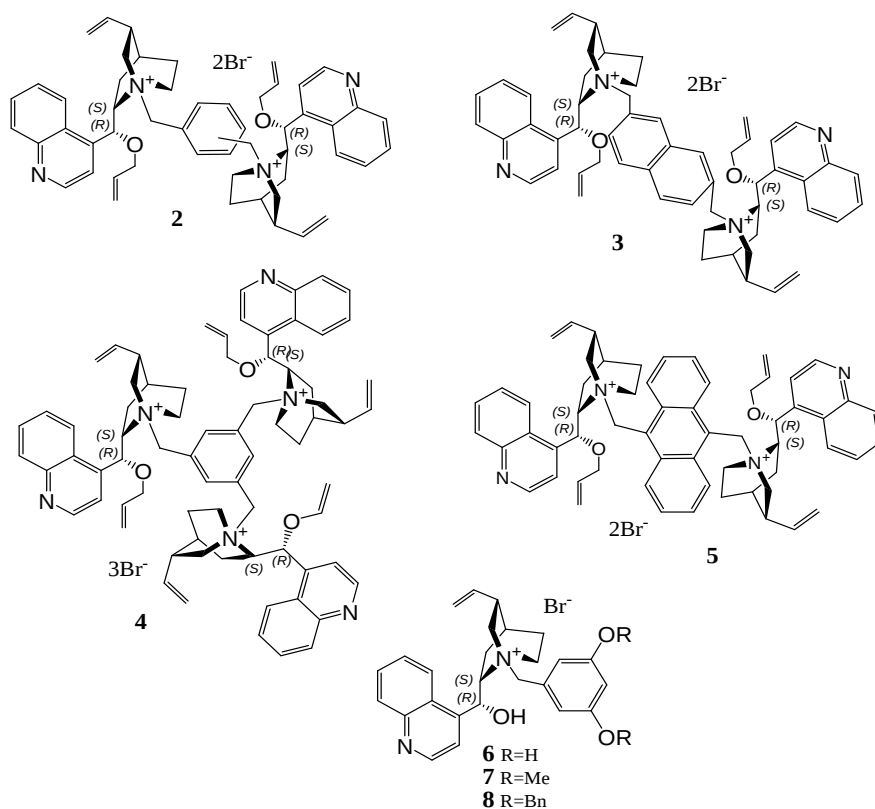
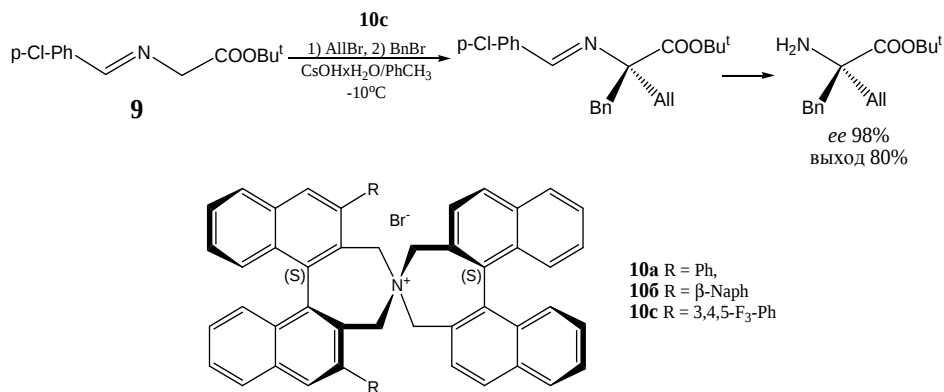


Рис. 3. Катализаторы межфазного переноса на основе цинхонидина.

Новый подход к асимметрическому МФК алкилированию предложил К. Маруока, применив в качестве хиральных межфазных катализаторов C_2 -симметричные бинафтильные спиробициклические аммониевые соли **10a**, **10b** и **10c** [48] (схема 2).
Схема 2



Катализаторы **10a** и **10b** использовали в реакции моноалкилирования бензилбромидом и аллилбромидом субстрата O'Donnell'a. При использовании 1 мол.%

катализатора энантиоселективность в системе толуол/50% вод. KOH при 0°C составила 90–96%, а выходы – 60–95%. Для синтеза α,α-дизамещенных аминокислот использовалось двойное последовательное алкилирование с применением альдиминного основания Шиффа трет-бутилового эфира глицина **9** в качестве субстрата, и **10с** – в качестве катализатора. Было показано, что хемо- и стереоселективность реакции достаточно высокие [49].

В качестве катализаторов в реакции алкилирования субстратов **9** (схема 2) и **11** (схема 3) были использованы специально синтезированные (*S*)-бисаминометил бинафтолы [50]. (*S*)-α-Метилфенилаланин был выделен с выходом 85% и *ee* 68% при катализе (*S*)-3,3'-бис[(диэтиламино)метил]-2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафталеном (BINOLAM, **12**) в системе толуол/тв. NaOH при комнатной температуре. В случае катализатора **13** *ee* не превышает 45% (рис. 4).

Схема 3.

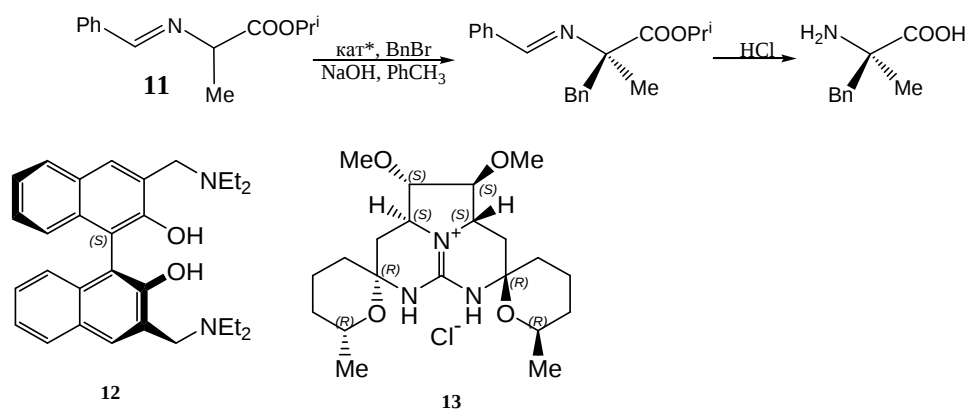


Рис. 4. Структуры катализаторов (*S*)-BINOLAM (**12**) и производного гуанидина **13**.

Ю.Н. Белоконь и сотр. в качестве катализатора для асимметрического межфазного алкилирования субстрата **11** (имин, полученный из изо-пропилового эфира (*R,S*)-Ala и бензальдегида) использовали (*R,R*)-*TADDOL* (**14**) [51] (схема 3) (рис. 5). Проведение реакции при комнатной температуре и при катализе 10 мол.% *TADDOL*а дает (*R*)-аминокислоту с *ee* 82% и выходом 81%.

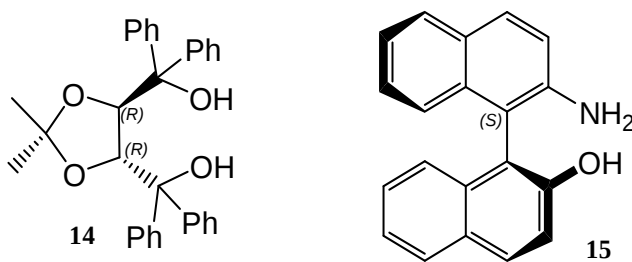
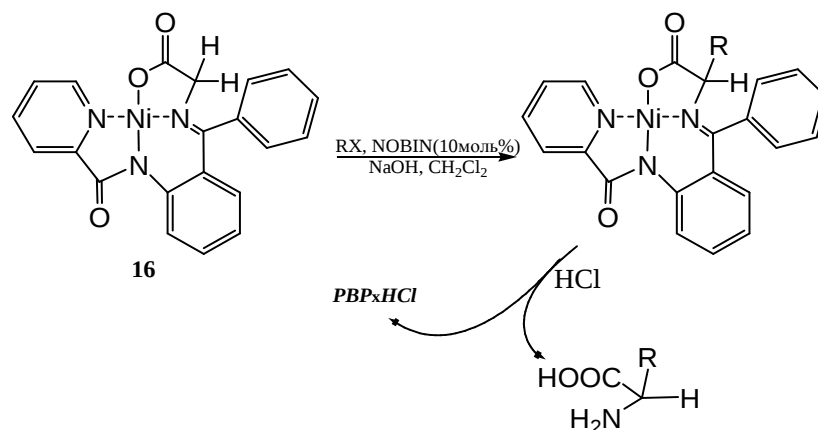


Рис. 5. Структуры катализаторов (*R,R*)-*TADDOL* (**14**) и (*S*)-*NOBIN* (**15**)

В данной реакции были также использованы (*S*)-**NOBIN** (**15**) и его производные [52]. Последние проявили относительно низкую селективность (максимальное ее не превышало 68%), чем (*R,R*)-**TADDOL**.

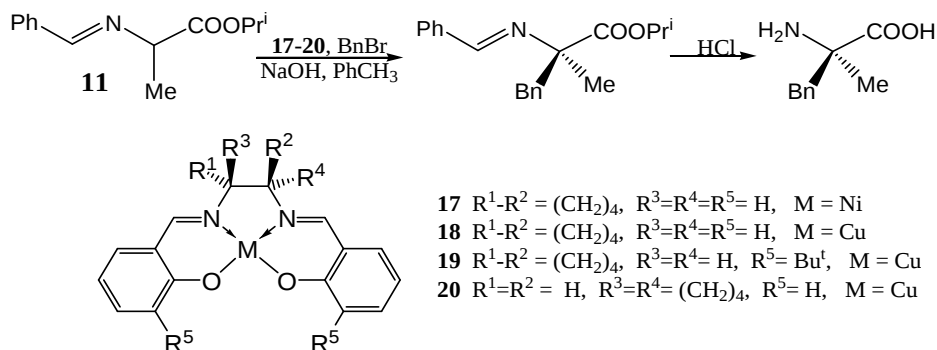
Ю.Н. Белоконь и сотр. для энантиоселективного алкилирования предложили использовать специально синтезированный новый субстрат – ахиральный комплекс иона Ni^{II} основания Шиффа глицина с (2-бензоилфенил)амидопиридил-2-карбоновой кислотой (**PBP**) (**16**). Данный комплекс содержит активный метиленовый фрагмент, обладающий высокой СН-кислотностью (*pKa*(18 в ДМСО) [53]. Использование такого субстрата позволяет ввести дополнительные координационные взаимодействия между субстратом и катализатором. Благодаря структурной жесткости комплекса катализируемое (*S*)-**NOBIN**ом асимметрическое алкилирование протекает через стерически строго ориентированное переходное состояние, обеспечивающее высокую энантиоселективность (92-98,5%) [54] (схема 4). Реакция проходит быстро (8 мин), что позволяет использовать этот метод в том числе и для синтеза ¹⁸F-меченых аминокислот для ПЭТ [55].

Схема 4



Также следует выделить работу Ю.Н. Белоконя, где в качестве катализаторов межфазного переноса впервые были использованы комплексы ионов переходных металлов [56,57]. Было показано, что саленовые комплексы ионов Ni^{II} и особенно Cu^{II} могут функционировать как межфазные переносчики в реакции асимметрического межфазного алкилирования. В качестве модельной реакции было выбрано алкилирование субстрата **11** бензилбромидом (концентрация субстрата – 0,2-0,3 М), осуществляемое в толуоле, при использовании твердого основания NaOH и 1-10 мол.% катализатора (схема 5).

Схема 5



Показано, что комплексы иона Cu^{II} **18** и **20** являются высокоэффективным катализатором асимметрического межфазного алкилирования ($ee > 90\%$). Аналогичный комплекс иона Ni^{II} (**17**) тоже ведет процесс алкилирования, однако энантиоселективность процесса и химический выход продукта значительно ниже ($ee \sim 30\%$). Комплекс иона Cu^{II} **19** также проявляет низкую стереоселективность ($ee \sim 6\%$), однако при этом реакция проходит почти с полной конверсией исходного субстрата.

Интересно, что использование комплекса иона Ni^{II} **21** (рис. 6), содержащего сульфониевую группу в боковой цепи лиганда, приводит к образованию рацемического продукта (конверсия 50%).

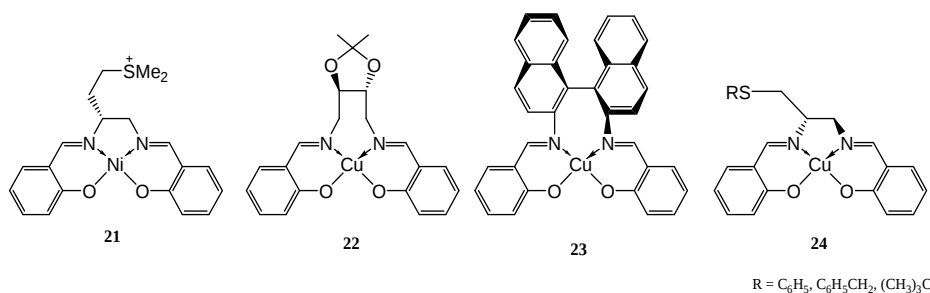
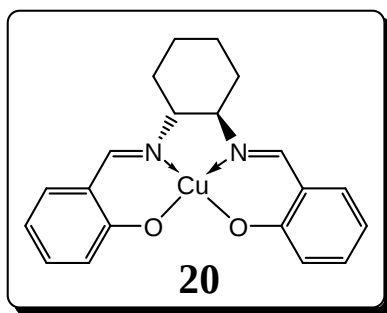


Рис. 6. Структуры модифицированных катализаторов саленового типа.

Были синтезированы также катализаторы на основе (*S,S*)-1,3-окса-2,2-диметил-4,5-ди(аминометил)циклопентана (**22**) и (*R*)-2,2'-диамино-1,1'-бинафтила (**23**). Однако асимметрическая индукция в реакции, катализируемой этими комплексами, не превысила 8%.

Таким образом, из ряда использованных комплексов саленового типа способностью эффективно катализировать асимметрическое межфазное алкилирование выделяется комплекс иона Cu^{II} с (*R,R*)-[N,N'-бис(2'-гидроксibenзилиден)]-1,2-диаминоциклогексаном (**20**).



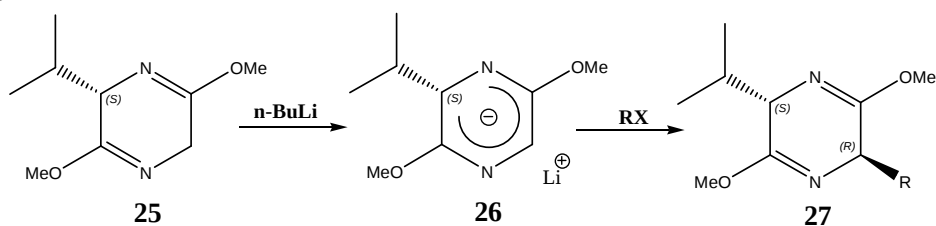
Нами с применением саленового комплекса **20** в качестве хирального катализатора был осуществлен эффективный асимметрический синтез ($ee > 80-90\%$) ряда α -замещенных (S)- и (R)- α -аминокислот C-алкилированием субстрата **11** алкилгалогенидами [58].

Позже А.С.Сагияном и сотр. были синтезированы и исследованы другие саленовые комплексы иона Cu^{II} , содержащие различные S-алкильные и S-арильные заместители в боковом радикале остатка хирального диамина (**24**). В реакциях асимметрического синтеза (R)- α -метилфенилаланина и (R)- α -аллилаланина при применении комплекса **24** в качестве хирального катализатора было достигнуто $ee > 78-84\%$ [59].

2.2. Стехиометрический асимметрический синтез. В области стехиометрического диастереоселективного синтеза аминокислот заслужили всеобщее признание методы, предложенные Эванс'ом [60], Зеейбах'ом [61], Шелкопф'ом [62], Опползер'ом [63] и Белоконем [64,65].

Одним из универсальных методов 80-ых годов прошлого века является предложенный U. Schöllkopf'ом синтез аминокислот с использованием бис-лактимных эфиров **25**, полученных из эфиров Val и Gly [66] (схема 6). При алкилировании литиевой соли **26** образуется преимущественно транс-дизамещенное производное **27**, при этом использование (S)-Val приводит к аминокислоте (R)-конфигурации.

Схема 6

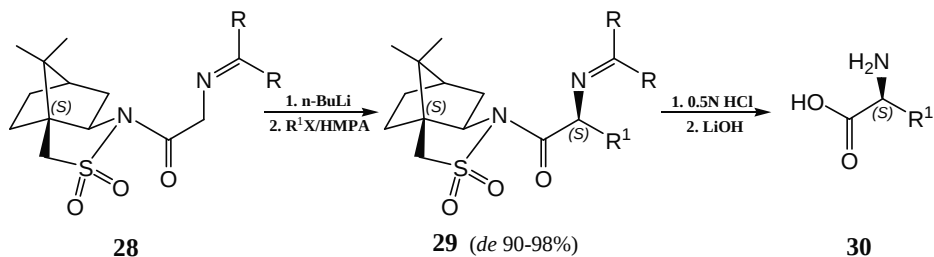


Несмотря на то, что метод U. Schöllkopf'a позволяет получать разнообразные полифункциональные аминокислоты с высокой энантиоселективностью, химический выход продуктов обычно низок (19-42%). Кроме того, условия выделения

аминокислоты и избавления от хирального индуктора для каждого субстрата подбираются отдельно [67].

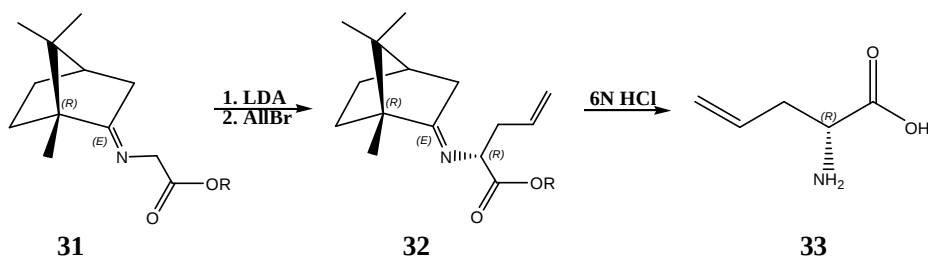
Другой подход к синтезу α -аминокислот с использованием камфорсултам в качестве хирального вспомогательного реагента для диастереоселективного алкилирования глициниминов **28** ($R=SMe$) предложил W. Oppolzer. Депротонирование **28** и последующее алкилирование алкильодидами или бромидами в присутствии гексаметилфосфорамида позволяет синтезировать **29** с высокими диастереоселективностью и химическими выходами [68,69] (схема 7). После выделения чистого диастереомера **29** и его последующего гидролиза выделяется аминокислота **30**.

Схема 7



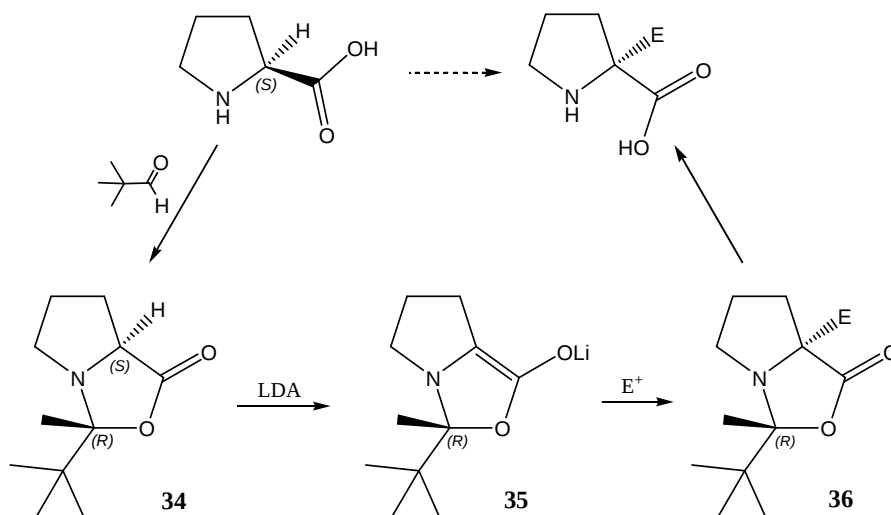
Эффективными субстратами для асимметрического синтеза аминокислот являются основания Шиффа, полученные из эфиров глицина и хиральных кетонов. Среди них – глициновые имины на основе (1*R*,4*R*)-камфоры (**31**) [70] (схема 8). После алкилирования этих иминов с применением диизопропиламида лития (LDA) в качестве основания с последующим гидролизом продуктов алкилирования **32** выделяют (*R*)-аминокислоты [71]. При этом значительное влияние на стереоселективность процесса алкилирования оказывает использование исходного синтона в форме сложного эфира. В ряду используемых эфиров были трет-бутиловые, цикло-гексильные, а также хиральные эфиры (+) и (–) ментола. При этом максимальное асимметрическое наведение продукта **33** было получено с использованием (+)-ментилового эфира (ее 85%). В то же время при использовании (–)-ментилового эфира ее продукта не превышало 3%.

Схема 8



Оригинальный метод «самовоспроизводящейся» хиральности был предложен *D. Seebach*'ом [72]. В основе метода лежит алкилирование хирального циклического карбаниона, полученного действием литиевых оснований (LDA, BuLi) на промежуточный aminoацеталь, синтезированный конденсацией оптически чистых аминокислот с пивалоилловым альдегидом (схема 9).

Схема 9



При образовании циклического соединения **34** хиральный центр при углеродном атоме аминокислоты индуцирует селективное образование нового асимметрического центра, в результате чего образуется один диастереомер. Под действием основания происходит отрыв α-протона и образуется хиральный енолят **35**. При этом исходный асимметрический центр аминокислоты исчезает. Далее атака электрофилом избирательно проходит с re-стороны хирального енолята, и новый заместитель у углеродного атома аминокислотного фрагмента всегда вступает в транс-положение по отношению к трет-бутильной группе (**36**). Энантиомерная чистота полученных данным методом аминокислот составляет 90-98% [73].

С. Najera с сотр. предложили использовать (4R,5S)-1,5-диметил-4-фенил-имидазолидин-2-он в качестве хирального индуктора в диастереоселективном

алкилировании иминов глицина [74]. Гидролиз алкилированных производных водной LiOH позволяет выделить соответствующие (S)- α -аминокислоты с ее до 94% и регенерировать исходное хиральное производное с выходом 73-83%.

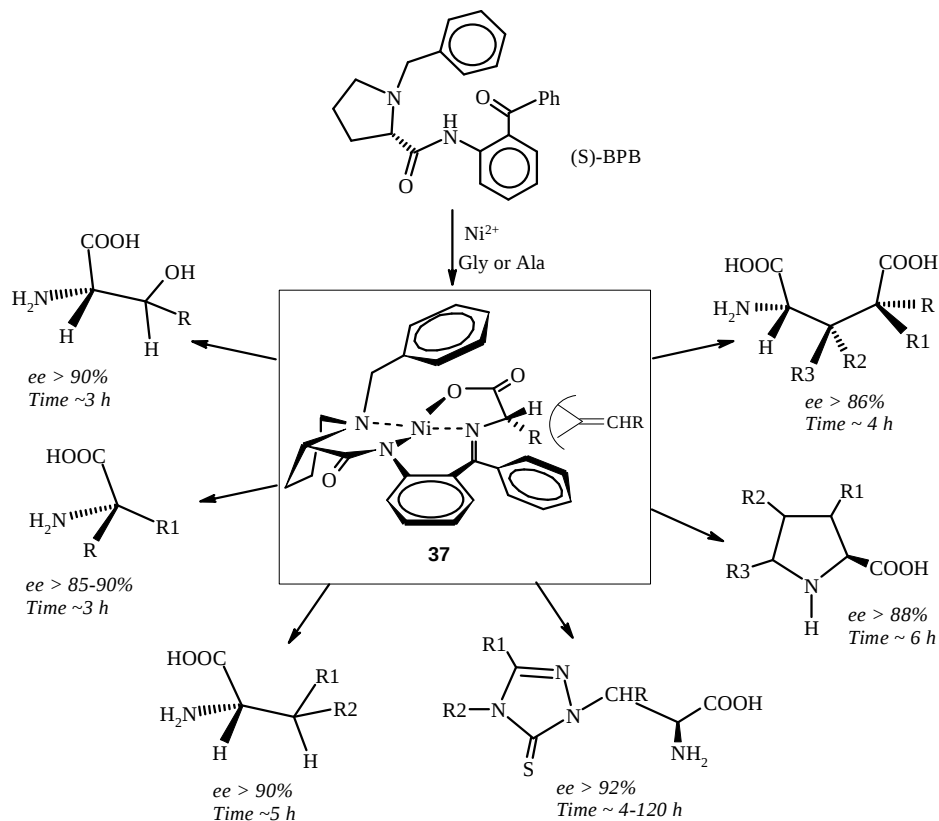
Как правило, депротонирование хиральных субстратов в рассмотренных выше реакциях протекает в присутствии сильных оснований (BuLi, LDA, LHMDs и т.д.), в сухих растворителях, в инертной атмосфере и при низкой температуре, что необходимо для устранения побочных процессов. Следует отметить, что во всех этих реакциях асимметрическое наведение контролируется кинетическими факторами. Это позволяет получить высокие энантиомерные выходы продуктов, синтезируемых в ходе этих реакций, но сами методики являются не совсем удобными в процедурном плане, и, что особенно важно, являются трудно масштабируемыми.

Таким образом, рассмотренные в данной части литературного обзора методы асимметрического синтеза α -аминокислот позволяют получать аминокислоты разнообразного строения, однако в большинстве случаев они не являются универсальными и пригодны для получения лишь ограниченного количества аминокислот. И при этом все без исключения методы основываются на использовании дорогих вспомогательных хиральных реагентов.

Известно, что СН-кислотность аминокислотного фрагмента значительно увеличивается при его координации с ионом металла [75]. В таком комплексе под действием основания происходит образование карбаниона, который может взаимодействовать с электрофилом. Более удачным оказалось применение хиральных комплексов, где в качестве лиганда используется не свободная α -аминокислота, а ее основание Шиффа. В этих комплексах еще больше повышается подвижность протона у α -углерода, α -аминогруппа надежно защищена, а полидентатный лиганд образует более жесткую структуру, которая обладает булшим энантиоселективным эффектом, чем свободная аминокислота. В этом отношении наиболее эффективными оказались плоско-квадратные комплексы иона Ni^{II} с основанием Шиффа α -аминокислот и хирального карбонильного производного природной аминокислоты (S)-пролина – (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (BPB) (**37**). В этих комплексах направление атаки электрофила определяется хиральным окружением аминокислотного остатка в комплексе. Кроме этого, комплексы достаточно стабильны и стереохимически инертны в реакциях аминокислотного превращения, диамагнитны и обладают высокой СН-кислотностью аминокислотного и электрофильностью дегидроаминокислотного фрагментов, а также хорошо растворимы в органических растворителях и практически не растворимы в водных средах, что значительно облегчает их выделение из реакционных смесей.

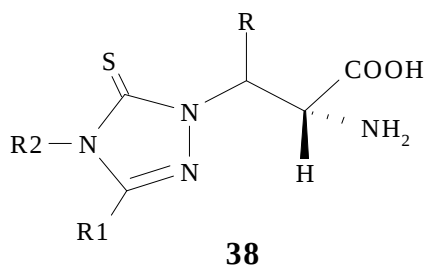
Именно эти свойства комплексов иона Ni^{II} основания Шиффа аминокислот с BPB были использованы группами Ю.Н.Белокоя (Россия), А.С.Сагияна (Армения) и В. А. Соломонока (США) для реализации асимметрического синтеза широкого набора α -, β - и γ -замещенных α -аминокислот самого разного строения [76-84] (схема 10).

Схема 10



По этой схеме были синтезированы более 150 не описанных в литературе оптически активных α-аминокислот с различными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими заместителями в боковом радикале. При этом методика синтеза аминокислот проста и основывается на использовании доступных, легко синтезируемых реагентов, дешевых растворителей, и не требует сложных экстремальных и высокотемпературных режимов.

С применением этих комплексов нами был осуществлен высоко-селективный асимметрический синтез нового поколения важных оптически активных гетероциклических α-аминокислот – β-гетерилзамещенных производных (S)-аланина, (R)-цистена и (S)-α-аминомасляной кислоты [85-88]. Диастереоселективность (de) синтеза достигает 90-98%. После кислотного разложения смеси диастереомерных комплексов были выделены основные β-гетерилзамещенные α-аминокислоты с $\text{ee} > 99\%$ (38).



R = H, CH₃

R₁ = HOCH₂CH₂CH₂-, -C₃H₇, (CH₃)₂CHCH₂CH₂OCH₂(OH)CHCH₂CH₂-, o-CH₃O-C₆H₄-, o-Cl-C₆H₄-, C₅H₁₁(OH)CHCH₂CH₂-

R₂ = -C₆H₅, -CH₂-CH=CH₂

Реакции асимметрического синтеза аминокислот с применением этих комплексов основаны на электрофильном алкилировании аминокислотных и нуклеофильном присоединении дегидроаминокислотных остатков, которые происходят в условиях основного катализа и стереоселективность синтеза контролируется в основном термодинамическими факторами. При этом на начальных этапах реакции присоединения избыток основного (S,S)-диастереоизомера составляет ~70-85%, что является следствием кинетической стереоселективности. Затем постепенно устанавливается термодинамическое равновесие, при котором избыток этого диастереоизомера достигает 88-94%, т. к. термодинамически менее стабильный (S,R)-диастереоизомер постепенно превращается в более стабильный (S,S)-диастереоизомер. Термодинамическая меньшая стабильность диастереоизомеров (S,R)-абсолютной конфигурации обусловлена расположением объемистого алифатического и гетероциклического радикалов аминокислотного фрагмента в сторону фенильной группы N-бензилпролинового остатка. Такое расположение является термодинамически менее выгодным из-за стерического несвязывающего взаимодействия между этими фрагментами и приводит к увеличению стерического напряжения и энергии этого диастереоизомера. Термодинамически более выгодным является противоположное расположение этих групп в плоскости основания Шиффа, что наблюдается в случае диастереоизомера (S,S)-абсолютной конфигурации (рис. 7).

Разработанный метод открывает возможности синтеза широкого ряда важных оптически активных гетероциклически замещенных α-аминокислот нового поколения.

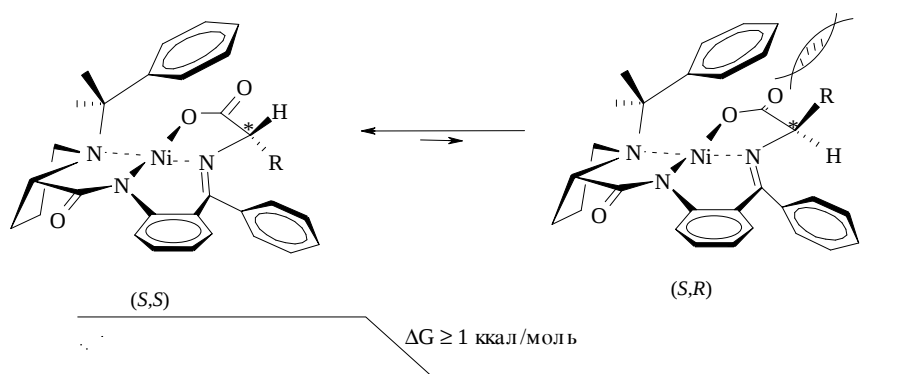


Рис. 7. Термодинамическое равновесие между (S,R)- и (S,S)-диастереоизомерами.

Эти комплексы в модифицированном варианте были использованы и другими научно-исследовательскими группами. Так А. J. Blake и сотр. исследовали стереодифференцирующие способности лигандов аналогичного строения, отличающихся лишь заместителями при атоме азота пролинового фрагмента [89] (рис. 8). Авторы использовали заместители, которые обеспечивают дополнительную координацию с центральным ионом металла в комплексах. Однако, вопреки ожиданиям, центральный атом иона металла в комплексах оснований Шиффа с (S)-2[(N-(2-пиколил)пролил)амино]-бензофеноном (39) и (S)-2[(N-(3-пиколил)пролил)амино]-бензофеноном (40) по-прежнему имел плоско-квадратную геометрию, несмотря на наличие возможности дополнительной координации. Вместе с тем, это привело к искажению хелатных колец и к более эффективному экранированию одной из сторон α -аминокислотного фрагмента.

А. Попков предложил использовать комплексы иона NiII на основе другого модифицированного хирального реагента (S)-2-[N-(2,4,6-триметилбензил)пролиламино]-бензофенона [90]. Синтезированный на его основе комплекс иона NiII основания Шиффа с глицином (41) был использован в реакции алкилирования алкил йодидом. При этом в условиях термодинамического контроля был получен алкилированный продукт (S)-конфигурации с диастереомерной чистотой 97%. Комплекс 41 был использован также для стереоспецифического синтеза ^{11}C -меченого аланина, применяемого в ПЭТ-диагностике [91].

Возрастающий в последнее время интерес к изотопно-меченым аминокислотам, успешно применяемым в позитронной эмиссионной томографии для диагностики онкологических заболеваний на ранней стадии, требует разработки быстрых методов асимметрического синтеза, пригодных для получения меченых короткоживущими изотопами аминокислот (меченные ^{11}C и ^{18}F изотопами, период полураспада которых равен 20,4 и 109,8 мин, соответственно).

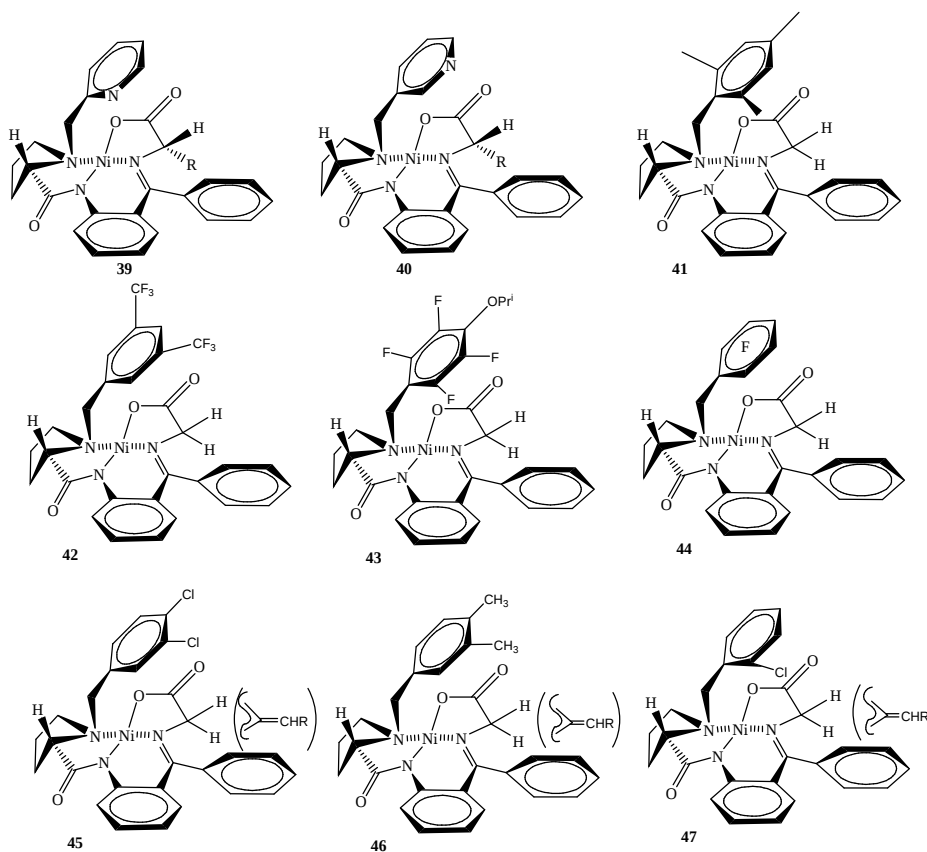


Рис. 8. Структуры комплексов Ni^{II} основанием Шиффа α -аминокислот с модифицированными хиральными вспомогательными реагентами.

Первостепенное значение имеет энантиомерная чистота используемых аминокислот, т. к. в метаболических процессах участвует только L-энантиомер, примесь же D-энантиомера значительно снижает радиоконтрастность и соответственно эффективность ПЭТ-диагностики. Поэтому создание новых эффективных модифицированных хиральных реагентов, позволяющих осуществить быстрый и высокоселективный асимметрический синтез α -аминокислот, остается актуальной задачей.

С этой целью группой Ю.Н. Белоконя (Россия) были синтезированы новые плоско-квадратные комплексы иона Ni^{II} основания Шиффа α -аминокислот с хиральными вспомогательными реагентами (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-[3,5-ди(трифторметил)бензил]-пирролидил-2-карбоксамид (CF₃BPB) (42), (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(4-изо-пропокси-тетрафторбензил)пирролидил-2-карбоксамид (POFPB) (43) и (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(пентафторбензил)пирролидил-2-карбоксамид (FPB) (44) (рис. 8). Эффективности этих комплексов в асимметрическом синтезе аминокислот были исследованы в реакциях C-алкилирования аминокислотного остатка алкилгалоидами. В результате выяснилось, что эти комплексы

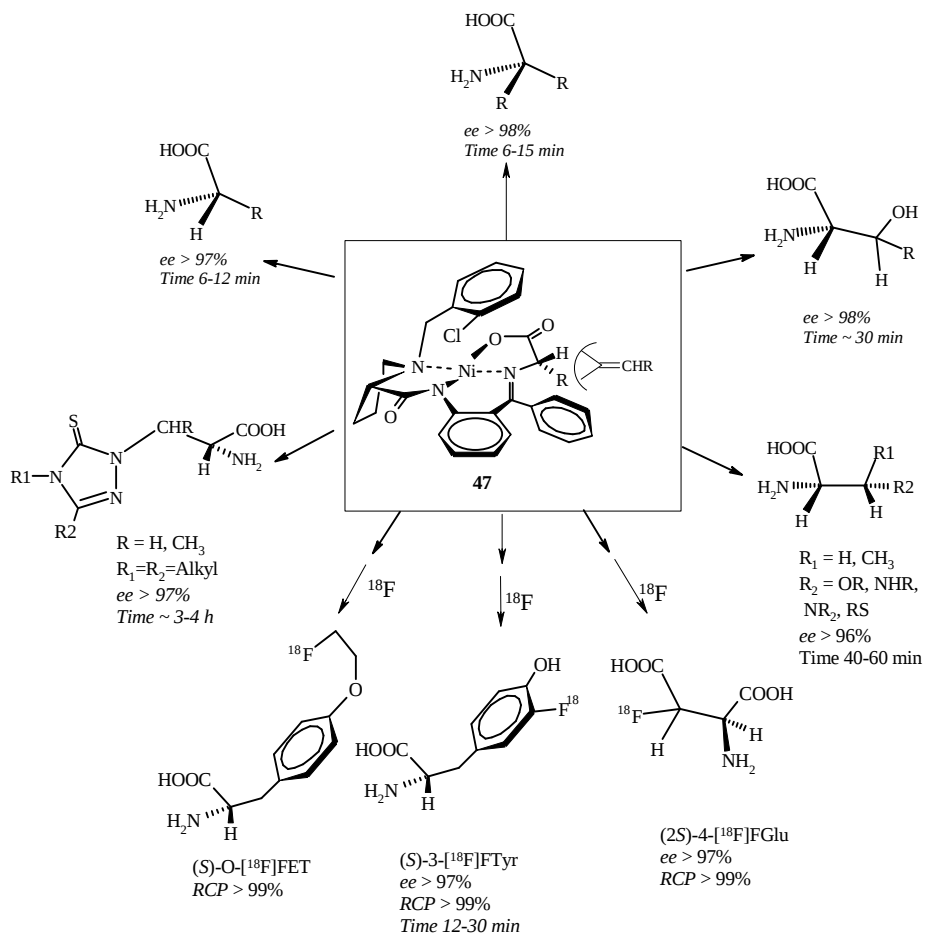
чрезвычайно активны и при алкилировании дают преимущественно продукты бисалкилирования с ее ~45-73% [92].

Позже группой А.С.Сагияна (Армения) были синтезированы новые модифицированные хиральные вспомогательные реагенты (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)пирролидин-2-карбоксамид (3,4-DCBPB), (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-диметилбензил)пирролидин-2-карбоксамид (3,4-DMBPB) и (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(2-хлорбензил)пирролидин-2-карбоксамид (2-CBPB) и их Ni^{II} комплексы основания Шиффа с глицином, аланином и дегидроаминокислотами (дегидроаланином и дегидроаминомасляной кислотой) (45-47). Эти комплексы были исследованы в асимметрических реакциях C-алкилирования аминокислотного остатка и нуклеофильного присоединения дегидроаминокислотного остатка с образованием α- и β-замещенных α-аминокислот [45-47]. По усредненным данным, стереоселективность синтеза в случае комплексов на основе хиральных вспомогательных реагентов 3,4-DCBPB (45) и 3,4-DMBPB (46) составляет соответственно 91-92 и 93-94%, а в случае комплексов на основе хирального вспомогательного реагента 2-CBPB (47) достигает 97-98%. Причем наблюдается также ускорение реакции алкилирования в ряду комплексов 45-47. В случае комплексов на основе хирального вспомогательного реагента 2-CBPB (47) продолжительность реакции C-алкилирования сокращается до 6-15 мин.

Наилучшие результаты по энантиоселективности синтеза α-аминокислот как в реакциях C-алкилирования, так и нуклеофильного присоединения были получены при использовании комплексов на основе модифицированного хирального вспомогательного реагента 2-CBPB (47). С применением комплексов аминокислот и дегидроаминокислот на основе модифицированного хирального реагента 2-CBPB (47) были разработаны высокоселективные и скоротечные методы асимметрического синтеза α- и β-замещенных α-аминокислот, включая ¹⁸F меченые аминокислоты (схема 11).

C-алкилированием модифицированного комплекса глицина с 2-CBPB (47) с последующим введением ¹⁸F в молекулу выделенной оптически активной аминокислоты удалось разработать эффективные методы получения двух существующих радиотрейсеров ПЭТ – (S)-3-[¹⁸F]FTyr и (S)-O-[¹⁸F]FET, и синтезировать новый перспективный радиотрейсер для ПЭТ-диагностики онкологических заболеваний – (2S)-4-[¹⁸F]FGlu [95,96] (схема 11). Все разработанные методики и синтезированные радиотрейсеры прошли успешное испытание в лаборатории радиохимии и ПЭТ-клиники Института мозга человека Российской Академии наук (г. С.-Петербург).

Схема 11



radiochemical purity (RCP)

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что во всех исследованных асимметрических реакциях α -аминокислот наибольшую эффективность проявляют Ni^{II} -комплексы основания Шиффа аминокислот на основе модифицированного хирального реагента 2-СВРВ.

Объяснение наблюдаемой закономерности удалось найти, анализируя структуры комплексов 46 и 47 с применением метода рентгеноструктурного анализа (РСА) (рис. 9).

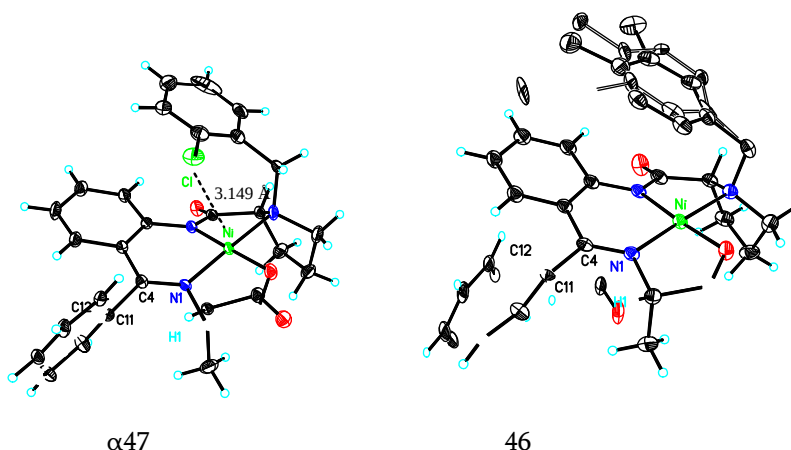


Рис. 9. Структура комплекса 47 и экзо- и endo-конформеров комплекса 46 на основе данных PCA.

При введении заместителя в ароматическое кольцо N-бензилпропионового остатка хиральных реагентов наблюдается существенное изменение размеров C4-C11-C12-N угла, сформированных фенильным заместителем при C=N-связи. Торсионный угол для этих комплексов различен и составляет соответственно 81,7° для 46 и 70° для 47. Наибольшее отклонение угла от 90° наблюдается у комплекса 47 по сравнению с другими комплексами, что приводит к неизбежному экранированию ге-стороны плоского карбаниона, образующегося в переходном состоянии алкилирования. Это приводит к большей кинетической диастереоселективности алкилирования в случае 47, и, следовательно, к большему соотношению диастереомеров (S,S)/(S,R) по сравнению с другими комплексами. Такие конформационные изменения в случае комплекса 47 могут быть результатом существенного отталкивающего взаимодействия между фенильной группой при C=N и заместителем Cl N-бензилпропионового остатка. Расстояние Ni-Cl составляет 3,149 Å, это меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Другое косвенное доказательство существования подобного Ni-Cl взаимодействия подтверждается молекулярно-механическим расчетом по программе MM2. Таким образом, энергетически более благоприятным является уменьшение торсионного угла фенильного заместителя у связи C=N, чем перемещение атома Cl от занимаемого положения над атомом Ni с преодолением гипотетического Ni-Cl взаимодействия. Благодаря подобному взаимодействию комплекс 47 приобретает более жесткую структуру.

Несомненно, с применением этих комплексов можно осуществить высокоселективный и скоротечный асимметрический синтез широкого ряда оптически активных α-аминокислот самого разного строения, что важно как для получения изотопно-меченых аналогов, применяемых в ПЕТ-диагностике, так и для организации препаративного производства редких и важных небелковых α-аминокислот.

В заключение следует отметить, что для получения оптически активных небелковых аминокислот используют как каталитические, так и стехиометрические методы асимметрического синтеза. Анализ известных методов показывает, что с точки зрения технологической приемлемости наиболее эффективными являются стехиометрические методы, основанные на использовании хиральных Ni^{II} -комплексов основания Шиффа аминокислот (или дегидроаминокислот) с хиральными вспомогательными реагентами на основе природной аминокислоты (S)-пролина. Наилучшие результаты как по стереоселективности, так и по продолжительности синтезов получены в случае использования модифицированных комплексов на основе хирального вспомогательного реагента (S)-2-CBPB. Эти комплексы в настоящее время успешно применяются различными научными группами мира как для наработки оптически активных небелковых аминокислот, так и для синтеза их ^{18}F меченых аналогов для ПЭТ- диагностики.

ՈՉ ՍՊԻՏԱԿՈՒՑԱՅԻՆ α -ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՍԱԴԻՑԱՆ

Ոչ սպիտակուցային α -ամինաթթուները որպես ֆերմենտների ոչ դարձելի ինհիբիտորներ ազդեցության լայն սպեկտրով լայնորեն կիրառվում են բժշկության, դեղագործության, մանրէաբանության և գիտության ու տեխնիկայի այլ բնագավառներում: Ամինաթթուների սինթեզի ավանդական մանրէաբանական և էնզիմատիկ մեթոդները սուբստրատների ոչ բնական կառուցվածքի պատճառով պիտանի չեն ոչ սպիտակուցային ամինաթթուների արտադրության համար: Այդ պատճառով ոչ սպիտակուցային ամինաթթուների սինթեզի բնագավառում սկսած 1980 թ-ից հաջողությամբ զարգացվում է ասիմետրիկ սինթեզի ուղղությունը, հիմնված քիրալային կատալիզատորների և օժանդակ ռեագենտների կիրառման վրա: Բարձր արդյունքներ են անձանագրվել որպես քիրալային կատալիզատորներ ցինխոնիդինի ածանցյալների, (S)-BINOLAM-ի, (R,R)-TADDOL-ի, (S)-NOBIN-ի, Cu^{II} -իոնի սալենային կոմպլեքսների, և որպես քիրալային օժանդակ ռեագենտներ *phu*-լակտիմային եթերների, կամֆորասուլտամների, քիրալային ցիկլիկ կարբանիոնների, Ni^{II} -իոնի հետ (S)-(2-N-(N'-բենզիլպրոլիլ)ամինաբենզոֆենոնի (BPB) և ամինաթթուների Շիֆի հիմքերի առաջացրած հարթ քառակուսային կոմպլեքսների կիրառման դեպքում: Վերջերս սինթեզվել են Ni^{II} -իոնի նոր կոմպլեքսներ, (S)-BPB քիրալային օժանդակ ռեագենտի տարբեր մոդիֆիկացված ածանցյալների հիման վրա: Ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզի ռեակցիաներում առավել բարձր արդյունավետություն է արձանագրվել N-բենզիլպրոլիլի մնացորդի ֆենիլային օդակի 2-րդ դիրքում CI տեղակալիչ պարունակող (S)-2-CBPB քիրալային օժանդակ ռեագենտի կոմպլեքսների դեպքում (*de*>97%, ժամանակը՝ 5-10 րոպե): Այդ կոմպլեքսների կիրառմամբ սինթեզվել են 150-ից ավելի նոր ոչ սպիտակուցային (S)- և (R)- α -ամինաթթուներ, կողքային ռադիկալում զանազան ալիֆատիկ, արոմատիկ և

հետերոցիկլիկ տեղակալիչների պարունակությամբ: Բացի դրանից, այդ կոմպլեքսները կիրառվել են նաև ^{18}F նիշակրված ամինաթթուների {(S)-O-[^{18}F]FET, (S)-3-[^{18}F]FTyr, (2S)-4-[^{18}F]FGlu} սինթեզի ռեակցիաներում, որոնք իրենց հերթին որպես արդյունավետ ռադիոֆարմաքուտային հաջողությամբ փորձարկվել են տարբեր հիվանդությունների պոզիտրոնային էմիսիոնային տոմոգրաֆիական ախտորոշման գործընթացներում:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF NON-PROTEINOGENIC AMINO ACIDS

A. S. SAGHIYAN

Non-proteinogenic α -amino acids as irreversible inhibitors of enzymes with a broad spectrum of activity are widely used in medicine, pharmacology, microbiology and other areas of science and technology. Traditional microbiological and enzymatic methods for the synthesis of amino acids are not appropriate for the production of non-proteinogenetic amino acids due to their unnatural structure.

For that reason, since 1980 in the field of the synthesis of non-proteinogenetic acids the direction of asymmetric synthesis based on the use of chiral catalysts and auxiliary reagents has been successfully developed.

High results were registered by using derivatives of Cinchona, (S)-BINOLAM, (R,R)-TADDOL, (S)-NOBIN, salen complexes of Cu^{II} ion as chiral catalysts and as auxiliary reagents bis-lactam ether, camphorsultams, chiral cyclic carbanions, Ni^{II} complexes of Schiff's base of amino acids with (S)-[2-N-(N'-benzylpropyl) amino]benzophenone (S)-BPB.

Recently have been synthesized new complexes of Ni^{II} ion on the basis of different modified derivatives of chiral auxiliary reagent (S)-BPB.

The best results in the reactions of asymmetric synthesis of amino acids were registered by using a complex based on the chiral auxiliary (S)-N-(2-benzylphenyl)-1-(2-chlorobenzyl)pyrrolidine-2-carboxamide (S)-2CBPB (*de* > 97%, time 5-10min). More than 150 non-proteinogenic (S)- and (R)- α -amino acids, containing various aliphatic, aromatic and heterocyclic substituents at the side chain were synthesized via these complexes.

Moreover, these complexes were used for the synthesis of ^{18}F labeled amino acids {(S)-O-[^{18}F]FET, (S)-3-[^{18}F]FTyr, (2S)-4-[^{18}F]FGlu} which as efficient radiopharmtracers were tested for diagnosis of different diseases by positron emission tomography.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Беликов В. М. // Вестник АН СССР, 1973, с. 33.
- [2] Котова Г. А., Волкова М. В. // Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по аминокислотам, г. Ереван, 1984, с. 3.
- [3] Ottenheum J. H. // Eur. Int. Conf. of amino acid fortification of prefein foods., 1969, p. 446.
- [4] Химический состав пищевых продуктов / под ред. Покровского А. А. М.: Пищевая промышленность, 1977.
- [5] Safonova E. N., Belikov V. M. // Russian Chemical Reviews, 1974, v. 43, 9, p. 745.

- [6] *Strube M., Hovbach R., Jeschkeit H., Hoffman S.* // Halle-Wittenberg. Math.-Naturwiss. R., 1985, Bd. 34, No 5, p. 17.
- [7] *Sadovnikova M. S., Belikov V. M.* // Russian Chemical Reviews, 1978, v.47, 2, p. 199.
- [8] *Wagner I., Musso H.* // Angew., Chem. Int. Ed. Engl., 1983, v. 22, p. 816.
- [9] *Chida, N.; Takeoka, J.; Ando, K.; Tsutsumi, N.; Ogawa, S.* // Tetrahedron; 1997, v. 53, p.16287.
- [10] *Cativela, C.; Diaz-de Villegas, M. D.; Galvez, J. A.; Lapena, Y.* // Tetrahedron; 1997, v. 53, p. 5891.
- [11] *Hegedus, L.* // Acc. Chem. Res., 1995, v. 28, p. 299
- [12] *Ables R. H., Maycock A. L.* // Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 313.
- [13] *Чипенс Г. И., Славинская В. А., Силе Д. Е.* // Известия АН ЛССР, 1985, 3, с. 259
- [14] *Jung G. and Beck-Sickinger G.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1992, 31, p. 367.
- [15] *Stinson, J. C. Parkinsonizm* // Chem. Eng. News., 1992, v. 70(39), p. 46
- [16] *Goodson L. H., Honigberg J. L., Lehman J. J., Burton W. H.* // J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 1920.
- [17] *Mori Y., Truboi M., Fukushima K., Aroi T.* // Jour. Soc. Chem. Comm., 1982, p. 94.
- [18] *Shiio Y., Ahemi, Nakamori S.* //Agr. and Biol. Chem., 1973, v. 37, p. 2053.
- [19] *Yoshioka H., Aкои T., Goko H., Nakatsu K., Noda T., Sukakibara H., Take T., Nagata A., Abe J., Wakamiya T., Shiba T. and Kaneko T.* // Tetrahedron Letters., 1971, v. 12, issue 23, p. 2043.
- [20] *Yakita T., Muraoka Y., Yoshioka T., Fuji A. and Umezawa H.* // J. Antibiot., 1972, v. 25, p.755.
- [21] *Hetinger T. and Craig L. Edeine.* // Biochemistry, 1970, v.9, issue 5, p. 1224.
- [22] *Toshima T., Nomoto S., Wakamiya T., Shiba T.* // Antibiot., 1976, v. 27, p.1076.
- [23] *Van Der Baan J., Barnik J., Bickelhaupt F.* // Antibiot., 1983, v. 36, p.784.
- [24] *Bovarnick M.R.* // J. Biol. Chem., 1943, v. 148, p. 251.
- [25] *Brockman H.* // Chem. Org. Naturst. // 1960, p. 18.
- [26] *Spatola A. F.* // Annu. Rep. Med. Chem., 1981, v. 16, p. 199.
- [27] *Gaulet M. T.* // Annu. Rep. Med. Chem., 1995, v. 30, p. 169.
- [28] *Tulwiler G. F., et al.* // Annu. Rep. Med. Chem., 1983, v. 18, p. 193.
- [29] *Janecka A., Janecki T., Bowers C., Janecka K. Reduced-Size* // A. J. Med. Chem., 1995, v. 38, p. 2922.
- [30] *Barrio J.R., Huang S.-C., Phelps M.E.* // Biochem Pharmacol, 1997, v. 54, p. 341.
- [31] *Couturier O., Luxen A, Chatal J.F.* // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imag, 2004, v. 31 p. 1182.
- [32] *Guna A., Mishra A.K., Nanda G.* //Trans. Rose. Res. Inst. 1992, v. 45, p. 57.
- [33] *Nakayama K. and Kase H.* // Patent Jpn, No 1342308, 1971.
- [34] *Lamberdine J.B., Coulier A. W., Talalay P.* // Mol. Pharmacol., 1970, v. 45, p. 57.
- [35] *Okumara S., Yoshinaga F., Kubota K., Kamijo H.* // Patent USA, No 3865690, 1975
- [36] *Fasth K.J., B. Langstrom.* // Acta Chimica Scandinavica, 1990, v. 44, p. 720.
- [37] *De Vries E.F.G., Luurstema G., Brusserman M., Elsinga P.H., Vaalburg W.* // Appl. Rad. Isot., 1999, v. 51, p.389.
- [38] *Hess E., Sichler S., Kluge A., Coenen H.H.* // Appl. Rad. Isot., 2002, v. 57, p.185.
- [39] *Makosza M., Serafimowa B.* // Roczn. Chem., 1965, v. 39, p.123.
- [40] *Starks C. M., Napier D. R.* // Ital. Pat., 1968, v. 832, p.967.
- [41] *Brøndstrøm, K. Gustavii* // Acta. Chem. Scand., 1969, v. 23, p.1215.
- [42] *O'Donnell M.J., Bennett W.D., Wu S.* // J. Am. Chem. Soc., 1989, v. 111, p.2353.
- [43] *Esikova I.A., Nahreini T.S., O'Donnell M.J.* Phase-Transfer Catalysis (ACS Symposium Series); 1997, Halpern M (ed), American Chemical Society: Washington, DC, p 89.

- [44] *Corey E.J., Xu F., Noe M.C.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, v. 119, p. 12414.
- [45] *Park H., Jeong B-S., Yoo M-S., Lee J-H., Park M., Lee Y-J., Kim M-J., Jew S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, v. 16, p. 3036.
- [46] *Chinchilla R., Mazón P., Nájera C.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2002, v. 13, p. 927.
- [47] *Mazón P., Chinchilla R., Nájera C., Guillena G., Kreiter R., Gebbink R.J.M. K., G. van Koten.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2002, v. 13, p. 2181.
- [48] *Ooi T., Kameda M., Maruoka K.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, v. 121, p.6519.
- [49] *Ooi T., Takeuchi M., Kameda M., Maruoka K.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, v. 122, p.5228.
- [50] *Casas J., Nájera C., Sansano J.M., Gonzáles J., Saó J.M., Vega M.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001, v. 12, p.699.
- [51] *Belokon Y.N., Kochetkov K.A., Churkina T.D., Ikonnikov N.S., Chesnokov A. A., Larionov O.V., Parmar V.S., Kumar R., Kagan H.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, v. 9, p.851.
- [52] *Belokon Y.N., Kochetkov K.A., Churkina T.D., Ikonnikov N.S., Vyskočil Š., Kagan H.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, v. 10, p.1723.
- [53] *Терехова М.И., Белоконов Ю.Н., Малеев В.И., Черноглазова Н.И., Кочетков К.А., Беликов В.М., Перлов Э.С.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1986, т. 4, с.905.
- [54] *Belokon Y.N., Kochetkov K.A., Churkina T.D., Ikonnikov N.S., Larionov O.V., Harutyunyan S., North M., Vyskočil Š., Kagan H.B.* // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, v. 40, p.1948.
- [55] *Fedorova O., Zaitsev V., Kuznetsova O., Ametamey S., Belokon Y., Vyskočil Š., Nader M., Schubiger P., Krasikova P.* // *Abstr. 9th Turku PETSymposium, May 25-28, 2002, Turku, Finland*, p 17.
- [56] *Belokon Y.N., North M., Kublitski V.S., Ikonnikov N.S., Krasik P.E., Maleev V.I.* // *Tetrahedron Lett.* 1999, v. 40, p. 6105.
- [57] *Belokon Y.N., North M., Churkina T.D., Ikonnikov N.S., Maleev V.I.* // *Tetrahedron*, 2001, v. 57, p. 2491.
- [58] *Белоконов Ю.Н., Петросян А.А., Малеев В.И., Савельева Т.Ф., Грачев А.В., Иконников Н.С., Сагиян А.С.* // *Изв. РАН., сер. хим.*, 2002, №11, с.1931.
- [59] *Сагиян А.С., Дадаян С.А., Оганесян А.Х., Иконников Н.С., Белоконов Ю.Н., Норт М.* // *Хим. ж. Армении*, 2005, т.58, №3, с.65.
- [60] *Evans A., Sjogren E. B., Weber A. E., Conn R.* // *Tetrahedron Lett.*, 1987, v. 28, p.39.
- [61] *Seebach D.; Sting A. R., Hoffmann M.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Endl.*, 1996, v. 35, p.2708.
- [62] *Schüllkopf, U.* // *Tetrahedron*, 1983, v. 39, p.2085.
- [63] *Oppolzer W., Moretti R., Zhou C.* // *Helv. Chim. Acta*, 1994, v. 77, p.2363.
- [64] *Belokon' Yu. N., Tararov V. I., Maleev V. I., Savel'eva T. F., Ryzhov M. G.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, v. 9, p.4249.
- [65] *Tararov V. R., Savel'eva T. F., Kuznetsov N. Y., Ikonnikov N. S., Orlova S. A, Belokon' Yu. N., North M.* // *Tetrahedron: Asymmetry* 1997, v. 8, p.7983.
- [66] *Schüllkopf U.* // *Pure Appl. Chem.*, 1983, v. 11, p.1799.
- [67] *Beulshausen T., Groth U., Schüllkopf U.* // *Liebigs Ann. Chem.*, 1991, p.1207.
- [68] *Oppolzer W., Lienard Ph.* // *Helv. Chim. Acta*, 1992, v. 75, p.2572.
- [69] *Oppolzer W., Moretti R., Thomi S.* // *Tetrahedron Lett.*, 1989, v. 30, p.6009.
- [70] *Kanemasa S., Uchida O., Wada E.* // *J. Org. Chem.*, 1990, v. 55, p.4411.

- [71] McIntosh J.M., Leavitt R.K., Mishra P., Cassidy K.C., Drake J.E., Chadha R. // J. Org. Chem., 1988, v. 53, p.1947.
- [72] Seebach D., Boes M., Naef R., Schweizer W.B. // J. Am. Chem. Soc., 1983, v. 105, p.5390.
- [73] Gander-Coquoz M., Seebach D. // Helv. Chem. Acta, 1988, v. 71, p.224.
- [74] Guillena G., Najera C. // Tetrahedron: Asymmetry, 1998, v. 9, p.1125.
- [75] Yoshikawa S., Saburi M., Yamaguchi M. // Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p.915.
- [76] Soloshonok V. A., Ohkura H., Sorochinsky A., Voloshin N., Markovsky A., Belik M., Yamazaki T. // Tetrahedron Lett., 2002, v. 43, p.5445.
- [77] Сагиян А.С., Джамгарян С.М., Григорян Г.Л., Аветисян А.Э., Каграманян С.Р., Белоконь Ю.Н. // Хим. ж. Армении, 1993, т. 46, №1-2, с.75.
- [78] Белоконь Ю.Н., Сагиян А.С., Джамгарян С.М., Иванов А.С., Беликов В.М. // Изв. АН СССР, сер. хим. 1988, №7, с.1617.
- [79] Сагиян А.С., Аветисян А.Э., Джамгарян С.М., Джилавян Л.Р., Гюлумян Э.А., Григорян С.К., Кузьмина Н.А., Орлова С.А., Иконников Н.С., Ларичев В.С., Тараров В.И., Белоконь Ю.Н. // Изв. РАН, сер. хим., 1997, №3, с.504.
- [80] Belokon' Yu. N., Zel'tzer I. E., Bakhmutov V. I., Saporovskaya M. B., Ryzhov M. G., Yanovsky A. I., Struchkov Yu. I., Belikov V. M., J. Am. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 2010.
- [81] Belokon' Yu. N., Sagyan A. S., Djamgaryan S. M., Bakhmutov V. I., Belikov V. M. // Tetrahedron, 1988, v. 44, №17, p. 5507.
- [82] Сагиян А.С., Джамгарян С.М., Каграманян С.Р., Беликов В.М., Белоконь Ю.Н. // А.с. СССР №1526142, 1989.
- [83] Belokon' Yu.N., Saghiyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Struchkov Yu.T., Belikov V.M. // J. Chem Soc. Pekin Trans. 1., 1990, p.2301.
- [84] Saghiyan A.S., Avetisyan A.E., Djamgaryan S.M., Djilavayan L.R., Gyulumyan E.A., Tararov V.I., Belokon' Yu.N. // Russian Chem. Bulletin, 1997, v.46, 13, p.483.
- [85] Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Petrosyan S.G., Chochikyan T.V., Haroutyunyan V.S., Avetisyan A.A., Belokon' Yu.N., Fisher K. // Tetrahedron: Asymmetry, 2004, v. 15, p.705.
- [86] Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Djamgaryan S.M., Vardapetyan S.M., Tararov V.I., Kuz'mina N.A., Ikonnikov N.S., Belokon' Yu.N., North M. // Russian Chemical Bulletin, In. Ed., 2000, v. 49, №8, p.1460.
- [87] Saghiyan A.S., Manasyan L.L., Geolchanyan A.V., Hovhannisyan A.M., Ghochikyan T.V., Haroutunyan V.S., Avetisyan A.A., Mirzoyan K.S., Maleev V.I., Khrustalev V.N. // Tetrahedron: Asymmetry, 2006, v. 17, issue 19, p. 2743.
- [88] Сагиян А.С., Манасян Л.Л., Дадаян С.А., Петросян С.Г., Петросян А.А., Малеев В.И., Хрусталеv В.Н. // Изв. РАН, сер. хим., 2006, № 3, с. 428.
- [89] Blake A.J., De B.B., W-S Li, Thomas N.R. // Acta Cryst., 2002, C58, m570-m574.
- [90] Popkov, Gree A., Nbdvornnk M., A. Lyčka. // Transition Metal Chem., 2002, v. 27, p.884.
- [91] St. Louis. J. // Labelled Compd. Radiopharm., 1999, v. 42, p.138.
- [92] Белоконь Ю.Н., Малеев В.И., Петросян А.А., Савельева Т.Ф., Иконников Н.С., Перегудов А.С., Хрусталеv В.Н., Сагиян А.С. // Изв. РАН, сер. хим., 2002, №8, с.1464.
- [93] Saghiyan A.S., Dadayan S.A., Petrosyan S.G., Manasyan L.L., Geolchanyan A.V., Djamgaryan S.M., Andreasyan S.A., Maleev V.I., Khrustalev V.N. // Tetrahedron: Asymmetry, 2006, v. 17, p. 455.

- [94] *Saghiyan A.S., Hambardzumyan H.H., Manasyan L.L., Petrosyan A.A., Maleev V.I., Peregudov A.S.* // *Synthetic Comm.*, 2005, v. 35, p.449.
- [95] *Белоконь Ю.Н., Малеев В.И., Савельева Т.Ф., Москаленко М.А., Припадчев Д.А., Хрусталеv В.Н., Воронцов Е.В., Сагиян А.С., Бабаян Э.П.* // *Изв. РАН, сер. хим.*, 2005, №4, с. 958.
- [96] *Сагиян А.С., Бабаян Э.П., Геолчанян А.В., Малеев В.И., Припадчев Д.А.* // *Хим. ж. Армении*, 2006, т.59, №2, с. 70.

**СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ**

С. М. АЙРАПЕТЯН

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

Методом экструзии получены нанокompозиты на основе сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом, полиамида 6 и их смесей, наполненных слоистым силикатом. Установлено, что в зависимости от типа полимерной матрицы могут образовываться нанокompозиты как с интеркалированной, так и деламинарованной структурой. Исследованы структуры и морфология нанокompозитов, а также фазовые переходы между α - и γ - кристаллическими формами полиамида 6 и показано, что нанонаполнитель способствует образованию γ - формы. Показано, что введение нанонаполнителя в полимерные смеси приводит к увеличению их модуля упругости, предела текучести и прочности на разрыв.

Рис. 6, табл. 1, библиографических ссылок 12.

В последние годы особый размах получили работы в области создания и изучения свойств полимерных нанокompозитов (ПНК). Нанокompозиты – это новый класс дисперсно-наполненных композитов, где, по крайней мере, одно из измерений дисперсных частиц наноразмерно. Большой интерес к получению полимерных нанокompозитов обусловлен их особыми свойствами, такими, как высокая прочность, специфические электрофизические, оптические свойства и т.д. Равномерное распределение наноразмерных частиц наполнителя в полимерном связующем создает между полимером и наноразмерными элементами огромную межфазную область, структурные и динамические свойства которой существенно отличаются от свойств самой матрицы. Именно уникальная фазовая морфология и межфазные свойства отличают свойства ПНК от традиционных композитов, в которых размеры частиц наполнителя обычно равны нескольким микрометрам.

В зависимости от вида используемых наполнителей нанокompозиты подразделяются на три типа: материалы, наполненные частицами, которые по всем трем направлениям наноразмерны (сферические наночастицы), либо два измерения

которых наноразмерны (нанотрубки) и, наконец, частицами, наноразмерными лишь в одном направлении (графит, фосфаты металлов, слоистые силикаты и др.).

Полимер-слоистый силикат нанокомпозиты (ПССН) представляют один из наиболее перспективных классов органо-неорганических гибридных материалов, отличающихся высокой прочностью, модулем, ударной вязкостью [1-4], термостабильностью [5], химической инертностью [6], пониженной горючестью [7] и т.д. Наиболее распространенными и исследованными в качестве наноуполнителей слоистыми силикатами являются смектитовые глины (монтмориллонит, гекторит, сапонит), кристаллические решетки которых состоят из двумерных слоев толщиной в 1 нм, где центральными являются октаэдрические пласты оксидов алюминия или магния, конденсированными вершинами во внешние тетраэдрические силикатные пласты [8]. Поперечные размеры слоев в зависимости от типа глины колеблются от 300 Э до нескольких микрон. Эти слои образуют пачки с регулярными Ван-дер-Ваальсовыми пустотами между ними, называемыми галереями. Указанные слоистые силикаты обычно содержат в этих галереях гидратированные ионы щелочных металлов, которые могут быть заменены катионами катионных поверхностно-активных веществ, таких, например, как алкиламмонийгалогениды. Такие модифицированные глины (органоглины) обладают пониженной поверхностной энергией и становятся органогидрофобными, что улучшает их смачиваемость полимерами и позволяет вовлекать макромолекулы в межслоевое пространство слоистого наноуполнителя. При этом могут реализовываться два типа наноструктур. *Интеркалированными* называются структуры, где единичная макроцепь (иногда более чем одна) интеркалируется в межслоевое пространство силиката, образуя хорошо упорядоченные полислои, с регулярно чередующимися полимерными и силикатными слоями. Когда силикатные слои полностью деламинированы и равномерно распределены в полимерной матрице, образуются, так называемые *деламинированные* структуры.

ПССН могут быть получены методом *in situ* интеркаляционной полимеризации, либо смешением растворов или расплавов полимеров с наноуполнителями. Метод смешения расплавов полимеров со слоистыми силикатами, впервые сообщенное Вайа и Джаннелисом [9], определенно более привлекателен, чем два других, т. к. легко может быть реализован с применением традиционного оборудования композитирования.

Представленное сообщение посвящено изучению свойств нанокомпозитов на основе термодинамически несовместимой смеси полиамида 6 (ПА6) с сополимером винилиденфторида с гексафторпропиленом (ВДФ-ГФП), наполненного слоистым силикатом. Известно, что ПА6 широко применяется в качестве конструкционного пластика благодаря своим прочностным свойствам, стойкости к абразивному истиранию и т.д. [10]. Однако небольшая ударная вязкость при низких температурах

и плохая атмосферостойкость несколько ограничивают его применение. Для улучшения этих свойств обычно в полиамидную матрицу вводят различные полимерные добавки, обладающие высокой эластичностью и характеризующиеся хорошей атмосферостойкостью, в частности, поливинилиденфторид [10]. Однако несовместимость ПА6 с этими добавками не позволяет в достаточной степени улучшить свойства конечных материалов.

В данной работе исследована возможность улучшения свойств несовместимых полимерных смесей путем добавок слоистых нанонаполнителей. С целью выяснения роли нанонаполнителя изучены структуры, морфология и механические характеристики как нанокомпозитов, так и ненаполненных полимерных смесей и отдельных компонентов, в них входящих.

Экспериментальная часть

В качестве компонентов полимерных смесей были использованы полиамид 6 и сополимер ВДФ-ГФП компаний "UBE Industries, Ltd." и "Atofina Chemical Co.", соответственно. Нанонаполнителем служил слоистый силикат 30В, представляющий собой природный монтмориллонит, модифицированный бис(гидроксиэтил)-метилалкил(C₁₂₋₁₈)аммоний хлоридом, производства компании "Southern Clay Products Inc."

Нанокомпозиты были получены совмещением расплавов полимеров и их смесей со слоистым силикатом с использованием двухшнекового экструдера. Температура экструзии – 250°C, скорость вращения шнеков – 100 *об/мин*. Образцы для исследований и механических испытаний приготовлены методом инъекционного формования при температуре камеры 270°C и температуре пресс формы 100°C. Степень наполнения нанокомпозитов варьировалась от 1 до 5 масс. %.

Прочностные характеристики материалов испытаны на разрывной машине "Instron 5569" при постоянной скорости растяжения 5 *мм/мин*.

Морфология полимеров и структурные параметры нанокомпозитов, в частности, расстояние между слоями нанонаполнителя, были исследованы методом дифракции рентгеновских лучей (ДРЛ) в больших углах на "Scintag" дифрактометре с CuK α источником излучения ($\lambda=1,5405$ Å) при скорости сканирования 3 °/*мин*.

Трансмиссионный электронный микроскоп ("Jeol JEM-1200EX") был использован для получения непосредственной информации о распределении частиц нанонаполнителя в матрице и морфологии полученных нанокомпозитов. Образцы толщиной 70-100 *нм* были микромированы при криогенных температурах.

Калориметрические исследования были проведены на приборе "DSC Q1000 V7.0 Build 244" в режиме нагрев-охлаждение-нагрев, в температурном интервале от 30 до 260°C, со скоростью сканирования 10° C/*мин*.

Динамические механические свойства материалов были измерены на приборе "DMA 2980" компании TA, при частоте осцилляции 1 Гц, в температурном интервале 70-200°С и скорости прогрева 5°С/мин.

Обсуждение результатов

Для лучшего понимания влияния нанодобавок на свойства полимерных смесей было исследовано также их воздействие на физико-химические и прочностные характеристики отдельных компонентов смесей.

Распределение частиц нанонаполнителя является одним из наиболее важных факторов, определяющих свойства нанокомпозитов. Если интеркаляция полимерных цепей в межслоевое пространство силикатных слоев не реализуется, то образуется материал с фазово-разделенной структурой и свойствами, аналогичными свойствам обычных композитов. Интеркаляция макромолекул в галереи между слоями силикатов сопровождается увеличением межслоевого расстояния, что может быть зафиксировано методом ДРЛ в больших углах, по смещению соответствующих дифракционных пиков в сторону малых углов. Если силикатные слои полностью деламинированы и распределены в полимерной матрице, то характеристический пик силиката полностью исчезает. Дифрактограммы образцов исходного силиката и нанокомпозитов представлены на рис. 1 а. Сравнительно сильный характеристический пик при 5,1° для исходного силиката 30В, для нанокомпозита на основе сополимера ВДФ-ГФП смещается к 2,9°, что свидетельствует об увеличении межслоевого расстояния с 17,3 до 30,4 Å, вследствие интеркаляции полимерных цепей в галереи между слоями силиката. Отсутствие в этой области пиков на дифрактограммах нанокомпозитов на основе полимерных смесей свидетельствует о том, что силикатные слои полностью деламинированы и распределены в полимерной матрице. В случае наполненного ПАб наблюдается пик, характерный для исходного силиката, однако его незначительная интенсивность означает, что слои силиката в основном деламинированы.

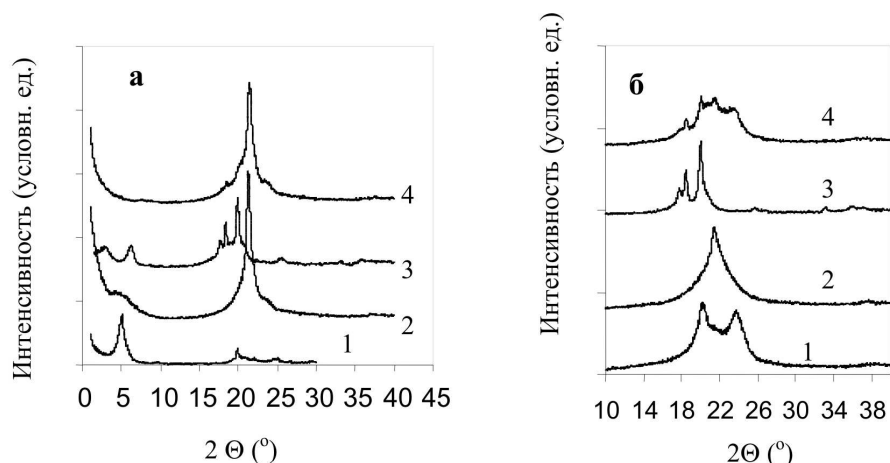


Рис. 1. Дифрактограммы исходного слоистого силиката 30В, нанокомпозитов на его основе (а) и ненаполненных полимеров и их смеси (б).

(а) Исходный силикат 30В (1); нанокомпозиты на основе ПА6 (2), сополимера ВДФ-ГФП (3) и полимерной смеси ПВДФ-ГФП/ПА6, содержащей 30% масс. полиамида (4). Степень наполнения нанокомпозитов 5% масс. (б) Неформованный, порошкообразный ПА6 (1); формованные образцы ПА6 (2), сополимера ВДФ-ГФП (3) и полимерной смеси ПВДФ-ГФП/ПА6, содержащей 30% масс. полиамида (4).

Известно, что наполнение и условия переработки могут влиять на кристаллическую структуру полимеров. Как следует из рис. 1 б, исходный ненаполненный порошок ПА6 имеет моноклиническую α -кристаллическую форму с характерными пиками на дифрактограммах при 20,5 и 24° [3, 11]. После инъекционного формования ненаполненного ПА6 α -форма переходит в другую стабильную, кристаллическую форму γ с пиком при 21,5° [3, 11]. После формования наполненного полиамида также в основном реализуется γ -кристаллическая форма. Однако после формования ненаполненной полимерной смеси ПА6 с сополимером ВДФ-ГФП на дифрактограммах четко обозначаются пики, присущие обоим кристаллическим формам полиамида (рис. 1 б, кр. 4). Однако, как показывает сравнение дифрактограмм, представленных на рис. 1 а и б, введение в полимерную смесь 5 масс. % силиката 30В приводит к возрастанию доли γ -кристаллической формы в ПА6. Таким образом, нанонаполнитель влияет на стабильность кристаллических фаз ПА6, способствуя образованию γ -формы, возможно, по механизму гетерогенной нуклеации [3]. Однако влияния силиката 30В на морфологию сополимера ВДФ-ГФП не выявлено.

Метод трансмиссионной электронной микроскопии позволяет непосредственно наблюдать за распределением наночастиц в полимерной матрице (рис. 2 а, б). Как следует из приведенных снимков, в нанокомпозитах на основе полимерной смеси, содержащей 5 масс.% силиката 30В, действительно реализуется деаминарированная структура. Более того, отчетливо видны включения сополимера ВДФ-ГФП в

полиамиде (подтверждающие несовместимость компонентов полимерной смеси), размеры которых, в основном, также не превышают 100 нм (лишь незначительная их часть имеет большие размеры, однако не превышающие 200 нм). Таким образом образуется своеобразная структура нанокомпозитов, где в полимер-полимерной нанокомпозиции равномерно распределены частицы нанонаполнителя.

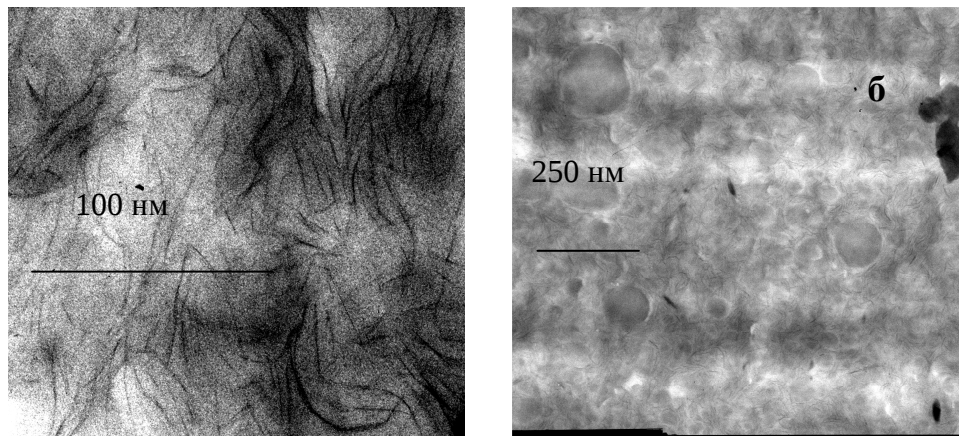


Рис. 2. Снимки ТЭМ нанокомпозита на основе полимерной смеси ПВДФ-ГФП/ПА6 (содержание полиамида 70% масс.) и слоистого силиката 30В. Степень наполнения 5% масс.

Изменения в кристаллической структуре наполненных и ненаполненных смесей полимеров исследованы также методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Обычно калориметрические исследования проводят в режиме нагрев/охлаждение/нагрев и анализируют кривые, полученные при повторном нагреве. Это делается для того, чтобы удалить термическую “предысторию” формования, которую сохраняет образец при первом нагреве. Однако нас интересовала кристалличность образца непосредственно после инъекционного формования, поэтому нами были проанализированы кривые первого прогрева образцов (рис. 3).

Эндотермические пики на кривых ДСК примерно при 160°C соответствуют температурам плавления сополимера ПВДФ-ГФП. Эндотермические пики в области повышенных температур характеризуют плавление ПА6. Эти пики с основным максимумом при 219°C имеют плечо приблизительно при 222°C и относятся соответственно к температурам плавления γ - и α -кристаллических форм ПА6, т. к. известно, что α -форма характеризуется более высокой температурой плавления, чем γ [3]. Примерные расчеты показывают, что с введением нанонаполнителя в полимерную смесь доля γ -кристаллической формы по сравнению с α -формой несколько возрастает.

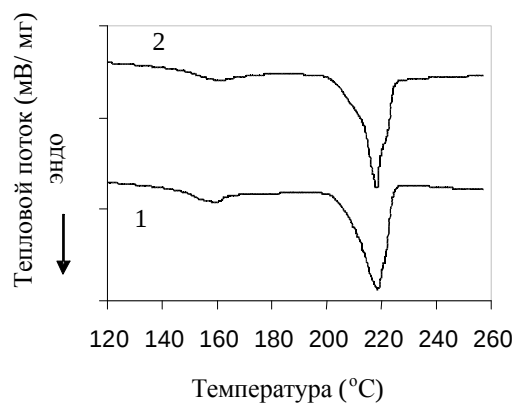


Рис. 3. Кривые ДСК ненаполненной полимерной смеси ПВДФ-ГФП/ПА6, содержащей 70 масс.% полиамида (1) и нанокомпозита на его основе (2). Степень наполнения 1 масс. %.

Метод динамического механического анализа часто используется для изучения совместимости полимерных смесей и оценки микро- или нанодисперсности наполнителя. На кривых зависимости динамического модуля (E') как наполненных, так и ненаполненных полимерных смесей (рис. 4 а, б) отчетливо видны два перегиба в температурных интервалах, соответствующих температурам стеклования индивидуальных компонентов полимерной смеси. При этом наполнение полимерных смесей и компонентов их составляющих приводит к соответственному возрастанию E' примерно на 34-41% (за исключением сополимера ВДФ-ГФП, для которого этот показатель увеличивается примерно на 15%), т. е. деламинарованные и равномерно распределенные слои наноапполнителя существенно повышают жесткость матрицы.

На кривых температурной зависимости тангенса угла механических потерь (тангенс δ) (рис. 5) ненаполненных полимерных смесей и нанокомпозитов на их основе также наблюдаются два пика, каждый из которых соответствует температурам стеклования исходных компонентов смеси (о чем однозначно свидетельствует сравнение кривых). Во всех исследованных случаях введение слоистого наноапполнителя смещает температуры стеклования матриц в область более высоких температур, что обусловлено ограниченной сегментальной подвижностью полимерных цепей на межфазной границе.

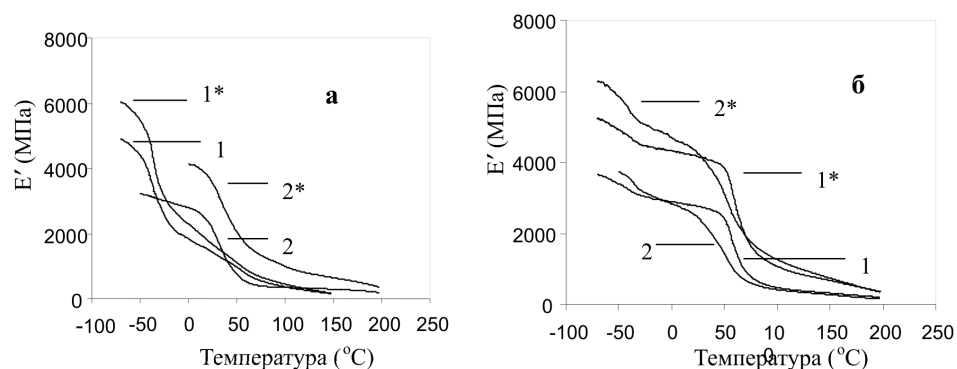


Рис. 4. Температурная зависимость динамического модуля ненаполненных полимеров, их смесей и нанокомпозитов на их основе.

(а) Ненаполненный сополимер ВДФ-ГФП (1) и нанокомпозит на его основе (1*); ненаполненный ПА6 (2) и нанокомпозит на его основе (2*).

(б) Ненаполненные полимерные смеси ПВДФ-ГФП/ПА6, содержащие 90 (1) и 70 масс.% (2) полиамида и соответствующие нанокомпозиты (1*) и (2*). Степень наполнения нанокомпозитов 5 масс.%

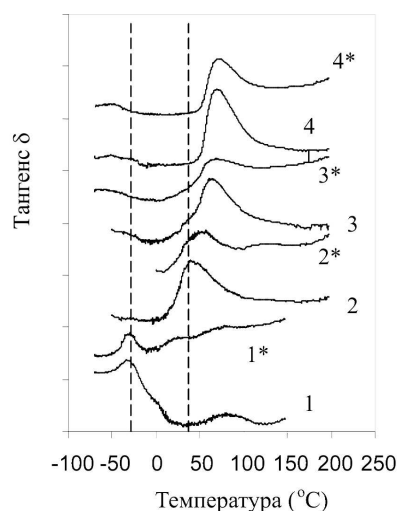


Рис. 5. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры: 1 – сополимер ВДФ-ГФП; 1* – нанокомпозит на основе сополимера ВДФ-ГФП; 2 – ПА6; 2* – нанокомпозит на основе ПА6; 3 – полимерная смесь ПВДФ-ГФП/ПА6 (30/70); 3* – нанокомпозит на основе смеси ПВДФ-ГФП/ПА6 (30/70); 4 – полимерная смесь ПВДФ-ГФП/ПА6 (10/90); 4* – нанокомпозит на основе смеси ПВДФ-ГФП/ПА6 (10/90). Степень наполнения нанокомпозитов 5 масс.%.

Известно, что свойства полимеров на межфазной границе с наполнителем и в объеме существенно разнятся. Представленные данные свидетельствуют о том, что граница раздела фаз составляет значительную часть исследуемых систем и что взаимодействие на этой границе достаточно сильное, в противном случае такие малые добавки наполнителя (максимум до 5,0 масс.%) не приводили бы к каким-либо заметным изменениям свойств матрицы.

Таблица

**Прочностные характеристики полимерных смесей, компонентов их составляющих и
наноккомпозитов на их основе**

Полимерная матрица (соотношение компонентов полимерной смеси, масс. ч.)	Степень наполнения, масс. %	Модуль Юнга, ГПа	Предел текучести, МПа	Удлинение при пределе текучести, %	Предел прочности на разрыв, МПа	Предельное удлинение, %
ПА6	0	1,5			70,3	196
ПА6	5,0	2,4			85,0	159
ПВДФ-ГФП	0	0,8			46,0	27
ПВДФ-ГФП	5,0	0,9			41,0	36
ПВДФ-ГФП/ПА6 (10/90)	0	1,8	73,4	5,4	77,7	188
ПВДФ-ГФП/ПА6 (10/90)	1,0	1,9	76,7	5,0	86,8	187
ПВДФ-ГФП/ПА6 (10/90)	3,0	2,3	88,3	5,0	87,4	123
ПВДФ-ГФП/ПА6 (10/90)	5,0	2,6	91,2	4,8	90,0	125
ПВДФ-ГФП/ПА6 (30/70)	0	1,6	64,5	5,7	73,6	92
ПВДФ-ГФП/ПА6 (30/70)	1,0	1,9	69,2	5,6	76,4	140
ПВДФ-ГФП/ПА6 (30/70)	3,0	2,2	77,0	5,3	84,3	109
ПВДФ-ГФП/ПА6 (30/70)	5,0	2,5	81,6	5,5	87,0	139

Рис. 6 представляет поведение ненаполненных полимерных смесей и нанокомпозитов на их основе при растяжении. Кривые деформация-напряжение как для наполненных, так и ненаполненных полимерных смесей характеризуются ярко выраженным пределом текучести. После предела текучести в процессе растяжения материалов наблюдается образование шейки и побеление образца, что, как правило, бывает обусловлено крейзообразованием. Как следует из рис. 6 и таблицы, наполнение полимерных смесей (в независимости от их состава) приводит к увеличению их модуля упругости, предела текучести и прочности на разрыв. Указанные характеристики нанокомпозитов возрастают с увеличением степени наполнения. При этом, если наполнение смесей, содержащих 90 масс.%, ПА6 приводит к некоторому уменьшению относительного удлинения нанокомпозитов по сравнению с ненаполненной матрицей, то в случае смесей, содержащих 70 масс.% полиамида наблюдается обратная зависимость.

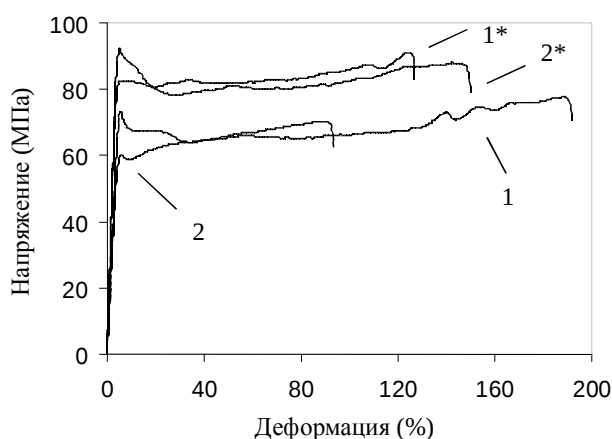


Рис. 6. Диаграммы деформация – напряжение ненаполненных смесей ПВДФ-ГФП/ПА6, содержащих соответственно 90 (1) и 70 масс. % (2) полиамида и композитов на их основе – (1*) и (2*), соответственно. Степень наполнения нанокомпозитов 5 масс.%.

Таким образом, нанокомпозиты на основе смеси, содержащей 70 масс.% ПА6, демонстрируют одновременное увеличение как жесткости, разрывной прочности, так и деформируемости материалов, что существенно отличает их от обычных композитов. Прочность может быть оценена по площади под кривой деформация-напряжение, которая представляет работу, затрачиваемую на разрушение материала. По данному критерию прочность нанокомпозита на основе полимерной смеси, содержащей 70 масс.% полиамида и 5 масс.% слоистого силиката 30В, в 1,8 раз прочнее ненаполненной матрицы. Повышенная прочность нанокомпозитов может быть обусловлена наблюдаемыми изменениями в структуре и фазовой морфологии полимерной матрицы под воздействием наночастиц, а также повышенной

мобильностью деламинарованных слоев силиката в сравнении с частицами обычных наполнителей, имеющих микронную размерность. Повышенная мобильность деламинарованных слоев силиката, обусловленная их соразмерностью с полимерными цепями, реализует новый механизм диссипации энергии при деформации нанокомпозитов [12]. Фактически наночастицы могут действовать как временные сшивки между полимерными цепями, локализуя зоны перенапряженности и тем самым тормозя рост микротрещин [12].

Таким образом, методом совмещения расплавов полимеров со слоистым силикатом получены нанокомпозиты на основе ПАБ, сополимера ВДФ-ГФП и их смесей. Исследованы структуры и морфология нанокомпозитов и показано, что в зависимости от типа полимерной матрицы могут образовываться нанокомпозиты как с интеркалированной, так и деламинарованной структурой. Установлено, что нанонаполнитель влияет на фазовые переходы между α - и γ - кристаллическими формами полиамида. Показано, что деламинация и равномерное распределение силикатных слоев в полимерных смесях приводит к увеличению их модуля упругости, предела текучести и прочности на разрыв.

ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ, ՍՈՐՇՈՒՈՒՄ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Պոլիամիդ 6 (ՊԱ 6) և վինիլիդեն ֆտորիդ-հեքսաֆտորպրոպիլեն համապոլիմեր չհամակցվող խառնուրդների և շերտավոր սիլիկատների հիման վրա էքստրուզիայի եղանակով պատրաստվել են նանոկոմպոզիտներ: Ռենտգենյան ճառագայթների դիֆրակցիայի և տրանսմիսիոն էլեկտրոնային միկրոսկոպիայի եղանակներով հաստատվել է, որ պոլիմերային խառնուրդներում լցոնի շերտերը լիովին տարանջատվում են առաջացնելով տարանջատված կառուցվածքով նանոկոմպոզիտներ: Ցույց է տրվել, որ նանոլցոնը ազդում է ՊԱ 6-ի α - և γ - բյուրեղային ձևերի միջև ֆազային անցումների վրա: Ցույց է տրվել, որ սիլիկատային շերտերի լիովին տարանջատումը և հավասարաչափ բաշխումը պոլիմերային խառնուրդների ծավալում նպաստում է նրանց ամրային բնութագրերի էական աճին:

STRUCTURE, MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON POLYMER BLENDS

S. M. HAIRAPETYAN

The polymer nanocomposites based on organoclay and immiscible blends of polyamide 6 (PA6) with copolymer of vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (VDF-HFP) have been prepared by melt compounding. The exfoliated structure in the polymer blend based nanocomposites has been confirmed by X-ray diffraction (XRD) patterns and transmission electron microscopy images. The comparative XRD and differential scanning calorimetry studies show that the introduction of silicates into polymer blends has effect on crystalline morphology of PA6 which is favorable for the formation of γ -form crystals. The changing in crystalline structure of VDF-HFP copolymer induced by the nanoparticles has not been observed. The dynamic mechanical properties of polymer blend/layered-silicate nanocomposites display a significant increase in the storage modulus indicating the stiffening effect of exfoliated and uniformly dispersed silicate layers. The shift of glass transition temperatures of nanocomposites to higher temperatures is conditioned by restriction of segmental mobility of polymer chains at interface. The well exfoliated nanocomposites show considerable improvement in modulus, yield strength and tensile strength relative to unfilled matrices. In particular the nanocomposites based on polymer blend containing 30% wt. PA6 demonstrate considerable increase in toughness with concurrent increase in stiffness. The enhanced toughness is result of morphological changes induced by nanofiller as well as the increased mobility of exfoliated silicate layers during deformation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wang Z., Pinnavia T.J. // Chem. Mater., 1998, v. 10, p. 1820.
- [2] Cho J.W., Paul D.R. // Polymer, 2001, v. 42, p. 1083.
- [3] Liu T.X., Liu Z.H., Ma K.X., Shen L., Zeng K.Y., He C.B. // Composites Sci. Tech., 2003, v. 63, p. 331.
- [4] Dietsche F., Thomann Y., Thomann R., Mulhaupt R. // J. Appl. Polymer Sci., 2000, v. 75, p. 396.
- [5] Ke Y., Long C., Qi Z. // J. Appl. Polym. Sci., 1999, v. 71, p. 1139.
- [6] Massam J., Wang Z., Pinnavia T.J., Lan T., Beall. G. // Polym. Mater. Sci. Engng., 1998, v. 78, p. 274.
- [7] Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S.H. // Chem. Mater., 2000, v. 12, p. 1866.
- [8] Alexandre M., Dubois P. // Mater. Sci. Engng., 2000, v. 28, p. 1.
- [9] Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P. // Chem. Mater., 1993, v. 5, p. 1694.
- [10] Kim K.J., Cho H.W., Yoon K.J. // Eur. Polymer J., 2003, v. 39, p. 1249.
- [11] Avlar S., Qiao Yu. // Composites, Part A, 2005, v. 36, p. 624.
- [12] Shah D., Maiti P., Gunn E., Shmidt D.E., Jiang D.D., Batt C.A., Giannelis E.P. // Adv. Mater., 2004, v. 16, №14, p. 1173.

**СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

А. А. МАТНИШЯН и Т. Л. АХНАЗАРЯН

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений

Синтезированы электроактивные полупроводниковые полимеры из анилина и его производных, нафталинов, карбазола, пиридина, антрацена, ацетилена, винилацетилена. На основании кинетических, электрохимических и спектральных исследований и анализа литературы предложен механизм окислительной поликонденсации ароматических полиаминов. Установлены три основные стадии синтеза полианилина: накопление замещенных хинониминных групп, рост цепи, который осуществляется присоединением анилина к хинониминным группам, и постполимеризация. Выявлены три- и тетразамещенные ароматические группы, характеризующие разветвления, феназиновые и карбазольные структурные фрагменты в цепи полиаминов. Получены нанокомпозиты полианилина и полиацетилена, показана перспектива их применения для изготовления пленок и пластин для фотопреобразователей и аккумуляторов. Исследованы химические свойства наноразмерных полимеров с системой сопряженных связей и реакции, приводящие к образованию структурных дефектов. Показаны новые технологические возможности применения наноразмерного полиацетилена для экологически чистых методов получения негорючих галоидированных и других функциональных полимеров и обезвреживания токсичных промышленных отходов.

Рис. 5, табл. 2, библиографических ссылок 79.

Органические полупроводники и металлы – это целый класс новых материалов, обладающих полупроводниковыми свойствами и удельной проводимостью, в некоторых случаях превосходящей проводимость серебра. К этому классу относятся и полимеры с системой сопряженных связей (ПСС), которые благодаря делокализации электронов по цепи сопряжения приобретают специфические электрофизические, оптические и химические свойства. Дешевизна, легкость, относительно низкая чувствительность к загрязнениям, способность перерабатываться, высокая термостойкость делают этот класс материалов не только перспективным, но и во многих случаях превосходящим такие традиционные полупроводниковые материалы, как монокристаллический кремний, германий и др.

В настоящее время осуществляются не только лабораторные разработки, но и промышленное применение этих материалов [1-4]. Уже выпускаются легкие химические источники тока, превосходящие по своей емкости существующие в 2-3 раза: высокеемкие «суперконденсаторы» с емкостью до 350 *фарад /г* полимера; наноразмерные и композиционные материалы, поглощающие микроволновое излучение; антикоррозионные материалы; цветные светоизлучающие диоды [3-5]. В последние годы созданы новые системы, преобразующие солнечную энергию в электричество, светоизлучающие диоды, лазеры, дисплеи. На основе этих полимеров интенсивно развивается наноэлектроника [5-8]. Особое место занимают различного рода датчики, которые используются в биологии и медицине как для определения ферментов, так и различных химических веществ в организме и окружающей среде [3,4]. В настоящее время уже применяется для производства различных изделий более десятка материалов этого класса и ведется поиск новых сопряженных полимеров. Полианилин (ПАН) – один из наиболее дешевых органических полупроводниковых материалов (ОППМ), уже используется в электротехнике, электронике, оптике, и ореол его применения продолжает расширяться [4-6]. Хотя эти материалы интенсивно исследуются, однако особенности получения и структура их недостаточно исследованы [5, 9, 10].

В данной работе обобщены результаты наших исследований по закономерностям синтеза, структуре и свойствам ароматических полиаминов, полифениленов, полиацетиленов (ПА) (табл. 1); модификации полученных ОППМ с целью создания мелкодисперсных систем и нанокомпозитов, способных образовывать пленки при нанесении на различные подложки. Изучены химические превращения и возникновение структурных неоднородностей (дефектов) в зависимости от условий синтеза полимеров и формирования пленок.

1. Закономерности получения, структура и свойства ароматических полиаминов

1.1. Механизм окислительной поликонденсации анилина и его производных.

Синтез ароматических полиаминов достаточно исследован в связи с их полупроводниковыми свойствами. В ряду ОППМ наибольший интерес представляют полимеры анилина из-за их высокой устойчивости, дешевизны, уникальных электрофизических и оптических свойств. Из всех известных методов синтеза этих полимеров наиболее простым и доступным остается метод окислительной поликонденсации анилина, известный более ста лет, механизм которого во многом остается невыясненным. Принятая в настоящее время структура ПАН упрощена (табл. 1) и не отражает особенности его свойств. Полимеры, полученные различными группами исследователей, значительно отличаются электропроводностью, растворимостью, структурной неоднородностью,

молекулярно-массовым распределением, конформацией, термостабильностью и целым рядом других характеристик [1, 11, 12]. С химической точки зрения такие различия в свойствах ПАН можно понять, если учесть, что даже в мягких условиях при окислении анилина и других ароматических аминов протекает более десятка реакций [13-15]. Получающиеся при этом побочные продукты активны в процессах дальнейшей поликонденсации и, как правило, встраиваются в полимерную цепь, образуя множество структурных неоднородностей (дефектов), которые трудно поддаются количественной оценке и сильно влияют на свойства продукта [10, 11, 14]. Микроструктурные особенности ароматических полиаминов практически не исследованы. Еще более неблагоприятно обстоят дела в случае пленок ПАН, полученных химическим, электрохимическим осаждением или вакуумным напылением.

Кинетические исследования синтеза ПАН в воде и муравьиной кислоте окислением анилина персульфатом аммония проводили по выходу полимера, измерением ОВ потенциала и рН реакционной системы и термохимическим методом.

Слабый эндотермический эффект на первой стадии процесса (рис. 1а) сопровождается ростом потенциала системы, связанным с увеличением концентрации протонов (рис. 1в, d). В это время по результатам хроматографического анализа происходит накопление олигомерных – растворимых продуктов конденсации анилина. На следующей стадии начинается образование ПАН (рис. 1с) и до полного расходования окислителя сопровождается сильной экзотермией (рис. 1б). При избытке анилина после расходования персульфата выход полимера продолжает увеличиваться с одновременным медленным уменьшением потенциала реакционной системы, что можно объяснить реакцией анилина с хинониминными группами образующегося пернигроанилина (постполимеризация). Кинетические исследования показали, что при избытке персульфата после полной конверсии анилина выход полимера падает за счет гидролиза хинониминных связей. Скорость реакции имеет первый порядок по анилину и 0,5 – по персульфату, энергия активации находится в пределах 39-44 *Кдж/моль*. Эти параметры соответствуют литературным данным [15-17]. Исследования показали, что скорость окисления анилина увеличивается от кислотности среды (рис. 2). При рН больше 5 скорость реакции падает практически на порядок, и эта закономерность сохраняется для исследованных аминов, при этом меняется и состав образующихся продуктов. Исходя из излома кривой можно предположить, что механизм реакции меняется в зависимости от концентрации протонов, на самом деле увеличение скорости связано с образованием соли имина. Скорость реакции растёт пропорционально содержанию ПАН в реакционной среде. Это влияние нерастворимого наноразмерного полимера можно объяснить иницированием центров роста цепи самим ПАН. Установлены

три основные стадии процесса – накопление олигомерных хинониминнов, рост цепи, осуществляющийся присоединением анилина к хинониминным группам, и постполимеризация. Выделены олигомерные промежуточные продукты – замещенные хинонимины. То, что на первой стадии полимеры не образуются, доказано и спектральными методами [16].

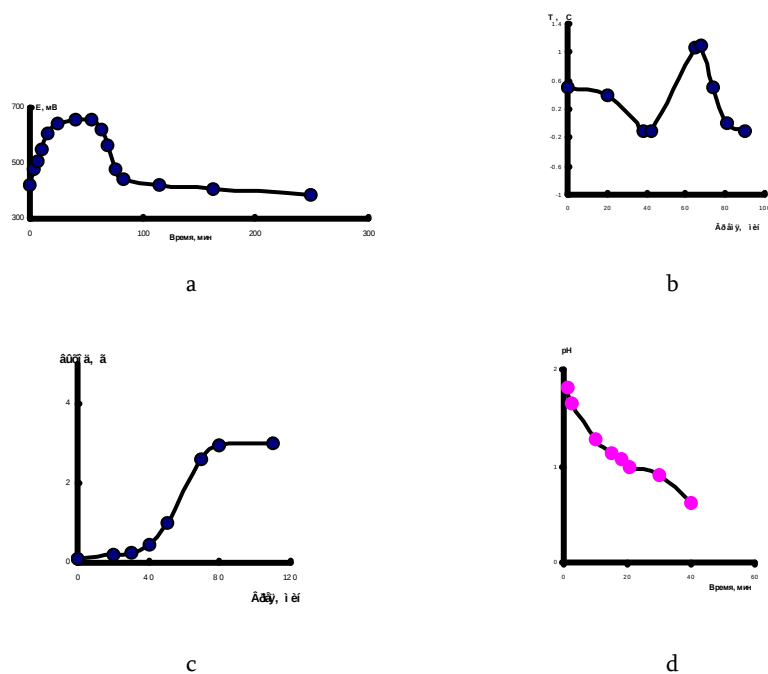


Рис. 1. Кинетика окислительной поликонденсации анилина. $C_A = 0,12$ моль/л, $C_P = 0,1$ моль/л, $T = 0^\circ\text{C}$; **a** – по изменению потенциала относительно КЭС, pH – 1,5; **b** – по тепловыделению, pH – 1,5; **c** – по выходу полимера, pH – 1,5; **d** – по изменению pH.

Литературные данные ЯМР¹H спектров ПАН неоднозначны. В растворе ДМСО зарегистрирован широкий синглет ароматических протонов в области 7,4–6,7 м.д., а в метансульфокиислоте в этой области обнаружены более 6 групп пиков и широкий синглет аминных протонов в области 3,4–4,4 м.д. Следует отметить, что в *o*-замещенных диаминах и хинониминах поглощение протонов N-H-группы смещается в область 6,2–6,8 м.д. [10, 18]. Из-за плохой растворимости ПАН получение качественных спектров в растворе практически невозможно.

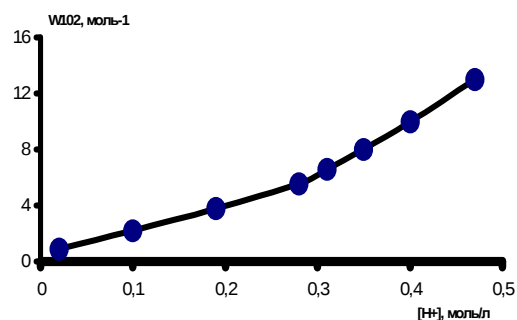


Рис. 2. Зависимость скорости окисления анилина от кислотности среды.

Спектры твердотельных ЯМР ^{13}C SP/MAS (рис. 3) показывают наличие более семи пиков, поглощения в областях 120 и 129 м.д. соответствуют протонированным, а 140 и 146 м.д. – четвертичным углеродам бензоидных и хиноидных колец, соответственно; в области 156 м.д. наблюдается широкий пик, характерный для иминного углерода.

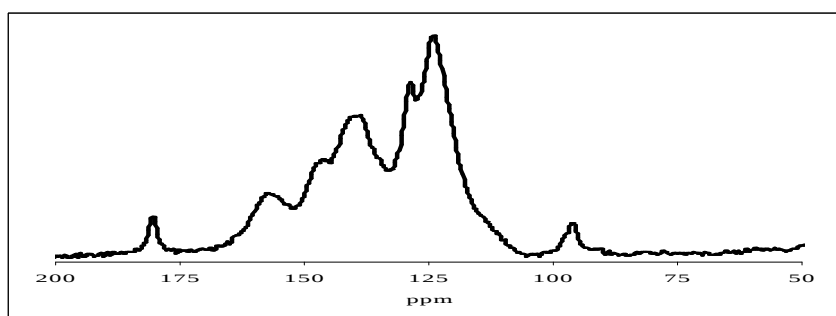
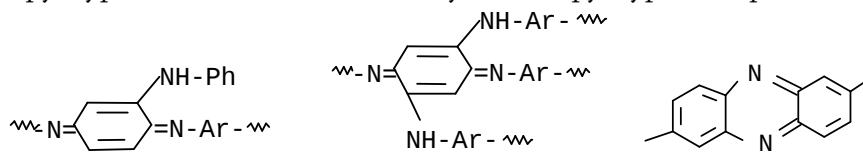


Рис. 3. Спектры твердотельных ЯМР ^{13}C СП/МАС.

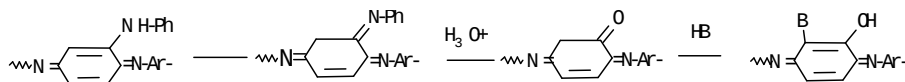
В ИК спектрах полимеров, наряду с поглощением внеплоскостных деформационных колебаний С-Н *л*-замещенного ароматического ядра в области 830 см^{-1} , наблюдаются смещения валентных колебаний связей С=С в область 1630 см^{-1} и поглощения в областях 790 и 880 см^{-1} , которые в сочетании с поглощением 1111 - 1117 см^{-1} , свойственны три- и тетразамещенным ароматическим группам. Двойной пик поглощения связи С-N в областях 615 и 1232 см^{-1} и поглощение связи С=N в области 1340 - 1350 см^{-1} характерны и для 1,2,4- и 1,2,4,5-замещенных ароматических производных. Надо отметить, что указанные пики, наряду с присутствующими

поглощениями в областях 1620, 1345, 1115 и 850 см^{-1} , наблюдаются и для феназиновых циклов.

На основании анализа литературы [10, 15, 18, 19], ИК и ЯМР спектров и результатов хроматографических исследований нами предложена разветвленная структура ПАН, включающая следующие структурные образования;

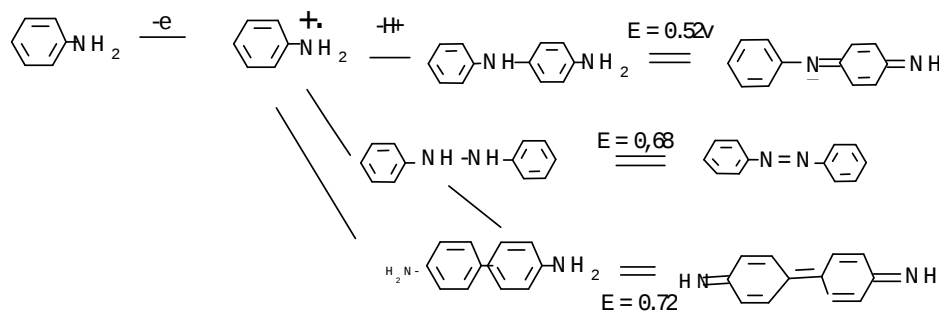


а также бензидиновые и карбазольные структурные фрагменты [10, 14]. Образование енаминов при присоединении анилина к ароматическому кольцу является причиной протекания ряда структурных превращений в полимерной цепи.

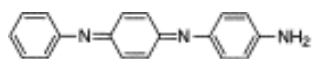


Енамины обнаруживаются по поглощению в ИК спектрах в области 1640 см^{-1} , их изомеризация является причиной появления sp^3 гибридизованных атомов углерода в полимере, а поглощения валентных С-Н связей в области 2800-2950 см^{-1} ошибочно приписываются в литературе N^+H_2 -группам [12]. Экспериментально подтверждено, что эти поглощения в ПАН сохраняются после разрушения соли амина при обработке ее основаниями. В результате этих превращений в полимерной цепи могут присутствовать гидрокси-, галогид- и сульфозамещенные ароматические группы. В многочисленных работах показано, что содержание азота и углерода в ПАН ниже, а водорода – превышает рассчитанные значения. Элементный анализ показывает в эмеральдиновой форме ПАН наличие кислорода, хлора или серы при проведении синтеза в соляной или серной кислотах [12, 15, 25].

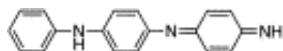
Исходя из анализа имеющихся результатов мы попытались обобщить механизм поликонденсации, который объясняет многие экспериментальные факты синтеза не только для ПАН, но и для ряда ароматических аминов. Первой стадией синтеза ароматических полиаминов, как установлено неоднократно, является окисление исходного амина с образованием катион-радикалов. Дальнейшие преобразования зависят от природы аминов и приводят в присутствии избытка окислителя к образованию хинониминных производных [15, 20]. Первая стадия является лимитирующей, что подтверждено результатами кинетики электрохимического окисления анилина [17]. Уже на стадии димеризации катион-радикала анилина возможно образование трех изомерных продуктов:



Потенциал окисления получающихся димерных аминов намного ниже потенциала окисления исходного амина, откуда следует, что образование N-фенил-1,4-фенилендиамина (ФД) и других димеров будет ингибировать процесс дальнейшего окисления анилина. Зная значение потенциала окисления анилина (А) $E_A = 1,03\text{В}$ и *p*-аминодифенилимина (Д) $E_D = 0,52\text{ В}$ [15, 17] и исходя из условий квазиравновесия одноэлектронного процесса и равных значений коэффициентов активности, можно из уравнения равновесного потенциала рассчитать соотношение концентраций образующихся продуктов: $E_A + RT/nF \ln [A^{+\cdot}] / [A] = E_D + RT/nF \ln [D^{+\cdot}] / [D]$ и найти константу равновесия $K = [A] \cdot [D] / [A^{+\cdot}] \cdot [D^{+\cdot}]$ для реакции $[A^{+\cdot}] + [D^{+\cdot}] = [A] + [D]$ в зависимости от разности их ОВ потенциалов по уравнению: $\ln K = (E_A - E_D)nF / RT$ при $n=1$ $\lg K = 0,52 / 0,058$, откуда и $K = 10^{8,79}$. Следовательно, в равновесном состоянии промежуточно образующиеся катион-радикалы анилина и *p*-аминодифенилимина реагируют друг с другом и их концентрация стремится к нулю. По мере реакции растет концентрация окисленной формы димера – N-фенил-1,4-фенилендиимина. Известно, что окисленная и восстановленная формы аминов, особенно полиаминов, способны образовывать комплексы с переносом заряда [21, 22]. В комплексе происходит взаимодействие хинониминной группы с анилином с предпочтительным присоединением к атому азота с сохранением ароматического кольца, т.к. этот путь энергетически более выгоден (в отличие от хинонов, для которых присоединение в *o*-положение выгоднее, т.к. потеря энергии C=O связи не возмещается энергией сопряжения ароматического кольца [23]). Образующийся присоединением анилина к N-фенил-1,4-фенилендиимину тример имеет еще более низкий по сравнению с димером потенциал окисления, он ингибирует процесс окисления анилина и находится в виде хинонимина. Однако из двух изомерных тримеров, по данным ЯМР, предпочтительно образуется (I) [11], и анилин может присоединяться не только по концевому иминному азоту. По мере роста сопряженной цепи скорость присоединения амина к концевому хинониминному фрагменту уменьшается и увеличивается вероятность присоединения к кольцу с образованием разветвлений. При окислении замещенные ароматические амины



(I)

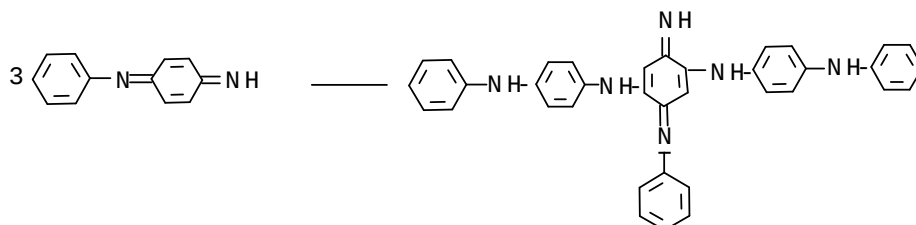


(II)

образуют енамины, последующие превращения которых приводят к структурным изменениям ПАН. Дальнейшее развитие цепи зависит как от строения исходного амина, так и от стабильности хиноидных структурных фрагментов. В средах, способствующих депротонированию катион-радикалов и образованию ариламинных радикальных центров, возрастает вероятность их рекомбинации.

Эти процессы приводят к образованию азо- и дифенильных фрагментов в основной цепи полимера и определяют возможности обрыва цепи. Получающиеся побочные продукты – производные бензидина, гидрозо- и азобензола, вовлекаются в полимерную цепь, дополнительно усложняя структуру полимера [10, 14]. Возможно, эти реакции приводят и к разветвлению цепей с образованием циклических структур. Об этом свидетельствует обнаружение большого количества карбазола и феназина при термическом разрушении ПАН [24].

Процесс окисления ФФД уже на первой стадии отличается от окисления анилина. В этом случае после образования катион-радикала выгоднее дальнейшее окисление с образованием стабильной соли N-фенилен-*p*-хинонимина, которая сразу образует комплекс с исходным ФД. Вероятность присоединения по иминной связи затруднена ослаблением нуклеофильного характера ФД из-за сопряжения с фенильной группой. Поэтому увеличивается возможность дальнейшего окисления комплекса с рекомбинацией образующихся радикальных частиц и атаки амина в *o*-положение фенильной группы с образованием замещенных анилов. Продукт 2,5-присоединения при окислении ФД был выделен и идентифицирован [13].



Дальнейшая конденсация олигомерных продуктов по фенильным группам при окислительной поликонденсации приводит к полимеру, идентичному по спектрам с ПАН, но из-за наличия бензидиновых групп и разветвлений его проводимость более чем в 10 раз ниже проводимости ПАН. Этим можно объяснить широко известный факт, что хотя полимеризация анилина протекает через стадию образования ФД, однако свойства полимеров, полученных из ФД, несмотря на схожесть ИК спектров, отличаются от полимеров анилина [25].

Выявленные выше особенности синтеза наиболее выражены у дифениламина (ДФА). Этот мономер похож на ФД, однако из-за отсутствия концевой аминогруппы не может образовать *p*-хинонимин, зато промежуточный катион-радикал достаточно стабилен, поэтому рост цепи при окислении ДФА происходит рекомбинацией концевых фенильных радикалов. Исследование закономерностей синтеза полидифениламина позволило установить, что реакция осуществляется в две стадии (рис. 4). По результатам хроматографического анализа, на первой стадии реакции при температуре 0°C с высокой скоростью ($W = 0,1$ моль/мин) в основном образуются изомерные димеры, из которых выделен 4,4'-дифенилбензидин (т. пл. = 246°C). Последний в кислых средах окисляется в соответствующую соль хинонимина (N,N'-дифенил-*p*-дифенилхинонимин). Дальнейшая поликонденсация по фенильным концевым группам осуществляется с намного более низкой скоростью даже при повышении температуры синтеза до 25°C ($W = 10^{-4}$ моль/мин).

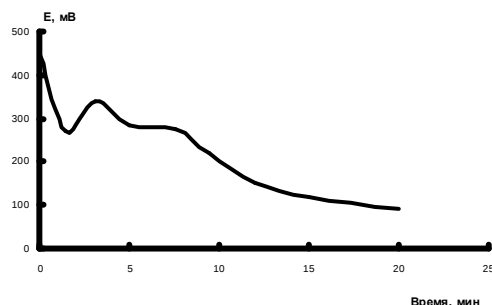
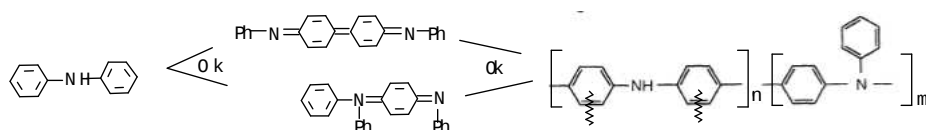


Рис. 4. Кинетика окисления ДФА персульфатом аммония в 3 моль/л H_2SO_4 , относительно КЭС, $C_A = 0,1$ моль/л.

Эта поликонденсация осуществляется по механизму, сходному с образованием полифениленов методом Ковачика [26]. По этой причине, в отличие от ПАН, окисление ДФА приводит к полимерам, содержащим преимущественно бензидиновые структурные фрагменты:



Радикальный механизм поликонденсации по концевым ароматическим группам (в отличие от присоединения по иминным концевым группам) как в водных, так и в органических средах не позволяет получить продукты с высокими значениями молекулярной массы из-за обрыва цепи и плохой растворимости олигомеров. Аналогичная картина наблюдается при окислительной поликонденсации

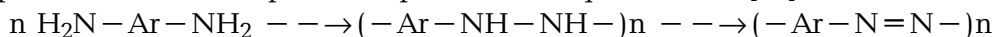
трифениламинов, в которых рост цепи осуществляется только рекомбинацией концевых ароматических радикалов [27]. Вероятность образования димеров (в том числе тетрафенилгидразина) также обуславливает включение бензидиновых структурных фрагментов и разветвлений в полимерную цепь. Большое количество этих фрагментов понижает эффективность сопряжения, удельную проводимость и растворимость полидифениламина. Линейные полимеры регулярной структуры – поли(дифениламин-4,4'-диила), синтезированные каталитическим дегалогидированием бис(4-бромфенил)амин органическими соединениями никеля, также обладают этими недостатками [28]. Образование концевых фенильных групп можно объяснить тот факт, что добавка дифениламина, в отличие от других аминов, не повышает скорость поликонденсации анилина, а резко тормозит реакцию за счет блокирования концевых хинониминных групп. Спектры полидифениламина показывают наличие вторичных ароматических аминов в области 3400 см^{-1} , хиноидных и бензоидных валентных C-C связей в областях 1600 и 1500 см^{-1} и в совокупности с литературными данными ИК и ЯМР спектров поли(дифениламин-4,4'-диила) и поли(трифениламинов) [27, 28] подтверждают структуру полученного поли(дифениламина).

Аналогичные сложности наблюдаются при синтезе других ароматических полиаминов из карбазола, α -аминонафталина, структурные особенности которых, несмотря на большое количество работ, недостаточно установлены в связи с их высокой светочувствительностью [29-31]. Мы полимеризовали эти мономеры в водно-органических средах, в муравьиной кислоте при окислении бисульфатом аммония, а также электрохимическим окислением на графитовых электродах. Полученные полимеры – мелкодисперсные порошки темно-зеленого цвета с проводимостью в пределах 10^{-2} - $10^{-4}\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, низкими значениями ММ. β -Нафтиламин в этих условиях не полимеризуется, однако легко сополимеризуется с анилином. ИК спектры подтверждают наличие в полимерах ароматических циклов в областях 1595 , 1615 , 1650 см^{-1} и вторичных аминных групп в области 3350 см^{-1} . В случае карбазола конденсация осуществляется по положениям 3,6-, т.к. спектр полимера идентичен спектру поли(карбазол-3,6-диила), полученного каталитическим дегалогидированием 3,6-дииодкарбазола [30].

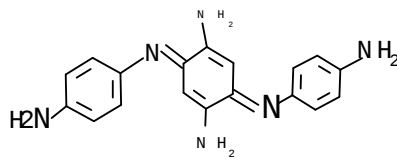
Окислительная поликонденсация является универсальным методом синтеза электроактивных полимеров и для ряда гетероциклических соединений, таких, как индол, фенотиазин, имидазол, *p*-аминодиазобензол, дифенилтриазен. В последнем случае в муравьиной кислоте получен высокопроводящий полимер, по данным ИК спектров, идентичный ПАН. По-видимому, в кислых средах происходят изомеризация дифенилтриазена с образованием *p*-аминоазобензола и анилина и далее их сополимеризация, что подтверждается сополимеризацией указанных аминов.

1.2. Особенности окислительной поликонденсации ароматических диаминов.

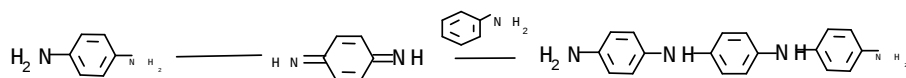
Закономерности окислительной поликонденсации ароматических диаминов практически не исследованы. Окисление бензидина, *о*-, *м*- и *р*-фенилендиаминов в водных или органических средах приводит к проводящим полимерам [14, 32]. Предыдущие исследования предполагают полирекомбинацию радикальных центров с образованием полиазаориленов при окислении *р*-диаминов [25]:



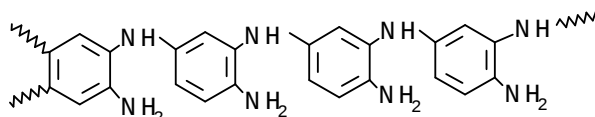
Это не согласуется с тем, что из *о*- и *м*-диаминов предпочтительно образуются полифеназины или трехмерные полимеры [18, 33]. Мы предполагаем, что рост цепи осуществляется присоединением исходного диамин к достаточно стабильному дииминному фрагменту полимера. Это подтверждается в основном выделением именно такого продукта присоединения к *р*-хинондиимину [34] при окислении *р*-фенилендиамина



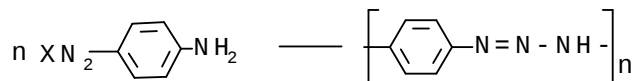
структура которого доказана методом ЯМР, в присутствии же анилина предпочтительно получается N,N'-бис(*п*-аминофенил)-1,4-фенилендиамин [35], образование которого возможно только по реакции присоединения к диимину:



р-Фенилендиамин конденсируется в коричнево-черный полимер, содержащий азогруппы в основной цепи [14, 20, 25]. Структура полученных продуктов осложняется из-за присоединения 1,4-фенилендиамина к *р*-хинондиимину с образованием растворимого форполимера

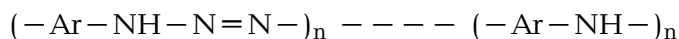


который в более жестких условиях также образует лестничную структуру типа полифеназина. Гомополиконденсацией диазотированного *р*-фенилендиамина в воде получен полифенилтриазен:



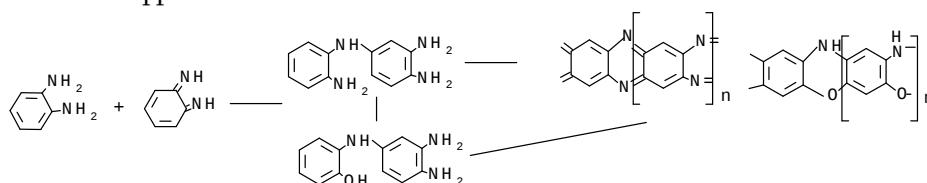
Аналогичные полимеры получают также сочетанием *р*-фенилендиамина или бензидина с их бис-диазотированными производными. Растворимые полимеры арилтриазенов с проводимостью $10^{-3}-10^{-5} \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при нагревании до 150-200°C или

вакуум-напылении выделяют азот и образуют линейные полимеры, идентичные по ИК спектрам ПАН:



Этот метод синтеза открывает широкие возможности получения тонких разноцветных пленок ароматических полиаминов на различных подложках.

Окислительная поликонденсация *o*-фенилендиаминa происходит в две стадии. На первой стадии в мягких условиях нами выделены желто-красные кристаллы 2,3-диаминофеназина (т. пл. 264°C) и небольшое количество (12%) 2-гидрокси-3-аминофеназина, получающегося в результате гидролиза иминных групп. Полученные продукты в более жестких условиях (60-90°C) образуют лестничные полимеры типа полифеназина (полихиноксалин) с небольшим содержанием феноксазиновых фрагментов:



Окисление *o*-фенилендиаминa в муравьиной кислоте также идет в две стадии с образованием идентичных продуктов конденсации. Данные ИК спектров полученных полимеров и синтезированных модельных димеров подтверждают наличие феназиновых структурных фрагментов, что соответствует литературным данным [18]. Вместе с этим в спектрах присутствуют поглощения в областях 1610, 1650, 1680 и 1480, 1500, 1520 см^{-1} , характерные для оксифеназиновых циклов, а также валентные пики первичных и вторичных аминов в областях 3300 и 3200 см^{-1} , что свидетельствует о наличии концевых окси- и аминных групп в синтезированных полимерах.

m-Фенилендиамин при окислении в мягких условиях образует растворимые олигомерные полиамины, которые в более жестких условиях, подобно *o*- и *p*-изомерам, способны циклизоваться в полифеназиновые лестничные структуры.

Схожий механизм наблюдается при окислении бензидина. Известна хинониминная структура, образующаяся при обратимом окислении бензидина, которая может приводить к замещенным полиаминам. Конденсация по концевым аминным группам приводит к образованию азоарильных структурных фрагментов [36]. Поэтому полимеры, полученные из бензидина, в основном не растворимы и имеют низкую электропроводность. Продукты с более регулярной структурой, лучшей растворимостью и проводимостью получены электрохимическим синтезом в муравьиной кислоте. В ИК спектрах полибензидина поглощения в областях 1498 и 1615 см^{-1} подтверждают наличие бензоидных и хиноидных фрагментов, в области 1648 см^{-1} имеется пик, соответствующий поглощению $\text{N}=\text{N}$ связей. В спектрах присутствуют поглощения в областях 3250 и 3400 см^{-1} , характерные для первичных и

вторичных ароматических аминов, а также поглощения в области 810-820 см^{-1} , соответствующие *p*-замещенным ароматическим группам, более характерные для полифениленов.

Таким образом, возможность роста цепи ароматических полиаминов присоединением исходного мономерного амина к хинониминной группе объясняет ряд непонятных ранее экспериментальных фактов – рост цепи в гетерогенных условиях, возобновление поликонденсации при периодическом добавлении окислителя с повышением ММ, каталитическое увеличение скорости реакции при проведении синтеза в присутствии первичных аминов и катионов переходных металлов с понижением ММ полимера; возможность синтеза сополимеров и графтполимеров; образование разветвленных и нерастворимых полимеров; влияние добавок ПАН на скорость окислительной поликонденсации и уменьшение ММ образующих продуктов; несоответствие элементного состава ПАН со структурой, описанной в литературе [37, 38]. Структурная неоднородность уменьшает эффективное сопряжение и тем самым ухудшает электрофизические свойства ароматических полиаминов. Возможно, именно с этим связана низкая проводимость ПАН по сравнению с ожидаемой, которая по теоретическим оценкам должна достигать значения $10^5 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [11]. Для получения материалов с контролируемыми структурными неоднородностями, высокой молекулярной массой с сохранением растворимости, заданными химическими и физическими свойствами необходимо учитывать вышеописанные нюансы синтеза.

Мы разработали новый метод получения линейных полиаминов. Термической гомополиконденсацией галоиданилинов в массе и органических средах получены полимеры регулярной структуры [39]. При умеренном нагревании *p*-йоданилина получается полностью восстановленная – лейкоэмеральдиновая форма ПАН. Изучены закономерности синтеза, найдены оптимальные условия ведения процесса, предложен механизм ониевой полимеризации. Методами ИК, УФ и рентгеноэлектронной спектроскопии, а также химическими и физико-химическими методами исследована структура различных форм ПАН. Поликонденсация осуществляется практически только по *p*-положению. Полимер обладает высокой степенью кристалличности, однако ММ находится в пределах 2500-5000. Исследованы некоторые электрофизические свойства полученных полимеров и установлена сильно выраженная анизотропия удельной электропроводности пленок (более чем на 6 порядков). Термообработка приводит к увеличению электропроводности на 3 порядка. Линейные ПАН, полученные описанными выше методами, имеют более низкие значения электропроводности по сравнению с полимерами, полученными окислительной поликонденсацией, что, по-видимому, связано с низкими значениями ММ.

2. Синтез электроактивных ароматических полимеров с системой сопряженных связей. Электрохимический синтез полиаминов принципиально мало отличается от химического. Рассмотренные выше реакции имеют место и в этом процессе. Электролит поддерживает ионную проводимость, участвует в процессе допирования и непосредственно может реагировать с мономером и полимером.

Нами показано, что при электрохимическом окислении анилина в присутствии нитритов на графитовом аноде осаждается полиазофенилен. Регулируя содержание нитрита и кислотности среды, можно получать продукты с различным содержанием полифениленовых блоков. Полученные сине-зеленые олигомеры с ММ в пределах 600-1200 обладали электропроводностью порядка $10^{-3} \text{ Ом}^1 \cdot \text{см}^1$ и высокой термостойкостью. ИК спектры пленок полимера практически идентичны спектрам полифениленов. Сильные полосы поглощения в области 810 см^1 характерны для внеплоскостных деформационных колебаний С-Н в *p*-замещенных фенильных кольцах, поглощения в областях 1000-1010 и 1480-1400 см^1 соответствуют $\delta\text{C-C}$. Валентные колебания ароматических С-Н связей проявляются в области 3010-3040 см^1 , в областях 1170 и 1260 см^1 обнаружены валентные колебания С-N –групп, в области 1595 см^1 – N=N-групп, причем эта полоса сильно зависит от длины эффективного сопряжения и может смещаться в область 1640 см^1 . В области 3400 см^1 обнаружены поглощения, относящиеся к валентным колебаниям гидроксильных или остаточных вторичных аминогрупп. Данные ИК спектров и элементного состава подтверждают образование полифениленовой разветвленной структуры с содержанием азогрупп. Продукты, полученные при электролизе фенилдиазониевых солей в муравьиной кислоте, по своей структуре и свойствам ближе к полифениленам, содержание азота в пределах 1%. Нерастворимые полимеры выпадают в анодной зоне и частично оседают на графитовом аноде. Полученные полиазофенилены соответствуют следующей структуре:



Полимеры выпадают из раствора в виде порошка, а на стенках реактора осаждаются коричнево-золотистые пленки, при синтезе в муравьиной кислоте образуется до 10 % растворимого олигомера с молекулярной массой порядка 350 [40, 41]. Этот доступный и дешевый метод синтеза ароматических полимеров фактически идентичен ранее разработанному нами процессу получения термостойких полимеров термическим, фотохимическим и электрохимическим разложением диазосоединений [42].

Низкотемпературный электролиз бензидина в муравьиной кислоте в присутствии нитритов аммония или калия приводит к растворимым олигомерным продуктам. В водных сильноокислых средах при одновременном облучении реакционного субстрата видимым светом увеличиваются скорость реакции и выход полимера с одновременным уменьшением содержания азота в полимере. Выход

полимера при электролизе водного раствора бис-дiazонийхлорида бензидина в оптимальных условиях достигает 75%, проводимость – 10^{-2} – 10^{-6} $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Другой универсальный метод синтеза электроактивных полимеров заключается в гомополиконденсации ароматических углеводов в расплаве с йодом. Исследованы закономерности поликонденсации (бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, фенантрен) в интервале температур 100–350°C, катализируемой йодом. Выход продуктов в зависимости от температуры имеет экстремальный характер с максимумом в области 200–250°C и слабо зависит от давления. Полученные полиароматические комплексы с йодом проявляют полупроводниковые свойства *p*-типа наряду с высокой светочувствительностью и обладают достаточно высокими термостойкостью и стабильностью на воздухе. Полученные продукты имеют электропроводность в интервале 10^{-1} – 10^{-6} $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ в зависимости от содержания йода, плохо растворяются в органических растворителях, легко напыляются на различные подложки при температуре 250–400°C, образуя слабо допированные пленки [43].

Структура полученных продуктов нами исследовалась методами ЭПР, ИК и Раман спектроскопии. В спектрах проявлялись уширенные полосы в областях 750, 1060 и 1560 см^{-1} , которые соответствуют полносимметричным колебаниям КР спектров, характерным для высокопроводящих ион-радикальных солей. Спектры ЭПР X-диапазона (снятые на радиоспектрометре "РЗ-1306" в диапазоне температур 20–190°C) показывали узкий симметричный сигнал с $g = 2,0030 \pm 0,0005$ и шириной 0,2–1,0 мТл, с интегральной интенсивностью 10^{17} – 10^{18} спин/г, с понижением температуры концентрация спинов возрастала по закону Кюри. При увеличении содержания йода в образцах увеличивался порог насыщения, а ширина линий слабо менялась [43]. Метод позволил синтезировать также ароматические полиамины поликонденсацией анилина, нафтиламина, пиридина и толана в расплаве с йодом (табл. 1, №2,3). Анилин в этих условиях образовывал растворимые олигомеры с молекулярной массой в пределах $(6\text{--}12)10^3$ и структурой, близкой к ПАН (табл. 1, №2,4) [45].

Синтезированы растворимые полимерные комплексы нагреванием пиридина с йодом, обладающие полупроводниковыми свойствами и способные образовывать пленки (табл. 1, №2, 1). Выход полимера увеличивался с повышением температуры до 210°C и соотношения пиридин : йод до 1:1,5. Оптимальное время синтеза – 2 ч. Удельная электропроводность пленок растет с увеличением содержания йода в полимерном комплексе до 80% и достигает величины 10^{-4} $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Полученные олигомеры аморфны, хорошо растворимы в диметилформамиде и диметилсульфоксиде, ММ порядка 2000. Выделены продукты, растворимые в спирте, с ММ порядка 600, обладающие высокой степенью кристалличности. Полимеры, по данным ТГА, устойчивы на воздухе до 250°C. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для пиридинового кольца в

областях 1470, 1600, 1030 см^{-1} , валентных C-H 3060 см^{-1} , и *o*- и *p*-замещенных пиридинов – 780, 800, 830, 1050, 1240 см^{-1} . В ИК спектрах присутствуют также полосы поглощения характерные для пиридиний йодида и сопряженных ароматических полимеров в областях 880, 1190, 1320, 1380, 1540, 1640 см^{-1} . О сохранении в полимере пиридинового кольца свидетельствует также наличие в УФ спектрах поглощения в областях 252, 259, 265 нм . При обработке полимера раствором щелочи эти полосы поглощения исчезают, при этом содержание йода падает от 70 до 1% и наблюдается падение электропроводности [46, 47].

Полученные полиароматические комплексы с йодом оказались перспективными электродными материалами. Химический источник тока с полипиридиновым катодом и литиевым анодом показывал стабильный потенциал 2,6 В и, по предварительным данным, мог работать в кардиостимуляторах до 15 лет.

Обнаружено, что бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, фенантрен могут термически конденсироваться и в присутствии щелочных металлов. Данные ИК и Раман спектров подтвердили строение полученных полиароматических комплексов, интеркалированных щелочными металлами (табл. 1, №3). Синтез проводили в ампулах нагреванием ароматических соединений с щелочными металлами (натрием, калием, литием). Получены полупроводниковые материалы *p*-типа как в блоке, так и на соответствующих подложках, что открывает технологические возможности приготовления чисто полимерных *p*-*n* переходов, светочувствительных пленок [48, 49].

3. Модификация полимеров с системой сопряженных связей. Одним из наиболее актуальных вопросов современной органической электроники является получение высокодисперсных наноразмерных материалов, которые можно наносить на соответствующие подложки распылением – «струйная методика» [2,50-53]. Эта технология открывает совершенно новые дешевые пути создания электронных приборов и устройств, таких, как дисплеи практически неограниченных размеров, фотопреобразователи солнечной энергии, яркие многоцветные светоизлучающие устройства. И эти процессы уже воплощаются в современных технологиях [50-52].

Один из первых процессов по получению тонких пленок ОППМ на различных поверхностях мы разработали еще до широкого исследования нанотехнологии [54, 55]. Суть процесса заключалась в разработке метода синтеза мелкодисперсного стабильного ПА с контролируемым размером фибрилл от 50 до 1500 нм, который распыляли потоком инертного газа и наносили на соответствующие подложки [56, 57]. Синтез наноразмерного стереорегулярного ПА с низким содержанием дефектных структур проводили на модифицированных металлокомплексных катализаторах нульвалентных Co и Ni. Регулирование морфологии ПА от фибриллярного до глобулярного осуществляли в композитах с различными

полимерными модификаторами, в частности с поливинилбутиралем; при этом впервые получены растворимые композиции ПА [53, 58, 59].

Для полимеризации других мономеров ацетиленового ряда – фенилацетилена, винилацетилена, пропаргилового спирта, мы разработали новую каталитическую систему – $\text{HgO} \cdot \text{BF}_3 (\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Этот катализатор позволял получать и ПА как в форме пленок, так и мелкодисперсных гелей [55, 56, 60].

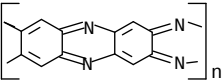
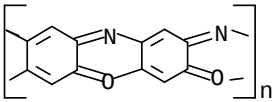
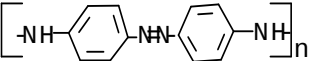
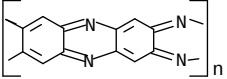
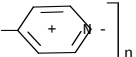
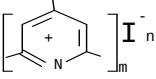
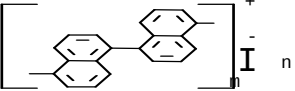
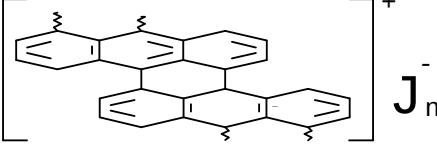
Полученные наноразмерные полимеры отличались высокой реакционной способностью, что являлось причиной возникновения структурных неоднородностей – дефектов, и нестабильности химических и физических свойств при их хранении и переработке [61]. Размеры и формы надмолекулярных образований также зависят от условий синтеза, природы растворителя, концентрации катализатора, температуры и других факторов, что значительно влияет на свойства наноразмерного материала. Наблюдаются изменения поглощения электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне, увеличение скорости присоединения электрофильных реагентов, изменения проводимости и способности к формированию пленок и т.д. Модификация каталитической системы поливинилбутиралем приводит к деформированию фибрилл и образованию глобулярной морфологии.

Таблица 1

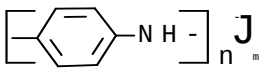
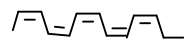
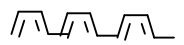
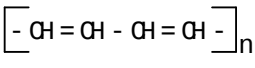
Структура и свойства полупроводниковых полимеров с системой сопряженных связей

№	Наименования	Структурные фрагменты	Термостойкость, °C σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ применение
1	Поли(ароматические амины)	$[-Ar-NH-]_n$	10-10-103
1,1	Полианилин	$\left[\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_Y \text{NH} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_Y \right]_Y \left[\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_X \text{N} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_X \right]_{1-Y}$	150, 10-1-102 аккумуляторы
1,2	Полианилин-полифенилен	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \text{NH} \right]_n + \left[\text{C}_6\text{H}_4 \right]_m$	250, 10 ⁻²
1,3	Поли(дифениламин)	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 \text{NH} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n + \left[\text{C}_6\text{H}_4 \text{N} \left(\text{C}_6\text{H}_5 \right) \right]_m$	200, 10 ⁻³ -10 ⁻⁵ поглощающие СВЧ излучения
1,4	Поли(α-нафтиламин)	$\left[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH} \right]_n$	10 ⁻² , 450 термостойкие материалы
1,5	Поли(карбазол)	$\left[\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N} \right]_n$	10 ⁻² -10 ⁻⁴ термостойкие материалы, 450
1,6	Поли(фенилтриазен)	$(-Ar-NH-N=N-)_n$ ---- $(-Ar-NH-)_n$	10 ⁻³ пленки
1,7	Поли(бензидин)	$\left[\text{N} \text{H} \text{C}_6\text{H}_4 \text{N} \text{N} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	150, 10 ⁻⁵ -10 ⁻⁸

Продолжение таблицы 1

1,8	Поли(о-фенилендиамин) поли(феназин) Поли(феноксазин)			10^{-2} - 10^{-6} , 750 термостойкие материалы
1,9	Поли(р-фенилендиамин)			250-400 10^{-2} - 10^{-6}
2	Полиароматические комплексы с йодом Бензол, стилбен, толан	$[-Ar-]_n^+ J_m^-$		10^{-1} - 10^{-6}
2,1	Комплекс поли(пиридин)-J	  I^-_n		350 электрод
2,2	Комплекс поли(нафталин)-J	 I^-_n		450, электрод
2,3	Комплекс поли(антрацен)-J	 J^-_n		550, электрод

Продолжение таблицы 1

2,4	Комплекс поли(анилин)-J		150, электрод
3	Полиароматические комплексы п-типа, интеркалированные K,Li,Na	$\left[-A r- \right]_n M e_m^+$	п- полупроводник
4	Полиацетилены	$(-CR = CH-)n$	10^5-10^{-10}
4.1	Полиацетилен низкодефектный	$(-CH = CH-)n$ 	10^3
4.2	ПА-наноразмерный	 Цис-трансоид  Цис-цисоид	10^2 экология
4.3	Поли(винилацетилен)	$\left[\begin{array}{c} -CH = CH- \\ \\ CH = CH_2 \end{array} \right]_n$ 	10^{-2} функциональные полимеры
5	Композиты		
5,1	Нанокompозиты полиацетилена (сажа, графит, Ме.)	Поглощающие СВЧ излучения, пленки	$10^{-10}-10^3$ Электроды
5,2	Нанокompозиты полианилина (TiO ₂ , сажа, полимеры)	Поглощающие СВЧ излучения, пьезо-, светочувствительные	$10^{-10}-10^3$ Электроды
5,3	Композиты полианилина (ПЭО, , ПВС)	Поглощающие СВЧ излучения, электроды	$10^{-10}-10^3$

Были обнаружены распределение фибрилл по диаметру и некоторые структурные неоднородности в единичных фибриллах, изменение величины кристаллитов в ПА, размер которых, по данным рентгеноструктурных исследований, изменяется в пределах $50\text{--}130\text{\AA}$ для полимеров, полученных в различных средах. Структура и реакционность даже стабилизированного наноразмерного ПА меняются от условий хранения. Модифицирующие добавки при синтезе не приводят к заметным структурным изменениям, связанным с концентрацией sp^3 -дефектов. Однородные фибриллы свежеполученного полимера даже в инертной среде самоорганизуются в более сложные "третичные" структуры, в которых фибриллы расположены упорядоченно в пространственных образованиях типа сферолитов размером порядка $3 \cdot 10^3\text{\AA}$ (рис. 5в). Дальнейшая агломерация сферолитов приводит к появлению крупных жгутообразных структур размером $2\text{--}4 \cdot 10^4\text{\AA}$ с незначительным увеличением концевых фрагментов фибрилл. Выдержка в присутствии воздуха приводит к множественным разрывам фибрилл и соответственно к увеличению концевых фрагментов (рис. 5в). Нестабилизированные гели ПА уже через сутки начинают разрушаться, и их электрофизические и химические свойства сильно меняются [59, 62, 63].

Синтез высокодисперсных ПАН для технологического применения в настоящее время является центральной проблемой производящих фирм. Мы решали эту проблему известными методами поликонденсации анилина в присутствии полимерных модификаторов, растворимых в воде или муравьиной кислоте. Полимеры ПАН, полученные в водных растворах ПВС, образуют стабильные суспензии с размером частиц в пределах $50\text{--}90\text{ нм}$. Наноразмерные композиты получены также совмещением эмульсионной полимеризации стирола с окислительной поликонденсацией анилина в водных средах или использованием водных растворов алкилфосфоновых кислот в качестве стабилизаторов дисперсии ПАН. Устойчивые, высокопроводящие дисперсии получены окислением форманилида и ацетанилида в муравьиной или уксусной кислоте.

Мы модифицировали процесс поликонденсации анилина, совместив его с поликонденсацией с формальдегидом; на первой стадии получали *p*-метилоль анилина $\text{H}_2\text{N--Ar--CH}_2\text{--OH}$, т. пл. = $60\text{--}65^\circ\text{C}$, который при окислении сополимеризуется с анилином. ИК спектры подтверждали структуру полученного сополимера. При проведении реакции в муравьиной кислоте получали лак. Растворы сополимера стабильны, образуют качественные пленки с высокой адгезией к подложкам и пригодны для практического применения в электронике.

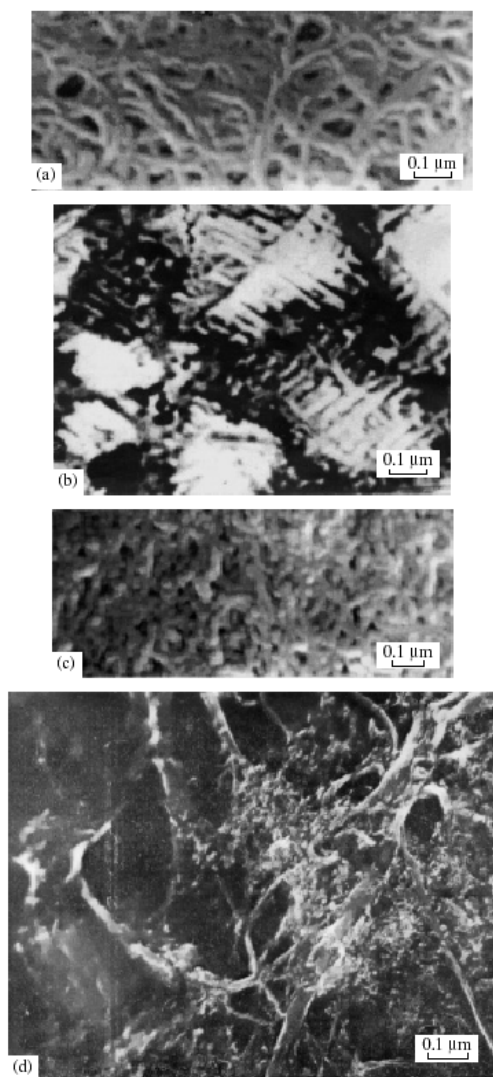


Рис. 5. Изменения морфологии полиацетилена в различных условиях хранения: а – свежеполученный, в – выдержанный в инертной среде в течение 20 сут, с – старение на воздухе, d – нестабилизированный полимер после старения на воздухе в течение 20 сут.

4. Химические свойства наноразмерных ПСС. Другая не менее важная проблема ОППМ – это структурные неоднородности или дефекты, которые приводят к нестабильности свойств материалов, невоспроизводимости электрофизических и химических свойств. Структурные неоднородности этих материалов обусловлены, с одной стороны, побочными реакциями, протекающими в процессе синтеза, а с другой – реакциями между образующимися наноразмерными частицами между собой и со средой. Эта проблема для ОППМ достаточно сложная и пока практически мало исследована [10, 53, 59].

Мы впервые изучили химические свойства наноразмерного ПА. Показали, что уже при синтезе ПА происходит частичное восстановление сопряженных двойных связей металлокомплексными соединениями с образованием метиленовых групп, происходят межмолекулярные взаимодействия, приводящие к появлению sp^3 -гибридизованных атомов углерода в полимерной цепи. Обнаружили высокую реакционную способность его активной морфологической формы по отношению к электрофильным реагентам, в частности, в реакциях присоединения по двойной связи и в образовании третичных атомов углерода при допировании [53-61]. Эти процессы даже в незначительных проявлениях приводят к структурным неоднородностям и влияют на электрофизические свойства ОППМ.

Однако химическая активность наноразмерного ПА открыла уникальные возможности нейтрализации вредных и токсичных отходов, получения новых функциональных полимеров экологически чистыми методами [61-70].

Реакции наноразмерного ПА с хлором и бромом начинаются уже при -50°C и идут с образованием на первой стадии стереорегулярных продуктов 1,4-присоединения: $(-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-)_n$. При более высоких температурах происходит дальнейшее галогенирование остаточных двойных связей с образованием поли(1,2-дихлорэтандиала) $(-\text{CHCl}-\text{CHCl}-)_n$. Реакционная среда существенно влияет на состав и структуру полученных продуктов. Продукты хлорирования и бромирования достаточно подробно исследовались методами ЯМР высокого разрешения ЯМР ^{13}C и ИК спектроскопии [65,68]. Бром практически количественно присоединяется к ПА уже при 20°C , в то время как в этих условиях присоединяется менее 5% йода, и реакция имеет обратимый характер.

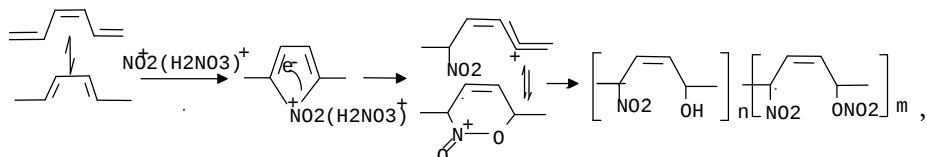
Галогенирование ПА легко осуществляется и под воздействием солей FeCl_3 , SnCl_4 , SbF_5 . В случае хлорида железа полученный при 20°C полимер, по данным элементного анализа и ИК спектров, идентичен продукту, полученному хлорированием ПА газообразным хлором [65].

ПА при 0°C присоединяет также окислы азота, хлористый тионил, нитрозилхлорид. В последнем случае присоединение идет практически количественно с образованием в основном продукта $(-\text{CHCl}-\text{CHNO}_2-)_n$, структура которого подтверждена данными элементного анализа и наличием поглощения в ИК спектрах в областях $(1575 \text{ и } 1345 \text{ см}^{-1} (\text{C}-\text{NO}_2), 680 \text{ см}^{-1} (\text{C}-\text{Cl}))$. В ПМР спектрах наблюдаются многокомпонентные сигналы протонов $>\text{CH}-\text{Cl}$, $>\text{CH}-\text{NO}_2$ -групп в области 4,2-5,5 м. д. [71].

Азотная кислота присоединяется к ПА практически количественно уже при температуре -10°C . Образующийся на первой стадии проводящий комплекс синего-черного цвета переходит в желтый продукт присоединения, содержащий нитро-, нитратные и гидроксильные группы. Повышение температуры увеличивает скорость присоединения. В ИК спектрах полученного продукта обнаружены

следующие основные полосы поглощения (см^{-1}): $\nu = 1580\text{--}1570$ и $\nu = 1385\text{--}1340$, $\nu = 1640\text{--}1620$ и $\nu = 1285\text{--}1275$, отнесенные к антисимметричным и симметричным колебаниям групп $-\text{NO}_2$ и $-\text{ONO}_2$; $1660\text{--}1610$ – к деформационным колебаниям групп $\text{C}=\text{N}$; $\delta\text{C-H } 750\text{--}740$, $\nu\text{ C}=\text{C } 1675\text{--}1660$, $3600\text{--}3300$ валентным колебаниям групп C-OH [65]; $2975\text{--}2985$, отнесенные к деформационным колебаниям групп CH_2 ; широкая полоса поглощения в области $1800\text{--}1650$, обусловленная присутствием карбонильных групп и несимметричных двойных связей.

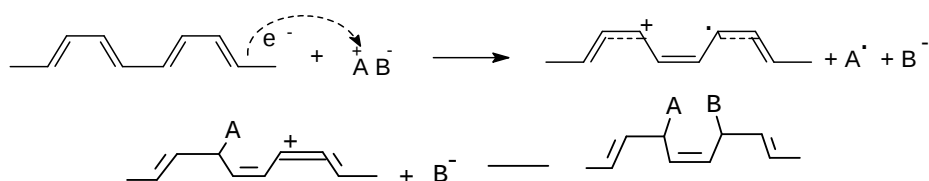
В ПМР спектрах обнаруживаются широкие сигналы в области 4,2-5,4 м.д., связанные с протонами α -замещенных нитро- и нитратных групп; 5,7-6,3 м.д. – олефиновых протонов и слабые широкие сигналы в области 6,8-7,6 м.д., связанные, по-видимому, с β -протонами ненасыщенных нитрогрупп и ацинитроалканов. Спектры ЯМР ^{13}C слабо выражены и мало информативны, обнаружены широкие расщепленные сигналы в области 71 и 81 м.д. (CH-NO_2 ; и $>\text{CH-ONO}_2$) и 129 и 141 м.д. (*цис*- и *транс*- $\text{HC}=\text{CH-}$) и слабо проявляющиеся сигналы CH_2 -групп в области 25-35 м.д., интенсивность которых падает с повышением концентрации кислоты. Анализ интегральных интенсивностей ПМР спектров показал, что в образцах, полученных в мягких условиях, содержание олефиновых протонов не превышает 8 и возрастает до 20-30% в процессе сушки. Исходя из данных ИК и ЯМР ^1H спектров, предложен механизм реакций электрофильных реагентов с ПА



где показана возможность переноса электрона на катион нитрония [66].

Эти работы позволили предложить новый технологический процесс получения галоидированных и нитрированных полимеров из ПА.

Исследование закономерностей присоединения галогенов, окислов азота и серы, нитрозилхлорида, азотной, серной и хлорной кислот к стереорегулярному ПА позволило предложить общий механизм реакции электрофильных реагентов с полиенами, включающий стадию переноса электрона [67, 68]:



После отнятия электрона электрофилом в цепи полимера образуются радикал и анион. На последующей стадии происходит рекомбинация образующихся частиц с образованием первичных продуктов 1,4-присоединения, что подтверждается

структурой выделенных продуктов. Дальнейшее присоединение по изолированным двойным связям происходит по классическому механизму.

Таким образом, высокодисперсный ПА, полученный на модифицированной каталитической системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NaBH}_4$, был предложен в качестве перспективного форполимера, на основе которого разработаны экологически чистые технологические методы получения новых функциональных полимеров [64-68]. Эти исследования позволили разработать принципиально новый метод утилизации токсичных промышленных отходов, суть которого заключается в присоединении токсичных отходов к высокореакционноспособному наноразмерному полиену. Было показана принципиальная возможность утилизации таких токсичных соединений, как галогены, окислы азота и серы, нитрозилхлорид, водные растворы азотной и серной кислот [69-71].

5. Наноразмерные композиты, получение, перспективы применения. Композиции полисопряженных полимеров с различными неорганическими и высокомолекулярными соединениями находят широкое применение в качестве материалов, поглощающих высокочастотные излучения, газоразделяющих мембран, пьезоэлектрических материалов, датчиков и т. д.

Мы разработали методы получения композиционных материалов с различными неорганическими высокодисперсными и наноразмерными наполнителями на основе ПАН и ПА. Полимеризационный процесс проводили на поверхности неорганических частиц в присутствии полимерных стабилизаторов [63, 72, 73]. Распылением композитов наноразмерных ПА, ПАН в потоке газа получали тонкие пленки ОППМ на различных подложках [54, 55, 58, 74].

Композиционные материалы ПАН получали окислением дисперсии углеродного наполнителя, например, ацетиленовой сажи с поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$ или наноразмерной двуокиси титана в водном или органическом растворе солей анилина и высокомолекулярного стабилизатора персульфатами или перекисью водорода. Композиции ПАН – стабильные гомогенные суспензии с размером частиц $50\text{-}300 \text{ нм}$, широкими пиками поглощения в области 400 и 800 нм . Содержание наполнителя варьировали в пределах до 60% к ПАН. Покрытия толщиной до 300 мкм на различных подложках получали распылением суспензии нанокомпозитов струей азота. Эта методика позволяет создавать многослойные структуры различной проводимости в пределах от 10^{-8} до $10 \text{ ом}^1\cdot\text{см}^1$ и с другими свойствами. Проводимость композиций растет с увеличением степени допирования ПАН и содержания углеродного наполнителя. ПАН не экстрагируется из композита, что, возможно, связано с образованием химической связи полимера с наполнителем. Порошки композитов прессуются в прочные пластинки при давлении $40\text{-}80 \text{ МПа}$. Пластины композитов ПАН с полиуретаном, содержащие сажу и двуокись титана, поглощали высокочастотные излучения в области от 500 МГц до 20 ГГц , отражение

пленок уменьшалось в пределах 20-35 *дБ* в зависимости от содержания ПАН [8, 73, 74]. В настоящее время фирмами разработаны защитные микронные пленки композитов ПАН, уменьшающие отражение высокочастотного излучения на величину до 50 *дБ*.

Полимеризацией ацетилена на поверхности углеродных наполнителей в присутствии модифицированных металлокомплексных катализаторов были получены нанокомпозиты, обладающие высокой проводимостью и стабильностью на воздухе. Показано, что композиты ПА поглощают высокочастотное излучение. Разработанный метод изготовления пленок и пластин из наноразмерных композитов ПАН и тиксотропных гелей ПА позволил показать перспективность их использования для химических источников тока. Высокопроводящие тонкие пленки композитов с углеродными наполнителями наносились на никелевые сетки, полиэтилентерфталатные пленки и другие подложки распылением «струйным методом» в потоке азота. Прочные пластинки для электродов получали прессованием композиционного материала при давлениях 30-60 *МПа*.

Электрофизические свойства допированного ПА и его композитов зависят от содержания дефектов, связанных с наличием sp^3 -атомов углерода и морфологии. Свойства материала меняются во времени при химических реакциях, происходящих в процессе допирования и ОВ переходов. Изучены электрохимические свойства пленок наноразмерных композитов ПА с низким (в сумме ниже 0,3 *мол.%*) содержанием структурных дефектов на литий-полимерных и полимер-полимерных ячейках. Показана способность композитов ПА и ПАН к обратимым ОВ переходам. Изготовлены макеты химических источников тока, исследованы их характеристики. Получены значения емкости, циклируемости, мощности – 3 *КВт/кг*, и удельной энергии – 420 *Вт·ч/кг*, которые позволяют оценить перспективность их применения в обратимых химических источниках тока (табл. 2) [63, 76].

Таблица 2

Электрохимические характеристики ПА и ПАН композитов

N Cell	Состав композитов		Режим разряда	Емкость - удельная энергия	
	Отрицат. электрод	Положит. электр.		<i>mAh</i>	(Wh)/kg
	PA.* + C	Li	I = 0,5 mA	1,4	420
	PA. *	Li	R = 60 Ком	1,2	384
	PA. *	Li	R = 30 Ком	0,67	218
4	PA *	Li	R = 5 Ком	0,61	192
5	PA. *	PA.	R = 5 Ком	0,30	84
6	PA *	PA	R = 3 Ком	0,27	72
7	PA **	PA	R = 3 Ком	0,14	37
8	PA + PAN + C	Li	I = 0,5 mA	1.5	450

Таким образом, пленки и пластинки нанокompозитов ПА и ПАН способны длительно работать в электрохимических ячейках с литиевым анодом, обеспечивать показатели, намного превосходящие существующие аккумуляторы. Плоские ячейки из пленки ПА на подложках с ионопроводящими мембранами являются «суперконденсаторами», при допировании показывают емкость до $1\text{Ф}/\text{см}^2$.

Из мелкодисперсных композитов или пленок ПАН изготовлены дешевые легкие конденсаторы с удельной емкостью ($C_{уд}$) при 100 Гц до $2\text{ мкФ}/\text{см}^2$. Сопротивление потерь (R_c) в пределах 1-10 Мом, тангенс диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$)=0,125, температурный коэффициент емкости (α_{ct}) = 10^{-1} град^{-1} , максимальное напряжение ($U_{\text{макс}}$) = 400 В. Эти изделия могут заменить выпускаемые в настоящее время стандартные конденсаторы и изготавливаться печатным способом [75].

Одним из наиболее перспективных направлений энергетики является создание легких дешевых органических полупроводниковых пленочных преобразователей солнечной энергии в электричество. Нами исследовались фотоэлектрические свойства наноразмерного ПА различной морфологии, нанесенного на пластинки монокристаллического кремния струйным методом. Вольтамперные характеристики гетероструктур *p*-ПА: *n*-Si зависят как от степени легирования, так и структуры пленок. Полученные устройства показывали значительный вольтатический эффект и перспективность применения этих пленок [77]. В настоящее время во всем мире продолжаются интенсивные исследования по использованию ОППМ в качестве аккумуляторов, светоизлучающих диодов, высокеемких конденсаторов и других устройств [78, 79].

**ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴԻԶ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ,
ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՄԻՆԹԶԸ**

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ և Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ

Մինթեզված են անիլինից և նրա ածանցյալներից, նավթալիններից, կարբազոլից, պիրիդինից, անտրացենից, ագետիլենից ստացված կիսահաղորդիչ էլեկտրոակտիվ պոլիմերներ: Կինետիկ, սպեկտրալ, էլեկտրաքիմիական ուսումնասիրությունների և գրականության տվյալների հիման վրա առաջարկվել է արոմատիկ պոլիմերների ստացման մեխանիզմը՝ ամինների օքսիդացման պայմաններում: Մահմանված են պոլիանիլինի սինթեզի 3 հիմնական փուլեր. տեղակալված խինոնիմինների առաջացում, շղթայի աճ, որն իրականանում է խինոնիմինային խմբերին անիլինի միացմամբ և պոստպոլիմերիզացիա: Առանձնացված են երեք և չորս տեղակալված արոմատիկ խմբեր, ճյուղավորումներ, պոլիանիլինի շղթայում ֆենազինային և կարբազոլային կառուցվածքային ֆրագմենտներ: Նանոկոմպոզիտների ստացման և նրանց կիրառման ոլորտները որոշելու համար մոդիֆիկացվել են ստացված պոլիմերները: Ուսումնասիրված են զուգորդված կապերով նանոչափերի պոլիմերների հատկությունները, կառուցվածքային դեֆեկտներ առաջացնող ռեակցիաները: Նշված են նոր ֆունկցիոնալ պոլիմերների ստացման և թունավոր թափոնների վնասազերծման համար կիրառման ուղիները:

**SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF POLYMER
ORGANIC SEMICONDUCTIVE MATERIALS**

A. A. MATNISHYAN and T. L. HAKHNAZARYAN

The research data of the synthesis of electroactive p- and n-type polymers from naphthalines, carbazole, pyridine, anthracene, aniline and acetylene has been summarized. Based on kinetic, electrochemical and spectral analysis data as well as on the literature data, a mechanism of oxidizing polycondensation of aromatic amines has been suggested. There were determined three main stages of polyaniline synthesis, which are the follows: accumulation of substitute chinonimines; growth of chain due to adding of aniline to chinonimine groups; and postpolymerization. There were revealed three- and tetrasubstituted aromatic groups, branching, and phenazine and carbazole structure fragments in polyaniline chain. There were modified polymers for nanocomposits synthesis in order to determine their application prospects. Chemical properties of nanosized polymers with the conjugated bonds have been analyzed and their use in toxic waste neutralization was determined. The reactions leading to form structural defects were determined also.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Saxena V., Malhotra B.D.* // Current Appl. Phys., 2003, v. 3, p. 293.
- [2] *Wessling B., Skotheim I.* Handbook of Conducting Polymers. New York, Marcel Dekker, 1998.
- [3] *Chandrasekhar P.* Conducting Polymers, fundamentals and applications. Boston, Dordrecht, London, 1999.
- [4] *Pron A., Rannou P.* // Prog. Polym. Sci., 2002, v. 27, p. 135.
- [5] *MacDiarmid A. G.* // Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, p. 2581.

- [6] *Epstein A.J., Wang Y., Gebler D. D., Swager T.M.* US Patent 6623870.
- [7] *Strohriegel P., Grazulevicius J. V.* // *Adv. Mater.* 2002, v. 14, №20, p. 1438.
- [8] *Matnishyan H., Akhnazaryan T., Vardanyan A., Hakhumyan A.* UNESCO/ONRG/EOARD/IUPAB INTERNATIONAL SEMINAR Mechanisms of Mechanotransduction in Living Cells, Yerevan, sept. 2006, Plenar report.
- [9] *Матнишян А.А.* // Тезисы докладов Международной конференции «Химическая наука Армении на пороге 21 века», Ереван, май 2000, с. 44.
- [10] *Matnishyan A.A., Akhnazaryan T.L.* // *Polymer Sci., B*, 2007, v. 49, №5-6, p. 137.
- [11] *MacDiarmid A.G., Zhou Y., Feng J.* // *Synthetic Metals*, 1999, v. 100, №1, p. 131.
- [12] *Stejskal J.* // *Pure Appl. Chem.*, 2002, v. 74, №5, p. 857.
- [13] *Goldschmidt S., Strohmenger T.* // *Ber.*, 1922, B. 55, p. 3216.
- [14] *Matnishyan A.A., Akhnazaryan T.L.* // *Polymer Sci., A*, 2004, v. 46, №12, p. 320.
- [15] *Yen Wei, Xun Tag, Yan Sun.* // *J. of Polym. Sci., Part A, Polymer Chemistry*, 1989, v. 27, p. 2385.
- [16] *Ayad M.M., Salahuddin N., Sheneshin M.A.* // *Synthetic Metals*, 2003, v. 132, №2, p. 185.
- [17] *Yen Wei, Guang-Way Jaag, Chi-Cheung Chan, Kesyin F. Hsueh, Ramakrishnan Hariharan, Sandeep Patel A., Charles K. Whitecar.* // *J. Phys. Chem.*, 1990, v. 94, p. 7716.
- [18] *Xin-Gui Li, Mei-Rong Huang, Yuliang Yang.* // *Polymer*, 2001, v.42, №9, p. 4099.
- [19] *Tanya L. Young, Matthew P. Espe.* // *Macromolecules*, 2002, v. 35, p. 5565.
- [20] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Амбарцумян Г.В.* // *Хим.ж. Армении*, 2003, т. 56, №1-2, с. 122
- [21] *Wnek G.* // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1986, v. 27, №1, p. 277.
- [22] *Reid K.F.* *Properties and Reactions of Bonds in Organic Molecules.* London, 1968, p. 481.
- [23] *Робертс Д., Касеро М.* *Основы органической химии.* М., Мир, 1978, т. 2, с. 466.
- [24] *Traore M. K, Stevenson W. T. K., McCormick B. J., Dorey R. C., Shao Wen, Mayers D.* // *Synthetic Metals*, 1991, v. 40, p. 137.
- [25] *Neoh K.G., Kang E.T.* // *J. Phys. chem.*, 1992, v. 96, p. 6777.
- [26] *Kovacic P., M.B.Jones* // *Chem.Rev.*, 1987, v. 87, p. 357.
- [27] *Chihiro Takahashi, Shinta Moriya, Nobutoshi Fugono, Hee Cheong Lee and Hisaya Sato.* // *Synthetic Metals*, 2002, v. 129, N 2, p. 123.
- [28] *Yamamoto, Takakazu, Kim, Sang-Bum, Maruyama, Tsukasa* // *Chem. Lett.*, 1996, v. 6, p. 413.
- [29] *Lnzelt G.J.* // *Solid State Electrochem.*, 2003, v. 7, p. 503.
- [30] *Grazulevicius J. V.* // *Prog.Polym.Sci.*, 2003, v. 28, p. 1297.
- [31] *Кузнецова М.В., Рясенский С.С., Горелов И.П.* // Сборник трудов «Физико-химия полимеров», вып. 9, Тверь 2003, с. 188.
- [32] *Si Shi-Hui, Xu Yuan-Jin, Nie Li-Hua and Yao Shou-Zhuo.* // *Talanta*, 1995, v. 42, №3, p. 469.
- [33] *Chan H.S.O., Ng S.C., Hor T.S.* // *Eur. Polym.J.*, 1991, v. 27, №11, p. 1303.
- [34] *Corbett J.F.* // *J. Soc. Dyers Colour*, 1969, v. 85, №2, p. 71.
- [35] *Lawrence T., Sein Jr., Yen Wei, Susan A. Jansen* // *Synthetic Metals*, 2000, v. 108, №2, p. 101.
- [36] *Терентьев А. П., Могилевский Я. Д.* // *ЖОХ*, 1961, т. 31, с. 326.
- [37] *Stejskal J.* // *Pure Appl. Chem.*, 2002, v. 74, №5, p. 857.
- [38] *Liu F.T., Neoh K.G., Kang E.T., Li S., Han H.S., Tan K.L.* // *Polymer*, 1999, v. 40, №19, p. 5285.

- [39] *Арзуманян А.М., Матнишян А.А., Федоров М.И., Мелконян Ш.Р.* // Высокомолек. соед., А, 1991, т. 33, №4, с. 797.
- [40] *Матнишян А.А., Амбарцумян Г.В., Ахназарян Т.Л.* // Хим.ж.Армении, 2002, т. 55, № 3, с. 162.
- [41] *Матнишян А.А.* // Тезисы докладов Седьмой международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры УП», Пермь, 2000, 16-30, с. 15.
- [42] *Матнишян А.А., Акопян С.В.* // Арм.хим.ж., т. 31, №6, 1978, с. 441.
- [43] *Grigoryan L.S., Kharutyunyan I.L., Matnishyan A.A., Nikogosyan R.S., Sharoyan E.G.* // Phys.state Sol. (b), 1986, v. 136, p. 145.
- [44] *Матнишян А.А., Арутюнян И.Л., Григорян Л.С., Овчинников А.А.* // ДАН СССР, 1984, т. 277, №5, 1984, с. 1149.
- [45] *Матнишян А.А., Арзуманян А.М., Григорян Л.С., Никогосов В.Н., Арутюнян И.Л., Григорян С.Г., Асатрян Р.С., Айвазян Т.М., Манукян А.Л., Матевосян Р.О.* // Арм.хим.ж., 1985, т. 38, №9, с. 586.
- [46] *Матнишян А.А., Арутюнян И.Л., Арзуманян А.М.* // Арм.хим.ж., 1985, т. 38, №11, с. 728.
- [47] *Матнишян А.А., Арзуманян А.М., Арутюнян И.Л.* // Высокомолек. соед., А, 1987, т. 29, №12, с. 2560.
- [48] *Matnishyan A.A., Grigoryan L.S.* // Materials Science, 1984, v. 10, №1-2, p. 181.
- [49] *Федоров М.И., Мелконян Ш.Р., Шорин В.А., Матнишян А.А.* // Ж. физической химии, 1987, т. 61, №2, с. 560.
- [50] *Lennartz W., Mietzner T., Nimtz G., Wessling B.* The International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM), Bad Gastein, Austria, July 15-21, 2000.
- [51] *Dan Li, Richard B. Kaner.* // J. Am. Chem. Soc., 2006, v. 128, N 3, p. 968.
- [52] *Sulimenko T., Stejskalaa J., KřivkaKřivka ProkešProkešb J.* // European Polymer J., 2001, v. 37, N 2, p. 219.
- [53] *Matnishian H.A., Beylerian N.M.* // Oxidation Communications, 2005, v. 28, N 1, p. 67.
- [54] *Матнишян А.А., Кобрянский В.М.* // Арм.хим.ж., 1984, т. 37, №7, с. 465.
- [55] *Кобрянский В.М., Матнишян А.А.* // Третий научный семинар «Ионика твердого тела», Вильнюс, 1984, с. 31.
- [56] *Матнишян А.А.* // Успехи химии, 1988, т. 57, №4, с. 656.
- [57] *Кобрянский В.М., Зурабян Н.Ж., Нагапетян Т.О., Матнишян А.А., Горенберг А.Я.* // Высокомолек. соед., А, 1989, т. 30, №1, с. 10.
- [58] *Зурабян Н.Ж., Кобрянский В.М., Нагапетян Т.О., Мовсисян Э.А., Матнишян А.А.* // Арм.хим.ж., 1988, т. 41, №8, с. 506.
- [59] *Матнишян А.А., Аракелова Э.Р., Рашидян Л.И., Вагансарян А.С.* // Высокомолек. соед., Б, 1986, т. 28, №5, с. 362.
- [60] *Григорян С.Г., Аветисян К.Г., Матнишян А.А.* // Арм.хим.ж., 1986, т. 39, №3, с. 181.
- [61] *Matnishyan A.A., Martirosyan G.R., Matnishyan L.A.* // Polymer Sci., 1984, v. 36, N 12, p. 1769
- [62] *Матнишян А.А., Амбарцумян Г.В., Варжапетян С.М.* // Хим. ж.Армении, 2001, т. 54, № 3-4, с. 103.
- [63] *Matnishyan A.A.* // Polymer Sci., А, 2000, v. 42, №3, p. 273

- [64] *Matnishyan A.A., Mkhitarian R.G., Hakhnazaryan T.L., Martirosyan G.R., Matnishyan L.A., Israelyan M.Kh.* // 10th ANNUAL CONFERENCE ON ELECTRON MICROSCOPY AEMS, Yerevan, October 23-26, 2001, p. 73.
- [65] *Матнишян А.А., Мартиросян Г.Р., Матнишян Л.А.* // Высокомолек. соед., Б, 1994, т. 36, №12, с. 2096.
- [66] *Matnishyan A.A., Akhnazaryan T.L., Matnishyan L.A.* // Polymer Sci., A, 1998, v. 40, №2, p. 127.
- [67] *Рашидян Л.Г., Сафарян А.А., Аванзян Ш.А., Матнишян А.А.* // Высокомолек. соед., Б, 1991, т. 32, №4, с. 393.
- [68] *Matnishyan A.A., Martirosyan G.R., Hakhnazarian T.L.* // Polymer Sci., B, 1997, v. 39, №11-12, p. 447.
- [69] *Matnishyan H.A.* // ISTC-Armenia-2000 seminar, p. 98.
- [70] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Матнишян Н.А.* // Тезисы VI Международной конференции «Олигомеры - 97» Казань, сентябрь 1997.
- [71] *Matnishyan H.A.* // Polymer Sci., 1995, v. 37, №11-12, p. 570.
- [72] *Матнишян А.А., Абрамян А.К.* // Арм.хим.ж., 1987, т. 40, №4, с. 269.
- [73] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Оганесян Г.М., Варданян А.О.* // Тезисы доклада "Ениколоповские чтения", Ереван, октябрь 2003, с. 53.
- [74] *Matnishyan H.* // Reports International Conference Nanochemistry: Tashkent, October 2003.
- [75] *Дингчян А.Э., Матнишян А.А., Татинцян А.А.* // Информационные технологии и управление 2006, №4-1-2.
- [76] *Matnishyan A.A., Matnishyan L.A., Mkhitarian R.G., Hakhnazaryan T.L.* // Word of Microstructure, 2002, №1, p. 3.
- [77] *Хабибулаев П.К., Захидов А.А., Ли С.Б., Матнишян А.А.* // Материалы II Всесоюзной конференции «Возобновляемые источники энергии», Ереван, 1985, с. 123.
- [78] *Gazotti W.A., gueira A.F., Girotti E.M., Gallazzi M.C., De Paoli M.A.* // Synthetic Metals, 2000, v. 108, №2, p. 151.
- [79] *Jiang X., Lee S.B., Altfeder I.B., Zakhidov A.A., Schaller R.D., Pietryga J.M., Klimov V.I.* // Paoli M.A. // Synthetic Metals, 2000, v. 108, №2, p. 151.
- [80] *X., Lee S.B., Altfeder I.B., Zakhidov A.A., Schaller R.D., Pietryga J.M., Klimov V.I.* // Proc. of SPIE, 2005, v. 5938-57, №4, p. 1.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №4, 2007** Химический журнал Армении

УДК 542.952,6 + 547,361 + 547,292

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
РАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРА**

Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Рассмотрены работы по радикальной полимеризации, инициированной пероксаминной системой при комнатной температуре, с получением высокомолекулярного растворимого полимера. Полимеризация проводится в двухфазной системе вода/орг.жидкость, в которой амин пространственно разделен от среды, в которой генерируются и растут материальные цепи. Водорастворимые мономеры [акриламид(АА), акриловая кислота(АК), акрилат натрия (АНа)] и инициатор персульфат калия (ПК) находятся в водном растворе, а активатор ПК—жирорастворимый амин [диметиланилин (ДМА)], – в воде нерастворимой органической жидкости (бензоле). Рассмотрено влияние различных факторов на скорость полимеризации ($W_{пол.}$) и на СММ получаемых полимеров. Доказана состоятельность предложенного метода.

Табл. 17, библиограф. ссылки 43.

Известно, что кинетика идеальной радикальной полимеризации в стационарном режиме протекания процесса описывается уравнением (1) [1] :

$$P_n^{-1} = (1 + \lambda) \frac{K_{обр}}{K_p^2} \cdot \frac{w_n}{[M]^2} + \sum \frac{K_{n(AU)}}{K_p} \cdot \frac{[AU]}{[M]} \quad (1), \quad \text{где } \bar{P}_n - \text{средняя степень}$$

полимеризации; $K_{ин}$, K_p , $K_{обр}$ и $K_{n(AU)}$ – соответственно константы элементарных реакций инициирования, роста, обрыва и передачи цепи через молекулу АУ, что в частном случае может быть сам мономер(М); $[M]$ и $[I]$ — концентрации мономера и инициатора; λ – доля механизма квадратичного обрыва цепей путем диспропорционирования. Уравнение (1) связывает средние длины кинетических и материальных цепей. При этом скорость процесса $W_{пол.}$ описывается уравнением:

$$W_{пол.} = K_p \sqrt{\frac{K_{ин}}{K_{обр}}} [I]^{1/2} \cdot [M] \quad (2), \quad \text{где } W_{пол.} \text{ скорость полимеризации в}$$

стационарной области.

С практической точки зрения важны $\bar{P}_n$, которая пропорциональна средней молекулярной массе (CMM), и $W_{пол.}$, а также температура синтеза и степень конверсии. Из уравнения (1) следует, что для получения полимеров с большой СММ необходимо проводить процесс с малой $W_{пол.}$ (что экономически невыгодно) и исключить из системы побочные передатчики цепей, если это не мономер (например, винилацетат).

Так как $E_{акт}$ передачи цепи больше $E_{акт}$ роста цепи, то целесообразно вести полимеризацию при сравнительно низких температурах. Однако пероксиды, азосоединения активны при $T \geq 323K$. Для снижения $T_{иниц.}$ используют редокс-системы. Но эффективные восстановители-катионы с переменной степенью окисления и амины – хорошие передатчики цепи, что мешает получению полимеров с большой СММ.

Для решения вопроса было предложено вести полимеризацию в двухфазных системах вода/”органическая фаза” [2]. Использовалась пероксаминная иницирующая система для проведения полимеризации при низких температурах. Если мономер водорастворим, то используется его водный раствор с водорастворимым пероксидом (персульфат калия), а в качестве активатора ПК – жирорастворимый амин (ДМА). В [2] были разработаны следующие условия проведения процесса. Если мономер жирорастворимый, тогда следует брать жирорастворимый пероксид (ПБ) и оба растворить в ”жире” (бензоле). В этом случае в качестве активатора ПБ надо брать водный раствор триэтаноламина (ТЭА). В результате в обоих случаях получается двухфазная система.

Амин по диффузионному механизму переходит в фазу с пероксидом и мономером. Концентрация амина в реакционной фазе зависит от коэффициента его распределения между фазами. В результате концентрация амина в реакционной фазе очень мала, поэтому ее участием в акте передачи цепи можно пренебречь.

Предварительные опыты в [2] проведены со стиролом. Использовались бензольный раствор стирола и ПБ и водный раствор триэтаноламина (ТЭА).

В дальнейшем исследовались водорастворимые общедоступные, нетоксичные мономеры АА, АК и АНа.

Области применения полимеров АНа [3], АК [4,5] и АА [6] широко описаны в литературе. Однако исследования последних лет открывают новые области их применения [7-22].

На основе указанных водорастворимых полимеров синтезируют суперабсорбенты [7-13], смазочные материалы на базе фуллерена [14], абсорбенты для иммобилизации биологически активных веществ [15,16], криогели и микроструктурированные гидрогели [17,18]. Они представляют также интерес для биотехнологии [19], медицины [20-23].

Примененные мономеры в промышленности полимеризуются по радикальному механизму. В качестве инициатора используются персульфаты [3-5].

Примененные мономеры отличаются тем, что водный раствор АА почти нейтрален, АК—кислый ($pH < 6$) и АНа—щелочной ($pH > 9$). Кроме того, их растворимости в “жирах” разные. АА практически не растворим в толуоле [24], растворимость АНа в “жирах” хуже. АК имеет некоторую растворимость в толуоле [25]. АНа вообще не димеризуется. АК, как и все карбоновые кислоты, димеризуется. Что касается димеризации АА, то этот вопрос довольно подробно изучен в [26]. Вероятность димеризации увеличивается с уменьшением полярности среды.

В работах [27,28] $W_{пол.}$ определялась дилатометрически в бескислородной среде, а в качестве инициатора использовалась система ПК—ДМА. Было показано, что реакция ПК с ДМА протекает по радикально-цепному механизму, хотя средняя длина кинетических цепей $\bar{\nu} \sim 5$ что указывает на малую активность ДМА свободных радикалов. В отличие от ДМА дифениламин(ДФА) реагирует с ПК радикальным, а не цепным механизмом [29,30]. Следует отметить что АА, АНа, АК не участвуют в акте инициирования цепей, когда инициатором является ПК [31-33].

СММ полученных полимеров определялась вискозиметрически [34-36]. Степень конверсии $> 60\%$.

Ввиду того, что система двухфазная, скорость перемешивания ($W_{пер.}$) имеет определяющее значение. Поддерживать ее постоянной по всему ходу полимеризации невозможно, т. к. после 15-20% конверсии вязкость среды сильно увеличивается.

I. Полимеризация АНа [37].

1. Изучение эффективности ДМА. Опыты были проведены при $[ПК]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$; $[АНа]_0 = 0,5 M$.

Опыт 11. $T=323K$; $[ДМА]_0 = 0$, органическая фаза отсутствует.

Таблица 1

t, мин	0	20	30	40	60	80	100
10 ² [полиАНа],М	0	0,5	0,8	1,2	2,0	2,8	3,2

На следующий день наблюдалось образование сильно набухшего водонерастворимого геля.

Опыт №2. T=298K; $[DMA]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$, водный раствор.

Таблица 2

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	80	150
10 ² [полиАНа],М	0	1,0	1,6	2,6	3,0	4,0	5,0	7,0	9,0

Раствор вязкий.

Опыт №3. T=298K; $[DMA]_0 = 2 \cdot 10^{-2} M$ (в гептане); $V_{H_2O} \cdot V_{ГЕП} = 1:2$

Таблица 3

t, мин	0	20	30	40	50	60	80	100
10 ² [полиАНа],М	0	0,8	1,6	3,0	6,0	8,0	11,8	16,0

Полученный раствор очень вязкий.

Из данных табл. 1 и 2 следует, что в действительности ДМА— активатор для ПК. Наличие ДМА отрицательно влияет на СММ. Данные табл. 3 указывают на эффективность применения двухфазной системы. Очевидно, что радикалы ДМА не активны (табл. 2 и 3) [27,28].

Распределение ДМА между водой и гептаном изучено при 298K [38]. Показано, что $K_{расп.} = [DMA]_{H_2O} / [DMA]_{гепт.} = 1 \cdot 10^{-3}$. Это указывает на то, что, хотя $[DMA] = 2 \cdot 10^{-2} M$ в C_7H_{16} (см. опыт 13), в водной фазе $[DMA]_{H_2O} \sim 10^{-5} M$. Фактически $[DMA]$ в воде должна быть еще меньше, т. к. распределение изучалось в водном растворе, а pH водного раствора АНа > 9.

2. Влияние $W_{пер.}$

Опыт 14. T=298K; $[ПК]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$.

Таблица 4

а) без перемешивания

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	80	100
10 ² [полиАНа],М	0	1,0	2,0	2,5	3,0	3,2	3,6	4,0	4,5

Таблица 5

б) с перемешиванием ($W_{\text{пер.}} = 100 \text{ об/мин}$)

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	80	100
$10^2[\text{полиАНа}], \text{М}$	0	0,9	1,9	3,0	4,1	5,2	6,2	8,5	10,0

3. Установление зависимости скорости от параметров (без перемешивания)

Опыт №5.

Зависимость $W_{\text{пол.}}$ от $[\text{ПК}]_0$ $[\text{ДМА}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; $V_{\text{H}_2,0} : V_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = 1:2$; $[\text{АНа}]_0 = 0,5 \text{ М}$.

Таблица 6

$10^4[\text{ПК}]_0, \text{М}$	10	20	40	60
$10^4 W_{\text{пол.}}, \text{М мин}^{-1}$	9,5	12,0	19,0	21,0
$10^2[\text{ПК}]_0^{1/2}, \text{М}^{1/2}$	3,2	4,5	6,3	7,8

Опыт

№6.

Зависимость $W_{\text{пол.}}$ от $[\text{АНа}]_0$

$[\text{ПК}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $[\text{ДМА}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; $V_{\text{H}_2,0} : V_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = 1:2$.

Таблица 7

$[\text{АНа}]_0, \text{М}$	0,25	0,50	1,00	1,50
$10^4 W_{\text{пол.}}, \text{М мин}^{-1}$	4,5	9,5	18,3	26,5

Из данных табл. 6 и 7 следует, что

$$W_{\text{пол.}} \sim [\text{ПК}]_0^{1/2} \cdot [\text{АНа}]_0, \quad (3)$$

что соответствует уравнению (2). К сожалению, не удалось определить порядок реакции по $[\text{ДМА}]_0$. Кроме того, нельзя исключить влияние на скорость процесса продуктов окисления ДМА, концентрации которых зависят от $[\text{ДМА}]_0$ в водной фазе.

4. Влияние $[\text{ПК}]_0$ и $[\text{АНа}]_0$ на $\bar{P}_n$. $T=298\text{K}$; $[\text{ДМА}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$; $V_{\text{H}_2,0} : V_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = 1:2$.

Опыт №7. $[\text{АНа}]_0 = 0,5 \text{ М}$.

Таблица 8

$10^3[\text{ПК}]_0, \text{М}$	1	2
$[\eta], \text{ гл/г}$	4,8	3,8
$10^{-6}, \bar{M}_\eta$	50,0	33,3

Опыт №8. $[\text{ПК}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

Таблица 9

$[AHa]_0, M$	0,30	0,50	1,0
$[\eta], \text{дл} / \text{г}$	3,0	4,8	5,5
$10^{-6}, \bar{M}_\eta$	20,0	50,0	70,0

Из этих данных следует, что $SMM[M]_0/[PK]_0^{1/2}$ (4), что соответствует уравнению (1) (следует учесть, что $\bar{P}_n \sim SMM$).

5. Влияние природы “жира” на $W_{пол}$.

Кроме гептана, использовались еще бензол и толуол.

Опыт N 9. $T=298K$; $[PK]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$; $[DMA]_0 = 2 \cdot 10^{-2} M$.

$[AHa]_0 = 0,5 M$; $V_{H_2O} : V_{C_7H_{16}} = 1:2$ (табл. 10)

Таблица 10

“жир”	C_7H_{16}	$C_6H_5CH_3$	C_6H_6
$10^4 \cdot W_{пол}, M$ $\cdot \text{мин}^{-1}$	9,5	5,0	2,1

Согласно работе [39], растворимость взятых органических соединений растет в ряду гептан << толуол < бензол.

Из приведенных данных следует, что с увеличением растворимости “жира” в воде $W_{пол}$ АНа уменьшается.

Надо отметить, что на практике органическую фазу можно неоднократно использовать, т. к. доля израсходованного амина мала. Это, кроме экономической, имеет также экологическую значимость—органические жидкости и амин не выбрасываются в сточные воды.

II. **Полимеризация АК** [36]. Температура, $[PK]_0$ и $[DMA]_0$ оставались постоянными, $[AK]_0 = 1,0 M$. В качестве органической фазы брались толуол, гептан и циклогексан. $W_{пер.} = 100 \text{ об} / \text{мин}$.

Изучалось влияние природы “жира” и соотношения $V_{H_2O} : V_{жир} = 1:2$.

1. Органической фазой является толуол (X – процент превращения на следующий день)

$V_{H_2O} : V_{тол.} = 1:1$.

Таблица 11

t, мин	0	40	50	60	80	100	120	140	X, %	$[\eta], \text{дл} / \text{г}$
$10^2[полиАК], M$	0	0,2	0,5	1,0	1,6	2,0	3,0	6,0	8,1	3,5

$$V_{H_2O} : V_{тол.} = 2 : 1.$$

Таблица 12

t, мин	0	40	50	60	80	100	120	140	X, %	$[\eta]$, дл / г
$10^2[\text{полиАК}], \text{М}$	0	0,2	0,5	1,0	4,0	10,0	15,5	21,0	80	5

Процесс протекает с самоускорением. По всей вероятности, оно обусловлено “гель-эффектом” (сравнить значения $[\eta]$).

2. Органической фазой является гептан.

$$V_{H_2O} : V_{тол.} = 1 : 1.$$

Таблица 13

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	X, %	$[\eta]$, дл / г
$10^2[\text{полиАК}], \text{М}$	0	0,5	1,0	1,2	1,5	3,0	3,5	4,5	5,6	6,5	8,2	100	2,4

$$V_{H_2O} : V_{тол.} = 2 : 1.$$

Таблица 14

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	140	X, %	$[\eta]$, дл / г
$10^2[\text{полиАК}], \text{М}$	0	0,5	1,0	1,3	2,4	3,6	4,6	7,2	10,2	14,0	18,4	100	2,5

3. Органической фазой является циклогексан.

$$V_{H_2O} : V_{шк.} = 1 : 1$$

Таблица 15

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	80	100	X, %	$[\eta]$, дл / г
$10^2[\text{полиАК}], \text{М}$	0	0,8	1,5	1,8	2,2	2,5	2,8	3,2	3,5	72	1,3

$$V_{H_2O} : V_{шк.} = 2 : 1$$

Таблица 16

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120	X, %	$[\eta]$, дл / г
$10^2[\text{полиАК}], \text{М}$	0	1,5	2,0	2,5	3,2	3,8	4,0	4,8	5,5	6,2	64	1,2

Видно, что увеличение объемной доли воды приводит к увеличению $W_{пол.}$ В данной системе лучшим оказался толуол. АК, будучи кислотой, способствует переходу ДМА в водную фазу из-за образования соли. Однако это приводит к дезактивации амина по отношению к ПК, очевидно, в результате блокирования электронной пары азота [40].

В работе [41] определено распределение АК в системах вода/жир, где жир–толуол, гептан и циклогексан при $T=298, 303$ и 308K . Установлено, что с уменьшением

растворимости органической фазы в воде и увеличением $V_{H_2O} : V_{жир}$ увеличивается $K_{расп.} = [AK]_B / [AK]_{ж.}$.

III. Полимеризация АА [42].

Некоторые вопросы более подробно изучены на примере полимеризации АА, т. к., во-первых, его водный паствор почти нейтрален, во-вторых, АА практически не переходит в органическую фазу (табл. 17).

Во всех опытах $[AA]_0 = 0.25 M$; $[ПК]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$; $[ТЭА]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$. X_∞ – та конверсия, при которой определялась СММ.

Таблица 17

N	Т,К	Инициатор	“Орг.фаза”	$V_{H_2O} : V_{жир}$	W_n % мин ⁻¹	X_∞	СММ 1±10%
1	323	ПК	нет	водный раствор	0,14	63,8	466,000
2	323	ПК	C_6H_6	1:1	0,14	51,0	402,000
3	298	ПК+ТЭА	нет	водный раствор	1,50	85,0	232,000
4	298	ПК+ДМА	$C_6H_5CH_3$	1:1	1,10	70,5	254,000
5	298	-//-	C_7H_{16}	1:1	1,83	100	800,000
				1:2	1,30	57,0	530,000
				2:1	0,33	70,5	208,000
6	298	-//-	C_6H_6	1:1	0,80	84,0	530,000
				1:2	0,60	74,0	420,000
				2:1	0,41	55,0	272,000
7	298	-//-	$C_6H_5CH_3$	1:1	0,83	80,1	390,000
				1:2	0,67	85,0	350,000
				2:1	1,1	92,3	201,000
8	298	-/- -	циклогексан	1:1	0,41	70,0	410,000
				1:2	0,67	95,0	287,000
				2:1	1,1	90,0	236,000

Из опытов 1-4 следует, что находящийся в реакционной зоне амин не только участвует в акте инициирования, увеличивая $W_{пол.}$, но одновременно эффективно передает цепь. Это соответствует полученным данным [43]. Кроме того, органическая жидкость (C_6H_6) практически не участвует в передаче цепи. В случае полимеризации АА в двухфазных системах лучшим оказался гептан при $V_{H_2O} : V_{C_7H_{16}} = 1:1$.

Установлено также, что при $[AA]_0 = 0,5 M$, $W_{пол.} = 2,3\% \cdot мин^{-1}$ и $X_\infty = 77\%$ (через 3 ч) СММ этого образца полимера АА $\sim 3 \cdot 10^6$. Полученный полимер прозрачен, полностью растворим в воде. Если учесть, что в промышленности используется

$[AA]_0 = 2 M [6]$, то можно полагать, что при этой концентрации получится полимер АА с СММ порядка $\sim 10^7$.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно утверждать, что предложенный метод представляет практический интерес.

Автор выражает благодарность кандидатам хим. наук, доценту Р. М. Акопян, с.н.с. Э.Р.Саруханян и асс. В.В.Григорян за участие в исследованиях.

ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՄԵԾ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԶԱՆԳՎԱԾՈՎ ԼՈՒԾԵԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Մշակված է սենյակային ջերմաստիճանում մեծ մոլեկուլային զանգվածով և լրիվ լուծելի պոլիմեր ստանալու մեթոդ: Էությունը հետևյալումն է: Պոլիմերացումը հարուցվում է պերօքսամինային համակարգով: Շղթաների փոխանցման ակտին ամինի մասնակցությունը բացառելու համար (այս պրոցեսը խանգարում է մեծ մոլեկուլային զանգվածով պոլիմեր ստանալուն) ամինը տարածականորեն բաժանված է այն միջավայրից, որտեղ աճում են նյութական շղթաները:

Այս հարցը լուծված է պոլիմերացումն իրականացնելով երկֆազ՝ ջուր/յուղ համակարգում:

Բերված են փորձնական տվյալներ, որոնք, մի կողմից, վերաբերում են մի շարք գործոնների ազդեցության ուսումնասիրությանը պոլիմերացման արագության և միջին աստիճանի վրա, մյուս կողմից՝ հաստատում են առաջադրված մեթոդի կիրառման հնարավորությունը:

HIGH MOLECULAR AND COMPLETELY SOLUBLE POLYMERS OBTAINING BY MEANS OF RADICAL POLYMERIZATION

H. M. BEYLERYAN

A new method has been worked out to obtain high molecular and completely soluble polymers at room temperatures by radical mechanism. The kernel is the following. The polymerization is being initiated using peroxamine system. To exclude the amine participation in the chain transfer reactions it is devided from the loci where chains are being propagated. This aim is realized making use two phase system; water/oil. For example, if the monomer is water soluble (acrylamide, acrylic acid, sodium acrylate) its water solution is used in which a water soluble peroxide, e. g. potassium persulfate (PP) is dissolved too.

The PP activator must be an oilsoluble amine, e. g. dimethylaniline, which is dissolved in an "oil", e. g. in benzene. So, a two layer system is being obtained. It is obvious that the amine concentration in the water phase will be very low. It may be determined by its distribution coefficient between two phases. The experimental results concern, on the one hand, the study of some parameters influence on R_p and MMM , on the other, they show that the proposed method is well grounded and it presents practical interest.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Багдасарьян С.Х.* Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с.19.

- [2] Бейлерян Н.М., Акопян Р.М., Григорян В.В. А.с Республики Армения, 2003, №1302, P20020162 A2.
- [3] Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М., Наука, 1975, гл. III.
- [4] Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1972, т. I.
- [5] Химический энциклопедический словарь. М., Советская энциклопедия, 1983.
- [6] Абрамов Л.И., Байбутов Т.А., Григорян Э.А., Зильберман Б.И., Куренков В.Ф. Полиакриламид. М., Химия, 1992.
- [7] Chen Zh., Lin M, Ma S. // Reactive and Functional Polymers, 2005, v. 62, p.65.
- [8] Pourjavadi A., Harzandi A.M., Hosseinzadeh H. // European Polymer J., 2004, v.40, p.1363.
- [9] Lee Wen-Fu, Chen Yung Chu // там же, 2005, v.41, p.1605.
- [10] Li An, Wang A. // там же, 2005, v.41, p. 1630.
- [11] Zhang J., Chen H., Wang A. // там же, 2005, v.41, p. 2434.
- [12] Галстян Г., Ерицян М.Л. // Наука и техника, 2004, №3, с. 18 (на арм. языке).
- [13] Bajpai S.K., Jonhson S. // Reactive and Functional Polymers, 2005, v.62, p. 271.
- [14] Jiang G., Guan W., Zheng Q. // Wear, 2005, №258, p.1625.
- [15] Zhong W., Yang Y., Yang W. // Thin Solid Films, 2005, v. 479, p.24.
- [16] Jha S.K., D Souza S.F. // J. of Biochemical and Biophysical Methods, 2005, v.62, p.215.
- [17] Nuco-Douleus S.M., Sanchez-Diaz J.C., Rabelero M. // J.Coll. Interface Science, 2004, v. 270, p. 94.
- [18] Savina I.N., Mathesson Bo., Galaev I.Yu. // Polymer, 2005, v. 46, p. 9596.
- [19] Buranda T., Hung J., Ramareo G.V., Ista L.K. //Langmair, 2003, v.19, p.1654.
- [20] Ciardelli G., Cioni B., Cristallini G., Basbani N., Siluesti D., Giusti P. //Biosensors and Bioelectronics, 2004, v.20, p. 1083.
- [21] Xu Z. Z., Wang C.C., Yang W.L., Deng J.H., Fu S.K. // J. Magnetism and Magnetic Materials, 2004, № 277, p. 136.
- [22] Fang N., Tak N.J., Leong K. W., Mao Hai-Quan, Chan V. // Colloids and Surfaces, 2005, v.42, p.245.
- [23] New Polymer Systems for Biotechnical and Biomedical Applications. Proceedings of the International Conference, 2005, Yerevan, July 12-14.
- [24] Григорян М.В., Григорян Дж. Д., Чшмаритян Дж.Г., Симонян Г.С., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. // Ж. физической химии, 2004, т.78, №4, с. 651.
- [25] Арутюнян Р.С., Григорян Дж. Д., Симонян Г. С., Апоян С. А., Григорян В.В., Григорян М.В., Бейлерян Н.М. // там же, 2002, т.76, №5, с. 846.
- [26] Пирумян А.П., Бейлерян Н.М. // Уч. зап. ЕГУ, 1982, №2, с. 89.
- [27] Бейлерян Н.М., Чалтыкян О.А., Геворкян М. Г.// Арм. хим. ж., 1969, т.22, №4, с. 293.
- [28] Чалтыкян О.А., Бейлерян Н.М., Геворкян М.Г. // ДАН Арм. ССР, 1969, т. 48, с.49.
- [29] Чалтыкян О.А., Бейлерян Н.М., Геворкян М.Г. // Арм. хим. ж., 1970, т.23, №7, с. 65 и №11, с. 978.
- [30] Бейлерян Н.М., Геворкян М.Г., Чалтыкян О.А. // Арм. хим. ж., 1971, т.24, №1, с. 18.
- [31] Бейлерян Н.М., Акопян Р.М., Григорян Дж.Д. // Высокомолекулярные соединения, 1978, т.20 Б, №12, с. 888.
- [32] Акопян С.А., Григорян Дж. Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. // Физико-химия полимеров. Сборник научных трудов, Тверский госуниверситет, 2004, вып. 10, с. 209.

- [33] *Карапетян Ф.О., Саруханян Э.Р., Григорян Г.В., Бейлерян Н.М.* // там же, 2005, вып.11, с. 248.
- [34] *Бейлерян Н.М., Акопян Р.М., Оганян И.А.* // Арм. хим. ж. 1975, т.28, №4, с. 263.
- [35] *Бактуров Е.А., Басулова З.Х.* Синтетические водорастворимые полимеры в растворах, М., 1981, с. 5.
- [36] *Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р., Григорян В.В., Акопян Р.М.* // Информационные технологии и управление, 2005, №3, с. 167.
- [37] *Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р., Акопян Р.М., Григорян В.В., Симонян Г.С.* // Физико-химия полимеров. Сборник научных трудов, Тверский госуниверситет, 2006, вып. 12, с. 253.
- [38] *Симонян Г.С., Чобанян Ж. Н., Гзрян А.Г., Бейлерян Н.М.* // Информационные технологии и управление, 2003, N3, с. 84.
- [39] Краткий справочник химика. М., 1956, с. 121.
- [40] *Чалтыкян О.А., Бейлерян Н.М.* Химия перекисных соединений. М., Наука, 1963, с. 260.
- [41] *Симонян Г.С., Саруханян Э.Р., Гзрян А.Г., Чобанян Ж.Н., Саркисян А.Р., Бейлерян Н.М.* // Информационные технологии и управление, 2005, №3, с. 161.
- [42] *Бейлерян Н.М., Акопян Р.М., Григорян В.В., Маркарян Л.А., Саруханян Э.Р.* // Физико-химия полимеров. Сборник научных трудов, Тверский госуниверситет, 2006, вып. 12, с. 259.
- [43] *Бейлерян Н.М., Акопян Г.Д.* // Арм. хим. ж. 1979, т.32, №5, с. 343.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7:518.5

ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ

А. А. МАНТАШЯН и Ш. Э. ШАГИНЯН

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

Изучены феноменологические характеристики холодных пламен циклогексана. Установлено, что холодные пламена циклогексана возникают при низких температурах, начиная с $\sim 230^\circ\text{C}$ ($\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$). Определена температурная зависимость предельного давления P , выше которого наблюдаются холодные пламена. Установлено, что в зависимости от условий (P , T , $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2$) холодные пламена проявляется в виде резкого подъема и спада температуры ΔT , либо нескольких последовательных накладывающихся друг на друга таких скачков ΔT .

Показано, что при холоднопламенном окислении как циклогексана, так и алканов и алкенов, наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента, но при более низких температурах ($\sim 265^\circ\text{C}$).

Рис. 4, библиограф. ссылки 6.

Явление холодных пламен (ХП), сопровождающее окисление простейших алкановых и алкеновых углеводородов, подробно изучено на радикальном уровне [1,2], что позволило установить цепную природу этого явления. В то же время ХП циклических углеводородов мало изучены даже в феноменологическом аспекте. Вместе с тем, эти углеводороды и, в частности циклогексан, содержатся в различных углеводородных топливах и, очевидно, их холоднопламенное превращение должно иметь определенное воздействие на горение этих топлив: на инициирование и развитие процесса горения, скорость и полноту сгорания. Тем более, что сейчас встает необходимость изучения химической кинетики процессов воспламенения углеводородов в различных практических условиях и, в частности, при воспламенениях в режиме быстрого сжатия [3]. Действительно, как было установлено в [1,2], с появлением холоднопламенной вспышки в случае алканов и алкенов наблюдается резкое возрастание концентрации свободных радикалов и, в частности пероксидных радикалов RO_2 , достигающих величин $\sim 10^{14}-10^{15}$ *част./см³*,

практически на два порядка превышающих концентрации радикалов в режиме медленного окисления. Такое импульсное возрастание концентрации при низких температурах (холодное пламя в алканах и алкенах возникает при температурах $\sim 320\div 350^\circ\text{C}$), безусловно, должно иметь эффективное воздействие на горение и воспламенение основного топлива. Воздействие циклогексана на горение топлива может быть более эффективным, т.к. они возникают при еще более низких температурах [4]. Однако наряду с этим наблюдением в работе [4] холоднопламенные вспышки циклогексана, в отличие от холодных пламен алканов и алкенов, характеризуются относительно длительными периодами задержки, иногда достигая $3\div 5$ мин. Этот экспериментально наблюдаемый факт может быть связан с тем, что данные в [4] были получены в реакторе малого объема ($V \sim 150 \text{ см}^3$), который характеризуется большим значением $S/V > 0,96 \text{ см}^{-1}$ (S – поверхность, а V – объем реактора), что благоприятствует обрыву цепей и, естественно, в результате может оказать замедляющее, а также тормозящее воздействие на процесс ХП горения. Так, согласно данным [5], уменьшение диаметра реактора (увеличение S/V) приводит к уменьшению числа холоднопламенных вспышек и снижению их интенсивности, а при определенных S/V – и к полному исчезновению ХП.

Авторы работы [4] изучали влияние различных покрытий поверхности реактора на характеристики ХП циклогексана и установили, что они также влияют на период индукции появления холоднопламенной вспышки. Очевидно, что и изменение S/V – и характер покрытий поверхности реактора влияют на обрыв цепей и, тем самым, на продолжительность периода индукции, вероятно, и на другие характеристики явления ХП.

В настоящей работе поставлена задача изучить феноменологические характеристики ХП циклогексана в реакторе с большим объемом в условиях, когда воздействие фактора $S/V = 0,65 \text{ см}^{-1}$ существенно уменьшено, что должно позволить изучить процесс в условиях, благоприятных для полного проявления особенностей ХП циклогексана.

Полная информация о феноменологических проявлениях ХП циклогексана, наряду с данными о радикалах и их кинетическом поведении, позволят установить истинную природу этого явления и механизм возникновения и затухания ХП вспышек в циклических углеводородах, установить отличия и общность их с углеводородами линейного строения – алканами и алкенами.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в статичных условиях на вакуумной установке в кварцевом цилиндрическом реакторе объемом $V = 840 \text{ см}^3$ ($d = 7,3 \text{ см}$, $l = 20 \text{ см}$), $S/V = 0,65 \text{ см}^{-1}$. Реактор обогревался терморегулируемой электропечью. Температура в реакторе регистрировалась тонкой хромель-алюмелевой термопарой и записывалась на

потенциометре. Реагирующая смесь готовилась непосредственно в предварительно нагретом и откачанном реакторе, в который из ловушки подавались пары циклогексана при давлениях ниже упругости пара при комнатной температуре (<80 Торр). Затем в реактор быстро (импульсно) подавался кислород из стеклянных баллонов. За давлением в реакторе следили с помощью ртутных манометров. Воспроизводимость результатов экспериментов свидетельствует о том, что перемешивание реагентов в реакторе происходит достаточно быстро.

Основные опыты проводились с реагирующей смесью при соотношении углеводород-кислород = 1:1. В отдельных опытах это соотношение менялось. По ходу процесса записывалось изменение температуры и давления, а также проводился анализ на израсходованный углеводород и образование промежуточных продуктов окисления циклогексана.

Анализы проводились хроматографически и фотоколориметрически. Хроматографический анализ циклогексана проводился на газо-жидкостном хроматографе с колонкой, заполненной PEG20M, $l = 4$ м, $d = 2$ мм. Такие продукты, как CH_4 , CH_3CHO , C_2H_6 , CH_3OH , разделялись на колонке парапек Q – $l = 2,5$ м, $d = 3$ мм, а CO анализировалась на колонке, заполненной молекулярным ситом 5E – $l = 2,5$ м, $d = 4$ мм.

В первом случае детектор пламенно-ионизационный а во втором – катарометр. Формальдегид анализировался фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты.

Результаты опытов и их обсуждение

Прежде всего необходимо отметить, что ХП циклогексана действительно возникают при более низких давлениях и температурах, чем в случае алканов и алкенов, несмотря на то, что энергии С-Н связей в циклогексане, алканах и алкенах практически одинаковые [6]. Наряду с этим следует отметить, что ХП циклогексана характеризуются относительно небольшими временами задержек. Кроме того, ХП циклогексана в зависимости от условий (P , $T_{\text{реак.}}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2$) проявляются как в виде одиночного пика резкого возрастания и спада температуры ΔT , так и нескольких последовательно плохо разрешенных во времени, накладывающихся друг на друга пиков ΔT .

На рис. 1 приводятся различные случаи ХП в зависимости от указанных параметров (структура ХП вспышки по температурным скачкам ΔT). Как видим, наблюдаются ХП как с единичным пиком ΔT с резким возрастанием и спадом температуры ΔT (рис.1а), так и несколькими пиками по ΔT , накладывающимися друг на друга (рис.1, b, c). Однако в этом случае спад температуры после последнего пика ΔT происходит медленнее и растянут во времени. При определенных условиях (рис. 1, d) наблюдаются два пика, хорошо разделенные во времени. Следует отметить, что

в работе [4] не отмечаются структурные особенности ХП вспышки по ΔT , что также может быть результатом влияния S/V реактора на эту характеристику ХП вспышки. Общим во всех случаях является то, что все разновидности ХП вспышек циклогексана наблюдаются при более низких температурах и давлениях, чем в случае алканов и алкенов.

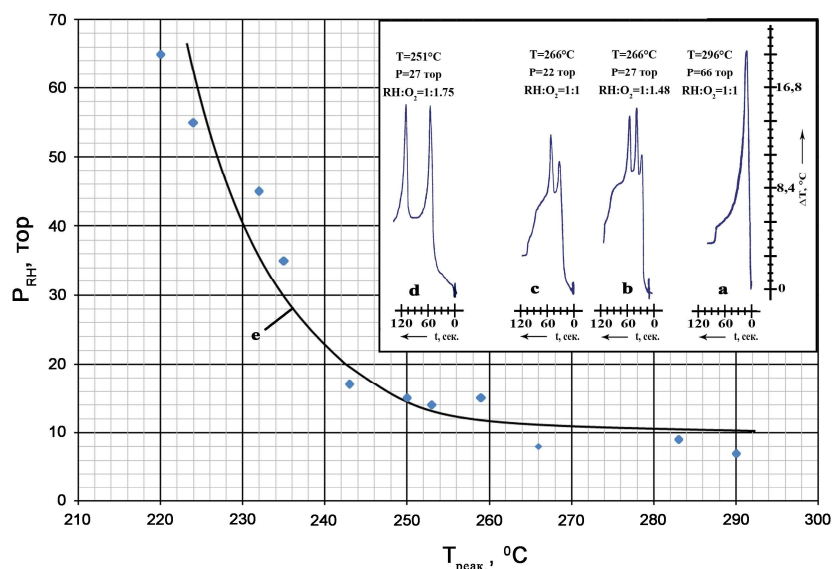


Рис. 1. Зависимость предельного давления ХП циклогексана ($RH:O_2=1:1$) от температуры (кр. е). Различные типы проявлений ХП вспышек в зависимости от P , T , $RH:O_2$: а – $P_{RH}=66 \text{ Torr}$, $RH:O_2=1:1$, $T_{\text{реак.}}=296^\circ\text{C}$; б – $P_{RH}=27 \text{ Torr}$, $RH:O_2=1:1,48$, $T_{\text{реак.}}=266^\circ\text{C}$; в – $P_{RH}=22 \text{ Torr}$, $RH:O_2=1:1$; $T_{\text{реак.}}=266^\circ\text{C}$; д – $P_{RH}=27 \text{ Torr}$, $RH:O_2=1:1,75$, $T_{\text{реак.}}=251^\circ\text{C}$.

Температурная зависимость предельных давлений, выше которых наблюдаются ХП вспышки, приводится на том же рис. 1 (кр. е).

Во всем изученном диапазоне температур предельные давления, приведенные на рис. 1, существенно ниже, чем полученные в работе [4] значения для такой же смеси $C_6H_{12}:O_2=1:1$. Так, при $T = 280\div 300^\circ\text{C}$ в нашем случае $P_{\text{пред}} < 10 \text{ Torr}$, тогда как, по данным [4], $P_{\text{пред}} < 70 \text{ Torr}$. Это отличие увеличивается с понижением температуры. Таким образом, мы видим результат влияния S/V реактора на величину предельного давления, при котором возникают ХП циклогексана. Отметим также, что время задержек (период индукции появления ХП) в нашем случае также существенно ниже, чем зафиксированные в [4], что также является следствием влияния S/V реактора. Если, например, при наиболее низкой температуре (230°C) время задержки в нашем случае для той же смеси $C_6H_{12}:O_2=1:1$ составляет 3 мин, то, по данным [4], время задержек достигает 5 мин.

Эксперименты показывают, что в зависимости от состава реагирующей смеси $\text{RH}:\text{O}_2$ и исходного давления циклогексана $\text{P}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ в реагирующей смеси при одной и той же начальной температуре реактора ($T_{\text{реак.}}$) могут наблюдаться ХП вспышки с различными структурами изменения ΔT . На рис. 2 приводятся эти изменения при $T_{\text{исх}}=265^\circ\text{C}$ и $\text{P}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=22 \text{ Torr}$ для смесей с различным содержанием кислорода: $\text{RH}:\text{O}_2=1:0,5$ до $1:2,1$. На рис. 3 приводится зависимость максимальных разогревов ΔT от содержания кислорода в реагирующей смеси, полученная в том же диапазоне изменения $\text{RH}:\text{O}_2=1:0,5$ до $1:2,1$, но при более низком давлении циклогексана – $\text{P}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=12 \text{ Torr}$ и более низкой температуре $T_{\text{исх}}=251^\circ\text{C}$. В этом случае во всем диапазоне изменения состава реагирующей смеси наблюдались одиночные пики по ΔT .

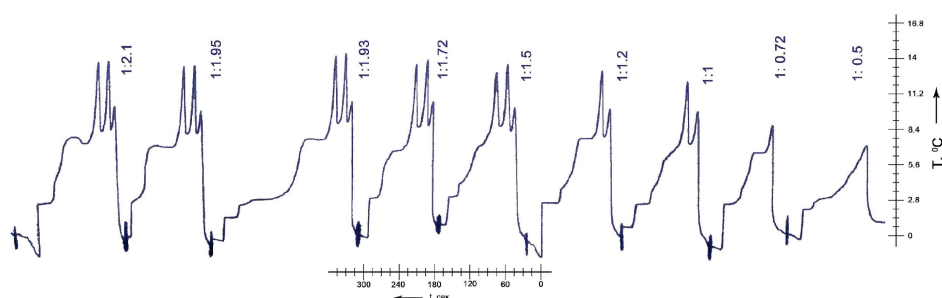


Рис. 2. Разогревы ΔT в ХП циклогексана при различных содержаниях кислорода в реагирующей смеси: $\text{RH}:\text{O}_2$ – от $1:0,5$ до $1:2,1$; $T=265^\circ\text{C}$; $\text{P}_{\text{RH}}=22 \text{ Torr}$.

Данные рис. 2 показывают, что при $\text{P}_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=22 \text{ Torr}$ и малом содержании кислорода ($\text{RH}:\text{O}_2=1:0,5$) наблюдается единичный пик ΔT с резким возрастанием и медленным (плавным) понижением температуры. Повышение содержания кислорода приводит к появлению второго пика ΔT ($\text{RH}:\text{O}_2=1:0,72$), который с увеличением кислорода в исходной смеси ($\text{RH}:\text{O}_2=1:1$) возрастает и превосходит первый пик. Дальнейшее повышение содержания кислорода приводит к увеличению числа пиков ΔT . Во всех случаях после последнего пика спад температуры происходит менее резко. Обращает на себя внимание и то, что с повышением содержания кислорода в исходной реагирующей смеси разогревы (ΔT) увеличиваются, достигая предельных значений, и далее с увеличением содержания кислорода практически не меняются. Это обстоятельство более наглядно видно на рис. 3, когда во всем диапазоне изменения $\text{RH}:\text{O}_2$ наблюдается ХП вспышка с единичным пиком ΔT . Разогревы ΔT увеличиваются с повышением содержания кислорода в реагирующей смеси и достигают предельных значений $\Delta T=8^\circ\text{C}$. Очевидно, наблюдаемые закономерности (рис. 2 и 3) связаны с выгоранием

реагентов – либо углеводорода (RH), либо кислорода (O₂), в зависимости от соотношения RH:O₂.

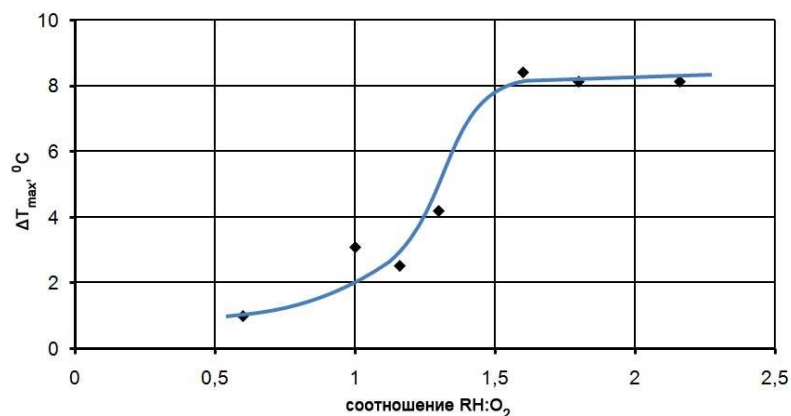


Рис. 3. Изменение разогрегов ($\Delta T_{\max}$) в режиме ХП при различных содержаниях кислорода в реагирующей смеси (RH:O₂ от 1:0,6 до 1:2,16). T=251°C, P_{RH}=12 Torr.

В связи с этим следует отметить, что вместе с возрастанием температуры в ходе ХП вспышки наблюдается также возрастание давления в реакторе, достигающее величин $\Delta P=10\div 11$ Torr, которое на несколько Torr уменьшается после затухания вспышки и остается постоянным. Далее, практически во всех случаях, в реагирующей системе во времени заметных изменений содержания циклогексана не наблюдается, т. е. дальнейшее протекание процесса заторможено. Вместе с тем в продуктах реакции обнаруживается ряд соединений, таких, как метан, формальдегид, ацетальдегид, этан, метанол, CO, CO₂, H₂, т. е. соединения с меньшим числом атомов углерода, чем исходный углеводород. Необратимое возрастание давления и образование этих продуктов говорит о том, что ХП превращение циклогексана протекает с раскрытием кольца и образованием указанных и других пока не идентифицированных продуктов. Важно отметить также, что в результате ХП вспышки расход циклогексана достигает 15÷20%, тогда как в случае алканов расход исходного углеводорода не превышает 5÷6% [1,2]. Изучение детальной кинетики процесса в ходе самой ХП вспышки должно быть предметом специальных исследований, что позволит установить химический механизм процесса, а следовательно, и причины, приводящие к явлению ХП в случае окисления циклогексана.

Исследование стабилизированных ХП алканов и алкенов с обнаружением свободных радикалов и изучение их кинетического поведения при различных температурах стабилизированного пламени позволили сделать вывод о том, что ХП является цепным взрывом, который тормозится при возрастании температуры пламени по ходу развития процесса (вследствие саморазогревов) и в результате этого

перехода процесса в область отрицательного температурного коэффициента (ОТК) [2].

На рис. 4 представлены экспериментальные данные по изменению ΔT в ходе ХП вспышки циклогексана, полученные при различных начальных температурах в реакторе в интервале $T_{\text{реакт.}}=230\div290^\circ\text{C}$, для смесей $\text{RH}:\text{O}_2=1:1$ и $P_{\text{RH}} = 70 \text{ Torr}$, когда наблюдаются единичные пики по ΔT . Как видим, с повышением начальной температуры в реакторе наблюдается повышение интенсивности ХП вспышки (ΔT), а затем уменьшение ее с дальнейшим повышением начальной температуры в реакторе ($T_{\text{реакт.}}$). Максимум на кривой зависимости $\Delta T-T_{\text{реакт.}}$ (рис. 4) достигается при 265°C , наглядно проявляя явление ОТК, которое было установлено в случае ХП алканов и алкенов – нециклических углеводородов [1, 2]. Однако в данном случае, в отличие от алканов и алкенов, ОТК наблюдается при более низких температурах, начиная с 265°C , тогда как в случае алканов и алкенов – при $350\div360^\circ\text{C}$.

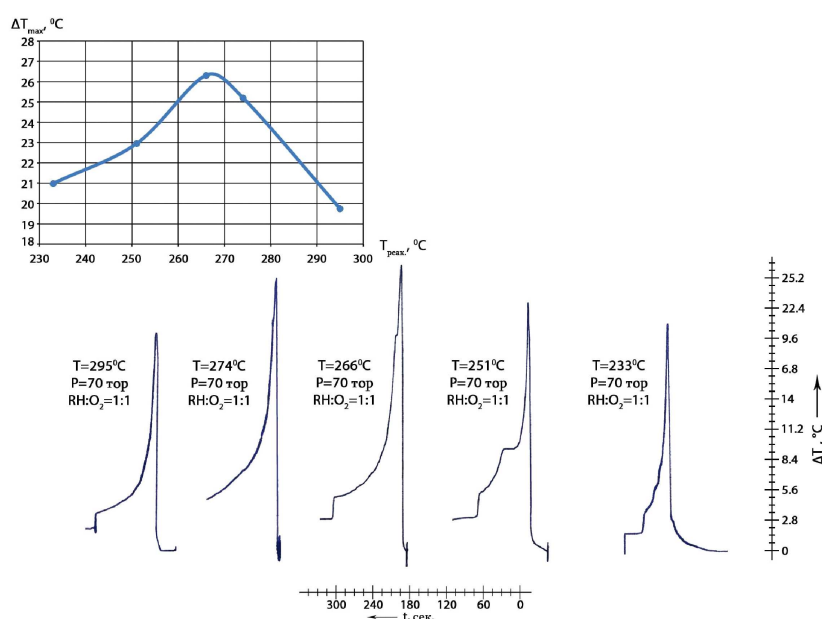


Рис. 4. Зависимость максимальных разогревов ΔT от исходной температуры в реакторе.

Несмотря на указанные отличия, тем не менее, полученные результаты, очевидно, свидетельствуют об общности причин, приводящих к появлению и затуханию ХП вспышек при окислении циклогексана и углеводородов линейного строения.

Таким образом, явление ХП при окислении циклогексана в феноменологическом аспекте идентично ХП алканов и алкенов. Однако они отличаются тем, что появляются при более пониженных температурах и давлениях, несмотря на то, что энергия С-Н связи в исходных углеводородах практически одинаковая.

Вероятно, отличаются соединения, ответственные за разветвления цепей, в частности, в периоде индукции появления ХП. Кроме того, ХП окисления циклогексана при определенных параметрах характеризуется последовательными, накладывающимися друг на друга пиками по ΔT (возрастающими и спадающими).

Авторы выражают благодарность Э.М.Макарян, А.М.Аветисян и П.С.Гукасяну за помощь при организации и проведении экспериментов, а также постоянное внимание к работе.

ՑԻԿԼՈՅԵՔՍԱՆԻ ՍԱՌԸ ԲՈՑԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ: ՊԱՐԱՄԵՏՐԻԿ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Շ. Է. ՇԱՀԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի ֆենոմենոլոգիական բնութագրերը: Ցույց է տրվել, որ ցիկլոհեքսանի սառը բոցերը առաջանում են ցածր ջերմաստիճաններում, սկսած 230°C ($\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$): Որոշվել է ցիկլոհեքսանի սահմանային ճնշման ջերմաստիճանային կախումը, որից բարձր դիտվում են ցիկլոհեքսանի սառը բոցերը: Բացահայտվել է, որ կախված սկզբնական պարամետրերից (P , T , $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2$) սառը բոցերի առաջացումը բնութագրվում է ջերմաստիճանի մեկական կտրուկ թռիչքային փոփոխությամբ, իսկ որոշ դեպքերում՝ մի քանի վերադրվող թռիչքներով: Պարզվել է, որ, ինչպես ալկանների և ալկենների դեպքում, այնպես էլ ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի դեպքում դիտվում է բացասական ջերմաստիճանային գործակցի երևույթը, սակայն ավելի ցածր ջերմաստիճանում ($\sim 265^{\circ}\text{C}$)

CYCLOHEXANE COOL FLAME OXIDATION. PARAMETRICAL PECULIARITIES

A. A. MANTASHYAN and Sh. E. SHAHINYAN

Peculiarities of cyclohexane cool flame oxidation have been studied. It is shown that cool flame appears at low temperatures from $\sim 230^{\circ}\text{C}$. The temperature dependency upper limit of pressure, established for $\text{C}_6\text{H}_{12} = 1:1$ mixture. Consecutive cool flame is characterized by one or a few temperature flashes (ΔT). The number and characteristics of this flashes depends on initial temperature, pressure in the reactor and composition of hydrocarbon – oxygen mixture. Temperature dependency ΔT on initial temperature in reactor, when cool flame characterized by one flash was studied for $\text{C}_6\text{H}_{12} = 1:1$ mixture. It is found that ΔT raises by increasing of initial temperature of reactor T_{in} up to $T=265^{\circ}\text{C}$ then decreases. This negative temperature coefficient (NTC) phenomena has been observed for alkynes and alkenes for relatively high temperature (350°C) while the temperature of NTC in the case of cyclohexane is lower (265°C). It's necessary to mention that in the same time the consumption of cyclohexane in cool flame is more (15-20%) than for alkynes and alkenes (5-7%). It is established that simultaneously with temperature raising

pressure raises too and then practically doesn't change. Experimentally was observed that during cool flame are formed different intermediates (with low number of carbon atoms) such as CH_3OH , CH_2O , CH_3CHO , C_2H_4 , CO , CO_2 , H_2 and other non identify intermediates yet. These results obviously mean that cool flame oxidation of cyclohexane accompanied with cycle opening. Achieved results indicate the necessity for more detail kinetic study of cool flame phenomena based on data of intermediates and especially free radicals.

ЛИТЕРАТУРА

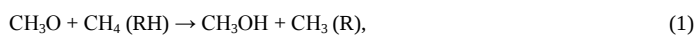
- [1] *Лукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, т.12, №5, с.789.
- [2] *Mantashyan A.A.* // The Combustion Institute. Pittsburgh, Pennsylvania, 1994, pp. 927-932.
- [3] *Westbrook Ch.K.* // Proceedings of the combustion institute 2000, v. 28, pp.1563-1577.
- [4] *Bonner B.H., Tipper C.F.H.* // The Combustion Institute. Pittsburgh, Pennsylvania, 1965, pp. 145-150.
- [5] *Лукасян П.С.* // Автореф. дисс. "Особенности газофазного окисления углеводородов и каталитического гидрирования различных соединений в двухсекционном реакторе" доктора хим. наук. Ереван, 1999.
- [6] *Denisov E.T., Denisova T.G.* // Handbook of antioxidants. 2000.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В МЕТАНОЛ
В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ В ДВУХСЕКЦИОННОМ РЕАКТОРЕ

А. А. МАНТАШЯН и Н. Р. ХАЧАТУРЯН

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

Предложен подход осуществления окисления метана в неизотермических условиях в проточном двухсекционном реакторе, позволяющий инициировать окислительный процесс при повышенных температурах в первой секции и продолжить его развитие во второй секции при пониженных температурах, при которых возрастает избирательность процесса по образованию метанола. Показано, что добавки пропана в метан-кислородную смесь в этих условиях способствуют снижению температуры осуществления основного процесса и еще большему повышению селективности процесса в пользу метанола. Полученные данные объясняются механизмом окисления метана, согласно которому, конкуренция элементарных реакций метоксильных радикалов ответственна за образование метанола и формальдегида:



в результате которой с понижением температуры выигрывает реакция (1), т. к. ее энергия активации значительно ниже энергии активации реакции (2).

Рис. 1, табл. 4, библиографических ссылок 11.

Проблема прямой, некаталитической окислительной переработки природного газа в метанол (важное сырье для химической промышленности и перспективное моторное топливо) остается актуальной. Для ее решения необходимо не только знание детального механизма вырожденно-разветвленной цепной реакции окисления метана, но и разработка способов управления этим сложным химическим процессом.

Относительно механизма окисления углеводов и, в частности метана, сложились определенные представления, основанные на прямых экспериментальных данных по свободным радикалам (1-5). Было установлено, что в этих процессах в наиболее высоких концентрациях накапливаются алкилперекисные радикалы RO_2 ($10^{13} \div 10^{14}$ *част/см³*), которые в квадратичных реакциях переходят в алкоксильные радикалы RO . Образование таких

продуктов, как альдегиды и спирты, связано с реакциями этих радикалов. При окислении метана это реакции:



В выполненных в дальнейшем работах по моделированию процесса окисления метана практически учитываются все эти реакции (6, 7) в совокупности с другими элементарными реакциями. В работе (8) также проводилось моделирование окисления метана на основе 43 элементарных актов. Была показана адекватность расчетных данных с экспериментально наблюдаемыми кинетическими закономерностями накопления радикалов, основных промежуточных продуктов реакции, а также расхода реагентов.

Данный механизм предсказывает – понижение температуры процесса должно изменить соотношение метанол-формальдегид в продуктах реакции в пользу метанола, т.к. энергия активации элементарного акта (2) больше ($E_2 = 25 \div 30$ ккал/моль (9)), чем (1) ($E_1 = 11$ ккал/моль(9)). В результате понижение температуры должно существенно сказаться на замедлении элементарной реакции (2). Однако в то же время понижение температуры должно замедлять процесс в целом, т.к. наиболее высокую энергию активации в реакции окисления метана требует акт зарождения цепей $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ ($E = 56 \div 58$ ккал/моль), что будет лимитировать начальную стадию процесса. Исходя из этого в (10, 11) изучалось окисление метана с добавками пропана, который должен легче инициировать процесс, чем метан в силу более низкой энергии C-H связи. Действительно, как известно, пропан окисляется при существенно пониженных температурах в сравнении с окислением метана. Результаты этих работ показывают, что добавки пропана реально снижают температуру процесса и меняют соотношение метанол-формальдегид в пользу метанола.

В настоящей работе предпринята другая попытка – осуществить окислительный процесс при пониженных температурах, способствующих изменению метанол-формальдегид в пользу метанола, реализуя его в неизотермических условиях. Подход позволяет инициировать окисление при повышенных температурах, т.е. вывести реакцию из периода индукции и продолжить ее протекание при пониженных температурах. Процесс осуществляется в едином проточном режиме с разными зонами температуры и разными временами пребывания потока реагирующей смеси в этих зонах (разные времена контакта), что обеспечивает непрерывное поступление активированной смеси из зоны с высокой температурой в зону с пониженной температурой.

Экспериментальная часть

Неизотермический режим осуществлялся в двухсекционном проточном реакторе, состоящем из двух цилиндрических кварцевых сосудов ($d_1 = 3$ см, $l_1 = 15$ см, $d_2 = 3$ см, $h = 30$ см), соединенных узкой кварцевой трубкой ($d = 0,8$ см, $l = 1$ см). Каждая секция подогревалась отдельно терморегулируемой электропечью, что позволяло иметь разные температуры в секциях. Температура измерялась с точностью $\pm 1^\circ$ С хромель-алюмелевыми термопарами, помещенными в тонкостенные кварцевые чехлы, регулировалась терморегуляторами и записывалась на самописцах.

Опыты проводились на вакуумной установке, обеспечивающей проточный режим в реакторе при давлениях ниже атмосферного. Реагирующие смеси готовились в заранее откаченных стеклянных баллонах, откуда подавались в реактор в непрерывном потоке. Давление и скорость потока регулировались с помощью игольчатых стеклянных вентилей. За давлением в реакторе и перепадом давления в стеклянных объемах по ходу процесса следили с помощью ртутных манометров.

В качестве метана использовался природный газ, не содержащий адранты. Проводилось очищение метана от тяжелых углеводородов путем его сжижения на вакуумной установке в ловушке при температуре жидкого азота с откачкой неконденсирующихся газов и последующим испарением метана в стеклянные объемы для приготовления реагирующей смеси. Остаток ловушки с более тяжелыми углеводородами испарялся в атмосферу. Хроматографический анализ очищенного таким путем метана не показывал наличия других компонент в пределах чувствительности анализа. Кислород брался из баллона и набирался в стеклянные емкости таким же путем, как готовилась реагирующая смесь. Пропан, очищенный в заводских условиях и заполненный в металлический баллон, набирался в стеклянные емкости тем же путем конденсации при температуре жидкого азота и последующего испарения в емкости для приготовления реагирующей смеси.

Изучались смеси состава $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$. В отдельной серии опытов изучались смеси с добавкой пропана – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$. Основные опыты проводились при давлении реагирующей смеси в реакторе $P = 120$ Торр, т.к. опыты с добавками пропана в (10, 11) проводились при этом давлении, что позволит сравнивать результаты, полученные при этих двух подходах. Во всех опытах температура в первой секции была постоянной (T_1) – 500°C . Варьировалась температура во второй секции (T_2). При постоянном расходе газового потока во всех опытах время контакта в первой секции оставалось постоянным ($\tau_1=30$ с) и менялось во второй секции из-за изменения температуры T_2 на величину T_1/T_2 .

Продукты реакции анализировались хроматографически и фотоколориметрически. Анализ CH_3OH , CH_3CHO проводился хроматографически на колонке, заполненной полисорб-I ($l = 3,5$ м, $d = 4$ мм, $T = 80^\circ\text{C}$) с использованием гелия в качестве газа-носителя ($Q = 60$ см³/мин). В качестве газа-анализатора использовался детектор ионизационного пламени.

Для разделения CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 использовалась колонка, заполненная полисорб-I ($l = 4,5$ м, $d = 4$ мм, $T = 80^\circ\text{C}$) с гелием в качестве газа-носителя ($Q = 30$ см³/мин). Разделение H_2 , CH_4 , O_2 , CO проводилось на колонке с молекулярными ситами $5\text{\AA}$ ($l = 2,5$ м, d

= 4 мм, $T = 80^{\circ}\text{C}$) с аргоном в качестве газа-носителя ($Q = 30 \text{ см}^3/\text{мин}$). В обоих случаях в качестве детектора использовался катарометр.

Анализ CH_2O проводился фотоколориметрически. Для этого продукты реакции при выходе из реактора газового потока вымораживались и накапливались в ловушке при температуре жидкого азота. По окончании опыта содержимое ловушки растворялось в дистиллированной воде. К полученной пробе добавлялось 0,5 мл 2% свежеприготовленной хромотроповой кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты. Аналогично готовилась и холостая проба. Обе пробы кипятили 20 мин на водяной бане, затем добавляли дистиллированную воду до метки (50 мл). При наличии формальдегида рабочий раствор окрашивается в фиолетовый цвет. При анализе на ФЭК использовался желтый фильтр ($\lambda=590 \text{ нм}$).

Проводились две серии экспериментов. В первой серии опыты осуществлялись по окислению метана в неизотермических условиях без добавок, а во второй – в тех же условиях, но с добавками пропана в исходную реакционную смесь. Вторая серия опытов сочетала эффекты неизотермического режима и дополнительного иницирующего и активирующего воздействия добавок пропана на процесс в тех же неизотермических условиях. Изучались смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ и $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$ при давлении в реакторе 120 Торр.

Отдельно проводились опыты со смесью $\text{N}_2:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$ при $P = 120 \text{ Торр}$ с целью установления доли продуктов, образующихся непосредственно при окислении пропана.

Результаты и их обсуждение

Проведенные эксперименты по окислению метана условно можно разделить на две серии: опыты с добавками и без добавок пропана в метан-кислородную смесь. Результаты экспериментов без добавок пропана приводятся в табл. 1. Как уже отмечалось выше, во всех опытах температура в первой секции поддерживалась постоянной и равной $T_1 = 500^\circ\text{C}$. Так как все эксперименты проводились при одном и том же постоянном объеме подаваемой в реактор реагирующей смеси, то время контакта в этой секции оставалось постоянным $\tau_1 = 30 \text{ с}$. Во второй секции в отдельных опытах температура понижалась, начиная с $T_2 = 500^\circ\text{C}$, в интервале $T_2 = 500\div 350^\circ\text{C}$. Время контакта во второй секции (τ_2 при этом изменялось из-за изменения температуры, пропорционально T_1/T_2).

Таблица 1

Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; $P = 120 \text{ Torr}$ при постоянном времени контакта $\tau_1 = 30 \text{ с}$, температуре 500°C в первой секции и различных температурах во второй секции

	Температура во второй секции, T_2 , $^\circ\text{C}$	Парциальные давления продуктов реакции, Torr					Расход метана, % $\Delta[\text{CH}_4]$	Время контакта во второй секции, τ_2 , с
		CH_2O	CH_3OH	H_2	CO	CO_2		
1	комн.	0,05	0,038	0,013	2,2	0,4	7,5	—
2	500	0,12	0,052	0,024	5,7	1,5	18,7	60
3	475	0,075	0,0825	0,014	4	0,6	12,5	62
4	450	0,052	0,063	0,014	3,6	0,5	10	64
5	400	0,051	0,05	0,014	2,9	0,4	8,75	68
6	350	0,05	0,04	0,013	2,03	0,38	8	74

Как видим из приведенных данных (табл. 1, строка 1), при $P = 120 \text{ Torr}$, когда вторая секция не обогревалась и находилась при комнатной температуре, в первой секции превращению подвергается ~7,5% исходного метана, а когда температура в обеих секциях максимальная ($T_1 = T_2 = 500^\circ\text{C}$), то превращение метана достигает 18,7% (табл. 1, строка 2). Общее время пребывания реагирующей смеси в двух секциях вместе теперь составляет $\tau_{\text{общ.}} = 90 \text{ с}$ (табл. 1, строка 2). И в первом, и во втором случаях в продуктах обнаруживаются метанол и формальдегид, а также такие продукты, как H_2 , CO и CO_2 . Когда нагреты обе секции, то естественно, наряду с возрастанием степени превращения метана возрастают и выходы всех

продуктов. Важно отметить, что и в первом, и во втором случаях выход формальдегида превышает выход метанола, возрастая до ~2,4 раза, когда обе секции находятся при максимальной температуре – 500°C.

Из данных табл. 1 видно, что при всех температурах во второй секции (T_2) метан расходуется больше, чем в первой секции, когда нагрета только первая секция (табл.1, строка 1). Однако с понижением температуры во второй секции расход метана уменьшается, оставаясь при этом во всех случаях выше, чем в случае, когда нагрета только первая секция.

Вместе с тем, с понижением температуры во второй секции соотношение метанол/формальдегид меняется в пользу метанола за счет того, что выход метанола во второй секции возрастает по сравнению с выходом в первой секции. Эти результаты свидетельствуют о том, что во второй секции процесс развивается в условиях, благоприятствующих образованию метанола.

Следует отметить, что при пониженных температурах, если в первой секции температура такая же, что и во второй, при тех же временах контакта процесс сильно замедляется (450÷475°C), либо вообще не протекает (400°C). Экспериментальные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$, $P = 120 \text{ Torr}$
при постоянных временах контакта $\tau_1=30$ с и $\tau_2=90$ с и при различных температурах в
первой и второй секциях**

	Температура, $T, ^\circ\text{C}$	Парциальные давления продуктов реакции, Torr					Расход метана, %
		CH_2O	CH_3OH	H_2	CO	CO_2	$\Delta [\text{CH}_4]$
1	$T_1 = T_2 = 475$	0,023	0,015	—	—	—	0,5
2	$T_1 = T_2 = 450$	0,014	0,012	—	—	—	0,25
3	$T_1 = T_2 = 400$	—	—	—	—	—	—

Обобщая полученные данные по окислению метана в неизотермических условиях в двухсекционном реакторе, можно наглядно увидеть воздействие неизотермического режима проведения процесса на его направленность в сторону образования метанола и увеличения соотношения метанол/формальдегид в пользу метанола. В изученном диапазоне параметров при $P = 120 \text{ Torr}$ наиболее благоприятными можно считать условия, когда температура во второй секции составляет 400 ÷ 450°C. При более низких температурах во второй секции ($T_2 = 350^\circ\text{C}$) превращение метан-кислородной смеси не получает дальнейшего развития при $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Torr}$, небольших временах контакта ($\tau_2 \sim 60 \text{ с}$) во второй секции. Выход метанола и других продуктов превращения в этом случае практически такой же, что и в первой секции при 500°C, когда вторая секция не обогревается. Тем не менее, при соответствующем подборе таких параметров, как τ_k , P и состав реагирующей смеси, можно ожидать, что при столь низкой температуре тоже можно будет осуществить протекание процесса и, следовательно,

могут быть получены положительные результаты – более высокая избирательность по метанолу. В данной работе не ставилась цель подробного изучения кинетики процесса в неизотермических условиях в более широком диапазоне других параметров (τ_k , P) для установления оптимальных условий протекания процесса. Полученные в этих опытах данные показывают справедливость примененного подхода – проводить инициирование процесса при повышенных температурах и осуществлять его дальнейшее развитие при пониженных температурах, т.е. в условиях, благоприятствующих изменению соотношения метанол/формальдегид в пользу метанола. Важно отметить при этом, что полученные результаты согласуются с механизмом окисления метана, предложенным в [3], и еще раз подтверждают его справедливость.

Вторая серия экспериментов осуществлена тоже в неизотермическом режиме, однако реагирующая смесь в этом случае содержала добавки пропана. Изучалась смесь состава $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{C}_3\text{H}_8 = 1 : 2 : 0,2$ при $P = 120 \text{ Torr}$ в реакторе и при тех же временах контакта в первой ($\tau_1 = 30 \text{ с}$) и во второй (τ_2) секциях, что и в первой серии. Это позволяет сравнивать результаты опытов с добавками и без добавок пропана. В данной серии экспериментов сочетаются два подхода – термическое инициирование в неизотермическом режиме осуществления процесса и инициирование и воздействие на процесс добавками пропана [10, 11]. Последний, окисляясь, образует ацетальдегид, который активирует разветвление цепей, тем самым еще больше способствуя понижению температуры протекания процесса. Результаты экспериментов приводятся в табл. 3.

Как видим, при наличии пропана (20% от количества CH_4 в исходной смеси), когда в первой секции $T_1 = 500^\circ\text{C}$, а вторая не нагрета, происходит более интенсивное превращение реагирующей смеси, чем в случае без добавок (табл. 3 и 1, строки 1). Однако метана расходится меньше (5,2%), чем в случае без добавок пропана (7,5%). Очевидно, это связано с тем, что определенное количество метана образуется при окислении добавленного пропана, увеличивая его содержание в общей реагирующей смеси. В результате расход метана компенсируется образовавшимся из пропана. Следует обратить внимание на то, что расход добавленного пропана в этих условиях большой и достигает 57% (табл. 3, строка 1). В условиях, когда в обеих секциях максимальная температура 500°C , пропан расходится полностью, и при этом выход формальдегида выше выхода метанола примерно вдвое. Однако с понижением температуры во второй секции выход формальдегида практически не меняется, а выход метанола возрастает, причем существенно, чем при окислении метана без добавок пропана (табл. 1 и 3). Выход метанола при этом в несколько раз выше, чем выход при окислении без добавок. Исходя из того, что выход формальдегида практически не меняется при всех температурах, можно предположить, что он в основном образуется непосредственно вследствие окисления пропана, а метанол является главным образом продуктом окисления метана.

При этом пропан и продукты, образующиеся в результате его превращения, в частности ацетальдегид, не только активируют окислительный процесс, усиливая свое воздействие на развитие процесса также во второй секции, но и являются более эффективным донором атомов водорода в реакциях отрыва водорода метоксильными радикалами по реакции (1).

Для того, чтобы установить, какое количество метанола и формальдегида могло образоваться, если бы окислялся только пропан, добавленный в исходную метан-кислородную смесь, были поставлены опыты по окислению смеси $N_2 : O_2 : C_3H_8 = 1 : 2 : 0,2$ при $P=120 \text{ Торр}$, в которой метан заменен на азот. Результаты приводятся в табл. 4. Интересно, что при $T_1 = 500^\circ\text{C}$ и ненагретой второй секции метанол не образуется, а выход формальдегида существенно ниже, чем в тех же условиях в смеси с метаном (табл. 3 и 4, строка 1). Очевидно, смеси $CH_4 : O_2 : C_3H_8$ окисляются более эффективно, чем пропан, отдельно взятый. Расход пропана при этом тоже ниже, чем в метан-пропановых смесях (табл.4). Даже в условиях, когда обе секции находятся при наиболее высоких температурах (500°C), расход пропана не превышает $\sim 70\%$, в то время как в смеси с метаном при этих температурах пропан расходуется полностью (табл. 3). Очевиден эффект по взаимному усилению процесса превращения этих углеводородов в смеси, по сравнению с их окислением каждого в отдельности. Этот эффект виден и по образованию продукта окисления – метанола (сравнение данных табл. 1, 3 и 4).

На рисунке приводятся зависимости соотношения метанол/формальдегид от температуры во второй секции, построенные по данным табл. 1 и 3, при постоянной температуре в первой секции 500°C . Они демонстрируют влияние неизотермического режима с добавками (рис., кр. 1) и без добавок пропана (рис., кр. 2). Эти зависимости наглядно показывают, как понижение температуры меняет соотношение

Таблица 3

Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0.2$; $P = 120$ Торр при постоянном времени контакта $\tau_1 = 30$ с и температуре $T_1 = 500^\circ\text{C}$ в первой секции и различных температурах T_2 во второй секции

№	Температура во второй секции, T_2 , $^\circ\text{C}$	Парциальные давления продуктов реакции, Торр								Расход метана, %	Расход пропана, %	Время контакта во второй секции, с
		CH_2O	CH_3OH	CH_3CHO	C_3H_6	C_2H_4	CO	CO_2	H_2	$\Delta[\text{CH}_4]$	$\Delta[\text{C}_3\text{H}_8]$	τ_2
1	комн.	0,15	0,09	0,3	2	0,8	3,2	1,7	1,8	5,2	57	–
2	500	0,21	0,11	0,8	3,8	1,8	6,6	4	3,6	16	100	60
3	475	0,18	0,18	0,6	3,4	1,4	6	3,5	3,3	11	94	62
4	450	0,18	0,26	0,5	3	1,2	5,2	2,7	2,8	9,3	76	64
5	400	0,16	0,28	0,4	2,2	1	4	2,2	2,2	7,5	71	68
6	350	0,15	0,09	0,3	2	0,8	3,2	1,7	1,8	5,2	57	74

Таблица 4

Выход продуктов окисления смеси $N_2:O_2:C_3H_8 = 1:2:0.2$; $P = 120$ Торр при постоянном времени контакта

$\tau_1 = 30$ с и температуре $500^\circ C$ в первой секции и различных температурах во второй секции

№	Температура во второй секции, $T_2, ^\circ C$	Парциальные давления продуктов реакции, Торр									Расход пропана, %	Время контакта во второй секции, с
		CH_2O	CH_3OH	CH_3CHO	C_3H_6	C_2H_4	CO	CO_2	H_2	CH_4	$\Delta[C_3H_8]$	
1	комн.	0,06	—	0,06	1,4	0,6	—	—	0,13	0,35	26,6	—
2	500	0,18	0,022	0,4	1,9	1,4	0,5	2,5	0,3	0,6	66,6	60
3	400	0,17	0,032	0,3	1,4	1,2	0,2	1,8	0,15	0,4	53,3	68

метанол/формальдегид в обоих случаях. При этом максимальные значения по этому показателю в случае с добавками пропана смещены в сторону более низких температур и достигают наибольших значений при $T_2 = 400^\circ\text{C}$.

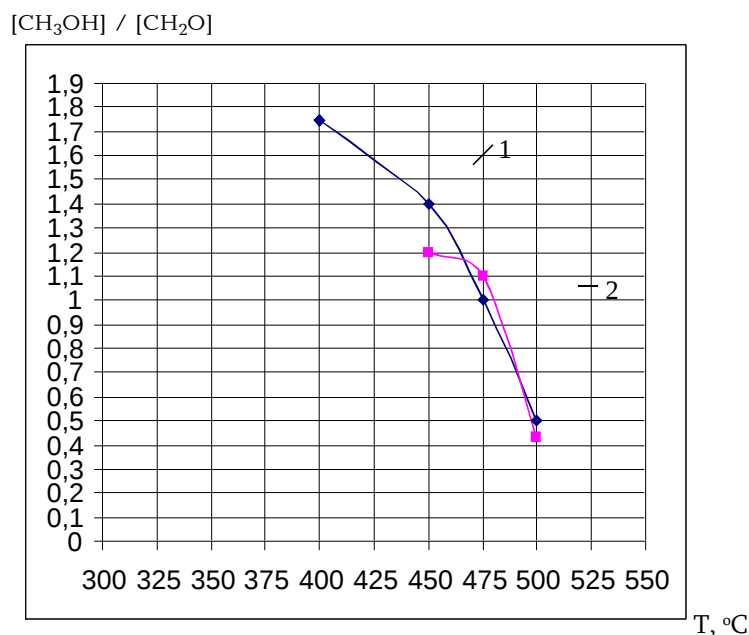


Рис. Изменение соотношения $\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_2\text{O}$ при постоянной температуре в первой секции 500°C и различных температурах во второй секции, по данным табл. 1 и 3: 1 – для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8$, 2 – для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2$.

В работах [10, 11] при исследовании смесей метан-кислород-пропан в статических условиях в закрытом реакторе при тех же соотношениях реагентов и при тех же температурах (400°C), $P = 120 \text{ Torr}$ выход метанола превышает выход формальдегида лишь при более высоких временах контакта, т. е. на более глубоких стадиях процесса. На начальных же стадиях превалирует образование формальдегида. Образование метанола в этом случае активизируется по мере накопления и расхода ацетальдегида, который является более эффективным разветвляющим агентом и лучшим донором атомов водорода.

В нашем случае (в неизотермических условиях) в первой секции при 500°C уже образуются значительные концентрации ацетальдегида, которые продолжают свое воздействие во второй секции при пониженных температурах. Очевидно, это обстоятельство является причиной более эффективного воздействия добавок пропана в неизотермических условиях даже при малых временах контакта.

Таким образом, полученные результаты показывают, что проведение процесса окисления метана в неизотермическом режиме в проточных условиях позволяет обеспечить непрерывное инициирование процесса при повышенных температурах и продолжить его превращение при пониженных температурах, при которых без такого инициирующего воздействия процесс не протекает. Установлено, что с понижением температуры процесса усиливается избирательность по образованию метанола. В этих условиях добавка в

реагирующую смесь пропана, более легко окисляющегося углеводорода, неадитивно увеличивает наблюдаемый эффект.

Авторы выражают благодарность Э.М. Макарян и А.М.Аветисян за помощь в выполнении работы, С.Д.Арсентьеву и П.С.Гукасяну за советы при выполнении работы.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԱՆՈԼԻ ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿՍԵՎՑԻՈՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ

Ա. Հ. ՄԱՆՏԱՇՅԱՆ և Ն. Ռ. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

Առաջարկվել է մեթանի օքսիդացման նոր մոտեցում ոչ իզոթերմ պայմաններում երկսեկցիոն հոսքային ռեակտորում: Մոտեցումը թույլ է տալիս հարուցել պրոցեսը բարձր ջերմաստիճանում՝ առաջին սեկցիայում, և շարունակել պրոցեսը երկրորդ սեկցիայում՝ ավելի ցածր ջերմաստիճաններում: Այս դեպքում աճում է պրոցեսի ուղղվածությունը դեպի մեթանոլի առաջացումը: Ցույց է տրված նաև, որ պրոպանի հավելումները թույլ են տալիս իջեցնել օքսիդացման պրոցեսի ջերմաստիճանը և բարձրացնել պրոցեսի ուղղվածությունը դեպի մեթանոլի առաջացումը: Ստացված տվյալները բացատրվում են մեթանի օքսիդացման մեխանիզմով, համաձայն որի՝



մեթանոլի և ֆորմալդեհիդի առաջացման համար պատասխանատու են (1) և (2) ռեակցիաները և ջերմաստիճանի իջեցումը բերում է երկրորդ ռեակցիայի դանդաղեցմանը, վերջինիս ակտիվացման էներգիան առաջինից բարձր լինելու պատճառով:

OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO METHANOL UNDER NON ISOTHERMAL CONDITIONS IN THE TWO SECTION REACTOR

A. A. MANTASHYAN and N. R. KHACHATURYAN

Methane oxidation process in the two section reactor has been studied. The thermal initiation of the process at the high temperatures ($T_1=500^\circ\text{C}$, $\tau_1=30 \text{ sec}$) in the first section are carry out and then continue the process at the low temperatures ($T_2=350\div 475^\circ\text{C}$) in the second section, while without such initiation at the low temperatures process doesn't occur. Experiments were done for $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$ mixture. This approach of methane oxidation under non isothermal conditions allows realizing conversion of methane – oxygen mixture at the short resident times and with high methanol selectivity. Established that propane additions into methane – oxygen mixture allows to realize oxidative process at the low temperatures and to have more effective results for methanol selectivity. Experimentally was observed that in these conditions different intermediates such as CH_2O , CH_3OH , CH_3CHO , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO , CO_2 , H_2 are formed as well. The ratio of methane – formaldehyde raises up to 1,75 at $T_2=400^\circ\text{C}$. Obtained results are in good agreement with the previously suggested methane oxidation mechanism.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // ДАН СССР, 1969, т. 186, №5, с. 1114.
- [2] *Манташян А.А.* // Автореф. дисс. "Исследование кинетики и механизма окисления углеводородов в газовой фазе методом вымораживания радикалов" доктора хим. наук. М., ИХФ РАН, 1974.
- [3] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // Журнал физической химии, 1977, т. 51, №2, с. 341.
- [4] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O. M., Arsentev S.D.* // Combustion and Flame, 1981, v. 43, p. 221.
- [5] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т. 15, №4, с. 75.
- [6] *Веденеев В.И., Карнаух А.А., Манташян А.А., Тейтельбойм М.А.* // Кинетика и катализ, 1990, т. 31, №1, с. 8.
- [7] *Арутюнов В.С., Басевич В. Я., Веденеев В.И.* // Химическая промышленность, 1992, №11, с. 640
- [8] *Манташян А.А., Саркисян Л.А., Арсентьев С.Д.* // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №3-4, с. 7.
- [9] *William.J. Pitz, Charles.K. Westbrook* // Combustion Flame, 1986, v. 63, №63, p. 113.
- [10] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №4, с. 7.
- [11] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Химическая физика, 2005, т. 24, № 8, с. 61.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №4, 2007** Химический журнал Армении

УДК 547.33'34+547.435

**ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАРЯДУ
С 4-АЛЛИЛОКСИ(ФЕНИЛОКСИ)-2-БУТИНИЛЬНОЙ БЕНЗИЛЬНУЮ ИЛИ АЛЛИЛЬ-
НОВОГО ТИПА ГРУППЫ**

М. О. МАНУКЯН, А. В. БАБАХАНЫАН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

Центр исследования строения молекул
НАН Республики Армения, Ереван

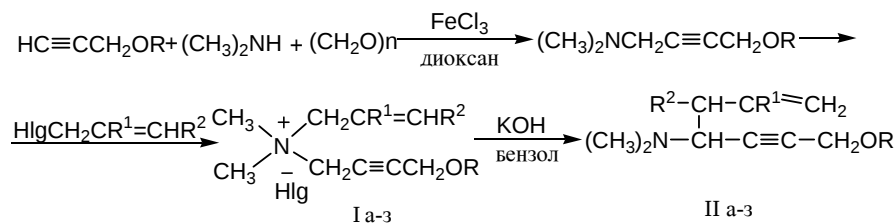
Аммониевые соли, содержащие наряду с 4-аллилокси(фенилокси)-2-бутинильной бензильную или аллильного типа группы, под действием бензольной суспензии гидроксида калия в основном подвергаются 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием ненасыщенных аминозэфиров. В процессе реакции наряду с продуктами перегруппировки образуются также продукты 1,4-отщепления.

Табл. 3, библиографических ссылок 10.

Согласно литературным данным, четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пентен-4-ин-2-ильной, пентадиен-2,4-ильной, пропин-2-ильной или бутин-2-ильной группу аллильного типа, под действием порошка едкого кали в присутствии нескольких капель метанола или в абсолютном бензоле образуют продукты стивенсовской перегруппировки, где в качестве мигрирующей выступает 2-алкенильная группа. В случае же солей, сочетающих бензильную группу с бутин-2-ильной наряду с перегруппировкой Стивенса имеет место отщепление винилацетилена с образованием диметилбензиламина [1-7].

В продолжение исследований нами изучена перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих наряду с 4-аллилокси(фенилокси)-2-бутинильной бензильную или аллильного типа группы. С этой целью на основе аллил- и фенилпропаргиловых эфиров синтезированы диметил-4-аллилокси(фенилокси)-2-бутиламины по реакции Манниха [8]. Взаимодействием полученных аминов с 2-алкенилгалогенидами в абсолютном эфире с высокими выходами получены соответствующие аммониевые соли **I а-з** (табл. 1). Последние

под воздействием порошкообразного гидроксида калия в абсолютном бензоле подвергаются в основном 3,2-стивенсовской перегруппировке.



R= CH₂CH=CH₂ (а-г), R=C₆H₅ (д-з)
R¹= R²= H (а, д), R¹= CH₃, R²= H (б, е)
R¹= H, R²= CH₃ (в, ж), R¹= H, R²= C₆H₅ (г, з)
Hlg= Br (а, в-д, ж, з), Hlg= Cl (б, е)

Полученные продукты перегруппировки **II в, г, ж, з**, по данным спектров ЯМР ¹H, вследствие наличия асимметрических углеродных атомов существуют в виде смеси двух диастереоизомеров в процентном соотношении 67:33 (**II в, ж**) и 90:10 (**II г, з**). Соединения **II г, з** при перегонке разлагаются, их очистку проводили методом колоночного хроматографирования.

Таблица 1

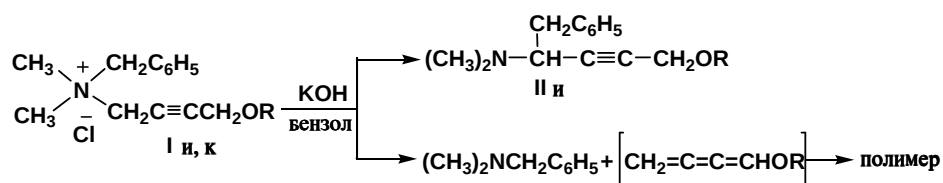
Выходы и данные элементного анализа солей Iа-к

Соединение	Выход, %	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
		N	Hlg ⁺		N	Hlg ⁺
Iа	98	4,95	29,68	C ₁₂ H ₂₀ NBrO	5,11	29,2
Iб	85	5,42	15,24	C ₁₃ H ₂₂ NCIO	5,75	14,58
Iв	91	5,01	27,25	C ₁₃ H ₂₂ NBrO	4,86	27,77
Iг	92	3,84	23,17	C ₁₈ H ₂₄ NBrO	4,0	22,86
Id	88	4,93	25,69	C ₁₅ H ₂₀ NBrO	4,52	25,81
Ie	97	4,85	12,98	C ₁₆ H ₂₂ NCIO	5,0	12,7
Iж	95	4,54	24,54	C ₁₆ H ₂₂ NBrO	4,32	24,69
Iз ^а	80	4,0	20,54	C ₂₁ H ₂₄ NBrO	3,63	20,72
Iи	97	5,23	11,09	C ₁₆ H ₂₂ NCIO	5,0	12,7
Iк ^а	89	4,04	11,05	C ₁₉ H ₂₂ NCIO	4,44	11,25

^а Т. пл соли **I з** 50-52, соли **I к** – 82-84°С.

Установлено, что в условиях реакции наряду с продуктами перегруппировки Стивенса образуются продукты 1,4-отщепления – диметил-2-алкениламины.

Взаимодействием эквимольных количеств диметил-4-аллилокси(фенилокси)-2-бутиламинов с бензилхлоридом синтезированы аммониевые соли **I и, к** (табл. 1), подвергнутые перегруппировке Стивенса под действием порошкообразного гидроксида калия в бензоле (табл. 1 и 2).



R = CH₂CH=CH₂ (и)

R = C₆H₅ (к)

Однако, если при перегруппировке соли **I и** наряду с перегруппировкой Стивенса с образованием аминоэфира **II и** имеет место и 1,4-отщепление, то в случае соли **I к** полностью происходит отщепление диметилбензиламина. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ¹H и ¹³C спектров (табл. 3), а индивидуальность проверена методом ГЖХ и ТСХ.

Учитывая выраженную антимикробную активность поверхностно-активных аммониевых солей, содержащих группы аллильного и пропаргильного типа [9], нами взаимодействием аминоэфира **II е** с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты (алкил C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅) получены соответствующие соли и изучена их антимикробная активность согласно методике [10]. Результатами проведенных исследований установлено бактерицидное действие 0,05% водных растворов изученных соединений в отношении эталонных штаммов кишечной палочки (шт. 1257) и золотистого стафилококка (шт. 906). Наиболее активна аммониевая соль, содержащая децильный радикал в сложноэфирной группе, обеспечивающая гибель указанных штаммов в течение 10 и 5 мин, соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "Specord IR-75" в вазелиновом масле или в тонком слое. Спектры ЯМР получены на спектрометре "Varian Mercury-300" (300,075 МГц для ¹H и 75,46 МГц для ¹³C) в ДМСО- d₆- CCl₄, и CDCl₃ при 303 К; химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта – ТМС.

Анализ методом ГЖХ осуществлен на приборе "ЛХМ-80" с детектором по теплопроводности, температура колонки 50-220 °С (16 град/мин), 2000х3 мм, 10% Apiezon-L на носителе Inerton-AW (0,2-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Анализ методом ТСХ проведен на пластинах "Silufol UV-254" в системе толуол-ацетон, 7:1; проявление – парами йода. Препаративное

Таблица 2

Выходы, константы, данные элементного анализа продуктов перегруппировки Стивенса

Соединение	Выход, %	Т.кип., °C (мм рт.ст.)	n _D ²⁰	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Амин. пр. расщ., %
				C	H	N		C	H	N	
Па	72	90-91/3	1,4720	74,95	10,0	7,15	C ₁₂ H ₁₉ NO	74,61	9,84	7,25	20
Пб	59	106-107/3	1,4750	75,74	9,94	7,04	C ₁₃ H ₂₁ NO	75,36	10,14	6,76	25
Пв	58	101-102/3	1,4700	75,52	10,05	6,23	C ₁₃ H ₂₁ NO	75,36	10,14	6,76	20
Пг	62	—	1,5600	80,62	8,14	5,44	C ₁₈ H ₂₃ NO	80,29	8,55	5,20	26
Пд	31	145-146/4	1,5300	77,99	8,51	6,28	C ₁₅ H ₁₉ NO	78,60	8,29	6,11	45
Пе	36	150-152/4	1,5450	80,26	8,15	5,44	C ₁₆ H ₂₁ NO	79,01	8,64	5,76	40
Пж	38	142-143/4	1,5370	78,74	8,27	5,95	C ₁₆ H ₂₁ NO	79,01	8,64	5,76	41
Пз	64	—	1,5770	81,99	7,83	5,21	C ₂₁ H ₂₃ NO	82,62	7,54	4,59	35
Пи	44	153-155/4	1,5220	80,35	8,27	5,43	C ₁₆ H ₂₁ NO	79,01	8,64	5,76	48

при перегонке разлагаются, R_f соединений **Пг**, з 0,78 и 0,8, соответственно.

Таблица 3

ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектры соединений Ia,к и Па-и

№	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H и ^{13}C , δ , м. д. (J, Гц)
Па	920, 990, 1640, 3025, 3090 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1040, 1080, 1140 (COC).	2,19 (6H, с, NCH_3); 2,31 (2H, д д т, $J_1=7,6$, $J_2=6,9$, $J_3=1,5$, CH_2); 3,34 (1H, т т, $J_1=7,6$, $J_2=1,9$, NCH); 4,00 (2H, д т, $J_1=5,5$, $J_2=1,6$, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,13 (2H, д, $J=1,9$, OCH_2); 5,01 (1H, д д т, $J_1=10,2$, $J_2=2,1$, $J_3=1,3$, $=\text{CH}_2$); 5,07 (1H, д к, $J_1=17,1$, $J_2=1,7$, $=\text{CH}_2$); 5,16 (1H, д к, $J_1=10,4$, $J_2=1,6$, $=\text{CH}_2$); 5,25 (1H, д к, $J_1=17,2$, $J_2=1,7$, $=\text{CH}_2$); 5,81 (1H, д д т, $J_1=17,1$, $J_2=10,2$, $J_3=6,9$, $=\text{CH}$); 5,85 (1H, д д т, $J_1=17,2$, $J_2=10,4$, $J_3=5,5$, $=\text{CH}$).
Пб	890, 920, 1650, 3015, 3085 ($\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2255 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1040, 1135, 1240 (COC).	1,75 (3H, т, $J=1,2$, CH_3); 2,18 (6H, с, NCH_3); 2,27 (2H, м, CH_2CH); 3,48 (1H, т т, $J_1=7,7$, $J_2=1,5$, NCH); 4,00 (2H, д т, $J_1=5,5$, $J_2=1,5$, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,12 (2H, д, $J=1,8$, OCH_2); 4,74 (2H, м, $=\text{CH}_2$); 5,15 (1H, д к, $J_1=10,4$, $J_2=1,5$, $=\text{CH}_2$); 5,25 (1H, д к, $J_1=17,2$, $J_2=1,5$, $=\text{CH}_2$); 5,85 (1H, д д т, $J_1=17,2$, $J_2=10,4$, $J_3=5,5$, $=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C : 21,67 (CH_3); 40,57 (2C, NCH_3); 41,61(CHCH_2); 55,27 (CHCH_2); 56,41 ($\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 69,09 (OCH_2); 81,15 и 82,42 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 112,15 и 116,35 (2C, $=\text{CH}_2$); 133,89 ($=\text{CH}$); 141,25 ($\text{C}=\text{CH}_2$).
Пв	915, 975, 1640, 3015, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2245 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1035, 1075, 1120, 1245 (COC).	1,03 (1H, д, $J=6,7$) и 1,11(2H, д, $J=6,7$, CHCH_3); 2,16 (4H, с) и 2,18 (2H, с, NCH_3); 2,30 (1H, м, CHCH_3); 2,96 (0,3 H, д т, $J_1=9,8$, $J_2=1,9$) и 3,02 (0,7 H, д т, $J_1=10,2$, $J_2=1,9$, NCH); 4,00 (0,7H, д т, $J_1=5,5$, $J_2=1,5$) и 4,01(1,3 H, д т, $J_1=5,5$, $J_2=1,5$, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,13 (0,7 H, д, $J=1,9$) и 4,15 (1,3 H, д, $J=1,9$, OCH_2); 4,89-5,08 (2H, м, $=\text{CH}_2$); 5,16 (1H, м) и 5,25 (1H, м, $=\text{CH}_2$); 5,79 (1H, м, $\text{CHCH}=\text{CH}_2$); 5,85 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).
Пг	920, 1640, 3015, 3090 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 700, 770, 958, 1490, 1605, 3030, 3065, 3085 (C_6H_5), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1040, 1135, 1245 (COC).	2,22 (6H, с, NCH_3); 3,40 (1H, д д, $J_1=11,0$, $J_2=8,2$, CHPh); 3,62 (1H, д т, $J_1=11,0$, $J_2=1,8$, NCH); 4,00 (2H, д т, $J_1=5,5$, $J_2=1,5$, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,15 (2H, д, $J=1,9$, OCH_2); 5,0 (1H, д т, $J_1=17,1$, $J_2=1,4$, $=\text{CH}_2$); 5,07 (1H, м, $=\text{CH}_2$); 5,16 (1H, м, $=\text{CH}_2$) и 5,25 (1H, м, $=\text{CH}_2$); 5,85 (1H, м, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 6,13 (1H, д д д, $J_1=17,1$, $J_2=10,3$, $J_3=8,2$, $=\text{CH}$); 7,15-7,31 (5H, м, C_6H_5).
Ид	920, 1640, 3025, 3085 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 720, 765, 1500, 1600, 3020, 3065 (C_6H_5), 2235 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1040, 1140, 1245 (COC).	2,13 (6H, с, NCH_3); 2,28 (2H, д д т, $J_1=7,6$, $J_2=6,9$, $J_3=1,7$, CH_2); 3,32 (1H, т т, $J_1=7,6$, $J_2=1,8$, NCH); 4,72 (2H, д, $J=1,8$, OCH_2); 4,98 (1H, м, $=\text{CH}_2$); 5,04 (1H, д к, $J_1=17,1$, $J_2=1,7$, $=\text{CH}_2$); 5,76 (1H, д д т, $J_1=17,1$, $J_2=10,2$, $J_3=6,9$, $=\text{CH}$); 6,90-6,94 (3H, м) и 7,23 (2H, м, C_6H_5).

Ие	890, 1650, 3090 (C=CH ₂), 770, 985, 1490, 1600, 3020, 3065 (C ₆ H ₅), 2255 (C≡C), 1070, 1135, 1240 (COC).	1,72 (3H, т, J=1,1, CH ₃); 2,12 (6H, с, NCH ₃); 2,24 (2H, м, CH ₂); 3,46 (1H, т т, J ₁ = 7,7, J ₂ = 1,8, NCH); 4,70 (1H, м) и 4,71(1H, м, =CH ₂); 4,71 (2H, д, J= 1,8, OCH ₂); 6,87-6,93 (3H, м) и 7,23 (2H, м, C ₆ H ₅). Спектр ЯМР ¹³ C: 21,65 (CH ₃); 40,52 (2C, NCH ₃); 41,41(CHCH ₂); 55,15 (CH ₂); 55,24 (CHCH ₂); 80,33 и 83,73 (C≡C), 112,25 (=CH ₂); 114,49; 120,45; 128,58; 141,10 (C=CH ₂); 157,01.
Иж	920, 990, 1640, 3025 (CH=CH ₂), 720, 765, 1500, 1605, 3065, 3090 (C ₆ H ₅), 2235 (C≡C), 1035, 1145, 1240 (COC).	1,01 (1H, д, J=6,7) и 1,08 (2H, д, J=6,7, CHCH ₃); 2,15 (4H, с) и 2,18 (2H, с, NCH ₃); 2,30 (1H, м, CHCH ₃); 2,96 (0,3 H, д т, J ₁ = 9,8, J ₂ =1,8) и 3,01 (0,7 H, д т, J ₁ = 10,2, J ₂ =1,9, NCH); 4,72 (0,7H, д, J= 1,9) и 4,75 (1,3 H, д, J= 1,9, OCH ₂); 4,85-5,05 (2H, м, =CH ₂); 5,79 (1H, м, =CH); 6,85-6,93 (3H, м) и 7,23 (2H, м, C ₆ H ₅).
Из	920, 990, 1640, 3030, 3085 (CH=CH ₂), 720, 770, 1490, 1610, 3065, 3090 (C ₆ H ₅), 2240 (C≡C), 1040, 1140, 1235 (COC).	2,26 (6H, с, NCH ₃); 3,41 (1H, д д, J ₁ = 11,0, J ₂ = 8,2, CHPh); 3,64 (1H, д т, J ₁ = 11,0, J ₂ = 1,8, NCH); 4,58 (2H, д, J= 1,8, OCH ₂); 5,00 (1H, д т, J ₁ = 17,1, J ₂ = 1,4, =CH ₂); 5,08 (1H, м, =CH ₂); 6,12 (1H, д д д, J ₁ = 17,1, J ₂ = 10,3, J ₃ = 8,2, =CH); 6,82 (2H, м), 6,95 (1H, м, OC ₆ H ₅); 7,12-7,31 (7H, м, C ₆ H ₅ и OC ₆ H ₅).
Ии	920, 990, 1640, 3025, 3090 (CH=CH ₂), 720, 765, 1500, 1600, 3020, 3065, 3080 (C ₆ H ₅), 2240 (C≡C), 1045, 1135, 1240 (COC).	2,25 (6H, с, NCH ₃); 2,79 (2H, д д т, J ₁ = 7,6, J ₂ = 6,9, J ₃ = 1,6, CH ₂ CH); 3,48 (1H, т т, J ₁ = 7,6, J ₂ = 1,8, NCH); 4,00 (2H, д т, J ₁ = 5,5, J ₂ =1,6, OCH ₂ CH=CH ₂); 4,12 (2H, д, J= 1,9, OCH ₂); 5,18 (1H, д к, J ₁ = 10,4, J ₂ = 1,5, =CH ₂); 5,27 (1H, д к, J ₁ = 17,2, J ₂ = 1,5, =CH ₂); 5,90 (1H, д д т, J ₁ = 17,2, J ₂ = 10,4, J ₃ = 5,5, =CH); 7,19-7,30 (3H, м) и 7,49 (2H, м, C ₆ H ₅).
И и	920, 990, 1640, 3025, 3080 (CH=CH ₂), 720, 765, 1500, 1610, 3020, 3065, 3085, 3090 (C ₆ H ₅), 2240 (C≡C), 1075, 1135, 1240 (COC).	3,21 (6H, с, NCH ₃); 4,04 (2H, д т, J ₁ = 5,4, J ₂ =1,5, OCH ₂ CH=CH ₂); 4,29 (2H, т, J= 1,9, OCH ₂); 4,69 (2H, т, J= 1,8, NCH ₂ C≡C); 4,89 (2H, с, NCH ₂ Ph); 5,19 (1H, д д т, J ₁ = 10,4, J ₂ = 1,8, J ₃ = 1,5, =CH ₂); 5,29 (1H, д д т, J ₁ = 17,2, J ₂ = 1,8, J ₃ = 1,5, =CH ₂); 5,87 (1H, д д т, J ₁ = 17,2, J ₂ = 10,4, J ₃ = 5,4, =CH); 7,39-7,51 (3H, м) и 7,60 (2H, м, C ₆ H ₅).
И к	720, 765, 1500, 1600, 3020, 3065, 3080, 3090 (C ₆ H ₅), 2235 (C≡C), 1070, 1135, 1245 (COC).	3,19 (6H, с, NCH ₃); 4,62 (2H, т, J=1,8, NCH ₂ C≡C); 4,87 (2H, с, NCH ₂ Ph); 4,96 (2H, т, J= 1,8, OCH ₂); 6,94 (1H, м), 7,00-7,05 (2H, м) и 7,28 (2H, м, OC ₆ H ₅); 7,39-7,50 (3H, м) и 7,59 (2H, м, C ₆ H ₅).

разделение осуществлено методом колоночной хроматографии на силикагеле L 40/100.

Исходные диметил-4-аллилокси(фенилокси)-2-бутиниламины получены по реакции Манниха [8] с выходами 50-55%.

Аммониевые соли Ia-и. К 0,02 моля диметил-4-аллилокси(фенилокси)-2-бутиниламина в 5 мл абсолютного эфира по каплям добавляли 0,02 моля соответствующего алкенил- или бензилгалогенида (при необходимости смесь охлаждали водой). Реакционную смесь выдерживали 24 ч при комнатной температуре (в случае солей I б, е, и, к 2-3 сут). Образовавшуюся соль несколько раз промывали абсолютным эфиром и высушивали в эксикаторе над CaCl_2 . Данные приведены в табл. 1. ИК спектры, ν , см^{-1} : 890, 920, 990, 1640, 3025, 3090 ($\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 720, 770, 1500, 1600, 3020, 3065 (C_6H_5), 2230-2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1070-1075, 1130-1135, 1230-1240 (COC).

Перегруппировка аммониевых солей I а-и. К суспензии 0,015 моля соли I а-и в 10 мл абсолютного бензола порциями добавляли 0,03 моля порошкообразного гидроксида калия. Смесь перемешивали и растирали. После окончания экзотермической реакции нагревали 20 мин при 50°C и, охладив, добавляли воду и эфир. Отделяли органический слой, водный дважды обрабатывали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния и методом ГЖХ определяли количество продуктов расщепления – диметил-2-алкенил- или бензиламинов. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме (табл. 2).

4-ԱԼԻԼՕՔՍԻ(ՖԵՆԻԼՕՔՍԻ)-2-ԲՈՒՏԻՆԻԼ ԽՄԲԻ ՀԵՏ ՄԵԿՏԵՂ ԲԵՆԶԻԼ ԿԱՍ ԱԼԻԼԱՅԻՆ ՏԻՊԻ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍԻ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄԸ

Մ. Օ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱՄԱՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Ամոնիումային աղերը, որոնք 4-ալիլօքսի(ֆենիլօքսի)-2-բուտինիլ խմբի հետ մեկտեղ պարունակում են բենզիլ կամ ալիլային տիպի խմբեր, կալիումի հիդրոքսիդի բենզոլային սուսպենզիայի ազդեցությամբ հիմնականում ենթարկվում են Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման չհազեցած ամինոթերթերի առաջացմամբ: Ռեակցիայի ընթացքում վերախմբավորման արգասիքների հետ մեկտեղ առաջանում են նաև 1,4-պոկման արգասիքներ:

**STEVENS'S REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS WITH
4-ALLYLOXY(PHENYLOXY)-2-BUTYNYL- AND BENZYL-
OR ALLYL- GROUPS**

M. O. MANUKYAN, A. V. BABAKHANYAN and H. A. PANOSYAN

Ammonium salts containing along with 4-allyloxy(phenyloxy)-2-butyryl group benzyl- or allyl-groups generally undergo under the action of benzene suspension of potassium hydroxide a 3,2-rearrangement in formation of unsaturated aminoethers. In the course of reaction 1,4-elimination takes place also.

ЛИТЕРАТУРА

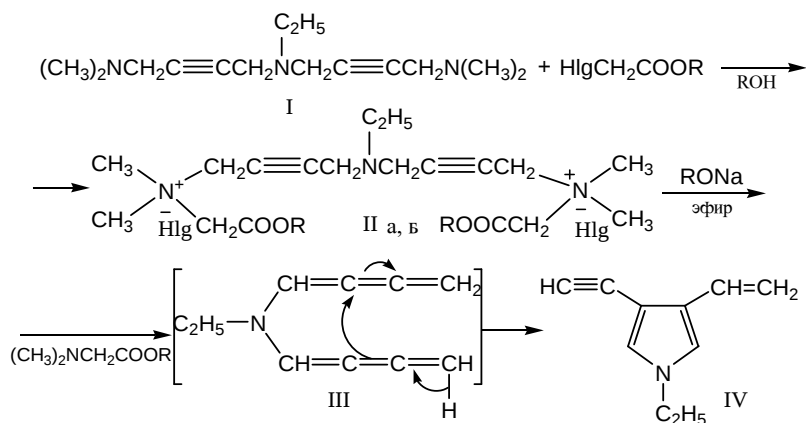
- [1] *Бабаян А. Т., Тагмазян К. Ц., Ананян Э. С.* // ЖОрХ, 1966, т. 2, с. 1984.
- [2] *Ананян Э. С., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т.* // Арм. хим. ж. 1969, т. 22, №2, с. 131.
- [3] *Бабаян А. Т., Ананян Э. С., Чухаджян Э. О.* // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №10, с. 894.
- [4] *Iwai I., Hiraoka T.* // Chem. Pharm. Bull., 1963, v. 11, p. 1556.
- [5] *Кочарян С. Т., Осян А. М., Карапетян В. Е., Григорян В. В., Бабаян А. Т.* // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №4, с. 229.
- [6] *Бабаян А. Т., Кочарян С. Т., Восканян В. С., Оганджян С. М.* // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №3, с. 233.
- [7] *Кочарян С. Т., Восканян В. С., Григорян В. В., Паносян Г. А., Бабаян А. Т.* // Арм. хим. ж., 1985, т. 38, №1, с. 37.
- [8] *Coffman D. D.* // J. Am. Chem. Soc., 1935, V. 57, №10, P. 1978.
- [9] *Бабаханян А. В., Овакимян С. А., Бабаян Ж. Р., Кочарян С. Т.* // Биол. ж. Армении, 2002, т. 54, №3-4, с. 284.
- [10] *Ляровский П. П., Соколова Н. Ф.* Проблемы дезинфекции и стерилизации. Сб. науч. тр. ВНИИ дезинфекции и стерилизации. М., 1971. В. 2. т. 2, с. 186.

**ПИРРОЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ АЛКОГОЛЯТОВ НАТРИЯ НА СОЛИ
N,N'-(5-N-ЭТИЛАЗАНОНАН-2,7-ДИИН)БИС-[N-(АЛКОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ)-
ДИМЕТИЛАММОНИЯ]**

Ранее нами было установлено, что 1,9-диаммониевые соли с 5-оксанонан-2,7-диин-1,9-иленовым общим радикалом и боковыми двумя метильными и алкоксикарбонилметильной группами под действием алкоголятов натрия подвергаются двойной стивенсовской 3,2-перегруппировке с образованием диеновых диаминоэфиров. Последние в условиях реакции в результате 1,4-отщепления спиртов образуют диеновые кетозэфиры, циклодимеризующиеся в производные циклогексена [1].

Аналогичной картины следовало ожидать при замене атома кислорода в общем радикале на атом азота. Результаты оказались неожиданными. Взаимодействие N,N'-(5-N-этилазанонан-2,7-диин)бис-[N-алкоксикарбонилметил]-диметил]аммониевых солей **II а,б** с соответствующими алкоголятами привело к образованию N-этил-3-этинил-4-винилпиррола с выходами ~40%. Реакция происходит, по всей вероятности, по схеме, включающей двойное 1,4-отщепление в центральном радикале с последующей циклизацией образованного продукта **III** с кумуленовой системой связей.

Строение полученного соединения **IV** подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров.



R = CH₃, Hlg = Br (а); R = C₂H₅, Hlg = Cl (б)

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "Specord IR-75" в вазелиновом масле или в тонком слое. Спектры ЯМР получены на спектрометре "Varian Mercury-300" (300,075 МГц для ¹H и 75,46 МГц для ¹³C) в ДМСО-*d*₆-CCl₄, 1:3 при 303 К; химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта – ТМС.

Анализ методом ТСХ проведен на пластинках "Silufol UV-254"; проявление парами йода. Препаративное разделение осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле L 40/100.

Синтез солей II а, б. Смесь 0,02 моля 1,9-диметиламино-5-N-этилазанонан-2,7-диина (I), полученного по реакции Манниха [2], и 0,04 моля соответствующего эфира бром(хлор)уксусной кислоты в 7 мл абсолютного метанола или этанола выдерживали при комнатной температуре 3 сут. Затем образовавшуюся соль промывали абсолютным эфиром и высушивали в эксикаторе над CaCl₂. Выход соли II а 10,5 г (97%). Т. пл. 85-88 °С. Найдено, %: N 8,17; Br⁻ 29,48. C₂₀H₃₅N₃Br₂O₄. Вычислено, %: N 7,76; Br⁻ 29,57. R_f 0,48 (н-бутанол: спирт: вода: уксусная кислота, 10:7:6:4). Выход соли II б 9,22 г (96 %). Найдено, %: N 8,38; Cl⁻ 14,37. C₂₂H₃₉N₃Cl₂O₄. Вычислено, %: N 8,75; Cl⁻ 14,79. R_f 0,51 (н-бутанол: спирт: вода: уксусная кислота, 10:7:6:4). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1740 (COO), 2235 (C≡C).

N-этил-3-этинил-4-винилпиррол. К 0,017 моля солей II а, б в 10 мл абсолютного эфира добавляли 0,054 моля алкоголята натрия (полученного из 0,054 моля натрия и 12 мл абс. метанола или этанола) и 3 капли соответствующего спирта. Реакционную смесь перемешивали и растирали. После окончания экзотермической реакции смесь кипятили 20 мин, затем добавляли воду и эфир. Эфирный слой отделяли, водный дважды обрабатывали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя очищением с помощью колоночной хроматографии в системе

растворителей толуол: ацетон, 7:1, получили 1,1 и 1 г (44 и 40%, соответственно) соединения **IV**. R_f 0,785 (толуол: ацетон, 7:1). Найдено, %: С 82,81; Н 7,14; N 10,05. $C_{10}H_{11}N$. Вычислено, %: С 82,76; Н 7,59; N 9,65. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 990, 1620, 1640 ($CH=CH_2$), 1520 (пиррол), 2130, 3330 (CCH). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (J , Гц): 1,41 (3H, т, 3J 7,3, CH_3); 3,23 (1H, с, CH); 3,89 (2H, к, 3J 7,3, CH_2); 4,92 (1H, д д, 3J 11,2, 2J 1,9, $=CH_2$); 5,66 (1H, д д, 3J 17,7, 2J 1,9, $=CH_2$); 6,49 (1H, д д, 3J 17,7, 3J 11,2, $=CH$); 6,71 (1H, д, 4J 2,3, NCH); 6,89 (1H, д, 4J 2,3, NCH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_c , м. д.: 15,89 (CH_3); 43,67 (NCH_2); 78,53 и 78,70 ($C\equiv CH$); 109,83 ($=CH_2$); 117,9; 117,94 ($=CH$); 123,61; 125,29 ($=CH$); 128,64 ($=CH$).

ՊԻՐՐՈԼԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄ N,N'-(5- N-ԷԹԻԼԱԶԱՆՈՆԱՆ-2,7-ԴԻԻՆ)ԲԻՍ-[N-(ԱԼԿՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՄԵԹԻԼ)ԴԻՄԵԹԻԼ]ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎՐԱ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԱԼԿՈՀՈԼԱՏՈՎ ԱԶԴԵԼԻՄ

Մ. Օ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

N,N'-(5- N-էթիլազանոնան-2,7-դիին)բիս-[N-(ալկօքսիկարբոնիլմեթիլ)դիմեթիլ]ամոնիումային աղերի փոխազդեցությամբ նատրիումի համապատասխան ալկոհոլատների հետ ստացվել է N-էթիլ-3-էթինիլ-4-վինիլպիրոլ, որի առաջացումը ամենայն հավանականությամբ տեղի է ունենում կենտրոնական ռադիկալում կրկնակի 1,4-պոկման և առաջացած կոմուլենային կապերի համակարգով միացության հետագա ցիկլացման արդյունքում:

PYRROLEGENERATION UNDER THE ACTION OF SODIUM ALCOHOLATE ON SALTS OF N,N'-(5-N-ETHYLAZANONANE-2,7-DIYNE)BIS-[N-(ALKOXYCARBONYLMETHYL)DIMETHYLAMMONIUM]

M. O. MANUKYAN, A. V. BABAKHANYAN and H. A. PANOSYAN

By interaction of N,N'-(5-ethylazanone-2,7-diyne)bis-[N-(alkoxykarbonylmethyl) - dimethyl]ammonium with appropriate sodium alcoholates N-ethyl-3-ethynyl-4-vinylpyrrole is obtained. Its formation takes place likely in the result of double 1,4-cleavage in the central radical followed a cyclization of formed product with cumulated system of bonds.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манукян М.О., Бабаханян А.В., Паносян Г.А., Кочарян С.Т. // ЖОХ, 2006, т. 76, в. 4, с. 604.
[2] Органикум / под ред. Г. Беккера, В. Бергера. М., Мир, 1979, т. 2, с. 150.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Армянский государственный педагогический
университет им. Х. Абовяна, Ереван

Центр исследования строения молекул
НАН Республики Армения, Ереван

М. О. МАНУКЯН

А. В. БАБАХАНИЯН

Г. А. ПАНОСЯН

Поступило 10 IX 2007

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. "Химический журнал Армении" публикует на русском, армянском и английском языках оригинальные статьи, письма в редакцию, а также обзорные статьи по специальному заказу редакции. В журнале публикуются статьи, посвященные вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии элементоорганических, высокомолекулярных, природных, биологически активных соединений, а также химической технологии.

2. Объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 10-12 страниц, обзорной – 25 страниц машинописного текста.

3. Письма в редакцию должны содержать существенно новые результаты, требующие закрепление приоритета. Объем не должен превышать 2-х страниц.

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

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

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

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

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

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

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

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

Примерные образцы библиографических описаний

Книги, монографии

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

Статьи из журналов

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

Авторские свидетельства и патенты

[1] Лукьянова Р.С., Панасевич-Коляда В.И., А.с. 371220 (1972) //Б.И. 1973, 111.

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

Авторефераты диссертаций

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

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

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

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

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

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

12. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в Редакцию вместе с исправленным текстом. При задержке статьи

автором более чем на 1 месяц без уважительных причин первоначальная дата поступления не сохраняется.

13. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе.

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

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

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Դոլուխանյան Ս.Կ., Ալեքսանյան Ա.Գ., Շեխուման Վ.Շ., Մանթաշյան Ա.Հ., Մայիլյան Դ.Գ., Տեր-Գալստյան Օ.Պ. Անցումային մետաղների հիման վրա համաձուլվացքների ստացման նոր եղանակ.....	545
Կուրտիկյան Տ.Ս. Միկրոծակոտկեն մետաղապոլիմերային թաղանթների հետ տարբեր բնույթի լիգանդների փոխազդեցության սպեկտրալ ուսումնասիրությունը	560
Մանթաշյան Ա.Հ. Գազաֆազ շղթայական ռեակցիաներ: Արդի պրոբլեմներ	578
Թավադյան Լ.Ա. Լիպիդների պերօքսիդացման հակաօքսիդիչների հակառադիկալային ակտիվության քիմիական մեխանիզմները.....	602
Տոնոյան Ա.Հ., Վարդերեսյան Գ.Ց., Դավթյան Ս.Պ. Պոլի-ε-կապրոլակտամի բյուրեղացման կինետիկական ադիաբատիկ պոլիմերացման ժամանակ	620
Գրիգորյան Գ.Լ. Պինդ միացությունների քիմիական տեղափոխությունը ջրածնի պերօքսիդի միջոցով.....	636
Հովհաննիսյան Ռ.Ս., Կնյազյան Ն.Բ., Կոստանյան Կ.Ա. Ապակիներ և ապակեբյուրեղային նյութեր երկվալենտ մետաղների ալյումաբորատների հիման վրա	648
Խանամիրովա Ա.Ա. Ալյումինի հիդրօքսիդների և օքսիդների ստացման պայմանների ազդեցությունը խեցեղենի եռակալման և նրա հատկությունների վրա	664
Խաչիկյան Ռ.Ջ., Ինճիկյան Մ.Հ. Որոշ ակտիվացված օլեֆինների և նրանց նախորդների ռեակցիաները P- և N-նուկլեոֆիլների հետ	677
Ավետիսյան Ա.Ա., Թոքմաջյան Գ.Գ. 2-Բուտեն-4-օլիդների քիմիայի նվաճումները	698
Գևորգյան Ա.Հ. Պոլինգյան թթուներ և հիմքեր	713
Թովուդյան Վ.Օ. α,β-Դեհիդրաամինաթթուների և պեպտիդների հիմքի վրա կենսաբանորեն ակտիվ միացությունների սինթեզ	731
Հասրաթյան Գ.Վ., Աթթարյան Հ.Ս. NH-Հետերոցիկլերի ակիլացումը դիհալոգենալկաններով միջֆազ կատալիզի պայմաններում	749
Սաղիյան Ա.Ս. Ոչ սպիտակուցային α-ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզը	762
Հայրապետյան Ս.Ս. Պոլիմերային խառնուրդների հիման վրա նանոկոմպոզիտների կառուցվածքը, մորֆոլոգիան և մեխանիկական հատկությունները	789
Մատնիշյան Հ.Ա., Հախնազարյան Տ.Լ. Պոլիմերային օրգանական կիսահաղորդիչ նյութերի հատկությունները, կառուցվածքի առանձնահատկությունները և սինթեզը	801
Բեյլերյան Ն.Ս. Ռադիկալային պոլիմերացման եղանակով մեծ մոլեկուլային զանգվածով լուծելի պոլիմերի ստացումը.....	832
Մանթաշյան Ա.Հ., Շահինյան Շ.Է. Ցիկլոհեքսանի սառը բոցային օքսիդացումը: Պարամետրիկ բնութագիրը	843
Մանթաշյան Ա.Հ., Խաչատուրյան Ն.Ռ. Մեթանի օքսիդացումը մեթանոլի ոչ իզոթերմ պայմաններում երկսեկցիոն ռեակտորում.....	852
Մանուկյան Մ.Օ., Բաբախանյան Ա.Վ., Փանոսյան Հ.Ա. 4-Ալիլօքսի(ֆենիլօքսի)-2-բուտինիլ խմբի հետ մեկտեղ բենզիլ կամ ալիլային տիպի խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի Ստիվենսի վերախմբավորումը.....	865
Մանուկյան Մ.Օ., Բաբախանյան Ա.Վ., Փանոսյան Հ.Ա. Պիրոլի ածանցյալի առաջացում N,N'-(5-N-էթիլազանոնան-2,7-դիին)բիս-[N-(ալկիլօքսիկարբոնիլմեթիլ)դի-մեթիլ]ամոնիումային աղերի վրա նատրիումի ալկոհոլատով ազդելիս	873
Կանոններ հեղինակների համար	877

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Шехтман В.Ш., Манташян А.А., Маилян Д.Г., Тер-Галстян О.П.</i> Новый метод получения сплавов на основе переходных металлов	545
<i>Куртиян Т.С.</i> Спектральные исследования взаимодействия лигандов различной природы с микропористыми слоями металлопорфиринов	560
<i>Манташян А.А.</i> Цепные газофазные реакции. Современные проблемы ..	578
<i>Тавадян Л.А.</i> Химические механизмы антирадикальной активности антиоксидантов пероксидного окисления липидов	602
<i>Тоноян А.О., Вардересян Г.Ц., Давтян С.П.</i> Кинетика кристаллизации поли-ε- капролактама в ходе адиабатической полимеризации	620
<i>Григорян Г.Л.</i> Химический перенос твердых соединений пероксидом водорода	636
<i>Оганесян Р.М., Князян Н.Б., Костанян К.А.</i> Стекла и стеклокристаллические материалы на основе алюмоборатов.....	648
<i>Ханамирова А.А.</i> Влияние условий получения гидроксидов и оксидов алюминия на спекание и свойства керамики.....	664
<i>Хачикян Р.Дж., Инджикян М.Г.</i> Реакции Р- и N-нуклеофилов с некоторыми активированными олефинами и их предшественниками.....	677
<i>Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г.</i> Успехи химии 2-бутен-4-олидов	698
<i>Геворкян А.А.</i> Кислоты и основания Л.Полинга	713
<i>Топузян В.О.</i> Синтез физиологически активных соединений на основе α,β- дегидроаминокислот и пептидов	731
<i>Асратян Г.В., Аттарян О.С.</i> Алкилирование NH-гетероциклов дигалогеналканами в условиях межфазного катализа	749
<i>Сагиян А.С.</i> Асимметрический синтез небелковых α-аминокислот	762
<i>Айрапетян С.М.</i> Структура, морфология и механические свойства нанокомпозитов на основе полимерных смесей	789
<i>Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л.</i> Синтез, особенности строения и свойства полимерных органических полупроводниковых материалов.....	801
<i>Бейлерян Н.М.</i> Радикальная полимеризация с получением высокомолекулярного растворимого полимера	832
<i>Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.</i> Холоднопламенное окисление циклогексана. Параметрические характеристики.....	843
<i>Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.</i> Окислительное превращение метана в метанол в неизотермическом режиме в двухсекционном реакторе	852
<i>Манукян М.О., Бабаханян А.В., Паносян Г.А.</i> Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих наряду с 4-аллилокси(фенилокси)-2-бутильной бензильную или аллильного типа группы.....	865
<i>Манукян М.О., Бабаханян А.В., Паносян Г.А.</i> Пирролообразование при действии алко- голятов натрия на соли N,N'-(5-N-этилазанонан-2,7-диин)бис-[N-(алкоксикарбо- нилметил)диметиламмония].....	873
Правила для авторов	877

CONTENTS

<i>Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh., Mantashyan A.A., Mayilyan D.G., Ter-Galstyan O.P.</i> New technique for producing the alloys based on transition metals	545
<i>Kurtikyan T.S.</i> Spectroscopic studies of the reactions of metalloporphyrins with various ligands in porous layered solids	560
<i>Mantashyan A.A.</i> The chain gas phase reactions. The present problems.....	578
<i>Tavadyan L.A.</i> The chemical mechanisms of the antiradical activity of antioxidants of lipids peroxidation	602
<i>Tonoyan A.O., Varderesyan G.Tz., Davtyan S.P.</i> Kinetics of crystallization poly-ε-kaprolactam during the adiabatic polymerizations.....	620
<i>Grigoryan G.L.</i> Chemical transport of solid compounds by means of hydrogen peroxide	636
<i>Hovhannisyan R.M., Knyazyan N.B., Kostanyan K.A.</i> Glasses and glass-ceramics materials based on bivalent metals.Aluminum borates.....	648
<i>Khanamirova A.A.</i> Influence of conditions the obtaining of aluminum hydroxides and oxides on ceramics sintering and its properties.....	664
<i>Khachikyan R.J., Injikian M.H.</i> Interaction of P- and N-nucleophiles with some activated olefines and their precursors.....	677
<i>Avetissyan A.A., Tokmajyan G.G.</i> Achievement of chemistry of 2-butene-4-olides	698
<i>Gevorkyan A.A.</i> L.Pauling acid and bases	713
<i>Topuzyan V.O.</i> Syntheses of biologically active substances on the base of α,β-dehydroamino acids and peptides.....	731
<i>Hasratyan G.W., Attaryan H.S.</i> Aikylation of NH – heterocycles by dihalogenealkanes in the interphase catalysis conditions.....	749
<i>Saghiyan A.S.</i> Asymmetric synthesis of non-proteinogenic amino acids	762
<i>Hairapetyan S.M.</i> Structure, morphology and mechanical properties of nanocomposites based on polymer blends	789
<i>Matnishyan A.A., Hakhnazaryan T.L.</i> Synthesis, structural characteristics and properties of polymer organic semiconductive materials	801
<i>Beyleryan H.M.</i> High molecular and completely soluble polymers obtaining by means of radical polymerization	832
<i>Mantashyan A.A., Shahinyan Sh.E.</i> Cyclohexane cool flame oxidation. Parametrical peculiarities.....	843
<i>Mantashyan A.A., Khachatryan N.R.</i> Oxidative conversion of methane to methanol under non isothermal conditions in the two section reactor.....	852
<i>Manukyan M.O., Babakhanyan A.V., Panosyan H.A.</i> Stevens's rearrangement of ammonium salts with 4-alliloxy(phenyloxy)-2-butynyl- and benzyl- or allyl- groups	865
<i>Manukyan M.O., Babakhanyan A.V., Panosyan H.A.</i> Pyrrolegeneration under the action of sodium alcoholate on salts of N,N'-(5-N-ethylazanonane-2,7-diyne)bis-[N-(alkoxy-carbonylmethyl)dimethylammonium]	873
Rules for Authors	877