



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., ВАРДАНЯН И.А. (ответств. редактор), ДЖАБАДЯН В.Г., КОСТАНИЯН К.А. (ответств. редактор), КУРТИКЯН Т.С., МАРКАРЯН Э.А., МАТНИШЯН А.А. (ответств. редактор), МИРЗОЯН Ф.В., НЕРСЕСЯН С.А., ОВАКИМЯН М.Ж. (ответств. редактор), ПАНОСЯН Г.А., САГИЯН А.С., ХАЧАТРЯН А.Г. (ответств. редактор)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВETISYAN A.A., 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

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В МЕТАНОЛ В
ДВУХСЕКЦИОННОМ РЕАКТОРЕ. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ

А. А. МАНТАШЯН и Н. Р. ХАЧАТУРЯН

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

Поступило 15 XI 2007

Изучена избирательность окислительного превращения метана в метанол при различных параметрах (CH_4/O_2 ; P , T) в неизотермическом режиме осуществления процесса в проточном двухсекционном реакторе. Показано, что при повышенной температуре в первой секции $T_1=500^\circ\text{C}$ и пониженных температурах T_2 во второй секции избирательность процесса по метанолу возрастает с понижением температуры во второй секции и повышением давления реагирующей смеси. Установлено, что подход позволяет осуществлять процесс даже при $T_2=350^\circ\text{C}$ уже при давлении реагирующей смеси 550 *Torr*. В этих условиях соотношение метанол - формальдегид максимально и превышает в 2,7 раз значения при $T_1= T_2 = 500^\circ\text{C}$. Показано, что уменьшение содержания кислорода в исходной реагирующей смеси также способствует увеличению избирательности по метанолу. Полученные экспериментальные результаты находятся в полном согласии с механизмом окисления метана, согласно которому, метанол и формальдегид образуются в конкурирующих реакциях метоксильных (CH_3O) радикалов.

Рис. 7, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Недавно были проведены исследования по окислительному превращению метана (природного газа) в метанол в двухсекционном проточном реакторе, позволяющем осуществлять процесс в непрерывном неизотермическом режиме – с различными температурами секций [1-2]. В первой секции при повышенной температуре осуществлялась стадия инициирования процесса (реализация периода индукции), и реагирующая смесь через узкую соединительную трубку поступала во вторую секцию с пониженной температурой, где имело место дальнейшее развитие процесса. В результате процесс в целом протекал непрерывно в неизотермическом режиме, что позволяло реализовать окисление метана в условиях, благоприятствующих изменению

соотношения метанол-формальдегид в пользу метанола, т. е. в условиях повышенной избирательности процесса по метанолу. Таким образом, в [1] было установлено, что подход позволяет осуществлять процесс при существенно пониженных температурах и малых временах контакта, при которых процесс в обычном изотермическом режиме практически не протекает. Однако в этой работе опыты проводились при низком давлении реагирующей смеси (120 *Torr*) и лишь одном соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$.

В настоящей работе ставилась задача изучения процесса в более широком диапазоне изменения параметров: состава реагирующей смеси, давления и температуры ($\text{CH}_4:\text{O}_2$; P , T), т.е. поиска наиболее благоприятных условий по избирательности процесса и направленности его на образование метанола.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумной проточной установке. Двухсекционный реактор был выполнен из кварцевого стекла и состоял из двух цилиндров с одинаковым диаметром, но разной длиной ($d_1 = d_2 = 3 \text{ см}$; $l_1 = 15 \text{ см}$; $l_2 = 30 \text{ см}$), что позволяло иметь разные времена контакта в секциях. Секции были присоединены последовательно посредством трубки малого диаметра ($d = 0,8 \text{ см}$), обеспечивающей быстрое поступление реагирующей смеси из первой секции с более высокой температурой во вторую с пониженной температурой. Секции подогревались отдельно терморегулируемой электропечью. Температура секций поддерживалась постоянной на протяжении всего эксперимента. Температура в реакторе (в каждой секции в отдельности) измерялась с помощью тонких хромель-алюмелевых термопар, помещенных в реактор в тонкостенных кварцевых чехлах. Основные продукты реакции и исходные реагенты анализировались хроматографически. Формальдегид анализировался фотоколориметрически с использованием хроматроповой кислоты. Методика эксперимента более подробно описана в [1].

Во всех опытах температура в первой секции поддерживалась постоянной – $T_1 = 500^\circ\text{C}$. Процесс во второй секции реализовывался при $T_2 = 500, 475, 450, 400$ и 350°C . Скорость поступления реагирующей смеси в реактор во всех опытах была постоянной, поэтому время контакта в первой секции также было постоянным и составляло $\tau_1 = 30 \text{ с}$. Во второй секции при $T_2 = T_1 = 500^\circ\text{C}$ оно составляло $\tau_2 = 60 \text{ с}$ и менялось с изменением температуры пропорционально $\frac{T_1}{T_2}$, что составляло при $T_2 = 475^\circ\text{C}$ – $\tau_2 = 62 \text{ с}$; 450°C – $\tau_2 = 64 \text{ с}$; $T_2 = 400^\circ\text{C}$ – $\tau_2 = 68 \text{ с}$; $T_2 = 350^\circ\text{C}$ – $\tau_2 = 74 \text{ с}$.

Изучались метан-кислородные смеси трех составов – $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5; 1:1; 1:2$ при пяти различных давлениях $P = 120, 250, 350, 450, 550 \text{ Torr}$.

Реагирующая смесь готовилась и хранилась в стеклянных колбах. Оттуда она поступала в реактор при более низких давлениях. Скорость газового потока и давление в реакторе регулировались с помощью стеклянных игольчатых вентилях. Давление во всех

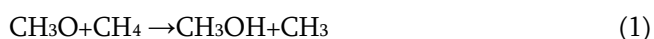
узлах установки – в реакторе, коммуникациях и коллекторе, измерялось с помощью ртутных манометров.

В опытах использовался природный газ – метан, в металлических баллонах, не содержащий добавки адорантов. Перед набором в стеклянные емкости установки газ сжижался в стеклянной ловушке при температуре жидкого азота. Парообразная фракция откачивалась несколько раз, и содержимое ловушки испарялось в емкости. Остаток в ловушке откачивался. Таким образом, в емкости набирался газ – метан, практически не содержащий примеси. Хроматографический анализ очищенного таким путем газа – метана, не показывал наличие примесей других углеводородов.

Кислород также брался из металлических баллонов и очищался тем же способом. Исходный кислород в баллонах содержал примеси азота, которые с легкостью удавалось испарять и откачивать при сжижении кислорода в ловушках при температуре жидкого азота.

Результаты и их обсуждение

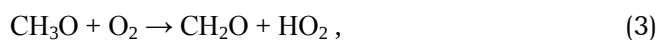
Необходимость осуществления окислительного превращения метана в метанол при пониженных температурах с целью повышения избирательности процесса диктуется механизмом реакции окисления метана, согласно которому, метанол и формальдегид образуются в конкурирующих реакциях метоксильных радикалов [4-7] с существенно отличающимися энергиями активации. В силу этого понижение температуры должно сильнее тормозить протекание элементарной реакции с большей энергией активации. Согласно механизму [4-7], метанол образуется по реакции



с энергией активации $E_1 = 11 \text{ ккал/моль}$ [8-11], а формальдегид – по реакции



со значительно более высокой энергией активации $E_2 = 25 \div 28 \text{ ккал/моль}$ [8-11]. Такое сильное отличие в энергиях активации должно заметно изменить соотношение метанол-формальдегид с изменением температуры. Это изменение будет пропорционально $\exp(\Delta E/RT)$, где $\Delta E = E_1 - E_2$. При значении, например $\Delta E = 10 \text{ ккал/моль}$, понижение температуры от 500 до 350°C, т.е. на 150°C, может привести к изменению соотношения метанол-формальдегид в 3,16 раз. Однако следует отметить, что формальдегид образуется из тех же метоксильных радикалов также и по другой реакции:



которая протекает с константой скорости 10^{-13} см^3 [9], практически без энергии активации. Этот канал образования формальдегида будет слабо зависеть от температуры и зависит от содержания кислорода в реагирующей смеси. С учетом всех каналов превращения радикалов CH_3O отношение скоростей образования метанола и формальдегида – α , представится выражением:

$$\alpha = \frac{V_1}{V_2 + V_3} = \frac{K_1[CH_3O][CH_4]}{K_2[CH_3O] + K_3[O_2][CH_3O]} = \frac{K_1[CH_4]}{K_2 + K_3[O_2]} \quad (a)$$

Это выражение, отражая основные каналы образования метанола и формальдегида, может предсказать влияние различных параметров на избирательность процесса по метанолу α , таких, как температура, состав реагирующей смеси ($CH_4 : O_2$), давление ($P_{исх}$). Конечно, для полноты необходимо учесть и другие возможные каналы превращения с участием радикалов CH_3O , а также формальдегида и метанола: реакцию $CH_3O + CH_2O \rightarrow CH_3OH + HCO$, которая будет способствовать накоплению метанола и снижению концентрации формальдегида; другие реакции расхода формальдегида, например, $CH_2O + H$ (или OH) $\rightarrow HCO + H_2$ (или H_2O) и т.д. Конечно, учет всех этих каналов внесет некоторую корректуру в оценку α . Однако определяющим зависимость α от основных параметрических факторов (P , T , $CH_4:O_2$) будет выражение (а).

Эксперименты показывают, что с повышением давления реагирующей смеси окислительный процесс удастся осуществлять при более низких температурах T_2 во второй секции, а с понижением температуры возрастает соотношение метанол-формальдегид α . Если при $P = 120 \text{ Torr}$ и температуре ниже $T_2 = 450^\circ C$ процесс не протекает с заметной скоростью, как это было отмечено также в [1, 2], то с повышением давления реагирующей смеси процесс удастся осуществлять при более низких температурах. Так, при $P = 550 \text{ Torr}$ и $T_2 = 350^\circ C$ процесс протекает при всех изученных составах реагирующей смеси $CH_4:O_2 = 1:2; 1:1; 1:0,5$, и наблюдаются наиболее высокие значения α .

Построенные на основе экспериментальных данных зависимости α от температуры во второй секции T_2 при постоянной температуре в первой секции $T_1 = 500^\circ C$ и различных давлений в реакторе для трех различных составов реагирующей смеси приводятся на рис. 1-3. Как видно из приведенных данных, действительно, во всех случаях при повышенных температурах, в частности, когда во второй секции температура максимальная и $T_1 = T_2 = 500^\circ C$, α минимальная ($\alpha < 1$), а с понижением температуры во второй секции α возрастает, достигая максимального значения при наиболее низкой температуре во второй секции. Важно отметить, что с повышением давления превращения наблюдаются при более низких температурах.

Если сравнивать результаты при этих параметрах для трех смесей, то наиболее высокие значения α получены для бедной кислородом смеси. Так, если в этом случае $\alpha = 2,73$, то для более богатой кислородом смеси $CH_4:O_2 = 1:1 - \alpha = 2,3$, а при $CH_4:O_2 = 1:2 - \alpha = 2$.

Интересно, что при $T_1=T_2=500^\circ\text{C}$ отличия α для смесей разного состава минимальны и возрастают с понижением температуры во второй секции T_2 . Кривые для разных составов как бы расходятся. Эта картина наблюдается во всех случаях, при всех давлениях. При этом более высоко проходят кривые для смесей с минимальным содержанием кислорода $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:0,5$ (кр. 1, рис. 1-3), наиболее низкие значения (α при всех температурах получены для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ (кр. 3, рис. 1-3).

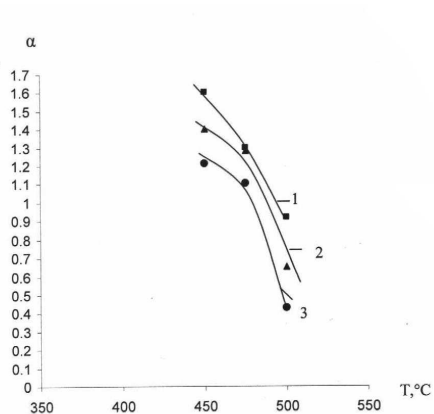


Рис. 1. Зависимость α от температуры для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ – (1); $1 : 1$ – (2); $1 : 2$ – (3) при давлении $P_{\text{исх}} = 120 \text{ Torr}$.

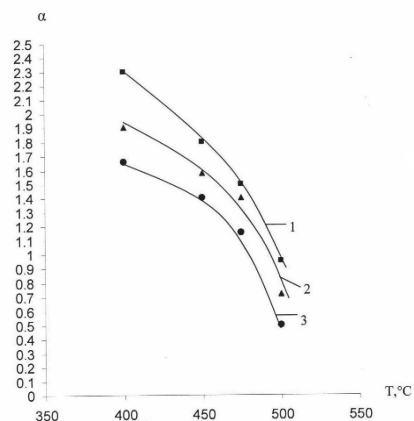


Рис. 2. Зависимость α от температуры для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ – (1); $1 : 1$ – (2); $1 : 2$ – (3) при давлении $P_{\text{исх}} = 350 \text{ Torr}$.

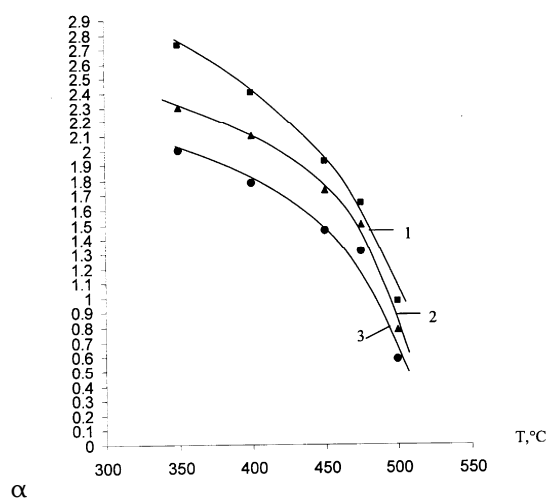


Рис. 3. Зависимость α от температуры для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ – (1); $1 : 1$ – (2); $1 : 2$ – (3) при давлении $P_{\text{нск}} = 550 \text{ Torr}$.

Как видим из представленных на рис. 1-3 данных, температурные зависимости α при всех давлениях и составах реагирующей смеси имеют одинаковый характер. Эта зависимость не описывается обычной экспоненциальной функцией и имеет более сложную природу. Очевидно, это связано с тем, что выражение (а) в знаменателе имеет два слагаемых, т.е. представляет сумму двух экспонент, поэтому α в целом не может описываться простой экспонентой. При условии, когда $K_2 > K_3[\text{O}_2]$, т.е. когда членом $K_3[\text{O}_2]$ можно пренебречь по сравнению с K_2 , уравнение (а) примет вид:

$$\alpha = \frac{K_1[\text{CH}_4]}{K_2}, \quad (\text{b})$$

и тогда проявит определенную экспоненциальную зависимость от температуры

$$\alpha' = \frac{K_1^0 \exp(-E_1/RT)[\text{CH}_4]}{K_2^0 \exp(-E_1/RT)} = \frac{K_1^0[\text{CH}_4]}{K_2^0} \exp(\Delta E/RT), \quad (\text{b})$$

где $\Delta E = E_2 - E_1$. Такая зависимость может наблюдаться при повышенных температурах, когда K_2 возрастает больше, чем K_3 в силу отличия энергий активации ($E_2 \gg E_3$), принимает высокие значения, и скорость образования формальдегида по этому каналу превосходит скорость образования по реакции (3). С понижением температуры скорости каналов (2) и (3) будут сравниваться и станут соизмеримы. Тогда знаменатель дроби в выражении (а) будет в виде слагаемых и в целом α не будет описываться единой экспоненциальной функцией. Лишь при очень низких температурах, если K_2 станет пренебрежимо малой величиной по сравнению с $K_3[\text{O}_2]$, т.е. основным каналом

образования формальдегида будет реакция (3), α вновь может описываться экспоненциальной функцией. Действительно, при $K_2 > K_3[O_2]$ уравнение (а) примет вид:

$$\alpha'' = \frac{K_1[CH_4]}{K_3[O_2]}, \quad (c)$$

и будет иметь экспоненциальную зависимость от температуры:

$$\alpha'' = \frac{K_1^0 \exp(-E_1/RT)[CH_4]}{K_3^0 \exp(-E_3/RT)[O_2]} = \frac{K_1^0[CH_4]}{K_3^0[O_2]} \exp(-\Delta E/RT), \quad (c')$$

где $\Delta E = E_1 - E_3$. Так как энергия активации реакции (3) очень мала ($E_3 \ll E_1$) или равна нулю, то температурная зависимость α практически будет определяться температурной зависимостью константы скорости реакции (1) – образования метанола, т.е. $\Delta E \approx E_1$.

Таким образом, температурная зависимость α не может описываться единой экспоненциальной функцией типа $\exp(-E/RT)$ во всем интервале температур. Отметим также, что знаменатель дроби в выражении (а) зависит не только от температуры, но и от концентрации кислорода, что будет, в свою очередь, влиять на соотношение $K_2 + K_3[O_2]$ и определять область температур, при которой $K_3[O_2] \geq K_2$ или наоборот $K_2 \geq K_3[O_2]$. Поэтому с увеличением содержания кислорода в реагирующей смеси, т.е. с усилением канала (3) (образования формальдегида) α при постоянной температуре будет уменьшаться. Действительно, как видно из данных рис. 1-3, во всех случаях, при всех температурах и давлениях, α тем выше, чем меньше содержание кислорода в реагирующей смеси.

Трансформация экспериментальных данных (рис.1-3) в координатах Аррениуса ($\lg \alpha - \frac{1}{T}$) для $P = 550 \text{ Torr}$ для смеси $CH_4:O_2 = 1:0,5$ приводится на рис. 4. Как видим,

экспериментальные данные в этих координатах не могут описываться единой прямой, как и следовало ожидать, согласно выводам, сделанным на основании уравнения (а). Тем не менее, их можно условно разделить на две области, в каждой из которых соблюдается линейная зависимость, и точки коррелируются прямыми с разными наклонами. В области высоких температур (450°C и выше) угловой коэффициент прямой существенно выше, чем в области низких температур, и приводит соответственно к двум разным значениям энергии активации: $E \sim 11,5$ и $\sim 2,3 \text{ ккал/моль}$. В области высоких температур, когда $K_2 > K_3[O_2]$ и α будет определяться выражением (b), разность энергии активации $\Delta E = E_1 - E_2$ в экспоненте будет иметь положительный знак и величину не менее 10 ккал/моль . Наклон прямой экспериментальных данных в координатах Аррениуса при всех составах и давлениях приводят примерно к такой величине.

Однако видно, что можно провести и другие прямые с другими наклонами и получать разные значения энергии активации. В целом данные рис. 4 показывают, что в изученной области температур α не описывается единой экспоненциальной функцией.

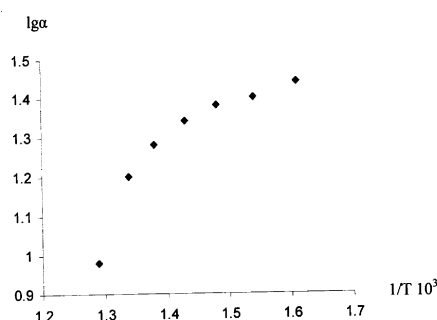


Рис. 4. Логарифмическая анаморфоза α в координатах $\lg \alpha - \frac{1}{T}$ для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ при $P_{\text{исх}} = 550 \text{ Torr}$.

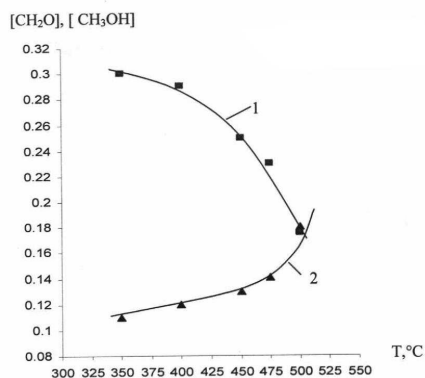


Рис. 5. Температурная зависимость выхода продуктов реакции для смеси $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ при $P_{\text{исх}} = 550 \text{ Torr}$: 1 – метанола; 2 – формальдегида.

На рис. 5 приводится температурная зависимость выхода метанола и формальдегида при $P = 550 \text{ Torr}$ для реагирующего состава $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0,5$. Как видим, выход метанола возрастает с понижением температуры, а формальдегида, наоборот, с повышением температуры. Строго говоря, эти данные получены не только при разных температурах в реакторе (T_2), но и несколько отличающихся временах контакта, которые меняются во второй секции при переходе от одной температуры к другой пропорционально $\frac{T_1}{T_2}$. Тем

не менее, они отражают качественную картину влияния параметров на выход метанола и формальдегида. Зависимости α от температуры, приведенные на рис. 1-3, построены на основании таких данных, полученных при разных давлениях и составах реагирующей смеси. Данные рис. 5 наглядно демонстрируют, что α с понижением температуры растет, т.к. при этом увеличивается выход метанола и падает выход формальдегида в соответствии с механизмом образования этих продуктов и выражений (а) и (б). При этом температурная зависимость выхода формальдегида в области низких температур очень слабая, и температурная зависимость α в основном определяется температурной зависимостью выхода метанола. Слабая температурная зависимость выхода формальдегида может свидетельствовать о том, что с понижением температуры действительно тормозится канал его образования по реакции (2) и начинает доминировать канал (3), который имеет слабую температурную зависимость или вообще не имеет. Аналогичные данные были получены для всех давлений и составов. Именно на их основе построены зависимости α от температуры для различных давлений и составов реагирующей смеси.

Зависимость α от концентрации $[\text{CH}_4]$ и давления реагирующей смеси, согласно выражению (а), должна быть линейной. Построенные на основе экспериментальных данных эти зависимости, полученные при $T_2 = 450^\circ\text{C}$, представлены на рис. 6, 7. Как видим, эти зависимости действительно выполняются. Следует отметить, что ранее в [12] была установлена линейная зависимость максимальной концентрации метанола от концентрации метана в реакции окисления метана в статических условиях.

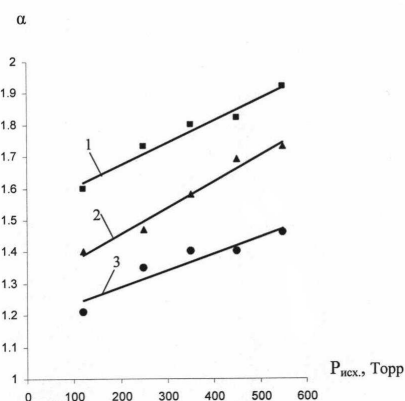
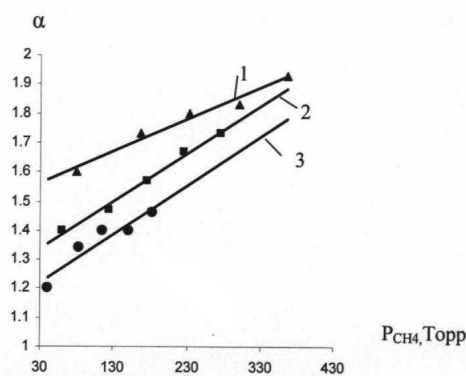


Рис. 6. Зависимость α от концентрации CH_4 для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ (1); $1 : 1$ (2); $1 : 2$ (3). $T_2=450^\circ\text{C}$.
Рис. 7. Зависимость α от общего давления для смесей $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0,5$ (1); $1 : 1$ (2); $1 : 2$ (3). $T_2=450^\circ\text{C}$.

Таким образом, совокупность полученных данных показывает, что предложенный подход для осуществления окислительных процессов, протекающих по цепному механизму, в неизотермических условиях в двухсекционном реакторе позволяет проинициировать реакцию при повышенных температурах, малых временах контакта и в непрерывном проточном режиме обеспечить ее дальнейшее протекание при более низких температурах во второй секции. Установлено, что в соответствии с предложенным ранее механизмом окисления метана с понижением температуры возрастает соотношение метанол-формальдегид в пользу метанола, т.е. возрастает избирательность процесса по метанолу, что представляется важным на пути научно обоснованного решения проблемы прямого, некаталитического окисления природного газа в метанол.

Следует отметить, что избирательность процесса возрастает не только за счет торможения основного канала образования формальдегида реакции (2) при пониженных температурах, но и возрастания выхода метанола. Наряду с этим с понижением температуры уменьшается выход таких продуктов, как CO и CO_2 . Это означает, что понижение температуры способствует в целом возрастанию селективности процесса.

В таблице для сравнения приводятся данные по выходу метанола и таких продуктов, как CO , CO_2 и H_2 , при различных температурах.

Таблица

Выход продуктов окисления метана при $P_{\text{исх.}}=550 \text{ Торр}$, $T_1=500^\circ\text{C}$ и разных температурах T_2 , времени контакта в первой секции $\tau_1=30 \text{ с}$

T, °C	CH ₄ :O ₂	Выход продуктов, Торр					Расход CH ₄ , %	τ_2 , с.
		CH ₃ OH	CH ₂ O	H ₂	CO	CO ₂		
475	1:0,5	0,23	0,14	0,07	8,5	5,5	4,6	62
	1:1	0,24	0,17	0,13	13	7	8	
	1:2	0,21	0,16	0,18	25	15	24	
450	1:0,5	0,25	0,13	0,06	6	4,5	4,2	64
	1:1	0,26	0,15	0,12	8	5	5,4	
	1:2	0,22	0,15	0,17	17	11	19	
400	1:0,5	0,29	0,12	0,05	5,5	4	3	68
	1:1	0,27	0,13	0,11	7,5	3,5	4,5	
	1:2	0,25	0,14	0,14	13	5,5	16	
350	1:0,5	0,3	0,11	0,045	5,2	3,5	2,8	74
	1:1	0,28	0,13	0,1	6	4	4,2	
	1:2	0,27	0,135	0,12	9,5	5	15	

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՄԵԹԱՆՈՒԻ ՈՉ ԻՋՈՅԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿՄԵԿՑԻՈՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ: ՊԱՐԱՄԵՏՐԻԿ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ն. Ռ. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

Հետազոտվել է մեթանի օքսիդացման ընտրողականությունը ըստ մեթանոլի, տարբեր պարամետրերի դեպքում ($\text{CH}_4:\text{O}_2$, P , T), ոչ իզոթերմ պայմաններում, երկսեկցիոն հոսքային ռեակտորում: Ցույց է տրվել, որ առաջին սեկցիայում՝ առավել բարձր ջերմաստիճանում՝ $T_1=500^\circ\text{C}$, երկրորդ սեկցիայում ջերմաստիճանի իջեցմամբ պրոցեսի ընտրողականությունը ըստ մեթանոլի աճում է, դրան նպաստում է նաև ռեակտորի խառնուրդի ելային ճնշման բարձրացումը: Հաստատվել է, որ այս մոտեցումը թույլ է տալիս իրականացնել պրոցեսը անգամ $T_2=350^\circ\text{C}$, $P=550 \text{ Տորր}$ պայմաններում: Այս պայմաններում մեթանոլ / ֆորմալդեհիդ հարաբերությունը առավելագույն է և 2,7 անգամ գերազանցում է այն արժեքին, երբ $T_1=T_2=500^\circ\text{C}$: Ցույց է տրվել, որ ելային խառնուրդում թթվածնի քանակության նվազեցումը բերում է պրոցեսի ընտրողականության բարձրացմանը ըստ մեթանոլի: Ստացված էքսպերիմենտալ տվյալները լիովին համապատասխանում են մեթանի օքսիդացման մեխանիզմին, ըստ որի մեթանոլը և ֆորմալդեհիդը առաջանում են մեթոքսիլ ռադիկալներից մրցակցային ռեակցիաներում:

**NON ISOTHERMAL OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE
TO METHANOL IN THE TWO SECTION REACTOR.
PARAMETRICAL DEPENDENCY**

A. A. MANTASHYAN and N. R. KHACHATURYAN

Selectivity of oxidative conversion of methane to methanol under non isothermal conditions in the two section reactor at the different parameters ($\text{CH}_4:\text{O}_2$, P, T) has been studied. It was shown when in the first section the temperature is high and equals $T_1=500^\circ\text{C}$ and at the low temperatures in the second section even at the $T_2=350^\circ\text{C}$ the process takes place. In this conditions the ratio of methanol / formaldehyde is maximal and 2,73 times more compare with $T_1=T_2=500^\circ\text{C}$. It was established that decreasing oxygen concentration in the initial mixture assists rising methanol selectivity. Obtained results are in a good agreement with the previously suggested methane oxidation mechanism, according which methanol and formaldehyde formed from competitive reactions of methoxy radicals.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.* // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №4, с. 852.
- [2] *Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.* // Горение и плазмохимия, 2007, т. 5, №3, с.168.
- [3] *Манташян А.А.* Автореф.дисс. "Исследование кинетики и механизма окисления углеводородов в газовой фазе методом вымораживания радикалов" доктора хим. наук. М., ИХФ АН СССР, 1974.
- [4] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // Журнал физической химии, 1977, т. 51, №2, с. 341.
- [5] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M, Arsentyew S.D.* // Combustion and Flame, 1981, v. 43, p. 221.
- [6] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т. 15, №4, с. 75.
- [7] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Rep., 1996, v. 15, №4, p. 545.
- [8] *Веденеев В.И., Карнаух А.А., Манташян А.А., Тейтельбойм М.А.* // Кинетика и катализ, 1990, т. 31, №1, с. 8.
- [9] *William J. Pitz, Charles.K. Westbrook* // Combustion and Flame, 1986, v. 63, №1-2, p.113.
- [10] *Кандратьев В.Н.* // В спр. "Константы скорости газофазных реакций". М., Наука, 1971.
- [11] *Batt L.L., McGulloch R.D.* // Int. J. Chem. Kin., 1976, №8, p.491.
- [12] *Ниязян О.М., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №6, с. 421.

МЕХАНИЗМ ПЕРЕГРУППИРОВКИ 2-НИТРАМИНОПИРИДИНОВ В 5-НИТРО- И (ИЛИ) 3-НИТРО-2-АМИНОПИРИДИНЫ

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

Ереванский государственный университет

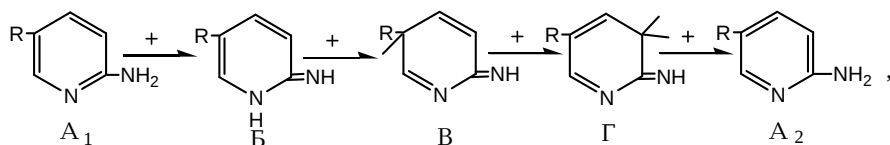
Поступило 10 XII 2006

Установлен механизм перегруппировки 2-нитраминопиридинов в 5-нитро- и (или) 3-нитро-2-аминопиридины. Показано, что этот механизм является гетеролитическим, межмолекулярным и трехстадийным. Выявлено, что перегруппировка любых вышеуказанных соединений, содержащих заместитель в положениях С(3) или С(5) их кольца, должна приводить к образованию только одного продукта, тогда как в отсутствие заместителей в этих двух положениях их кольца должны образоваться оба продукта.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

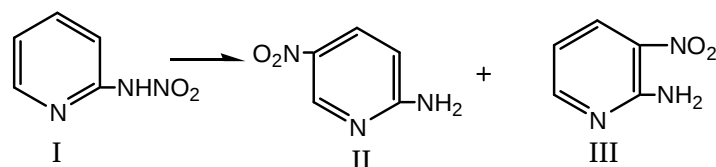
Ранее на базе принципов определения главных таутомеров (ОГТ) шестичленных гетероароматических соединений [1,2] была создана теория прототропной таутомерии [3], с помощью которой можно, в частности, выявить механизм электрофильных перегруппировок любого таутомерного вещества.

Согласно теории прототропной таутомерии, таутомерными формами 2-аминопиридинов являются члены определенной последовательности, полученной из их ароматической формы А с помощью операции 1,3-переноса протона группы NH₂ методом итерации [3]. Эту последовательность представим в виде следующего сонаправленного вектора:
где R может быть в любом другом положении кольца, а знак (+) указывает на направление переноса протона группы NH₂ по часовой стрелке.



Главными таутомерами таких соединений, согласно их принципу ОГТ, должны быть соответствующие формы А и Б, причем форма А должна быть значительно стабильнее, чем форма Б [1]. Достоверность принципа ОГТ незамещенного 2-аминопиридина подтверждена квантовохимическими расчетами теплот образования (ΔH) его таутомерных форм А-Г [1]. Такие расчеты, проведенные методом РМ-3 [4], показывают, что разность энергий (ΔH) между главными таутомерами этого соединения в газовой фазе равна 16,47 ккал/моль. Поскольку 2-аминопиридины в растворах также будут существовать почти целиком в своей форме А, то их реакции электрофильного замещения должны приводить к образованию только N-производных. Действительно, в реакциях нитрования 2-аминопиридина и 2-аминопиколинов образуются 2-нитраминопиридины (I), которые затем под действием серной кислоты перегруппировываются в 5-нитро- и (или) 3-нитро-2-аминосоединения (II) и (III) [5,6].

Механизм этой перегруппировки, выявленный нами ранее с помощью теории прототропной таутомерии, включает в себя образование амбидентного иона из формы Б данного соединения I. В этом ионе происходит миграция электрофуга NO_2 в положения С(5)

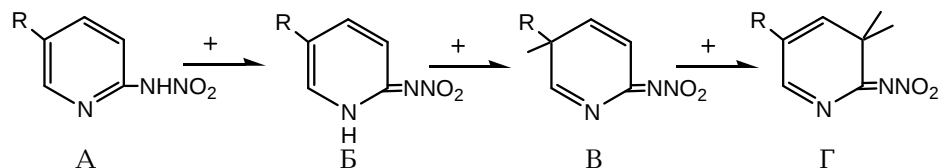


или С(3) его кольца с образованием одного или двух новых ионов, которые превращаются в молекулы. Последние в случае их реализации таутомеризуются в продукты II и (или) III данного соединения I [3].

Для подтверждения и детализации этого механизма методом РМ-3 проведены расчеты ΔH всех молекул и ионов, которые могли бы образоваться в процессе реакций трех соединений типа I, а также расчеты электронного строения их таутомерных форм А и Б и полученных из них амбидентных ионов.

Главными таутомерами 2-нитраминопиридинов, согласно их принципу ОГТ, должны быть первые два члена следующей последовательности:

Соединения I, в отличие от 2-аминопиридинов, могут существовать в двух таутомерных



формах, т.к. подвижность протона группы NH , связанной с сильной акцепторной группой NO_2 , должна быть значительно больше, чем в группе NH_2 . Поэтому величина ΔH между формами А и Б данного соединения I в газовой фазе и растворах должна быть малой независимо от наличия заместителя R, его природы и положения в кольце. Действительно, расчеты ΔH таутомерных форм А и Б незамещенного соединения (Ia), 3-метил- и 5-

метилзамещенных соединений (Iб) и (Iв) в газовой фазе показывают, что величина $\Delta\Delta H$ между ними не превышает 2 ккал/моль. При этом форма Б каждого из этих соединений более стабильна, чем их соответствующая форма А (табл. 1).

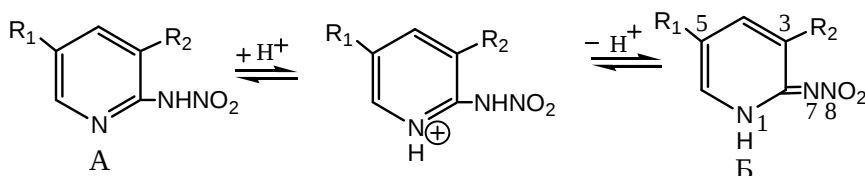
Таблица 1

Теплоты образования (ΔH , ккал/моль) таутомерных форм А и Б соединений Ia-в и заряды на их атомах

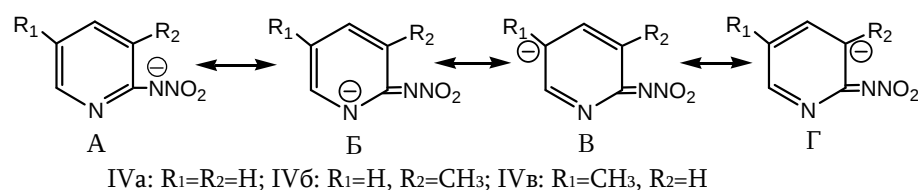
Соединение	Формы	ΔH	N(1)	C(3)	C(5)	N(7)	N(8)
Ia	À	41,42	-0,111	-0,160	-0,171	-0,249	1,256
	Á	39,89	0,332	-0,173	-0,171	-0,618	1,315
Iб	À	35,04	-0,08	-0,148	-0,171	-0,266	1,266
	Á	33,38	0,254	-0,086	-0,152	-0,593	1,293
Iв	À	31,82	-0,105	-0,153	-0,139	-0,247	1,256
	Á	30,24	0,339	-0,168	-0,136	-0,621	1,315

Поскольку перегруппировка соединений Ia-в катализируется кислотой, то равновесие между их главными таутомерами должно быть сильно смещено в сторону формы Б.

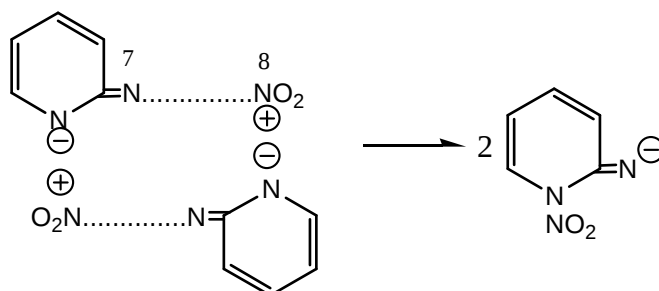
Ia: $R_1=R_2=H$; Iб: $R_1=H$, $R_2=CH_3$; Iв: $R_1=CH_3$, $R_2=H$



При переходах форм А соединений Ia-в в их формы Б наиболее сильно изменяются заряды на кольцевом атоме азота и на атоме азота иминной группы (табл. 1). Положительный заряд на атоме N(1) и большой отрицательный заряд на атоме N(7) форм Б соединений Ia-в указывают на сильное смещение электронной плотности в сторону атома N(7). Поэтому подвижность водорода в группе NH будет увеличена и из форм Б соединений Ia-в с помощью аниона кислоты, присутствующего в реакционной смеси, могут образоваться амбидентные ионы (IV). Эти ионы представим в виде следующего резонансного гибрида:

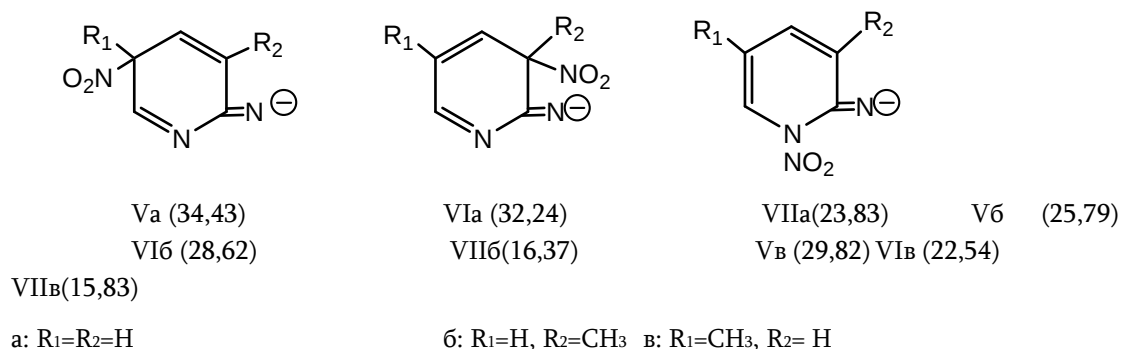


Наибольший вклад в электронную структуру ионов IVa-в должна вносить резонансная форма Б, и поэтому присоединение протона к этим ионам приведет к возврату исходной таутомерной формы Б соединений Ia-в. Однако ионы IV могут трансформироваться в другие ионы после синхронного разрыва связи N(7)-N(8) и присоединения электрофуга NO₂ к одному из отрицательных центров кольца данного иона IV. Такие реакции могут иметь место только между двумя одинаковыми ионами IV, образованными из формы Б данного соединения I, например:



метилпроизводных соединений Ia-в в газовой фазе, равны -228,7, -236,7 и -238,3 ккал/моль, соответственно. Следовательно, первая стадия реакций любых соединений типа I должна быть экзотермической, и поэтому их перегруппировку нужно проводить вначале при охлаждении реакционной смеси.

Направление атаки электрофуга NO₂ на одно или более положений кольца данного иона IV зависит от его электронного строения. Наибольшие отрицательные заряды в кольце ионов IVa и IVв находятся на атомах C(5) и C(3), а в кольце иона IVб – на атомах C(5) и N(1). При этом на атоме азота нитрогруппы, содержащейся в ионах IVa-в, как и в соединениях Ia-в, сосредоточен большой положительный заряд (табл. 1 и 2). Поэтому электрофуг NO₂ может атаковать отрицательные центры кольца ионов IVa-в с образованием трех новых ионов (V, VI и VII), которые представим вместе с величинами их ΔH (ккал/моль):

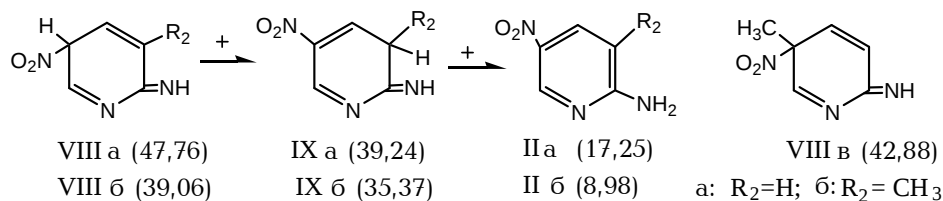


**Теплоты образования ΔH , ккал/моль) и заряды на атомах
ионов IVa-в**

Ионы	ΔH	N(1)	C(3)	C(5)	N(7)	N(8)
IVa	-14,55	-0,212	-0,228	-0,303	-0,677	1,317
IVá	-22,54	-0,219	-0,197	-0,301	-0,674	1,319
IVâ	-23,87	-0,213	-0,227	-0,283	-0,675	1,317

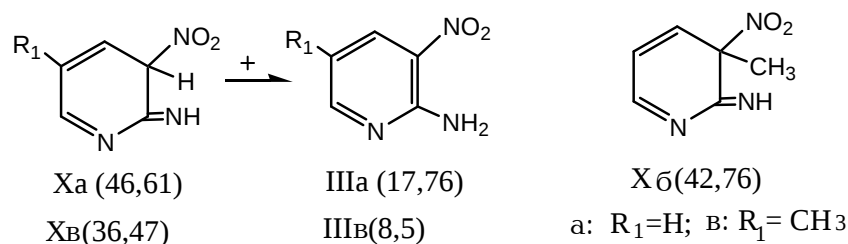
Ионы IVa-в значительно стабильнее (табл.2), чем соответствующие ионы V, VI и VII, поэтому образование новых ионов энергетически не выгодно. Вместе с тем, ионы VII не могут быть интермедиатами в перегруппировках соединений I а-в, т.к. полученные из них молекулы не являются продуктами реакций любого из соединений типа I. Однако некоторые из ионов V и VI могут превращаться в молекулы, которые способны таутомеризоваться в более стабильные, чем исходные соединения, продукты II и (или) III. Например, соединения VIII, полученные из ионов Va и Vб, будут трансформированы в 5-нитро-2-аминопиридины через их соответствующие таутомерные формы (IX). Эти превращения также представим вместе с величинами ΔH (ккал/моль) соединений VIII, IX и II.

Ион IVв не будет трансформироваться в ион Vв, т.к. соединение VIIIв, полученное из него, не является продуктом перегруппировки соединения Iв [6]. Соединения типа VIII не



будут образованы, если в положении C(5) их кольца содержится какой-либо заместитель. Следовательно, все те соединения I, в которых заместитель находится в этом положении их кольца, не могут перегруппировываться в структуры II. Наоборот, эти структуры должны быть продуктом перегруппировки тех соединений I, в которых отсутствует заместитель в положении C(5) их кольца.

Ионы IVa и IVb будут превращаться в соответствующие ионы VI, поскольку полученные из них соединения Xa и Xb могут таутомеризоваться в 3-нитро-2-аминопиридины. Эти таутомерные переходы вместе с величинами ΔH соединений X и III представим в следующем виде:



Ион VI б не может реализоваться, т.к. полученное из него соединение Xб не способно таутомеризоваться и не является продуктом перегруппировки исходного соединения Ib [6]. Отсюда следует, что структура III не может образоваться в перегруппировках любых соединений типа I, если в положении C(3) их кольца содержится заместитель. Наоборот, в отсутствие заместителя в этом положении кольца соединений I их продуктами перегруппировки должны быть 3-нитро-2-аминосоединения III. Если же в соединениях I отсутствуют заместители в положениях C(3) и C(5) их кольца, то перегруппировка таких молекул должна приводить к образованию двух ароматических структур II и III.

Действительно, соединение Ia, его 4- и 6-метилзамещенные производные перегруппировываются в смесь 5-нитро- и 3-нитро-2-аминопиридинов, тогда как перегруппировка соединений Ib и Iv приводит к образованию только одной структуры II и III, соответственно [5,6].

Из вышеизложенного следует, что перегруппировка соединений I происходит по гетеролитическому механизму и является межмолекулярной и трехстадийной. На первой стадии образуется амбидентный ион IV, полученный из таутомерной формы Б данного соединения I. Эта реакция экзотермическая, и поэтому приводит к диполь-дипольному взаимодействию между двумя одинаковыми ионами. В результате такого взаимодействия электрофуг NO₂ мигрирует к атомам C(5) и (или) C(3) кольца данного иона IV с образованием ионов V и (или) VI, соответственно. Процесс образования новых ионов энергетически невыгоден, т.к. каждый из них менее стабилен, чем исходный ион IV. Несмотря на это, некоторые ионы V и VI, реагируя с серной кислотой, превращаются в молекулы, которые являются интермедиатами в реакциях соединений I. Образование интермедиатов VIII и (или) X на второй стадии обусловлено возможностью их таутомеризации в структуры II и (или) III. Если такая возможность отсутствует хотя бы в одном из соединений типа VIII или X, то оно не будет образовано. В этом случае равновесие между ионом IV, полученным из формы Б соединения I, и одним из ионов V или VI будет полностью смещено в сторону исходного иона IV. Таутомеризация интермедиатов VIII и (или) X на третьей стадии требует затраты энергии для отрыва протона из этих соединений. Поэтому реакции ионов V и (или) VI с серной кислотой, приводящие к образованию одного или двух интермедиатов, должны быть

также экзотермическими. Действительно, реакции образования соединений VIIIa, VIIIб, Ха и Хв идут с выделением тепла. Рассчитанные величины теплот реакций образования вышеуказанных соединений VIII составляют -54,5 и -54,6 ккал/моль, а величины теплот реакций образования соединений X равны -53,5 и -53,9 ккал/моль, соответственно. Перегруппировка любого соединения типа I должна быть экзотермической, а ее движущей силой является образование более стабильных ароматических структур II и (или) III, чем его главные таутомеры.

Таким образом, механизм перегруппировки 2-нитраминопиридинов в 5-нитро- и (или) 3-нитро-2-аминопиридины подтвержден и полностью детализирован. Действительно, миграция группы NO₂ в положения C(5) и (или) C(3) кольца данного соединения I происходит в амбидентном ионе IV, а не в каком-нибудь другом интермедиате, образованном в процессе его перегруппировки. Определены структуры всех молекул и ионов, которые должны участвовать в реакциях любых соединений типа I. Установлена причина миграции группы NO₂, содержащейся в ионах IV, в положения C(3) и (или) C(5) кольца данного иона IV, и выявлена движущая сила перегруппировки любого соединения типа I.

2-ՆԻՏՐԱՄԻՆՈՊԻՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

5-ՆԻՏՐՈ ԵՎ (ԿԱՄ) 3-ՆԻՏՐՈ-2-ԱՄԻՆՈՊԻՐԻԴԻՆՆԵՐԻ

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

Ավելի վաղ, պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսության օգնությամբ, մեր կողմից բացահայտվել էր 2-նիտրամինոպիրիդինների վերախմբավորման մեխանիզմը 5-նիտրո և (կամ) 3-նիտրո-2-ամինոպիրիդինների: Այդ մեխանիզմի հաստատման և մանրամասնելու համար PM-3 մեթոդով կատարվել են բոլոր այն մոլեկուլների և իոնների առաջացման ջերմության հաշվարկները, որոնք կարող էին առաջանալ նշված դասի միացությունների որոշ ներկայացուցիչների ռեակցիաների ընթացքում: Այդ միացությունների առավել կայուն տաուտոմերային ձևից ստացվող իոնների էլեկտրոնային կառուցվածքի հաշվարկները մատնանշում են NO₂ էլեկտրոնֆուզի միգրացիայի հնարավորությունը դեպի տվյալ ամբիդենտ իոնի օղակի տարբեր դիրքերը: Ցույց է տրվել, որ այդ էլեկտրոնֆուզը կարող է անցնել ելային իոնի օղակի միայն C(3) և (կամ) C(5) ատոմներին, առաջացնելով մեկ կամ երկու նոր իոններ: 2-Նիտրամինոպիրիդինների վերախմբավորման հետագա փուլը պայմանավորված է նոր իոններից այնպիսի մոլեկուլների առաջացման հնարավորությամբ, որոնք կարող են տաուտոմերվել նրանց ռեակցիաների արգասիքներին: Ցույց է տրվել, որ օղակի C(3) կամ C(5) դիրքերում տեղակալիչ պարունակող վերը նշված միացությունների վերախմբավորումը պետք է բերի միայն մի արգասիքի առաջացմանը, մինչդեռ այդ օղակի երկու դիրքերում տեղակալիչների բացակայության ժամանակ պետք է առաջանան արգասիքներից երկուսն էլ: 2-Նիտրամինոպիրիդինների վերախմբավորման մեխանիզմը հետերոլիտիկ, միջմոլեկուլային և եռափուլ է: Հաստատված է NO₂ էլեկտրոնֆուզի միգրացիայի պատճառը դեպի տվյալ ամբիդենտ իոնի օղակի C(3) և (կամ) C(5) դիրքերը և բացահայտված է 2-նիտրամինոպիրիդինների վերախմբավորման շարժիչ ուժը:

THE REARRANGEMENT MECHANISM OF THE 2-NITRAMINOPIRIDINES TO THE 5-NITRO- AND (OR) 3-NITRO-2-AMINOPIRIDINES

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

Earlier the mechanism of rearrangement of the 2-nitraminopyridines to the 5-nitro- and (or) 3-nitro-2-aminopyridines has been revealed by us by means of prototropic tautomerism theory. Calculations of the heat of formation for all molecules and ions which may form during the reactions of several representatives of the above-indicated class of compounds have been carried out using PM-3 method to confirm and work out in detail this mechanism. Calculations of the electronic structure of the ions obtained from the most stable tautomeric forms of these compounds indicate the possibility of NO₂ electrofug migration to the different positions of the given ambident ion's ring. It has been shown that this electrofug may migrate only to the C(3) and/or C(5) atoms of the initial ion's ring forming one or two new ions. Subsequent stage of the rearrangement of the 2-nitraminopyridines is caused by the possibility of formation from the new ions such molecules which may undergo tautomerisation to their reactions' products. It has been shown that the rearrangement of any of the indicated compounds containing the substituent in the positions C(3) or C(5) of their ring must lead to the formation of the single product whereas in the absence of the substituents in this two positions of their ring – may form both products. The mechanism of the rearrangement of the 2-nitraminopyridines is heterolytic, intramolecular and three-step. It has been established the reason of the NO₂ electrofug migration to the C(3) and/or C(5) positions of the ring of the given ambident ion and the moving force of the rearrangement of the 2-nitraminopyridines has been revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мхитарян А.В, Папоян Р.Ф, Аветисян А.А. // Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №1, с.21.
- [2] Мхитарян А.В, Папоян Р.Ф, Аветисян А.А. // Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №4, с. 31.
- [3] Мхитарян А.В, Папоян Р.Ф, Аветисян А.А. // Хим.ж.Армении, 2007, т.60, №3, с. 415.
- [4] Stewart James J.P. // Comput.Chem., 1989, v.10, p.221.
- [5] Korte F. //Ber., 1952, b.85, №11, s.10.
- [6] Pino L.N., Zehrung W.S. //J.Am.Chem.Soc., 1955, v.77, p.3154.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.124. 7:518.5

ТЕМПЕРАТЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРЕДЕЛОВ ПО ДАВЛЕНИЮ
И ПЕРИОДОВ ИНДУКЦИИ ХОЛОДНЫХ ПЛАМЕН ЦИКЛОГЕКСАНА

А. А. МАНТАШЯН и Ш. Э. ШАГИНЯН

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

Поступило 15 XI 2007

В сопоставимых условиях изучены температурные зависимости пределов по давлению и времен задержек (периодов индукции) холодных пламен циклогексана с целью установления параметрических взаимосвязей между этими характеристиками. Установлено, что температурная зависимость периодов индукции τ во всем интервале ($T = 500-580$ K) описывается единой экспоненциальной функцией $\tau = \exp(-E/RT)$ с $E = 25$ ккал/моль, тогда как предел критических давлений P_k не описывается единой линейной зависимостью в координатах $\lg P_k - \frac{1}{T}$.

Рис. 3, библи. ссылок 5.

К важнейшим характеристикам холоднопламенного превращения углеводородов следует отнести пределы по давлению и периоды или времена задержек появления холодного пламени. Эти параметры характеризуют активность данного углеводорода и, следовательно, его инициирующее и активизирующее воздействие на процессы самовоспламенения и горения углеводородных топлив, в которых они содержатся в качестве примесей или специальных добавок. Знание таких параметров необходимо при реализации горения в тех или иных целях в горелочных устройствах различного назначения. Как уже установлено [1-3], холодные пламена циклогексана появляются при значительно более низких температурах и давлениях углеводород-кислородных смесей, чем холодные пламена алканов и алкенов, в частности, пропана, бутана, пропилена [4,5]. Относительно времени задержки и пределов появления холодных пламен циклогексана получены противоречивые данные [1, 2 и 3], что было объяснено в [1,2] отличием удельной поверхности реакционного пространства (реактора) S/V (где S – поверхность, а V – объем реактора). В силу высоких значений S/V реактора (реактора с малым объемом 150 см³), оказывающего подавляющее воздействие на развитие цепной

реакции, наблюдались большие времена задержек и более высокие предельные давления появления холодного пламени циклогексана[3], чем в [1, 2].

В настоящем сообщении изучены предельные давления P_k и времена задержек t появления холодных пламен в циклогексан-кислородных смесях в реакторе с относительно малым S/V ($V=840 \text{ см}^3$) с целью установления параметрических взаимосвязей между ними.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в диапазоне температур 500–580 К. Процесс изучался в статических условиях в кварцевом реакторе с $V=840 \text{ см}^3$ ($d=7,3$; $l=20 \text{ см}$) на вакуумной установке. Установка и методика эксперимента подробно описаны в [1,2]. Опыты проводились при соотношении $C_6H_{12}:O_2=1:1$, когда холоднопламенная вспышка при критическом давлении характеризуется единичным пиком ΔT саморазогрева. Как было показано в [1,2], в зависимости от условий (P , T , состав реагирующей смеси $C_6H_{12}:O_2$) холоднопламенная вспышка может иметь структуру из нескольких пиков ΔT , накладывающихся друг на друга.

Разогревы измерялись с помощью тонких, практически безынерционных хромель-алюмелевых термопар, помещенных в реактор в тонкостенных кварцевых чехлах. Сигнал по скачку температуры записывался на самописце. Вначале в откаченный реактор, термостатированный при данной температуре, напускался циклогексан при определенном давлении путем испарения его из ловушки, присоединенной к реактору. Затем напускался кислород из стеклянных баллонов установки. Рабочее давление циклогексана в реакторе всегда было ниже упругости его пара при комнатной температуре (70–80 *Torr*). За давлением следили с помощью ртутных манометров. Время задержки (в изученном интервале температур определялось при предельных давлениях появления холоднопламенных вспышек. Выше этих критических давлений внутри области холоднопламенного окисления эти времена сокращаются. Для определения предельного давления, выше которого окислительный процесс переходит в режим холоднопламенных вспышек, в опытах при данной температуре в реактор набирались смеси циклогексана с кислородом, начиная с низких давлений, когда окислительный процесс не протекал с заметной скоростью. С повышением исходного давления реагирующей смеси при данной температуре регистрировались определенные, медленно меняющиеся во времени, изменения температуры в реакторе как результат саморазогрева вследствие медленной реакции окисления циклогексана. При определенном давлении процесс из медленного режима переходил в режим холодного пламени, и регистрировались резко (скачкообразно) возрастающие пики изменения температуры ΔT .

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приводятся термограммы, зарегистрированные в последовательно проведенных опытах с различными исходными давлениями реагирующей смеси при начальной температуре в реакторе $T_p=533$ К.

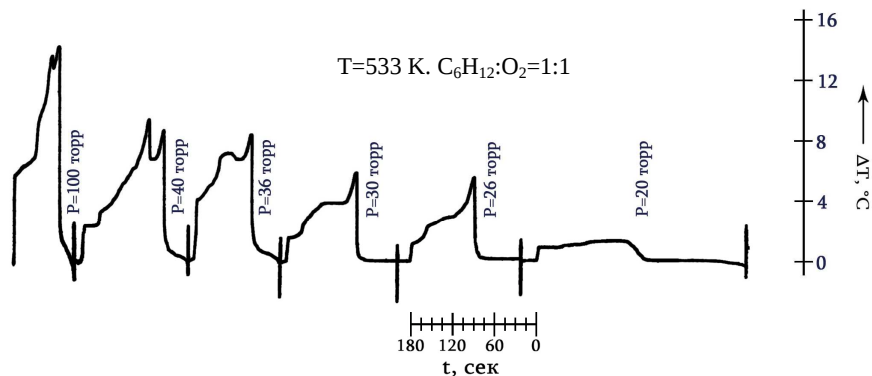


Рис. 1. Зависимость времени задержки холоднопламенной вспышки (от давления исходной реагирующей смеси $P_{исх}$. Начальная температура реактора $T_p = 533$ К. Реагирующая смесь состава $C_6H_{12} : O_2 = 1:1$. На оси ординат – шкала разогревов ΔT , на оси абсцисс – время (.

Из приведенных данных видно, что, если при $P_{исх} = 20$ Torr наблюдается лишь незначительное изменение температуры во времени, не превышающее $\sim 2^\circ\text{C}$, то уже при незначительном повышении исходного давления ($P_{исх} = 26$ Torr) наблюдается резкий скачок температуры, достигающий $\Delta T = 6^\circ\text{C}$. Далее температура во времени медленно снижается, асимптотически приближаясь к исходной температуре в реакторе. Выше критических давлений, т.е. в области холодных пламен, наблюдаются более высокие скачки температуры и регистрируется более сложная структура изменения температуры – с двумя пиками по ΔT . Отметим, что различные структуры температурных изменений холоднопламенных вспышек циклогексана в зависимости от состава, давления и начальной температуры в реакторе приводились в [1, 2]. Таким образом, данные рис. 1 демонстрируют переход окислительного процесса при $T_p=533$ К в режим холодных пламен при определенном критическом давлении $P_k = 26$ Torr и более высоких давлениях в области холоднопламенного окисления. Аналогичным образом определялись критические давления при разных температурах, которые во всех случаях появлялись после определенного периода времени задержек. Температурные зависимости времен задержек τ и пределов воспламенения P_k приводятся соответственно на рис. 2 и 3. Здесь же приводятся логарифмические анаморфозы этих зависимостей в координатах $\lg \tau - \frac{1}{T}$ (рис. 2) и $\lg P_k - \frac{1}{T}$ (рис. 3).

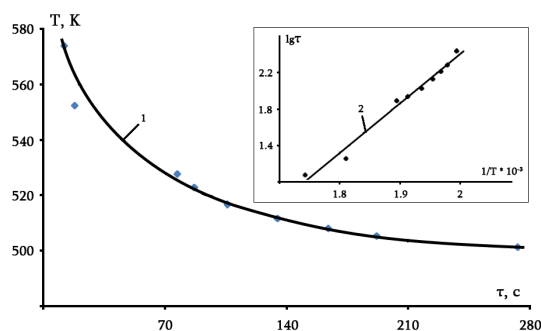


Рис. 2. Зависимость времени задержки холоднопламенной вспышки τ от температуры (кр. 1).

Логарифмическая анаморфоза в координатах $\lg \tau - \frac{1}{T}$ (пр. 2).

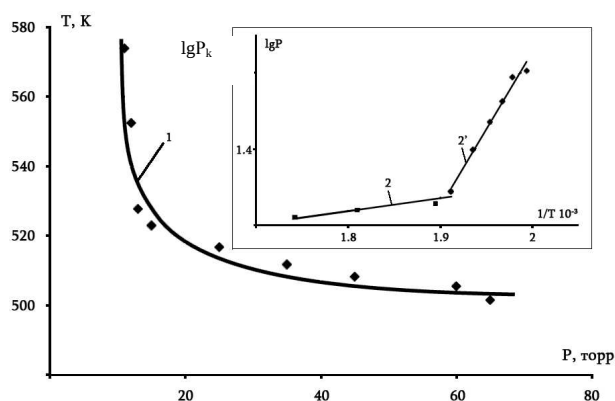


Рис. 3. Зависимость предельных давлений возникновения холоднопламенной вспышки P_k от температуры

(кр. 1). Логарифмическая анаморфоза в координатах $\lg P_k - \frac{1}{T}$ (пр. 2 и 2').

Как видим, зависимость τ от температуры T_p описывается единой экспоненциальной функцией с энергией активации $E_\tau = 25 \text{ ккал/моль}$, определенной из наклона прямой $\lg \tau - \frac{1}{T}$ ($\exp(-25000/RT)$). Между тем, температурная зависимость P_k не описывается единой экспоненциальной функцией. Данные в координатах $\lg P_k - \frac{1}{T}$ могут быть представлены двумя прямыми в области температур выше и ниже $T \sim 530 \text{ К}$. Энергии активации, вычисленные из наклонов этих прямых, оказываются равными $E_1 = 37 \text{ ккал/моль}$ в области низких температур и $E_2 = 3 \text{ ккал/моль}$ в области более высоких температур. Согласно данным [1,2], разогревы ΔT в холоднопламенном окислении циклогексана возрастают с повышением

температуры, затем уменьшаются с дальнейшим ее повышением, проходя через максимум при $T \sim 530-535$ К. На основе этих данных был сделан вывод, что подавление холоднопламенной вспышки происходит в результате перехода окислительного процесса в область отрицательного температурного коэффициента (ОТК), как и в случае холодных пламен алканов и алкенов [4,5], с той только разницей, что, если в случае циклогексана переход в область ОТК наблюдается при более низких температурах (~ 530 К), то в случае алканов и алкенов переход в область ОТК наблюдается при более высоких температурах ($\sim 620-630$ К) [4,5].

Отсюда можно заключить, что окислительный процесс превращения циклогексана протекает активнее, чем алканов и алкенов, а причины, приводящие к появлению и затуханию холодных пламен в обоих случаях, вероятно, могут быть объяснены адекватными кинетическими моделями.

Полученный результат по температурной зависимости пределов холоднопламенных вспышек, вероятно, может быть отражением влияния явления ОТК на макрокинетические характеристики холодных пламен циклогексана, в частности, на пределы по давлению. Вместе с тем, температурная зависимость периодов индукции появления холоднопламенных вспышек описывается единой экспоненциальной функцией. Этот результат, очевидно, свидетельствует о том, что в периоде индукции кинетический режим протекания окислительного процесса меняется в конце периода индукции, что и приводит к появлению холоднопламенной вспышки. В частности, в периоде индукции процесс, очевидно, протекает в режиме цепного превращения со слабо выраженными разветвлениями, и протекание процесса характеризуется наиболее медленной его стадией – зарождением цепей. В конце периода индукции, когда накопление активного, ответственного за разветвления, промежуточного продукта достигает критической концентрации, процесс переходит в быстро развивающееся русло, приводящее к вспышке.

Таким образом, при выходе из периода индукции определяющую роль начинает играть фактор разветвления. Если кинетическая модель процесса разветвления определяется протеканием нескольких элементарных актов, на конкуренцию которых может влиять температура, то вероятно, что с изменением температуры эффективность разветвлений может измениться в положительную или отрицательную сторону. В результате этого фактор разветвления может измениться как с изменением начальной температуры реактора при возникновении холоднопламенной вспышки, так и в процессе развития холодного пламени в результате возрастания температуры из-за саморазогрева. В этом случае температура, при которой наблюдается явление ОТК, может совпасть с температурой, при которой наблюдается излом на зависимости $\lg P_k - \frac{1}{T}$.

Отметим, что исследования стабилизированных холодных пламен алканов и алкенов на уровне свободных радикалов привели к выводу, что холодное пламя является цепным взрывом, который подавляется на ранних стадиях его развития возрастающей температурой (в результате саморазогревов) [5]. С повышением температуры процесс переходит в область ОТК, и цепная реакция переходит в медленное русло. Само же явление ОТК связано с

конкуренцией реакций свободных радикалов, участвующих в процессе разветвления. С повышением температуры наряду с реакцией радикала, приводящей к разветвлению, усиливается реакция его распада. В результате этой конкуренции с повышением температуры подавляется процесс разветвления, т.е. уменьшается фактор разветвления, и цепной вырожденно-разветвленный процесс замедляется в целом [5].

Очевидно, установление истинной природы процессов, приводящих к закономерностям, наблюдаемым в данной работе, будет иметь важное значение для теории и практики сложных вырожденно-разветвленных цепных реакций окисления углеводов.

ՑԻՎԼՈՂԵՔՍԱՆԻ ՄԱՌԸ ԲՈՑԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ՃՆՇՈՒՄՆԵՐԻ ԵՎ ԻՆԴՈՒԿՑԻՈՆ ՏԻՐՈՒՅԹՆԵՐԻ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՈՒՄԸ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Շ. Է. ՇԱՀԻՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի սահմանային ճնշման և ինդուկցիոն ժամանակի կախումը ջերմաստիճանից նպատակ ունենալով կապ հաստատել այդ պարամետրերի միջև:

Պարզվել է որ ինդուկցիոն ժամանակը τ ջերմաստիճանի ամբողջ միջակայքում (500-580 K) նկարագրվում է էքսպոնենցիալ օրենքով $\tau \cong \exp(-E/RT)$, $E = 25$ կկալ/մոլ ակտիվացման էներգիայով: Մինևույն ժամանակ կրիտիկական ճնշման P_k ջերմաստիճանից կախվածությունը, $\lg P_k - \frac{1}{T}$ կոորդինատով ամբողջությամբ չի նկարագրվում միացյալ գծային օրենքով, այլ նկարագրվում է անկախ երկու գծային օրենքներով:

TEMPERATURE DEPENDENCY OF CRITICAL PRESSURES AND INDUCTION PERIODS OF CYCLOHEXANE COOL FLAME

A. A. MANTASHYAN and Sh.E. SHAHINYAN

Temperature dependency of critical pressures and induction periods of cyclohexane cool flame has been studied to establish relationship between these parameters.

It was shown that temperature dependency of induction period τ can be described by exponential function $\tau = \exp(-E/RT)$ with $E = 25 \text{ kcal/mol}$ activation energy in hole temperature region (500-580 K). Whereas the temperature dependency of critical pressure P_k is impossible to describe in $\lg P_k - \frac{1}{T}$ coordinates as a complete straight line but can be described by two independent straight lines.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* // Хим.ж.Армении, 2007, т.60, № 4, с.843.
- [2] *Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* // Горение и плазмохимия, 2007, т.5, №3, с.164.
- [3] *Bonner B.H., Tipper C.F.H.* // The Combustion Institute. Pittsburgh, Pennsylvania, 1965, p.145.
- [4] *Лукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, т.12, № 5, с.789.
- [5] *Mantashyan A.A.* // The Combustion Institute. Pittsburgh, Pennsylvania, 1994, p.1563.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №5, 2007** Химический журнал Армении

УДК 541.65:543.422

**СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
1-МЕТИЛИМИДАЗОЛА С НИТРОКОМПЛЕКСОМ МЕЗО-
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОКОБАЛЬТА**

А. А. ОГАНЕСЯН

Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 22 I 2007

Кратковременная выдержка сублимированного слоя нитрокомплекса мезо-тетрафенилпорфиринатокобальта (СоТФП(NO₂)) в парах 1-метилимидазола (1-MeIm) ведет к образованию 6-координированного нитрокомплекса мезо-тетрафенилпорфиринатокобальта с транс-1-метилимидазольным лигандом (1-MeIm)СоТФП(NO₂), что показано методами ИК и электронной абсорбционной спектроскопии с привлечением данных по изотопозамещенному ¹⁵NO₂. Полученный комплекс стабилен как в твердой фазе, так и в растворе. Обсужден вопрос влияния электронной природы транслиганда на колебательные частоты координированной нитрогруппы.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 13.

Металлопорфириновый макроцикл выполняет важнейшие функции в живых организмах, выступая в качестве активного центра многочисленных ферментов. Интерес к исследованию взаимодействия нитрит-иона с металлопорфиринами, моделирующими активный центр нитрит редуктаз [1], резко возрос в последние годы в связи с выявлением важной роли этой биоактивной молекулы в физиологии и возможностью ее использования в терапевтических целях [2].

Интерес к исследованию взаимодействия диоксида азота с порфиринами кобальта связан как с близостью их структуры со структурой витамина В₁₂, так и с открывающейся перспективой использования нитрокомплексов Со-порфиринов в качестве катализаторов окисления различных субстратов [3-4].

В связи с реакционной способностью нитролиганда, легко вступающего в реакции с переносом атомарного кислорода, большинство нитрокомплексов, охарактеризованных в литературе, получено из пространственно-защищенных порфиринов [5]. В них координированная нитрогруппа находится в кармашке, образованном четырьмя пиваламидо группами, изолирующими его от окружения. В то же время как 5-координированные нитрокомплексы

[6], так и 6-координированные комплексы с транс-электронодонорным лигандом [7] легко получить на обычных порфиринах, применяя технику взаимодействия лигандов с аморфными сублимированными слоями металлопорфиринов. Полученные комплексы могут быть охарактеризованы на основании колебательной и электронной спектроскопии без мешающего влияния растворителя, и поэтому эти данные высокоинформативны.

В работе [7] были получены 6-координированные нитроаминные комплексы СоТФП, однако имидазольный комплекс, представляющий особый интерес в связи с тем, что в многочисленных ферментах металлопорфирин координирован именно с имидазольным кольцом гистидина боковой цепи, в ней не рассматривался. На пространственно-защищенном Со-порфирине были получены нитроимидазольные комплексы [8], однако они не были охарактеризованы данными колебательной и электронной спектроскопии.

Настоящая работа предпринята с целью восполнить этот пробел и на основании спектральных данных, подтвержденных изотопозамещением, проследить за влиянием природы транслиганда на колебательные частоты координированной нитрогруппы.

Экспериментальная часть

Низкотемпературные сублимированные слои Со(II)ТФП получали согласно ранее описанной методике [9]. Затем их нагревали в вакууме и в криостат подавали небольшие порции NO₂, контроль над количеством которого осуществляли посредством термпарной лампы. Выдержка слоя СоТФП в атмосфере NO₂ при начальном давлении (0,1 *Torr* в течение 2-3 *мин* приводила к количественному образованию нитрокомплекса СоТФП(NO₂).

NO₂(¹⁵NO₂) получали окислением NO(¹⁵NO) предварительно осушенным молекулярным кислородом и очищали многократной вакуумной дистилляцией с применением низкотемпературной техники. Синтез NO проводили согласно [10] и дополнительно очищали его по разработанной нами методике [11]. ¹⁵NO был приобретен в Институте изотопов (Республика Грузия) и очищен таким же способом. Свежеперегнанный 1-метилимидазол перед подачей в криостат с сублимированным слоем нитрокомплекса СоТФП(NO₂) обезгаживался методом замораживания-откачивания-оттаивания с повторением цикла 3-4 раза.

ИК спектры в области 4000-400 *см*⁻¹ с разрешением в 2 *см*⁻¹ были получены на Фурье-спектрофотометре "Nexus Nicolet". Электронные спектры поглощения (ЭСП) измеряли на спектрофотометре "Specord M-40".

Результаты и их обсуждение

Слои Co(II)ТФП , полученные вакуумной сублимацией на низкотемпературную поверхность, обладают высокой пористостью, что обеспечивает беспрепятственную диффузию лигандов в объем с последующей координацией [7].

5-Координированный нитрокомплекс CoТФП был получен действием NO_2 на сублимированные слои металлопорфирина. Детали эксперимента описаны в работе [6]. После длительной откачки под высоким вакуумом для удаления адсорбированного NO_2 на пленку подавались тщательно осушенные и обезгаженные пары 1-MeIm. В результате в ИК спектрах полосы, отнесенные к валентным колебаниям NO_2 , смещались.

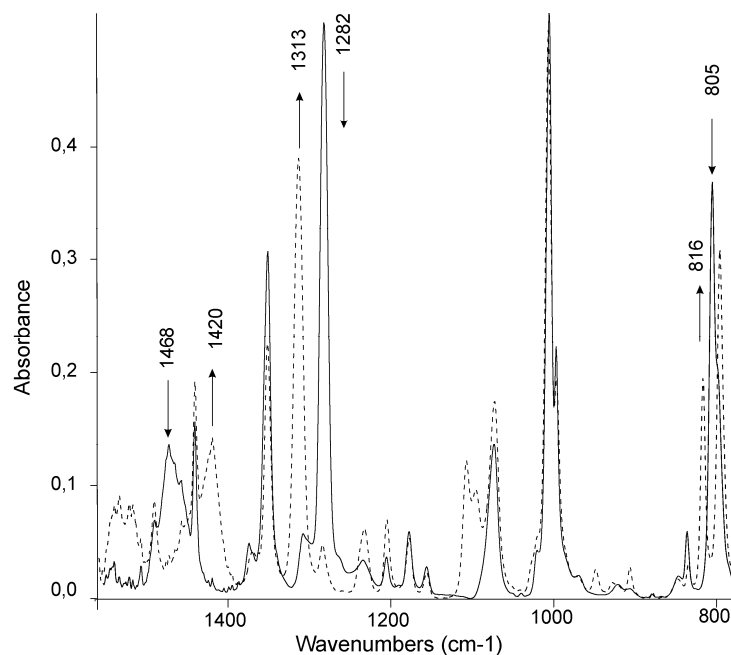


Рис. 1. ИК спектр сублимированного слоя $\text{CoТФП}(\text{NO}_2)$ до (сплошная линия) и после кратковременной выдержки (5 мин) в парах 1-MeIm ($p_0 \sim 0,1$ Торр) и длительной откачки избытка 1-MeIm (пунктирная линия).

На рис. 1 приведены спектры 5-координированного нитрокомплекса CoТФП до и после выдержки в парах 1-MeIm с последующей длительной откачкой. Как видно из спектров, эта процедура сопровождается смещением полос поглощения координированной нитрогруппы в сторону сближения частот $\nu_a(\text{NO}_2)$ и $\nu_s(\text{NO}_2)$ (табл.). При этом асимметричное колебание координированной нитрогруппы, по сравнению с 5-координированным комплексом, сдвигается в сторону меньших частот (от 1468 до 1420 cm^{-1}), а симметричное колебание претерпевает высокочастотный сдвиг (от 1282 до 1313 cm^{-1}). Кроме того, наблюдается сдвиг частоты деформационного колебания $\delta(\text{NO}_2)$ от ~ 805 до 816 cm^{-1} . Все отмеченные полосы претерпевают ожидаемые изотопные сдвиги в образце, полученном действием 1-MeIm на

слои $\text{CoTФП}^{(15}\text{NO}_2)$ (рис. 2, табл.). В низкочастотной области обнаруживается также новая малоинтенсивная полоса при 602 см^{-1} , которая в экспериментах с изотопом $^{15}\text{NO}_2$ наблюдается при 590 см^{-1} . Ее с полным основанием можно отнести к колебанию металл-лиганд $\nu(\text{Co}-\text{N}(\text{NO}_2))$.

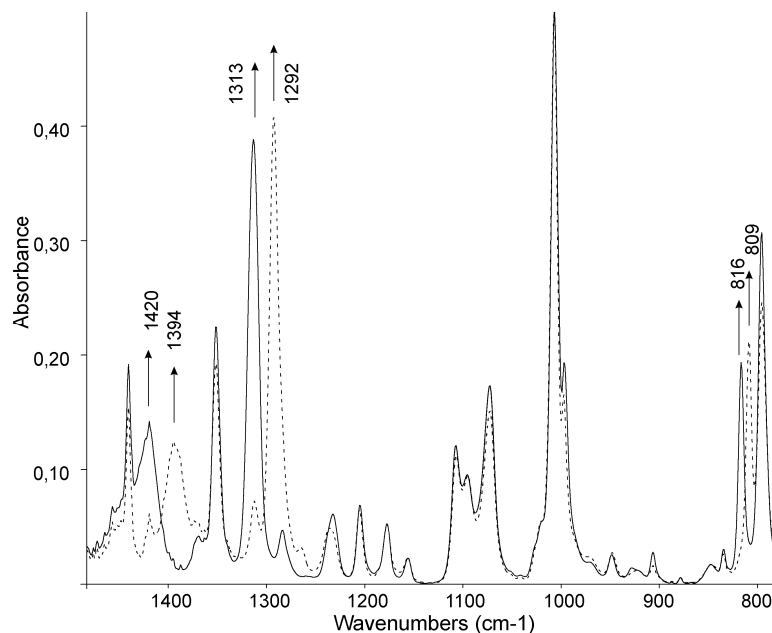


Рис. 2. ИК спектры сублимированных слоев $\text{CoTФП}(\text{NO}_2)$ (сплошная линия) и $\text{CoTФП}^{(15}\text{NO}_2)$ (пунктир), подверженных действию паров 1-MeIm.

В результате действия паров 1-MeIm на слои нитрокомплекса $\text{CoTФП}(\text{NO}_2)$ претерпевает также изменения электронный спектр поглощения (рис. 3). Полоса в видимой области спектра смещается на 20 nm в сторону больших длин волн и структурируется.

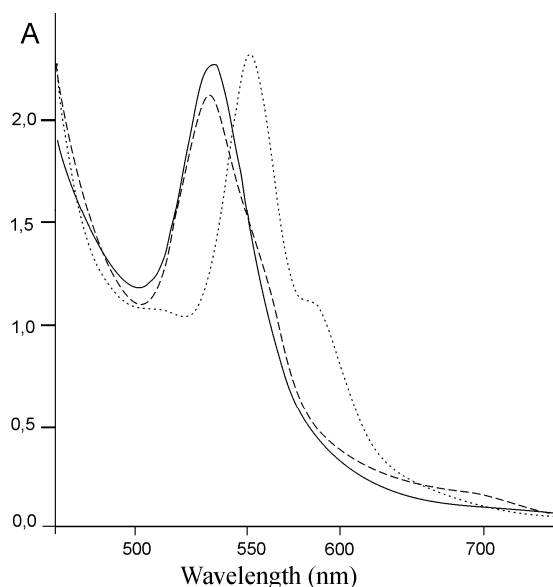
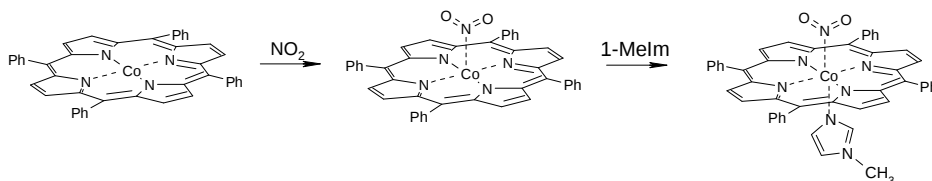


Рис. 3. Электронные спектры поглощения в видимой области CoTFП (сплошная линия), (CoTFП(NO₂) до (пунктир) и после (точечная линия) взаимодействия с 1-MeIm.

Совокупность полученных спектральных данных однозначно свидетельствует о дополнительной координации 1-метилимидазольного лиганда в трансположение к нитрогруппе с образованием 6-координационного комплекса, как это представлено на схеме.



При комнатных температурах комплекс с 1-MeIm образуется довольно быстро, в течение нескольких минут. Он стабилен в твердой фазе, и длительная откачка при комнатных и более высоких (до 350 К) температурах не приводит к заметному понижению интенсивностей полос, относимых к 6-координированной нитрогруппе. Более того, при растворении в толуоле и четыреххлористом углеороде комплекс стабилен в течение длительного времени.

Изменения спектра, подобные описанным, наблюдались ранее при образовании 6-координированных нитрокомплексов CoTFП с транспиридином, пиперидином и аммиаком [6]. Направления сдвигов частот колебаний нитрогруппы при этом одинаковы, хотя сами их величины проявляют закономерные изменения в зависимости от донорных характеристик 6-го лиганда. Надо полагать, что изменения частот колебаний координированной нитрогруппы в результате присоединения в трансположение электронодонорного лиганда связаны, прежде всего, с дополнительным переносом электронной плотности через ион

кобальта на нитролиганд. При этом для N-донорных лигандов, обладающих π -электронной системой связей (как пиридин и имидазол), должна быть учтена не только их основность, но и донорно-акцепторные свойства (π -орбиталей, поскольку нитролиганд проявляет сильные π -акцепторные свойства [5].

Таблица

Комплекс	$\nu_a(\text{NO}_2)$, см^{-1}	$\nu_s(\text{NO}_2)$, см^{-1}	$\delta(\text{NO}_2)^a$, см^{-1}	$\Delta\nu$, $\text{см}^{-1\ b}$	Ссылки
CoТФП (NO_2)	1468 (~1440)	1282 (1264)	805 (796)	186(176)	6
(Py)CoТФП (NO_2)	~1439 (1404)	1310 (1288)	816 (807)	129(126)	7
(1-MeIm)CoТФП (NO_2)	1420 (1394)	1313 (1292)	816 (809)	107(102)	Наст. работа

^a в скобках приведены данные для $^{15}\text{NO}_2$ -изотопомеров.

^b $\Delta\nu = \nu_a(\text{NO}_2) - \nu_s(\text{NO}_2)$.

В таблице приведены данные по частотам колебаний нитрогруппы в 6-координационных комплексах с Py и 1-MeIm. Являясь N-донорами, они в то же время наделены сопряженной системой π -электронов, также участвующей в связывании с металлом. Одна из колонок таблицы содержит данные по разнице частот асимметричного и симметричного валентного колебаний нитрогруппы в комплексах. Можно предположить, что эта величина будет тем меньше, чем больше суммарный перенос σ - и π -электронной плотности через d-орбитали металла на координированную в трансположении нитрогруппу. Действительно, в предельном случае нитрит-иона колебания $\nu_a(\text{NO}_2^-)$ и $\nu_s(\text{NO}_2^-)$ близки друг к другу со значением $\nu_s(\text{NO}_2^-)$, даже более высоким, чем $\nu_a(\text{NO}_2^-)$ [12]. 1-Метилимидазол – более сильный δ лиганд, чем пиридин (рКа их сопряженных кислот равны соответственно 6,95 и 5,25 [13]) – умеренный π -донор, тогда как пиридин – π -акцептор. Оба этих фактора будут способствовать росту отрицательного заряда на нитрогруппе и, согласно сказанному выше, должны привести к меньшему разделению частот валентных колебаний нитрогруппы, что и наблюдается на опыте.

Автор выражает благодарность фонду NFSAT/CRDF (Проект № ARC2-3231-YE-04) за финансовую поддержку и Куртияну Т. С. за постановку задачи.

**1-ՄԵԹԻԼԻՄԻԴԱԶՈԼԻ ԵՎ ՄԵԶՈ-ՏԵՏՐԱՖԵՆԻԼՊՈՐՖԻՐԻՆԱՏՈԿՈԲԱԼՏԻ
ՆԻՏՐՈԿՈԲՈՐԿԱԼԵՔՍԻ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Մեզո-տետրաֆենիլպորֆիրինատոկոբալտի նիտրոկոմպլեքսի ($\text{CoTPP}(\text{NO}_2)$) սուբլիմացված շերտերի հետ 1-մեթիլիմիդազոլի (1-MeIm) գոլորշիների կարճատև ազդեցությունը հանգեցնում է մեզո-տետրաֆենիլպորֆիրինատոկոբալտի (1-MeIm) $\text{CoTPP}(\text{NO}_2)$ 6-կոորդինացված նիտրոկոմպլեքսի առաջացման: Դա ցույց է տրված ԻԿ և էլեկտրոնային ադսորբցիոն սպեկտրալ եղանակներով և լրացուցիչ հիմնավորված է իզոտոպատեղակալված $^{15}\text{NO}_2$ -ի օգտագործմամբ: Ստացված կոմպլեքսը կայուն է ինչպես պինդ վիճակում, այնպես էլ լուծույթում: Քննարկված է տրանսլիգանդի էլեկտրոնային բնույթի ազդեցությունը կոորդինացված նիտրոխմբի տատանողական հաճախությունների վրա:

**SPECTRAL STUDY OF THE REACTION OF 1-METHYLIMIDAZOLE WITH NITRO
COMPLEX OF MESO-TETRAPHENYLPORPHYRINATOCOBALT**

A. A. HOVHANNISYAN

Interaction of CoTPP (TPP -dianion of *meso*-tetraphenylporphyrin) sublimed layers with low pressure NO_2 gas leads to formation 5-coordinate nitro-complex $\text{CoTPP}(\text{NO}_2)$. Exposure of these layers to the vapors of 1-methylimidazole (1-MeIm) result in the formation of the first 6-coordinate nitro complex (1-MeIm) $\text{CoTPP}(\text{NO}_2)$ with sterically unprotected Co-porphyrin. Its formation is demonstrated by the FTIR and UV-visible spectroscopy with additional support providing by use of ^{15}N -labeled nitrogen dioxide. The obtained complex is stable both in a solid phase, and in a solution. The influence of electronic nature of trans electron donor ligand on the frequencies of coordinated nitro-group in the 6-coordinate nitro-complexes of Co-porphyrins $\{(\text{L})\text{Co}(\text{TPP})(\text{NO}_2)$, where L - electron-donor ligand $\}$ is discussed. It is shown that the difference between asymmetric and symmetric stretching frequencies of coordinated NO_2 -group inversely correlates with the overall σ - and π -donor ability of the 6-th ligand.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Johnson M.K., Thomson A.J., Walsh T.A., Barber D., Greenwood C. // Biochem.J., 1980, v. 189, p. 285
- [2] Gladwin M.T., Schechter A.N., Kim-Shapiro D.B., Patel R.P., Hogg N., Shiva S., Cannon III R.O., Kelm M., Wink D.A., Espey M.J., Oldfield E.H., Pluta R.M., Freeman B.A., Lancaster Jr J.R., Feelish M., Lundberg J.O. // Nat. Chem. Biol., 2005, v. 1, p. 308 and references therein.
- [3] Goodwin J.A., Kurtikyan T.S., Bin Zheng B., Parmley D., Howard J., Green Sh., Walsh R., Standard J., Mardyukov A.N., Przybyla D. // Inorg. Chem., 2005, v.44, №7, p. 2215.
- [4] Goodwin J.A., Bailey R., Pennington W.T., Raspberry R., Green T., Shasho S., Vongsavanh M., Echevarria E., Tiedeken J., Brown C., Fromm G., Lysterly S., Watson N., Long A., De Nitto N. // Inorg. Chem., 2001, v. 40, №11, p. 4217.
- [5] Wyllie G.R.A., Scheidt W.R. // Chem. Rev., 2002, v. 102, p. 1067.
- [6] Куртикян Т.С., Степанян Т.Н., Гаспарян А.В. // Координационная химия, 1997, т. 23, с. 604.

- [7] *Степанян Т.Н., Акопян М.Е., Куртикян Т.С.* // Координационная химия, 2000, т. 26, с. 453.
- [8] *Ibers A., Jele G.P.* // Inorg. Chem., 2000, v. 39, №17 p. 3823.
- [9] *Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Гаспарян А.В., Акопян М.Е., Жамкочян Г.А.* // Журнал прикладной спектроскопии, 1990, т. 53, №3, с. 421.
- [10] *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 480
- [11] *Martirosyan G.G., Azizyan A.S., Kurtikyan T.S., Ford P.C.* // Inorg. Chem., 2006, v. 45, №10, p. 4079.
- [12] *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991.
- [13] Handbook of Chemistry and Physics, 77th Edition, Edit. D.A.Lide, 1996, p. 8.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.1 + 542.943 + 547.211

**ХИМИЧЕСКОЕ ГЕТЕРОФАЗНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И ЖЕЛЕЗА
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНОЙ ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

К. А. МАНТАШЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. В. ЗАПРОСЯН

Государственный инженерный университет Армении (Политехник), Ереван

Поступило 15 XI 2007

Показано, что под воздействием цепной газофазной реакции хлорирования углеводородов наблюдается интенсивное гетерофазное превращение сульфида цинка (ZnS) и дисульфида железа (FeS_2) при существенно пониженных температурах ($360\div 435^\circ C$).

В обоих случаях процесс начинается с выделением элементарной серы (S), по окончании образования которой имеет место выделение безводных хлоридов соответствующих металлов ($ZnCl_2$, $FeCl_3$), сублимирующих в газовую фазу и выносимых из реактора потоком реагирующих газов. Образование продуктов гетерофазного процесса и их вынос из реакционной зоны происходит отдельно (селективно-направленно) и физически, и во времени.

Табл. 1, библиограф. ссылок 36.

Проблемы переработки сульфидов различных металлов, повышение эффективности этих процессов и усовершенствование существующих технологий по-прежнему остаются актуальными. На этих важных процессах базируются промышленные производства таких металлов, как медь (Cu), молибден (Mo), железо (Fe), цинк (Zn), рений (Re) и др. Применение нового научного подхода – осуществление гетерофазных химических превращений твердофазных неорганических соединений и материалов под воздействием цепных газофазных реакций (ВЦР-процессы) [1] – открывает новые возможности на этом пути [2–18]. Важной особенностью этого подхода является то, что под воздействием цепных газофазных реакций гетерофазные превращения протекают с высокой скоростью и при существенно пониженных температурах по сравнению с традиционными методами осуществления химических превращений газ–твёрдая фаза.

Существующие традиционные методы "хлоридовозгонки", применяемые для превращения металлов в хлориды и извлечения их из природного сырья, различных соединений и материалов, как правило, осуществляются при повышенных температурах, часто в расплавах с добавками хлорсодержащих соединений и материалов [19–24]. Применяются также методы брикетирования сырья с твердофазным восстановителем и последующим воздействием газообразным хлором [25, 26]. Эти процессы также протекают при повышенных температурах. Наряду с этими высокотемпературными методами существуют также методы воздействия кислотами [27], что неизбежно приводит, в частности, к трудноразрешимым экологическим проблемам, связанным с кислотосодержащими отходами.

В предыдущих исследованиях было показано, что при воздействии на медный сульфидный концентрат (халькопирит, CuFeS_2) цепной реакцией хлорирования природного газа – метана (режим ВЦР), при температурах $600\div 800^\circ\text{C}$, а также определенных объемных соотношениях $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$ и временах контакта τ_k наблюдается интенсивное превращение халькопирита с образованием элементарной серы и безводных хлоридов железа и меди [12]. Важным обстоятельством при этом является то, что происходит раздельное выделение продуктов превращения. Вначале из реактора выходят пары серы, затем хлориды железа, и только затем уже дихлорид меди (CuCl_2). Такая переработка халькопирита позволяет избежать высокотемпературные, энергоемкие процессы плавки, которые применяются в традиционной металлургии, а также исключить стадию обжига, где сера удаляется в виде SO_2 -газа и неизбежно попадает в окружающую среду. Применение ВЦР-метода на основе газофазных цепных реакций хлорирования углеводородов и водорода позволило также из отвальных железосодержащих трудноперерабатываемых металлургических шлаков (которые весьма инертны к химическим воздействиям) полностью извлекать железо в виде безводного треххлористого железа (FeCl_3) [28, 29].

Особенностью процессов превращения в режиме ВЦР является также то, что по ходу его осуществления хлориды металлов сублимируют в газовую фазу и выносятся из реактора газовым потоком.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований по осуществлению гетерофазных превращений сульфидов цинка (ZnS) и железа (FeS_2) под воздействием цепных реакций хлорирования углеводородов.

В соответствии с принципами осуществления ВЦР-процессов, энергии связей в превращаемых твердофазных соединениях не должны превышать значения энергии связей газофазных реагентов, обеспечивающих развитие цепей в реакциях со свободными радикалами. В этом случае свободные радикалы, участвующие в цепной реакции, могут реагировать также с твердофазным соединением. Согласно данным [30], энергии связей $D_{\text{Fe-S}}=70,6\pm 5$ и $-D_{\text{Zn-S}}=48\pm 3$ ккал/моль, а в углеводородах $D_{\text{C-H}}\leq 100$ ккал/моль.

Условия эксперимента

Эксперименты проводились в проточном режиме осуществления газофазной реакции хлорирования пропан-*n*-бутановой смеси RH ($C_3H_8 + C_4H_{10}$) с хлором Cl_2 состава $Cl_2:RH = (9(9,8):1)$. Цепная реакция протекала в квазистационарном режиме в кварцевом цилиндрическом реакторе ($d=40$, $l_1=70$ и $h=300$ мм), обогреваемом терморегулируемой электропечью. Образцы с сульфидами металла помещались в реактор в кварцевой лодочке. Продукты реакции, выносимые из реактора газовым потоком, конденсировались в ловушках, помещенных на выходе из реактора. Потоки газов регулировались с помощью реометров и смешивались в шарообразном стеклянном смесителе до входа в реактор. Экспериментальная установка и методика более подробно описаны в [1, 12, 13]. В качестве исходных сульфидов использовались: 1) сульфидный цинковый концентрат (ZnS, сфалерит) следующего химического элементного состава (масс, %): Zn – 51,00; Pb – 3,00; As – 2,50; S – 31,50; нерастворимый осадок – 6,60; остальное – разные примеси; 2) дисульфид железа в виде пиритового концентрата (FeS_2 , железный колчедан) с примесью станина ($CuS \cdot FeS \cdot SnS_2$, оловянный колчедан) в пропорции: $FeS_2 \sim 70$ и $CuS \cdot FeS \cdot SnS_2 \sim 30$ %.

Превращение сульфида цинка

Процесс изучался в интервале температур от 360 до 435 °C. Время контакта варьировалось в пределах $\tau_k =$ от 9,15 до 21,7 с.

Согласно справочным данным [31–33], моносульфид цинка устойчив к термическому воздействию и при температуре 1020 °C. При этой температуре сфалерит ZnS (кубическая кристаллическая форма) лишь переходит в вюртцит (гексоганальная кристаллическая форма) и плавится. Последний разлагается, начиная с 1180 °C. Сфалерит возгоняется при 854, а вюртцит – при 1185 °C. Однако дихлорид цинка $ZnCl_2$ начинает плавиться уже при 318 °C и кипит при 732 °C, т.е. при более низких температурах, чем сульфид. Дисульфид железа FeS_2 (пирит) разлагается при 742 °C, а моносульфид FeS (пирротин) разлагается при значительно более высоких температурах – $T = 1180$ °C. Очевидно, пирит разлагается с образованием пирротина, который более устойчив к термическому разложению. Хлориды железа плавятся при сравнительно низких температурах: $FeCl_2$ – при 677, а $FeCl_3$ – 304 °C. При более низких температурах и, тем более, при этих температурах хлориды железа легко сублимируют.

Несмотря на имеющиеся справочные характеристики, в частности, ZnS испытывался на термическую устойчивость в наших условиях. С этой целью навески образцов в 5 г помещались в реактор и выдерживались в течение 60 мин при разных температурах: $T_1=499$ и $T_2=700$ °C. Затем образцы извлекались из реактора и взвешивались с целью определения убыли веса. При 499 °C убыль веса составляла 0,51 %, а при $T = 700$ °C – не

превышала 2,78 %. Эти данные говорят о том, что за более существенные изменения веса образцов в ходе эксперимента ответственным может быть процесс химического превращения при воздействии цепной реакцией (режим ВЦР) или отдельными компонентами газовой смеси, подаваемой в реактор.

Опыты проводились как в условиях воздействия только хлора (без углеводорода), так и в условиях воздействия цепной реакции (смеси хлора с углеводородом). Контрольный опыт по воздействию молекулярным хлором проводился при 432 °C, а опыты в условиях ВЦР – как при этой температуре, так и при более низких температурах (403, 360 °C). Экспериментальные данные приводятся в таблице. Все опыты проводились при практически одних и тех же временах экспозиции. Эксперименты показывают, что при воздействии хлором, и в условиях ВЦР, процесс протекает с выделением паров серы, выносимых газовым потоком из реактора в приемник-ловушку. Однако в условиях ВЦР интенсивность выделения серы намного больше. Интересно то, что при воздействии хлором (оп. №3, табл.) фиксируется уменьшение массы образца: $\Delta m = -0,63$ г или 12,66 %, со скоростью 0,283 %/мин. При той же температуре (435 °C) в режиме ВЦР масса образца возрастает: $\Delta m = +0,53$ г или на 11,44 % со скоростью 0,254 %/мин (оп. №5, табл.). С понижением температуры Δm возрастает еще больше. Так, при 403 °C $\Delta m = +0,71$ г или 14,13 % со скоростью 0,314 %/мин (оп. №4, табл.), а при 360 °C (оп. №6, табл.) $\Delta m = +0,85$ г или 16,93 % со скоростью 0,403 %/мин.

Эти результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Молекулярный хлор реагирует с меньшей скоростью, чем цепная реакция. В результате образующийся хлорид цинка успевает сублимировать и выносится из реактора. В условиях ВЦР скорость процесса выше, а хлорид цинка не успевает выноситься полностью, и в результате перехода более легкого ZnS в более тяжелый ZnCl₂ наблюдается возрастание веса твердой фазы (молекулярная масса ZnS составляет 97,38, а ZnCl₂ – 136,38 г/моль). Если еще учесть, что в условиях ВЦР определенная часть образовавшегося ZnCl₂ также выносится из реактора, то очевидно, что скорость образования при ВЦР-воздействии сильно превышает скорость при воздействии только молекулярным реагентом – хлором. Следует отметить, что упругость пара ZnCl₂ при 547 °C составляет 12 Торр [31], а при 403 и 360 °C должна быть существенно ниже, что приводит к снижению сублимации, а вынос дихлорида ZnCl₂ из зоны реакции будет затрудняться и по этой причине тоже.

Таким образом, воздействие цепной газофазной реакцией позволяет превращать сульфид цинка с большими скоростями и при пониженных температурах. Этот гетерофазный ВЦР-процесс нового типа, с новой научной основой может получить практическое приложение в области переработки сульфидных цинковых концентратов. При этом каждый из основных продуктов ВЦР-переработки – элементарная сера и дихлорид цинка, имеют самостоятельное применение. При необходимости хлорид цинка можно восстановить либо электролизом (с возвратом хлора в производственный цикл), либо в ВЦР-процессе, как в случае хлоридов меди [34].

Таблица

Экспериментальные данные по превращению сульфида цинка

Опыт №	Масса ис- ход- ного образ- ца, г	Объемное соотноше- ние газо- вых реа- гентов Cl ₂ :RH	Тем- пе- ра- тура реак- ции, °C	Время экспо- зиции опыта, мин	Время кон- такта реак- ции, с	Изменение массы ис- ходного об- разца Δm, г(+,-)	Превра- щение %, %/мин	Приме- чание
1	5,00	—	499	60	—	-0,25	0,51 0,0085	опыт на разложение
2	5,00	—	701	60	—	-0,14	2,78 0,046	опыт на разложение
3	5,00	Только Cl ₂	432	45	10,21	-0,63	12,66 0,283	—
4	5,00	9,6:1	403	45	9,15	+0,71	14,13 0,314	—
5	5,00	9,75:1	435	45	21,56	+0,53	11,44 0,254	—
6	5,00	9,27:1	360	42	13,83	+0,85	16,93 0,403	—

Превращение дисульфида железа

Превращение дисульфида железа, пирита FeS_2 под воздействием цепной реакции протекает и интенсивнее, и при более низких температурах, чем превращение ZnS . Термическая устойчивость FeS_2 нами проверялась при 508°C . Потеря веса образца при указанной температуре с навеской в 5 г за 38 мин составляет 10%. Процесс превращения FeS_2 в режиме ВЦР (воздействие смесью хлора с углеводородом пропан-бутановой фракции) начинается выделением элементарной серы в парообразном виде, как и в случае превращения сульфида цинка. После окончания процесса выделения серы наблюдается выделение хлоридов железа в парообразном состоянии, также выносимых газовым потоком из реактора. Оба продукта (сера и хлориды железа) последовательно оседают в приемнике-ловушке. Такое поэтапное выделение продуктов превращения может быть выгодно использовано при разработке соответствующих технологических процессов. Опыты показывают, что превращение сульфида железа наблюдается также и при воздействии только газообразным хлором. Однако при воздействии цепной реакцией процесс протекает при существенно пониженной температуре $\sim 300^\circ\text{C}$.

Надо подчеркнуть, что опыты по превращению дисульфида железа носили сугубо качественный характер. Они лишь демонстрируют принципиальную возможность осуществления процесса превращения FeS_2 в режиме ВЦР, что, помимо научного, может представлять и конкретный практический интерес. Полученные результаты выдвигают необходимость подробного кинетического исследования этого нового гетерофазного процесса химического превращения. Несколько неожиданным, на первый взгляд, является то обстоятельство, что несмотря на то, что энергия Fe-S связи существенно выше, чем энергия Zn-S связи (как мы видели по приведенным выше справочным данным), тем не менее, превращение FeS_2 в условиях ВЦР протекает при более низких температурах. Это, вероятно, связано с тем, что в справочнике [30], очевидно, приводится усредненная величина энергии связи Fe-S в FeS_2 . Между тем, как мы видели также по данным распада и термической устойчивости пирита и пирротина, первичные связи в FeS_2 , очевидно, существенно слабее связи Fe-S в пирротине. Поэтому после относительно легкого удаления первого атома серы в ВЦР-процессе оставшаяся структура, находясь в активной газовой среде, содержащей атомы и радикалы, реагирует с этими активными частицами, не успевая образовать новую, более устойчивую структуру – пирротин. Все эти доводы и суждения должны быть, естественно, проверены в подробных кинетических экспериментах количественного плана.

Таким образом, под воздействием цепной газофазной реакции хлорирования углеводородов гетерофазное превращение сульфидов цинка и железа протекает с образованием элементарной серы и хлорида металла. При этом процесс начинается с выделением серы и только спустя некоторое время наблюдается сублимация и вынос из реактора хлорида меди. В связи с этим отметим, что такая четко выраженная стадийность была также наблюдаема и при ВЦР-превращении титановых концентратов, содержащих примеси железа, под воздействием цепной реакции хлорирования углеводородов [9, 10,

35, 36]. В начале процесса образуется и сублимирует в газовую фазу хлорид железа, и если остановить процесс на этой стадии, то в остатке остается оксид титана – рутил. Если продолжить процесс, то начинается хлорирование титана, который легче сублимирует в газовую фазу и также выносится из реактора газовым потоком. Эти вопросы и ряд других особенностей гетерофазных ВЦР-процессов превращения сульфидных соединений, конечно, требуют более детальных исследований. Однако полученные в данной работе результаты могут стать серьезным подспорьем для решения практических задач в вопросах разработки новых эффективных способов переработки различных сульфидных соединений и концентратов.

ԱՇԽԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԳԱԶԱՑԱԶ ՇՂԹԱՑԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՑԻՆԿԻ ԵՎ ԵՐԿԱԹԻ ՍՈՒԼՖԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐԱՑԱԶ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄ

Կ. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Վ. ԶԱՊՐՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ածխաջրածինների քլորացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ նկատվում է ցինկի սուլֆիդի ZnS և երկաթի երկսուլֆիդի FeS_2 ուժգին հետերաֆազ փոխարկում՝ զգալիորեն ցածր ջերմաստիճաններում ($360\div 435^\circ C$):

Երկու դեպքում պրոցեսը սկսում է տարրական ծծմբի առաջացմամբ, ինչի գոյացման ավարտից հետո տեղի է ունենում համապատասխան մետաղների անջուր քլորիդների առաջացում, որոնք սուբլիմում են գազային ֆազ և դուրս բերվում ռեակտորից ռեազիրող գազերի հոսքով: Հետերաֆազ պրոցեսի արգասիքների առաջացումը և նրանց դուրս բերումը ռեակցիոն հանգույցից տեղի է ունենում առանձին առանձին (ընտրողական-ուղղորդված) և՛ ֆիզիկապես, և՛ ժամանակի մեջ:

HETERO-PHASE CHEMICAL CONVERSION OF ZINC AND IRONS SULPHIDES UNDER THE EFFECT OF GAS-PHASE CHAIN REACTION OF HYDROCARBONS CHLORINATION

K. A. MANTASHYAN, A. A. MANTASHYAN and A. V. ZAPROSYAN

It was established that under effect of gas-phase hydrocarbons chlorination chain reactions the zinc sulphide ZnS and iron disulphide FeS_2 convert at the essentially low temperatures ($360 \div 435^\circ C$).

In the both cases the process starts with formation of elementary sulfur and only after this conversion takes place separation waterless chlorides of corresponding metals. Formed products sublimated in gas-phase and leaved the reactor by reacting gas stream. The products of heterophase processes and their passing through the reacting zone takes place separately (selectively directed) both physical and by time.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mantashyan A.A. // Chemical Physics Reports. 2001, v.19, №11, p.2163.
- [2] Карапетян А.З., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1984, т.37, №2, с.73.
- [3] Карапетян А.З., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1984, т.37, №2, с.73.
- [4] Вардересян Г.Ц., Карапетян А.З., Ниязян О.М., Гюльзаян А.А., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1984, т.32, №2, с.76.
- [5] Манташян А.А., Асланян А.Т., Гюльзаян А.А., Ниязян О.М., Вардересян Г.Ц., Хачатрян Л.А. Пат. 1126617 (1993), РФ // Б.И., 1984, №44.
- [6] Багдасарян В.Р., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Кинетика и катализ, 1986, т.27, вып.1, с.16.
- [7] Косоян А.Ж., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1986, т.39, №4, с.208.
- [8] Bagdasaryan V.R., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Mantashyan A.A. // React. Kinet. Catalyses Letters, 1986, v.30, №2, p.391.
- [9] Mantashyan A.A., Bagdasaryan V.R., Zaprosoyan A.V., Niazyan O.M., Martirosyan V.A. // Conversion of metal oxides and sulphides by a gas-phase chain reactions. XI-th International Symposium on Combustion Processes, Miedzizdroje, Poland, 1989, p. 13.
- [10] Mantashyan A.A., Bagdasaryan V.R., Zaprosoyan A.V., Niazyan O.M., Martirosyan V.A. // Archivium Combustions, 1990, v.10, №1-4, p.133.
- [11] Манташян А.А., Мартиросян В.А., Арсентьев С.Д., Запросян А.В. Пат. 1742342 (1993), РФ // Б.И., 1992, №23.
- [12] Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В., Манташян К.А. // Арм. хим. ж., 1993, т.46, №1-2, с.8.
- [13] Манташян А.А. // Кинетика и катализ, 1997, т.38, №5, с.671.
- [14] Մանթաշյան Ա.Հ., Մանթաշյան Կ.Ա., Գյուլզյան Գ.Ս. Գյուլզյան Գ.Ս. 350 A2 (1997), ՀՀ // Արմ. սեփ., 1997, թ1(3), էջ36:
- [15] Косоян А.Ж., Манташян А.А. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №3-4, с.144.

- [16] *Манташян К., Шахбазян А., Торосян А.* // Сборник материалов годичной научной конференции ГИУА, Ереван, 1999, с.55.
- [17] *Манташян К.А., Шахбазян А.А., Манташян А.А.* // “Химическая наука Армении на пороге XXI века”. Сборник тезисов конференции, Ереван, 2000, с.184.
- [18] *Манташян А.А., Манташян К.А.* // Сборник тезисов Второй Международной конференции, Секция – Металлургия цветных металлов, Красноярск, Россия, 2003, с. 72.
- [19] *Евдокимов В.И.* Химическая возгонка. М., Знание, 1984.
- [20] *Спицин В.И., Гвоздева О.М.* Хлорирование окислов и природных соединений. М., ОНТИ, 1931.
- [21] *Евдокимов В.И., Бабиевская И.З., Дробот Н.Ф.* // ЖНХ, 1985, т.30, №6, с.1507.
- [22] *Мазаник В.Н., Ранский Б.Н., Дробченко А.Т., Хараним В.А.* // В сб. “Комплексная переработка отвальных шлаков медеплавильного производства”. Комплексная переработка полиметаллического сырья. М., Металлургия, 1965, с.297.
- [23] *Wood R.A.* // Light Metall Age., 1961, v.19, №14, p.6.
- [24] *Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М.* Производство четыреххлористого титана. М., Металлургия, 1987.
- [25] *Серянов Г.В., Вакс С.А., Желтова В.В., Страшун Е.П.* // ЖНХ, 1967, т.12, №1, с.8.
- [26] *Dunn W.E.* // Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 1960, v.218, №1, p.6.
- [27] *Белякова Е.Н., Дворникова А.А., Широкова Г.А.* Солянокислотный метод переработки ильменитовых концентратов. Киев, Наукова Думка, 1971.
- [28] *Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В.* // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №6, с.351.
- [29] *Манташян А.А., Мартиросян В.А., Гюльзаян А.А., Саркисян Н.С., Вардересян Г.Ц., Демирчян Р.А., Запросян А.В.* Пат. 1387457 (1993), РФ // Б.И., 1988.
- [30] Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / под ред. К.С. Краснова. Л., Химия, 1979.
- [31] *Фурман А.А.* Неорганические хлориды. М., Химия, 1980.
- [32] *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник химика. Киев, Наукова Думка, 1974, с.971.
- [33] Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. М., Химия, 1964.
- [34] *Манташян К.А., Манташян А.А., Межлумян К.Ю.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.1, №3-4, с.121.
- [35] *Манташян А.А., Запросян А.В., Мартиросян В.А.* // Арм. хим. ж., 1990, т.43, №6, с.353.
- [36] *Манташян А.А., Мартиросян В.А., Вардересян Г.Ц., Запросян А.В.* Пат. 1698189 (1993), РФ // Б.И., 1991, №46.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.284

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

В. Н. ОВЧИЯН, Э. Б. ОГАНИСЯН и А. Е. ГРИГОРЯН

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

Поступило 25 I 2007

Изучены условия образования ультрадисперсной аморфной двуокиси кремния при взаимодействии силиката натрия с хлоридом аммония в водно-спиртовой среде при комнатной температуре. Установлено, что в зависимости от концентрации исходных растворов осаждаются частицы двуокиси кремния разных размеров.

Табл. 1, библиограф. ссылок 10.

Двуокись кремния с удельной поверхностью 175-380 $\text{м}^2/\text{г}$ и размерами частиц 5-40 нм (так называемый аэросил) получают разложением паров четыреххлористого кремния (SiCl_4) в атмосфере водяного пара при 1100-1400°C [1]. Более крупные частицы аморфной двуокиси кремния с удельной поверхностью около 50 $\text{м}^2/\text{г}$ (так называемая белая сажа) получают осаждением из растворов силиката натрия кислыми реагентами обычно в присутствии солей металлов II и III групп, играющих роль коагулянтов. Далее следует фильтрация, промывка, сушка, иногда размол. Кроме того, SiO_2 получают действием водного раствора аммиака на кремнефторид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [1].

Основой для получения особо чистого кремнезема золь-гель методом служат кремнеорганические эфиры (в частности, тетраэтоксисилан) при их кислотном гидролизе [2,3].

Достаточно хорошо известны и распространены способы получения мелкодисперсной двуокиси кремния путем обработки водного силикатного щелочного раствора (СЩР) кислым агентом, в частности, при температурах 35-95°C [4,5] с последующим длительным упариванием и сушкой.

Известные методы получения двуокиси кремния отличаются либо низкой дисперсностью получаемого продукта, либо достаточно сложной технологией.

Способы осаждения мелкодисперсной аморфной двуокиси кремния из СЩР кислыми реагентами, несмотря на некоторые усовершенствования, со временем не претерпели принципиальных изменений.

Методика эксперимента

В данной работе исследования проводились с использованием натриевого СЩР с силикатным модулем $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=3:1$ (молярное соотношение) и слабых водно-спиртовых растворов хлористого аммония (NH_4Cl) при обычных температурах (20-25°C) [6].

В качестве активного начала, вызывающего быстрое осаждение ультрадисперсной аморфной SiO_2 из СЩР, были использованы кислые водно-спиртовые растворы NH_4Cl (рН 6,0-6,5). Их использование основано на установленных ранее специфических свойствах кислых спиртовых растворов [7,8].

Указанные растворы NH_4Cl позволяют выделить SiO_2 даже из весьма разбавленных СЩР с высокой степенью выхода (>85%). Полученные осадки далее подвергались фильтрации, промывке и сушке при 30-40°C.

Дисперсность полученной двуокиси кремния определяли различными методами.

1) Методом определения удельной поверхности порошков по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха (метод Б.В. Дерягина) [9]. Метод применим для частиц с размерами >70 нм.

2) Электронно-микроскопическим методом. Определения проводились на трансмиссионном электронном микроскопе фирмы "Tesla BS-500" (разрешающая способность 7Е). Препараты были изготовлены методом самооттененных одноступенчатых псевдореплик.

3) Расчетным методом на основе рентгенограмм (формула Селякова) [10]. $U=25$ кВ, $I=5$ мА, катод-Cu ($K_{\text{Cu}\alpha}$).

Результаты и их обсуждение

В таблице представлены результаты экспериментов при различных концентрациях водно-спиртового раствора хлорида аммония и раствора силиката натрия при постоянном молярном соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3:1$.

Результаты исследования показали, что в зависимости от концентрации исходных растворов силиката натрия и хлорида аммония осаждаются разные по размерам частицы двуокиси кремния. При низких концентрациях СЩР 32-50 и NH_4Cl 3,0-6,5 г/л наблюдается выпадение высокодисперсных частиц SiO_2 с размерами <65 нм. При более высоких концентрациях осаждаются сравнительно крупные частицы SiO_2 (>65 нм).

После гидроклассификации полученных осадков из низкоконтрированных исходных растворов можно выделить ультрадисперсные частицы с размерами 20-25 нм.

Были проведены также контрольные сравнительные определения размеров ультрадисперсных частиц SiO₂, полученных предлагаемым способом, и аэросила марки А-175 (ГОСТ 14422-77). Они составили по электронно-микроскопическому методу и по формуле Селякова в среднем соответственно 25 и 24 нм для частиц, полученных в данной работе, и 30 и 25 нм для аэросила.

После отделения SiO₂ и соответствующей корректировки полученный фильтрат может быть повторно использован по назначению. Следует указать, что изменение концентрации этилового спирта в пределах 18-23% не оказывает влияния на результаты опытов.

Таким образом, предлагаемая технология получения ультрадисперсной двуокиси кремния отличается простотой, легкой реализуемостью и экономичностью. Она открывает возможности получения высокодисперсных продуктов путем обработки не только СЩР, но также и сложных многокомпонентных систем (например, горных пород).

Таблица

N п/п	Концентрация исходных растворов			Размеры частиц SiO ₂ , нм		
	СЩР, г/л	NH ₄ Cl, г/л	C ₂ H ₅ OH, %	по методу Дерягина	по электронно-микроскопическому методу	по формуле Селякова
1	32,35	3,9	18,4	<70	60-65	55-60
2	35,6	4,7	19,0	<70	60-65	55-60
3	41,2	6,7	21,3	<70	60-65	55-60
4	49,0	5,9	20,2	>70	>75	>60
5	60,5	6,9	20,5	>70	>75	>60
6	80,6	8,9	22,0	>70	>75	>60
7	105,0	9,0	23,0	>70	>75	>60
8*	35,6	4,7	19,0	<70	20-30	24-25

* после гидроклассификации

ԳԵՐՄԱՆՐԱՏՎԱԾ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԵՐԿՕՔՍԻՂԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Վ. Ն. ՕՎՉԻՅԱՆ, Է. Բ. ՂՈՎԶԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ա. Ե. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ջրասպիրտային միջավայրում նատրիումական սիլիկատի և ամոնիումի քլորիդի փոխազդեցությունից սենյակային ջերմաստիճանում գերմանրատված ամորֆ սիլիցիումի երկօքսիդի առաջացման պայմանները: Պարզվել է, որ ելման լուծույթների կոնցենտրացիայից կախված տեղի է ունենում սիլիցիումի երկօքսիդի տարբեր չափերի մասնիկների նստեցում:

OBTAINING OF THE ULTRA-DISPERSION SILICON DIOXIDE

V. N. OVCHIYAN, E. B. OGANISYAN and A. E. GRIGORYAN

Ultra-dispersion amorphous silica formation conditions by the sodium silicate water solutions at usual temperature has been studied. As acid matter for the silica sedimentation the ammonium chloride water-spirit solutions have been used.

It has been determined that different dimension of small particles of the silica are formed depending on the initial solutions concentration. After hydro-classifying the sediment obtained from low concentrated initial solutions, ultra-dispersion particles with 20-25 nm scales can be separated.

The offered ultra-dispersion silica technology is simple and economical. It opens the possibility not only for silicate alkaline solutions, but also for more complicated multicomponent systems processing.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Химический энциклопедический словарь. М., Советская энциклопедия, 1983, с.284.
- [2] Bertoluzza A., Fagnano C. // J. Non-Cryst. Solids, 1982, v. 48, №1, p. 117.
- [3] Панасюк Г.П., Амбарцумян С.Г. // Неорганические материалы, 1988, т. 24, №5, с. 775.
- [4] Оганесян Э.Б., Оганесян К.Б., Галстян В.Д., А. с. СССР 1212942 (1985) // Бюллетень "Открытия, изобретения", 1986, №7, с. 125.
- [5] Семенова Л.Г., Михайленко Е.Л., Булгакова Ю.О. А. с. России 2042620 (1993) // Бюллетень "Изобретения", 1995, №24, с. 157.
- [6] Пат. Армении 1829 (2006) // Бюллетень "Промышленная собственность". 2006, №3, с. 12.
- [7] Колотыркин Я.М., Коссый Г.Г. // Защита металлов, 1965, т. 1, с. 272.
- [8] Овчян В.Н., Абалян Н.П., Буддукян А.М. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №12, с. 1083.
- [9] Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л., Химия, 1974, с. 244.
- [10] Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М., Металлургия, 1982, с. 180.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №5, 2007** Химический журнал Армении

УДК 541.183+543.544

**ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СМЕСИ H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 НА
ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОРДЕНИТАХ ШИРАКА
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Փ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 15 XI 2006

Хроматографическим методом изучены адсорбционные свойства природного и модифицированного морденита Ширака по отношению H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 . Определены изостерические теплоты адсорбции H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 . Показано, что природный морденит разделяет эту смесь и может быть с успехом применен для разделения воздуха и получения O_2 , N_2 , Ar , и смеси H_2 - CH_4 . Деалюминированный образец не разделяет O_2 и Ar , но разделяет остальные газы.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 6.

В Армении имеется несколько месторождений природных цеолитов, которые благодаря большим запасам, высокому содержанию цеолитов и их качествам могут найти промышленное применение [1]. Одним из важнейших направлений их использования является изготовление адсорбентов с заданными сорбционными и селективными физико-химическими свойствами [2]. Метод газовой хроматографии широко применяется для исследования химии поверхностных и адсорбционных свойств цеолитовых адсорбентов в области крайне низких заполнений [3-5].

В настоящей работе приводятся результаты изучения возможности разделения хроматографическим методом смеси O_2 , N_2 , Ar и CH_4 на природных и модифицированных морденитах ширакского месторождения Армении.

В качестве критерия селективности выбрана изостерическая теплота адсорбции как основная характеристика разделения при весьма малых заполнениях. Выбор адсорбатов сделан исходя из того, что: а) разделение смеси O_2 , N_2 , Ar имеет важное прикладное значение для адсорбционного разделения воздуха и получения O_2 , N_2 и Ar ; б) все эти

газы неполярные, но их квадрупольные моменты различны, хотя кинетические диаметры молекул и поляризуемости близки. Поэтому и теплоты адсорбции чувствительны к изменениям структуры и электрического поля цеолита; в) разделение H_2 и CH_4 также имеет важное практическое значение.

Размер и форму окон полости цеолита можно регулировать, например, деалюминированием.

Экспериментальная часть

Перед испытанием все цеолиты подвергались вакуумной термической обработке при $t=450^\circ\text{C}$ и $p=10^{-3}$ мм рт.ст. в течение 4 ч. Деалюминирование проводилось следующим образом. Гранулы морденита зернением 0,63-0,315 мм предварительно сушили при 110°C в течение 1,5 ч. Далее добавляли 0,5 л 1 N соляной кислоты и кипятили 4,5 ч. Условия хроматографического эксперимента были следующими: хроматограф “ЛХМ – 8”, длина колонки $l=2$ м, диаметр колонки $d=3$ мм, температура колонки $45-273^\circ\text{C}$. Детектор работал по принципу теплопроводности, газ-носитель – гелий, $v=10$ мл/мин.

В отличие от ноемберянского клиноптилолита [6] природный морденит Ширака полностью разделяет смесь H_2 , O_2 , N_2 , Ar, CH_4 (рис.1).

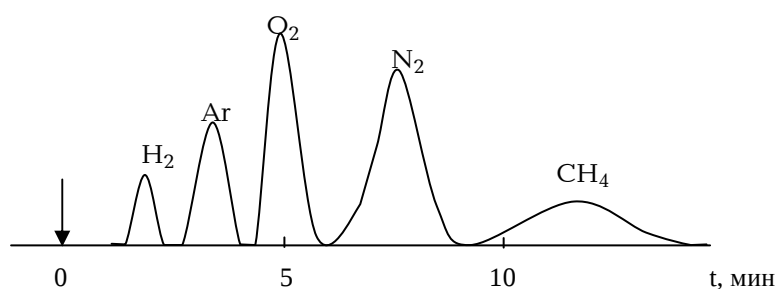


Рис. 1. Хроматографическое разделение смеси H_2 , O_2 , N_2 , Ar, CH_4 на природном мордените Ширака, $l=2$ м, $v=10$ мл/мин, $t=46^\circ\text{C}$.

Если в газохроматографических опытах с данной колонкой сохраняется постоянная объемная скорость газа-носителя, то время исправленного удерживания t_r^0 зависит от T по следующей формуле [4]:

$$\lg t_r^0 = -\frac{\Delta H}{4.75T} + B, \quad (1)$$

где ΔH – изостерическая теплота адсорбции, T – абсолютная температура, t_r^0 – исправленное время удерживания.

Из этой зависимости определялась изостерическая теплота адсорбции – ΔH .

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены теплоты адсорбции H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 на природном мордените Ширака, определенные вышеописанным методом, а также некоторые физико-химические свойства указанных газов [5].

Таблица 1

Теплоты адсорбции и физико-химические свойства H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4

Адсорбат	Квадрупольный момент $\text{\AA}^3$	Поляризуемость $\text{\AA}^3$	Кинетический диаметр $\text{\AA}$	Адсорбция ΔH , кДж/моль	
				природный	модифицированный
O_2	0,1	1,2	3,46	22,51	15,02
Ar	0	1,6	3,84	15,06	15,00
N_2	0,31	1,4	3,64	33,35	24,94
CH_4	0	2,6	3,80	24,26	24,31
H_2	0	0,4	2,40	6,36	6,36

Общую энергию взаимодействия можно представить как сумму: 1) энергии, обусловленной дисперсионным и поляризационным взаимодействием (ΔH_1), и 2) энергии квадрупольного и дипольного взаимодействия (ΔH_2).

На рис. 2 приведены зависимости изостерической теплоты адсорбции от поляризуемости.

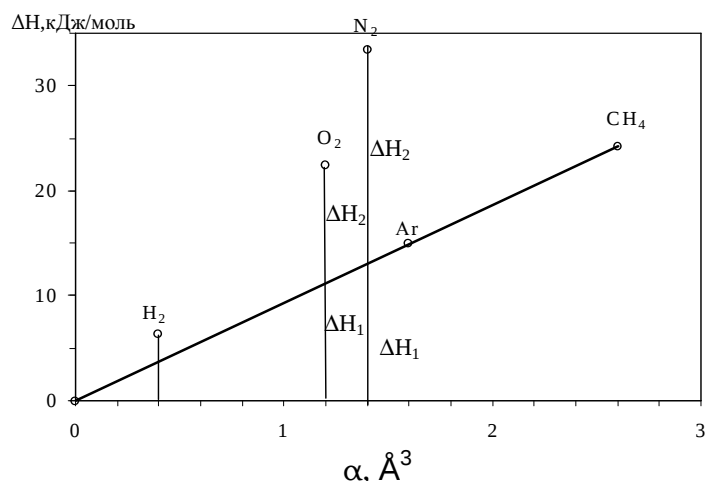


Рис. 2. Зависимости изостерической теплоты адсорбции (ΔH) H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 от поляризуемости на природном мордените Ширака.

Поскольку H_2 , CH_4 и Ar не имеют электростерического (квадрупольного) момента, то теплота адсорбции (ΔH) прямо пропорциональна поляризуемости (α). Из этой линейной зависимости методом интерполяции для N_2 и O_2 , имеющих квадрупольный момент, определялся вклад, который вносят дисперсионные взаимодействия в изостерическую теплоту адсорбции.

$$\Delta H_1^{\text{N}_2} = 15,99 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad \Delta H_1^{\text{O}_2} = 13,64 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Затем по разности были вычислены величины энергии квадрупольного момента. В табл. 2 приведен вклад различных видов взаимодействия как для природных, так и для модифицированных морденитов, приведены также данные Барера [5].

Таблица 2

Вклад различных видов энергий взаимодействия для природного и модифицированного морденита

Адсорбат	Природный морденит Ширака ΔH , кДж/моль			Морденит Ширака, модифицированный HCl ΔH , кДж/моль		
	ΔH	ΔH_1	ΔH_2	ΔH	ΔH_1	ΔH_2
O_2	22,51	13,64	8,87	15,22	11,72	3,50
N_2	33,35	15,99	17,36	24,94	14,00	10,94
Ar	15,06	15,6	0	15,1	15,1	0
CH_4	24,26	24,26	0	24,31	24,31	0
H_2	6,36	6,36	6	6,36	6,36	0
N_2^*	27,17	12,91	14,26			

Теплота адсорбции N_2 на ширакском мордените больше, чем на NaX , т. к. ширакский морденит – кальцевый цеолит, а NaX – натриевый.

Таким образом, как видно из табл. 1 и 2, обработка морденита раствором HCl , т. е. деалюминирование, влияет только на адсорбцию O_2 и N_2 , которые имеют квадрупольный момент. Удаление катионов алюминия сопровождается удалением других катионов и ослаблением электрического поля катионов. Деалюминирование не влияет на дисперсионный вклад. Большая изостерическая теплота адсорбции N_2 обусловлена большим квадрупольным моментом, а теплота адсорбции CH_4 – большой поляризуемостью. Размеры окон полостей морденита ($\sigma_m = 3,9\text{Э}$) больше, чем кинетический диаметр изучаемых газов. Поэтому все изучаемые газы разделяются. N_2 разделяется от O_2 за счет большого квадрупольного момента $\alpha(\text{N}_2)=0,31$, $\alpha(\text{O}_2)=0,1$. Теплоты адсорбции H_2 и CH_4 сильно различаются за счет большой разницы поляризуемости ($\alpha(\text{H}_2)= 0,6 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{CH}_4)= 2,6\text{\AA}$). Природный морденит Ширака с успехом можно применять для разделения смеси H_2 и CH_4 , а также смеси O_2 , N_2 и Ar .

* Данные Барера [5] (ceolit NaX)

**H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԱՂՍՈՐԲՅՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՇԻՐԱԿԻ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՍՈՐԵՖԻԿԱՑՎԱԾ ՍՈՐԵՆԻՏԻ ՎՐԱ
ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

Ֆ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Քրոմատոգրաֆիկ եղանակով ուսումնասիրվել է Շիրակի բնական և մոդիֆիկացված մորդենիտների ադսորբցիոն հատկությունները H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄ –ի նկատմամբ: Որոշված են H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄–ի ադսորբցիայի իզոստերիկ ջերմությունները: Ցույց է տրված, որ բնական մորդենիտը բաժանում է այդ խառնուրդը և կարող է հաջողությամբ կիրառվել նրանց բաժանման համար:

**INVESTIGATION OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF H₂, O₂, N₂, AR, CH₄ GAS
MIXTURE ON NATURAL AND MODIFIED MORDENITE OF SHIRAK BY
CHROMATOGRAPHIC TOOL METHOD**

F. H. GRIGORYAN

Adsorption properties of H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄ mixture on natural and modified mordenite of Shirak have been investigated. Isosteric heat of adsorption of H₂, O₂, N₂, Ar, CH₄ have been determined.

High isosteric heat of adsorption of N₂ is conditioned by high quadruple moment, while heat of adsorption of CH₄ – by high polarization. Dimensions of the mordenite voids ($\sigma_M = 3.9\text{\AA}$) are larger than the kinetic diameter of the gases under investigation. Because of this, all the gases are separated. N₂ is oxidized by O₂ thanks to high quadruple moment ($\alpha(N_2) = 0.31$; $\alpha(O_2) = 0.1$).

It was shown that natural mordenite separates this mixture and could effectively be used for the separation of air with the obtainment of O₂, N₂, Ar and a H₂–CH₄ mixture. Dealuminated sample could not separate O₂ and Ar, whereas the other gases do.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Челищев Н.Ф., Бернштейн Б.Г., Володин В.Ф.* Цеолиты – новый тип минерального сырья, М., Недра, 1987, с.36.
- [2] *Морисита С., Такабаяси Т.* Последние достижения в области разработки адсорбентов системы цеолитов. // Кемикару эндзимиярингу, 1984, т. 19, с. 17.
- [3] *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Газоадсорбционная хроматография. М., Наука, 1967.
- [4] *Герасимов Я.И.* Курс физической химии. М., Наука, т.1, 1970.
- [5] *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с.100
- [6] *Grigoryan F., Hambartsumyan A., Haroyan H., Karapetyan A.* Physical Chemical and Adsorptive Properties of Armenian Natural Zeolites. // 13th International Zeolite Conference, July, 8-13, 2001, Montpelier, France.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 513.7+546.49

**АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ(II) ТИАЗИНОВЫМИ
КРАСИТЕЛЯМИ ТРИМЕТИЛТИОНИНОМ
И ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ**

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

Ереванский государственный университет

Институт геологических наук НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 VI 2007

Методом амперометрического титрования изучено взаимодействие бромидного ацидокомплекса ртути(II) с тиазиновыми красителями триметилтионином (ТрМТ) и тетраметилтионином (ТМТ). Показано, что реакционноспособным является бромидный комплекс $[HgBr_3]^-$. Оптимальные условия протекания химической реакции: концентрация раствора бромида калия 0,05-0,20 *моль/л*, концентрации растворов серной и азотной кислот 0,1-1,0 *моль/л*. Электрохимические процессы: восстановление на катоде ионов ртути(II) или ТМТ (ТрМТ). Перегиб на кривых амперометрического титрования соответствует мольному соотношению реагирующих компонентов 1:1. Титрование возможно проводить при $E = 0,2$ В, по току восстановления ртути (II) и реагентов. Линейная зависимость между концентрацией ртути(II) и диффузионным током наблюдается в пределах $1,6 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-5}$ М в случае применения ТМТ и $8,0 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-5}$ М при использовании ТрМТ.

На основании полученных данных разработан и применен для определения ртути (II) в стандартных образцах медно-цинковой руды РУС-1 и медно-колчеданной руды РУС-2 метод амперометрического титрования. Относительная погрешность определения составляет 6,25 (ТМТ) и 4,65% (ТрМТ).

Библ. ссылок 13.

Ртуть является одним наиболее опасным из токсичных металлов [1]. Особое внимание токсикологов и экспертов по качеству пищевых продуктов во всем мире сосредоточено на этом металле. Всемирной организацией здравоохранения в 1994 г. приняты предельно допустимые концентрации ртути в почве – 2,1 *мг/кг*, в воде – 0,0005 *мг/л*, в воздухе – 0,01

мг/м³. Предельно допустимая концентрация ртути в воздухе населенных мест равна 0,0003 мг/м³ [2].

Разработан метод определения следовых количеств органических и неорганических соединений ртути в природных водах [3].

Метод атомно-флуоресцентной спектроскопии применен для определения следовых количеств ртути в медузах [4].

На основе квадрата разработан хромогенный хемосенсор для обнаружения ртути в водной среде. Метод является высокоселективным, возможно обнаружение наномолекулярных концентраций ртути [5].

Катионные красители широко применяются для экстракционно-фотометрического определения ртути [6].

Разработаны экстракционно-фотометрические методы определения ртути с использованием в качестве реагента бриллиантового зеленого. При этом реакционноспособными оказались галогенидные (хлоридные и бромидные) комплексы ртути(II) [7, 8].

ТрМТ и ТМТ также реагируют с анионным комплексом ртути(II) с образованием ионных ассоциатов [9, 10]. Несмотря на высокую чувствительность экстракционно-фотометрические методы обладают, на наш взгляд, некоторыми недостатками: в качестве экстрагентов применяются дорогостоящие и ядовитые вещества (бензол, толуол, дихлорэтан и др.), весьма ограничены интервалы оптимальной кислотности и определяемых концентраций. Между тем, известно, что в водных растворах галогенидные комплексы золота, платины и палладия при взаимодействии с рядом красителей (ТрМТ, ТМТ, диметилтионин, толуидиновый голубой, сафранин Т) образуют так называемые «твердофазные» соединения, выпадающие в осадок [11].

Что касается амперометрического определения ртути(II) с применением красителей, то литературные данные об этом отсутствуют. Исходя из вышеуказанного и учитывая преимущества амперометрического метода (простота схемы титрования, возможность работы с водными растворами, использование электрохимических свойств компонентов химической реакции), целью настоящей работы поставили изучить взаимодействие ртути(II) с тиазиновыми красителями, а именно, с ТрМТ, ТМТ, и разработать амперометрический метод ее определения.

Экспериментальная часть

Раствор меркуронитрата готовили согласно методике [12], растворяя металлическую ртуть в избытке азотной кислоты на водяной бане при 70-80°C. Рабочие растворы ТрМТ и ТМТ готовили растворением точно взятой навески препаратов в горячей дистиллированной воде. Использовались растворы хлорида натрия и бромида калия различных концентраций квалификации «ч.д.а.».

В качестве индикаторного электрода при титровании применен платиновый микроэлектрод ($l = 4$ мм). Электрод сравнения – ртуть-йодидный ($E = 0,02$ В).

На платиновом электроде наблюдается волна восстановления ртути(II) при $E = 0,4-0,0$ В. Что касается электрохимического поведения ТрМТ и ТМТ, то на фоне хлорида калия отмечается как их восстановление, так и окисление. На фоне бромида калия анодная волна бромид-иона делает невозможным использование волны окисления реагентов. Следовательно, титрование ртути (II) в виде бромидного комплекса возможно только по току восстановления ртути (II) и реагентов при $E = +0,2$ В. Предварительными опытами было выяснено, что в присутствии хлорида калия реакция хлоридного комплекса ртути(II) с ТМТ и ТрМТ не протекает, осадок не образуется. Реакционноспособным оказался лишь бромидный комплекс ртути(II). Для выявления оптимальной концентрации бромид-иона амперометрическое титрование проводили при его различных концентрациях. Выяснилось, что таковыми являются 0,05-0,2 М растворы. Кривые амперометрического титрования имеют V-образный вид, что наблюдается в тех случаях, когда электрохимическую активность проявляют как определяемый ион, так и реагент. Перегиб на кривой титрования очень четкий и соответствует мольному отношению $[\text{HgBr}_3]^- : \text{TMT}^+(\text{ТрМТ})^+ = 1:1$. Как известно, галогенидные комплексы ртути могут иметь состав $[\text{HgHal}_3]^-$ или $[\text{HgHal}_4]^{2-}$. Вышеупомянутое соотношение реагирующих компонентов, равное 1:1, свидетельствует о том, что состав «твердофазного» соединения соответствует формулам $[\text{HgBr}_3]\text{TMT}$ и $[\text{HgBr}_3]\text{ТрМТ}$.

Изучение влияния кислотности показало, что как вид кривой, так и вышеприведенное соотношение реагирующих компонентов не меняется в интервале кислотности 0,1-1,0 М по серной и азотной кислотам.

Следующим этапом исследований было выявление концентраций ртути(II), подчиняющихся основному закону амперометрии. С этой целью при оптимальных концентрациях кислотности и бромид-иона титровали растворы ртути(II) с различной концентрацией. Выяснилось, что линейная зависимость между концентрацией ртути(II) и диффузионным током сохраняется в пределах $8,0 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-5}$ М (84,08-8,48 мг/мл) (ТрМТ) и $1,6 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-5}$ М (0,32-0,004 мг/мл) (ТМТ). Обращает на себя внимание узость интервала в первом случае, что может быть объяснено большей растворимостью осадка $[\text{HgBr}_3]\text{ТрМТ}$.

На основании полученных данных проведено амперометрическое определение ртути в стандартных образцах медно-цинковой руды РУС-1 и медно-колчеданной руды РУС-2, где количество ртути 0,016 и 0,043, соответственно.

Ход анализа. Разложение проводили серной кислотой в присутствии селитры [13]. С этой целью навеску руды 10,0 г помещают в колбу из жаростойкого стекла емкостью 250-500 мл, прикрытую воронкой, приливают 35 мл концентрированной серной кислоты и через некоторое время 4 г нитрата калия. Нагревают на закрытом пламени до полного растворения киновари. По охлаждении осторожно приливают 100 мл воды и кипятят до полного растворения основных солей. Раствор нейтрализуют добавлением аммиака до слабого запаха (рН 6-7), отфильтровывают и доводят объем дистиллированной водой до метки (50 мл). К

аликвотной части полученного раствора добавляют бромистый калий до получения 0,05 *M* раствора, создают оптимальную кислотность и титруют рабочим раствором $1 \cdot 10^{-2}$ *M* ТМТ (РУС-1) и ТрМТ (РУС-2). В первом случае при содержании ртути 0,016% найдено 0,017%, во втором случае при содержании ртути 0,043% найдено 0,045%. Соответствующие относительные ошибки определения равны 6,25 и 4,65%, что находится в допустимых пределах. Вышеупомянутое подтверждает воспроизводимость и селективность данной методики.

ՍՆԴԻԿ(II)-Ի ԱՄՊԵՐՈՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆԸ ԵՎ ՏՐԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆԸ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ

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

Ամպերաչափական տիտրման եղանակով ուսումնասիրվել է սնդիկ(II)-ի բրոմիդային աղիդրոկոմպլեքսի փոխազդեցությունը թիազինային շարքի ներկանյութերի ներկայացուցիչներ՝ տրիմեթիլթիոնինի (ՏրՄԹ) և տետրամեթիլթիոնինի (ՏՄԹ) հետ: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիոնունակ է $[HgBr_3]^-$ բրոմիդային կոմպլեքսը: Քիմիական ռեակցիայի ընթացքի համար առավել օպտիմալ պայմաններն են՝ կալիումի բրոմիդի լուծույթի կոնցենտրացիան 0,05-0,20 *mol/l*; ծծմբական և ազոտական թթուների լուծույթների կոնցենտրացիան 0,1-1,0 *mol/l*: Էլեկտրաքիմիական գործընթացներն են՝ կատոդի վրա սնդիկ(II)-ի կամ ՏՄԹ և ՏրՄԹ-ի: Ամպերաչափական տիտրման կորերի վրա կոտրումը համապատասխանում է փոխազդող բաղադրամասերի 1:1 մոլային հարաբերությանը: Տիտրումը հնարավոր է իրականացնել ըստ սնդիկ(II)-ի և ռեազենտների վերականգնման հոսանքի $E = 0,2$ Վ լարման պայմաններում: Սնդիկ(II)-ի կոնցենտրացիայի և դիֆուզիոն հոսանքի միջև գծային կախումը պահպանվում է $1,6 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-5}$ *M* սահմաններում ՏրՄԹ-ի և $8,0 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-5}$ *M* ՏՄԹ-ի կիրառման դեպքում համապատասխանաբար:

Ստացված տվյալների հիման վրա մշակվել է ամպերաչափական տիտրման եղանակ, որը կիրառվել է *РУС-1* պղնձացինկային և *РУС-2* պղնձակոլչեղանային հանքերի ստանդարտ նմուշներում սնդիկ(II)-ի որոշման համար: Որոշման հարաբերական սխալը կազմում է 6,25 (ՏՄԹ) և 4,65% (ՏրՄԹ):

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF MERCURY(II) BY MEANS OF TRIMETHYLTIONINE AND TETRAMETHYLTIONINE THIAZINIC DYES

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

An interaction between mercury(II) bromide acidocomplex and trimethylthionine (TrMT) and tetramethylthionine (TMT) thiazinic dyes has been studied by means of amperometric titration method. It has been shown that the reactionable form is $[HgBr_3]^-$ bromide complex. The optimal conditions for occurring the chemical reaction are: concentration of the potassium bromide solution 0,05-0,20 *mol/l*; concentration of the sulfuric and nitric acids 0,1-1,0 *mol/l*. The electrochemical processes are the reducing of the mercury(II) ions or TMT (TrMT) on the catod. The bend on the tiration curves corresponds to the 1:1 mo-lar ratio of the interacting components. It is possible to curry the titration under $E = 0,2$ B using the mercury(II) or TMT (TrMT) reducing stream. The linear dependence of the

diffusion stream on the mercury(II) concentration observed within the range $1,6 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-5} M$ and $8,0 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-5} M$ when using TMT or TrMT correspondingly.

An amperometric titration method has been worked out and applied for the quantification of mercury(II) in the PУС-1 copper-zinc and PУС-2 copper-pyrite ores standard samples. The relative standard deviation of the determination is 6,25 (TMT) and 4,65% (TrMT).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов. М., Агропромиздат, 1985, с.85.
- [2] Беспамятников Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации соединений и элементов в окружающей среде. Л., Химия, 1985, с.42.
- [3] Mothes S., Wannrich R. // ICP Inf. Newslett, 2003, v.29, №6, p.552. РЖХ 05.22-19Г.304.
- [4] Lin Xi-Quang, Yu Hua-Hua. // J. Instrum. Anal., 2004, v.23, №6, p.101, РЖХ 05.13-19Г.210.
- [5] Ros-Lis Jose, Manez Ramon // Inorg. Chem., 2004, v. 43, №17, p.51. РЖХ 05.16-19Г.157.
- [6] Королева Н.В., Зорин А.Д., Калугин А.А. // Материалы и тезисы докладов III региональной научной конференции, Пермь, 2004, с.161, РЖХ 05.14-19Г.139.
- [7] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Каримян Н.С. // Известия вузов, химия и хим. технология, 1973, т.16, №3, с.358.
- [8] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Каримян Н.С. // ДАН АрмССР, 1969, т.49, №5, с.242.
- [9] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Каримян Н.С. // Арм. хим. ж., 1970, т. 23, №7, с.664.
- [10] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Каримян Н.С. // ДАН АрмССР, 1970, т.51, №2, с.96.
- [11] Дарбинян Г.Г. "Применение некоторых органических основных красителей для амперометрического определения золота (III) и палладия (II) с одним и двумя индикаторными электродами" канд. хим. наук. Ереван, 1999, с.101.
- [12] Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М., Химия, 1974, с.307.
- [13] Анализ минерального сырья / под ред. Ю.Н.Книпович и Ю.В.Морачевского. Л., Изд. научно-технической литературы, 1956, с.534.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №5, 2007** Химический журнал Армении

УДК 543.01+668.813+543.4+546.562

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АКРИДИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ КАК
РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА**

Ж. М. АРСТАМЯН и К. К. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 IX 2007

Изучено взаимодействие и экстракция хрома(VI) с акридиновыми красителями: акридиновым желтым, акридиновым оранжевым и риванолом. Найдены спектрофотометрические характеристики окрашенных экстрактов: влияние кислотности водной фазы, природы реагента, органического растворителя, формы существования красителя в растворе. Чувствительность методов с применением АК возрастает в ряду АЖ-АО-Р.

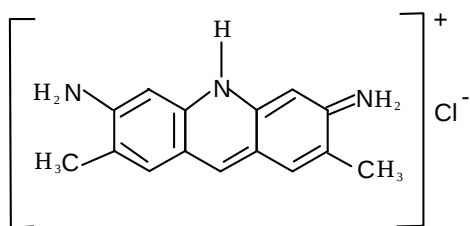
Табл. 1, библи. ссылок 14.

Для определения микрограммовых количеств хрома большое значение имеют экстракционно-абсорбциометрические (ЭА) методы с применением основных красителей. Ранее нами была показана возможность экстракционно-абсорбциометрического определения хрома(VI) акридиновыми красителями (АК): акридиновым желтым (АЖ)[1], акридиновым оранжевым (АО) [2] и риванолом (Р) [3].

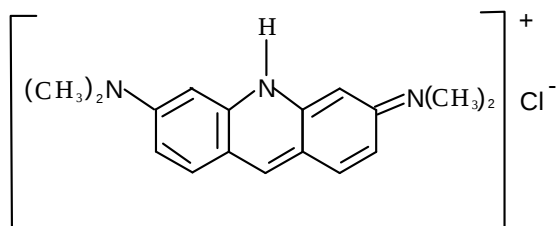
АК отличаются от других красителей тем, что дают низкое фоновое излучение экстрактов, обусловленное незначительным извлечением простой соли красителя. В отличие от других элементов хром(VI) не образует галогенидные комплексы и в растворах находится в виде двухзарядных CrO_4^{2-} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов, ионные ассоциаты (ИА) которых обладают малой экстракционной способностью[4].

АК являются производными акридина. Применяются как ценные лекарственные препараты (антисептики) и представляют большой аналитический интерес.

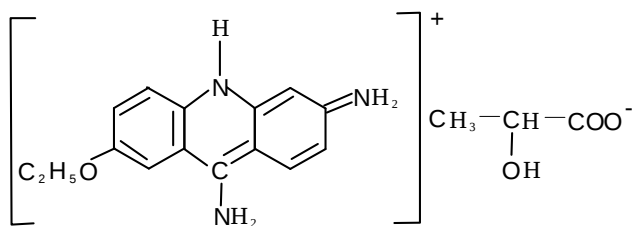
Формулы красителей:



Акридиновый желтый



Акридиновый оранжевый



Риванол

В настоящей работе преследовалась цель дать сравнительную характеристику вышеуказанных красителей как реагентов для ЭА определения хрома(VI).

Экспериментальная часть

Стандартный раствор хрома(VI) готовили растворением в воде точной навески высушенного при 140°C K₂Cr₂O₇. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой. Растворы красителей готовили растворением навески препаратов марки “ч.д.а.” (АЖ, АО) и лекарственного препарата (Р) в воде и отфильтровали (кроме Р). Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”, а рН растворов – на потенциометре “ЛПУ-01” со стеклянным электродом.

В качестве растворителей были испытаны марки “х.ч.” и “ч.”, хлорпроизводные предельных углеводородов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты, ацетон, а также бинарные смеси.

Методика работы. В делительной воронке к водному раствору, содержащему хром(VI), приливали краситель, растворитель, после минутного встряхивания разделяли и измеряли ОП органической фазы на спектрофотометре “СФ-16”. Оптимальные условия образования и экстракции хрома(VI) с АК приведены в таблице.

Обсуждение результатов

АК являются производными акридина [5]. Они содержат гетероциклическое ядро, образованное за счет азотного (в виде аминогруппы) мостика в 0,0'-положении к центральному атому углерода. Атом азота повышает цвет красителей. АК содержат также электронодонорные (ЭД) и электроноакцепторные (ЭА) группы. АК с Cr(VI) образуют ионные ассоциаты, однако они проявляют неодинаковую склонность к реакции с Cr(VI), что объясняется структурными различиями, они отличаются по общей основности.

Ионы АЖ (моноацилдиаминоакридин или бензофлавин) представляют собой резонансные гибриды структур [5]. Группы $-NH_2$ катионного красителя могут присоединять протон, проявляя в ослабленной степени свойство основания [6,7].

АО (3,6-тетраметилдиаминоакридин или эухризил 3R) содержит две основные метиламино ($-N(CH_3)_2$) группы и ароматическую систему, поэтому в процессе его связывания действуют как электростатические, так и гидрофобные взаимодействия. Замена Н аминогруппы на $-CH_3$ повышает чувствительность реагента-красителя [8]. При этом уменьшается теплота гидратации ионов, в результате улучшается экстракция.

Р (6,9-диамино-2-этоксикакридинлактат) – молочнокислая соль или лактат этакридина является диаминопроизводным акридина, образует экстрагируемые органическими растворителями ИА не только с галогенидными ацидокомплексами элементов, но и анионами кислородсодержащих кислот [9].

Изучено влияние кислотности водной фазы на степень извлечения ИА. Критерием выбора оптимальной кислотности служила наибольшая разница между ОП ИА и “холостого опыта”. Из таблицы следует, что максимальная экстракция ИА наблюдается соответственно при рН 1 до 2,0 М (АЖ), рН 1 до 1,0 М (АО) и 1,0-1,5 М HCl (Р). Чем более прочный ИА реагент образует с анионом хрома(VI), тем в более кислой среде он извлекается. Данные показывают, что с этой точки зрения красители можно расположить в убывающем ряду: Р–АЖ–АО. Однако оптимальная кислотность и экстракционная способность реагентов зависит от склонности красителей к протонизации. Склонность амино- или замещающих аминогрупп к протонизации обуславливается подвижностью “неподеленности” р-пары электронов азота. Согласно [9,10], АК в растворах могут существовать в четырех формах: непротонированного основания (R), одно- (RH^+) , двух- (RH_2^{2+}) и трехкратнопротонированных (RH_3^{3+}) катионов.

Таблица

Реагент	Экстрагент	λ , нм экстракта	Оптимальная кислотность	Концентрация красителя, М	Подчиняемость закону Бера, мкг/мл	Молярный коэффициент светопоглощения	Коэффициент экстракции, R
АЖ	дихлорэтан + ацетон (3:1)	450-460	pH = 1,0 до 2 М HCl	$1,83 \cdot 10^{-3}$ – $2,94 \cdot 10^{-3}$	0,625 – 10	$3,4 \cdot 10^4 \pm 500$	0,98
АО	дихлорэтан + бутилацетат (2:1)	495-500	pH = 1,0 до 1 М HCl	$3,9 \cdot 10^{-4}$ – $5,8 \cdot 10^{-4}$	0,625 – 6,25	$4,45 \cdot 10^4 \pm 500$	0,982
Р	дихлорэтан + ацетон (1:1) Ахол = 0	350-365	1,0-1,5 М HCl	$> 1,2 \cdot 10^{-3}$	0,15 – 6,25	$7,0 \cdot 10^4$	0,98

Присоединение первого и второго протонов к основанию сопровождается батохромным (длинноволновым) сдвигом спектров поглощения, а спектр поглощения формы (RH_3^{3+}) сдвинут в коротковолновую область. С другой стороны, второй протон к однозарядному катиону присоединяется в довольно кислых растворах. Опыты показали, что в пределах оптимальной кислотности образования и экстракции ионных ассоциатов АК принимает участие однозарядная форма красителей. Это хорошо согласуется с теорией экстракции, поскольку молярное отношение катионов красителей к аниону составляет 1:1, что было установлено методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Одновременно подтверждается и тот факт, что хром(VI) также образует однозарядный анион HCrO_4^- . Таким образом, состав ИА можно представить так: $[\text{R}^+][\text{HCrO}_4^-]$.

Важную роль играет также природа растворителя. Из многочисленных испытуемых растворителей пригодным оказался только дихлорэтан. Однако в присутствии АО дихлорэтан экстрагирует также краситель в виде простой соли, поэтому Ахол дает высокое значение. С целью понижения ОП “холостого опыта” были испытаны бинарные смеси дихлорэтана с другими растворителями. Лучшей оказалась смесь дихлорэтана с бутилацетатом (2:1). Следует отметить, что в присутствии АЖ и Р дихлорэтан экстрагирует только ИА ($\text{Ахол}=0$). Однако ОП ИА также дает низкое значение. С целью повышения чувствительности метода экстракцию проводили в присутствии бинарной смеси дихлорэтана с ацетоном [11]. Лучшей оказалась смесь (3:1) АЖ и (1:1) Р. Ацетон разрушает ИА, освобождается длительное время устойчивое в ацетоне эквивалентное количество красителя. Это значительно увеличивает ОП экстрактов ИА хрома(VI) [12].

Методом повторной экстракции [13] рассчитан коэффициент экстракции (R), т.е. степень однократного извлечения. Из таблицы следует, что во всех случаях $R=0,98-0,982$. Экстракционное равновесие достигается за 0,5-1,0 мин, т.е. в момент установления равновесия в системе “водный раствор–органический растворитель” скорости экстракции и реэкстракции становятся равными.

Степень извлечения ИА зависит также от концентрации красителя. Для этого в водную фазу, имеющую постоянный компонентный состав, вводили различные количества АК. Опыты показали, что с увеличением концентрации красителей до оптимальной ОП экстрактов ИА соответственно увеличивается, что связано с уменьшением реэкстракции ИА [14]. Из таблицы следует, что при применении смеси дихлорэтана с ацетоном концентрация красителей (АЖ, Р) составляет $\sim 10^{-3}\text{М}$. А при применении более полярного растворителя смеси дихлорэтана с бутилацетатом концентрация красителя АО составляет $\sim 10^{-4}\text{М}$, что связано с дезагрегацией красителя, входящего в состав ИА, и образованием мономерных форм с высоким молярным коэффициентом погашения.

Исследование степени извлечения хрома(VI) от его концентрации во всех случаях показало прямолинейную зависимость ОП экстрактов ионных ассоциатов от концентрации хрома, т.е. соблюдается подчиняемость основному закону фотометрии (см. табл.). Это позволяет применить разработанные методы с АК для определения

микрограммовых количеств хрома в природных и сточных водах, а также в молоке и молочных продуктах.

На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения. Из таблицы следует, что чувствительность методов возрастает в ряду АЖ–АО–Р. Следует отметить, что разработанные методы проявляют сравнительно низкую чувствительность, однако отличаются высокой селективностью, т. к. хром можно определить в присутствии 10^3 – 10^4 -кратных количеств сопутствующих хрому многочисленных ионов. Таким образом, методы становятся более доступными для заводских лабораторий.

ԱՎԻԴԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ ՈՐՊԵՏ ԱԶԴԱՆՑՈՒԹԵՐ ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ճ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Կ. Կ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Հետազոտված է քրոմի(VI) փոխազդեցությունը ակրիդինային շարքի ներկանյութեր՝ ակրիդինային դեղինի (ԱԴ), ակրիդինային նարնջագույնի (ԱՆ) և ռիվանոլի (Ր) հետ: Ցույց է տրված ներկանյութի բնույթի, միջավայրի թթվության, օրգանական լուծիչի ազդեցությունը իոնական ասոցիատի լուծահանման ընթացքի վրա: Ըստ մեթոդի, զգայունության աճման հաստատված է հետևյալ շարքը՝ ԱԴ–ԱՆ–Ր:

COMPARATIVE CHARACTER OF BASIC ACRIDINE DYES AS REAGENTS FOR EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM

Zh. M. ARSTAMYAN and K. K. MKRTCHYAN

The interaction and solvent extraction of chromium (VI) with acridine basic dyes: acridine yellow (AY), acridine orange (AO) and rivanolum (R) has been studied spectrophotometrically. The effect of the nature of the reagent, acidity of water phase, organic solvent on the extraction has been discussed. The colored ionic associates could be extracted by binary mixture dichlorethane and acetone (3:1) (AY), (1:1) (R) and dichlorethane:butyl acetate (2:1) (AO). It has been shown that acridine dyes exist one protonated form on the optimal acidity solutions: pH1 to 2 M HCl (AY); pH1 to 1,5 M HCl (AO); 1,5-2,0 M HCl (R).

The all dyes have an one positive charge and formula of ionic associate is $[R^+][HCrO_4^-]$. The sensitivity of acridine dyes with regard chromium follows the order: AY-AO-R.

The proposed methods are very selective and there are few interferences from co-existing ions.

Methods elaborated have been applied for determination of Cr (VI) in natural and waste waters, milk and milk products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К.* // Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №3, с.39.
- [2] *Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К.* // Хим.ж.Армении, 2007, т.60, №3, с.476.
- [3] *Мкртчян К.К. Арстамян Ж.М.* // Ученые записки ЕГУ, 2007, №2, с.145.
- [4] *Яцимирский К.Б.* // Изв. вузов, Химия и химич.технология, 1960, т.3, с.823
- [5] *Венкатараман К.* Химия синтетических красителей. М., Госхимиздат, 1956, т.2, с.866.
- [6] *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л., Наука, 1967, с.615
- [7] *Шемелева Г.Г., Багдасаров К.Н., Рубцова О.К.* // Изв. Северо-кавказского научного центра высшей школы. 1978, №2, с.43.
- [8] *Щербов Д.П.* // Заводская лаборатория, 1952, т.18, №11, с.1310.
- [9] *Григорян Л.А., Лебедева С.А., Саркисян К.В., Григорян Р.А.* //Журнал аналитической химии, 1988, т.43, №6, с.999.
- [10] *Головина А.П., Сапежинская С.М., Рунов В.К., Левшин Л.В.* // Журнал аналитической химии, 1980, т.35, №12, с.2400.
- [11] *Павлова Н.Н., Блюм И.А.* // Сб. "Методы химического анализа минерального сырья", 1963, вып.7, с.58
- [12] *Добкина Б.М.* // Заводская лаборатория, 1973, т.39, №3, с.671.
- [13] *Киш П.П., Букович А.М.* // Укр.хим.ж., 1969, т.35, №11, с.1290.
- [14] *Бабянскас А.А., Раманаускас Э.И., Буникене Л.В., Сапрагонене М.С.* //Научные труды ВУЗ Литовск.ССР, 1982, т.24, №1, с.9.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.549+547.586

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕНЗАЛЬАЦЕТОНА И БЕНЗАЛЬАЦЕТОФЕНОНА С
ФОСФОРНЫМИ И АЗОТНЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ**

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 IX 2007

Установлено, что бензальацетон и бензальацетофенон ведут себя в реакциях с гидроксиламином по-разному: бензальацетон реагирует с карбонильной группой с образованием оксима, бензальацетофенон – по двойной связи с образованием енамина. Полученные данные объяснены понижением электрофильности карбонильной группы в бензальацетофеноне под действием сильного мезомерного эффекта фенильной группы, направляющим атаку нуклеофила на двойную связь. Получены аддукты по двойной связи названных кетонов с азолами, дифенилфосфиноксидом и трифенилфосфином в присутствии бромистоводородной кислоты.

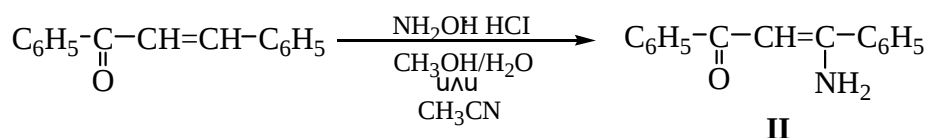
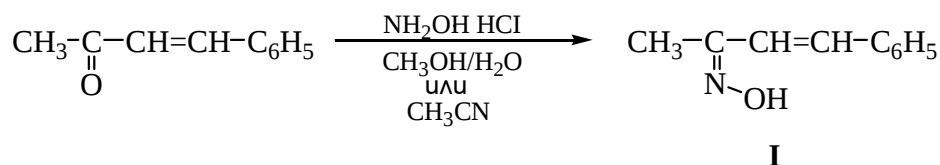
Библ. ссылок 7.

Ранее нами было установлено, что β-ароилакриловые кислоты ведут себя в реакциях с гидроксиламином неоднозначно, приводя к продуктам присоединения либо по карбонильной группе, либо двойной связи [1]. Направление реакции определяется природой заместителя в ароматическом ядре и растворителя. Так, β-(*п*-толуил)акриловая кислота и ее метиловый эфир в смеси метанол-вода образуют с гидроксиламином гидрохлоридом исключительно енамины, в бензоле и ацетонитриле – оксимы. В случае β-бензоил-, -*п*-хлорбензоил- и -*п*-бромбензоилакриловых кислот мажорными продуктами реакции являются оксимы. Им сопутствуют минорные продукты – соответствующие енамины.

Полученные данные были объяснены понижением электрофильности карбонильной группы в случае толуильного аналога, направляющим атаку нуклеофила на двойную связь.

Настоящая работа посвящена изучению поведения по отношению к Р- и N-нуклеофилам сравнительно менее электрофильных олефинов – бензальацетона и бензальацетофенона.

Оказалось, что названные кетоны ведут себя в реакциях с гидроксидом гидроксиламина по-разному: бензальацетон как в ацетонитриле, так и в смеси метанол-вода, реагирует с карбонильной группой с образованием оксима бензальацетона (I), бензальацетофенон – по двойной связи с образованием α-аминобензальацетофенона (II).

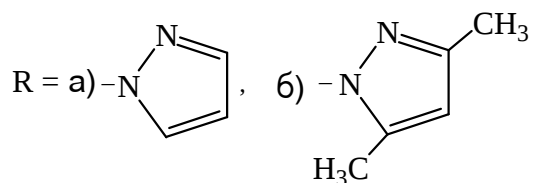


Различие в поведении этих кетонов, как и в случае α-ароилакриловых кислот, обусловлено, по всей вероятности, различием в электрофильности карбонильной группы. Сильный мезомерный эффект фенильной группы в бензальацетофеноне, по-видимому, уменьшая электрофильность карбонильного углерода, направляет атаку нуклеофила на двойную связь.

В литературе имеется много работ, посвященных двойственной реакционной способности указанных енонов в различных реакциях. Особенно много исследований посвящено взаимодействию бензальацетона и бензальацетофенона с диалкилфосфитами. Авторы сообщают, что в случае α,β-ненасыщенных арилкетонов γ-кетофосфонат является единственным продуктом реакции, в случае же алкилкетонов образуются как продукты 1,4-присоединения, так и аддукты по карбонильной группе [2-5].

Результаты, полученные нами в реакциях с гидроксидом гидроксиламина, находятся в соответствии с данными этих авторов.

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

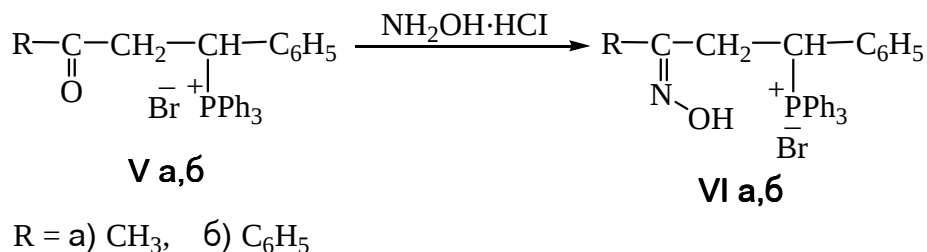

$$\begin{array}{l}
 \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(=\text{O})\text{H}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 \text{IV a,6} \\
 \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}, \text{HBr}, \text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\underset{\text{Br}^- \text{ } ^+\text{PPh}_3}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_5 \\
 \text{V a,6} \\
 \text{R = a) CH}_3, \text{ b) C}_6\text{H}_5
 \end{array}$$
$$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{H} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{OH})(\text{O}=\text{PR}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$$

$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$

В одном из предыдущих сообщений были приведены результаты наших исследований, показавших, что оксимы трифенил- β -ароилэтилфосфониевых солей, в отличие от ароилметильных аналогов, не подвергаются гетероциклизации под

действием протоноакцепторов [7]. Полученные данные были объяснены меньшей устойчивостью соответствующих шестичленных циклов по сравнению с пятичленными.

Не увенчались успехом и попытки гетероциклизации оксимов **VIa,б** фосфониевых солей **Va,б**, полученных из бензальацетона и бензальацетофенона.



Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре "Specord 75 UR" в тонком слое (на пленке из хлороформа и вазелинового масла). Спектры ЯМР получены на спектрометре фирмы "MERCURY-300 Varian" с частотой 300,08, 121,75 и 75,46 МГц на ядрах ¹H, ³¹P соответственно при температуре 303К. Химические сдвиги приведены относительно сигнала ТМС как внутреннего стандарта для спектров ЯМР ¹H и сигнала ортофосфорной кислоты как внешнего стандарта для спектров ЯМР ³¹P.

Взаимодействие бензальацетона с гидроксиламин гидрохлоридом. К насыщенному раствору 1,46 г (0,01 моля) бензальацетона в метаноле добавляли 8,34 г (0,12 моля) водного раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятили с обратным холодильником на водяной бане 30 ч. После обработки водой осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали в вакууме, для очистки перекристаллизовывали из петroleйного эфира. Получили 1,88 г (58%) оксима бензальацетона (**I**) с т.пл. 115 °С. Найдено %: С 74,48; Н 6,90; N 8,62. C₁₀H₁₁NO. Вычислено %: С 74,53; Н 6,83; N 8,70. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1580 (C=N), 1620 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆) δ, м.д.: 2,00 с (3H, CH₃); 6,80 д (2H, CH=CH); 7,20-7,60 м (5H, C₆H₅); 10,8 с (1H, =N-OH).

Аналогичные результаты были получены в ацетонитриле.

Взаимодействие бензальацетофенона с гидроксиламин гидрохлоридом. К насыщенному раствору 2,08 г (0,01 моля) бензальацетофенона в метаноле добавляли 8,34 г (0,12 моля) водного раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятили с обратным холодильником на водяной бане 30 ч. Из реакционной смеси отделяли маслообразный осадок и для очистки промывали кипящим гексаном. Получили 0,4 г (45%) α-аминобензальацетофенона (**II**). Найдено %: С 80,65; Н 5,90; N 6,35. C₁₅H₁₃NO. Вычислено %: С 80,72; Н 5,83; N 6,28. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3290, 3350 (NH₂). Спектр

ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д.: 7,00 и 7,50 с (1H, CH= , два изомера 3 : 2); 7,10-7,40 м (5H, C_6H_5); 7,70-8,00 м (5H, C_6H_5).

При проведении того же опыта в ацетонитриле выход енамина составил 60%.

Метил- β -(N-пиразол-2-ил)- β -фенилэтилкетон (IIIa). Смесь 0,73 г (0,005 моля) бензальацетона и 0,34 г (0,005 моля) пиразола в 10 мл ацетонитрила кипятили с обратным холодильником 25 ч. Реакционную смесь выливали в воду, образовавшийся смолообразный осадок отделяли. Получили 0,6 г (56%) соединения **IIIa** в виде масла. Найдено, %: C 72,95; H 6,60; N 13,12. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 72,89; H 6,54; (13,08. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д.: 2,10 с (3H, CH_3); 3,00-3,10 м (1H, CH_2); 3,70-3,85 м (1H, CH_2); 5,80-5,90 м (1H, CH); 6,15 дд (1H, $\text{CH}^{(4)}$ -пиразол, $J=2,3$); 7,20-7,60 м (7H, C_6H_5 и $\text{CH}^{(3,5)}$ -пиразол).

Метил- β -(N-3,5-диметилпиразол-2-ил)- β -фенилэтилкетон (IIIб). Смесь 0,73 г (0,005 моля) бензальацетона и 0,48 г (0,005 моля) 3,5-диметилпиразола в 10 мл ацетонитрила кипятили с обратным холодильником 25 ч. Реакционную смесь выливали в воду, образовавшийся смолообразный осадок отделяли, для очистки перекристаллизовывали из гексана и высушивали в вакууме. Получили 0,87 г (72%) соединения **IIIб** с т.пл. 100-102 °С. Найдено, %: C 74,45; H 7,31; N 11,65. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 74,38; H 7,44; (11,57. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д.: 2,05; 2,10; 2,20 с (9H, 3CH_3); 2,90-3,00 м (1H, CH_2); 3,80-3,90 м (1H, CH_2); 5,55-6,65 м (1H, CH); 5,70 д (1H, CH-пиразол); 7,10-7,30 м (5H, C_6H_5).

Метил- β -фенил- β -дифенилфосфорилэтилкетон (IVa). Смесь 0,5 г (0,01 моля) дифенилфосфиноксида и 0,36 г (0,01 моля) бензальацетона в 10 мл сухого бензола кипятили с обратным холодильником 25 ч. После охлаждения образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали бензолом и высушивали в вакууме. Получили 0,46 г (52%) соединения **IVa** с т.пл. 196 °С. Найдено, %: C 75,96; H 6,12; P 8,85. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: C 75,86; H 6,03; P 8,91. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д.: 1,90 с (3H, CH_3); 2,60-2,80 м (1H, CH_2); 3,10-3,30 м (1H, CH_2); 4,20-4,35 м (1H, CH); 7,00-8,00 м (15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$). Спектр ЯМР ^{31}P 36,59 м.д.

Фенил- β -фенил- β -дифенилфосфорилэтилкетон (IVб). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 1,04 г (0,005 моля) бензальацетофенона и 0,5 г (0,01 моля) дифенилфосфиноксида получили 0,62 г (61%) соединения **IVб** с т.пл. 220 °С. Найдено %: C 6,65; H 5,42; P 7,60. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$. Вычислено %: C 6,59; H 5,61; P 7,56. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6) δ , м.д.: 3,19 ддд (1H, CH_2 , $J_1=17,8$; $J_2=10,7$; $J_3=2,8$); 3,88 ддд (1H, CH_2 , $J_1=17,8$; $J_2=10,3$; $J_3=5,2$); 4,51 ддд (1H, CH, $J_1=10,3$; $J_2=7,0$; $J_3=2,8$); 6,88-8,10 м (20H, $4\text{-C}_6\text{H}_5$). Спектр ЯМР ^{31}P 37,1 м.д.

Метил- β -фенил- β -(трифенилфосфонийбромидо)этилкетон (Va). К интенсивно перемешиваемой смеси 2,62 г (0,01 моля) трифенилфосфина и 1,75 мл (0,03 моля) 41(раствора бромистоводородной кислоты прибавляли 1,46 г (0,01 моля) бензальацетона при комнатной температуре. Через 2 ч реакционную смесь выливали в воду,

экстрагировали хлороформом и осаждали эфиром. Образовавшейся кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали в вакууме. Получили 3,77 г (77%) соединений **Va** с т.пл. 199-200 °С. Найдено, %: С 68,80; Н 5,36; Br 16,41; Р 6,39. $C_{28}H_{26}BrOP$. Вычислено, %: С 68,71; Н 5,31; Br 16,36; Р 6,34. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6) δ , м.д.: 2,10 с (3H, CH_3); 3,35-3,45 м (1H, CH_2); 3,60-3,75 м (1H, CH_2); 5,75-5,90 м (1H, CH); 7,00-7,30 м (5H, C_6H_5); 7,60-7,90 м (15H, 3- C_6H_5). Спектр ЯМР ^{31}P 32,3 м.д.

Фенил- β -фенил- β - (трифенилфосфонийбромидо)этилкетон (Vб). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 2,08 г (0,01 моля) бензальацетофенона, 2,62 г (0,01 моля) трифенилфосфина и 1,75 мл (0,03 моля) 41% раствора бромистоводородной кислоты получили 3,6 г (65%) соединения **Vб** с т.пл. 151-152 °С. Найдено %: С 71,78; Н 5,14; Br 14,59; Р 5,69. $C_{33}H_{28}BrOP$. Вычислено %: С 71,87; Н 5,08; Br 14,52; Р 5,63. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6) δ , м.д.: 3,60-3,90 м (2H, CH_2); 5,80-5,90 т. д (1H, CH); 6,90-7,30 м (10H, 2 C_6H_5); 7,70-8,10 м (15H, 3 C_6H_5).

Оксим метил- β -фенил- β -(трифенилфосфонийбромидо)этилкетона (VIa). К насыщенному раствору 2,45 г (0,005 моля) соединения **Va** в метаноле прибавляли 4,11 г (0,06 моля) гидроксиламин гидрохлорида в минимальном количестве воды. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 30 ч, выливали в воду, экстрагировали хлороформом и осаждали эфиром. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали в вакууме. Получили 2,12 г (84%) соединения **VIa** с т.пл. 164-165 °С. Найдено %: С 66,71; Н 5,28; Br 15,80; (2,82; Р 6,10. $C_{28}H_{27}Br(OP$. Вычислено %: С 66,67; Н 5,36; Br 15,87; (2,78; Р 6,15. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6) δ , м.д.: два стереоизомера 1 : 3 – 1,55 и 1,75 с (3H, CH_3); 2,80-3,00 и 3,10-3,20 м (2H, CH_2); 6,00-6,15 и 6,20-6,30 т. д (1H, CH); 7,10-7,40 и 7,70-8,00 м (20H, 4 C_6H_5); 10,35 и 10,75 с (1H, =N-OH). Спектр ЯМР ^{31}P 31,6 и 31,7 м.д.

Оксим фенил- β -фенил- β -(трифенилфосфонийбромидо)этилкетона (VIб). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 2,76 г (0,005 моля) соединения **Vб** и 4,11 г (0,06 моля) гидроксиламин гидрохлорида получили 0,82 г (85%) соединения **VIб** с т.пл. 184 °С. Найдено %: Br 14,18; (2,39; Р 5,41. $C_{33}H_{29}Br(OP$. Вычислено %: Br 14,13; N 2,47; Р 5,48. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6) δ , м.д.: 3,40-3,70 м (2H, CH_2); 5,50-5,70 т. д (1H, CH); 6,80-7,20 м (10H, 2 C_6H_5); 7,60-8,00 м (15H, 3 C_6H_5); 11,8 с (1H, =N-OH). Спектр ЯМР ^{31}P 30,8 м.д.

**ԲԵՆԶԱԼԱՅԵՏՈՆԻ ԵՎ ԲԵՆԶԱԼԱՅԵՏՈՆՖԵՆՈՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖՈՍՖՈՐԱՅԻՆ
ԵՎ ԱԶՈՏԱՅԻՆ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Ռ. Զ. ԽԱՉԻԿՅԱՆ, Ն. Վ. ՔԱՐԱՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հաստատվել է, որ բենզալացետոնը և բենզալացետոնֆենոնը հիդրօքսիլամին հիդրոքլորիդի հետ ռեակցիաներում տարբեր կերպ են իրենց պահում: Բենզալացետոնը փոխազդում է կարբոնիլային խմբով առաջացնելով օքսիմ, իսկ բենզալացետոնֆենոնը՝ կրկնակի կապով առաջացնելով ենամին: Ստացված տվյալները բացատրվում են բենզալացետոնֆենոնում ֆենիլային խմբի մեզոմեր էֆֆեկտի ուժեղ ազդեցությամբ կարբոնիլային խմբի ածխածնի էլեկտրոֆիլության փոքրացմամբ, որի հետևանքով նուկլեոֆիլը հարձակվում է կրկնակի կապի վրա: Նշված կետոնների հետ ազդուների, դիֆենիլֆոսֆինօքսիդի և տրիֆենիլֆոսֆինի HBr-ի ջրային լուծույթի փոխազդեցության արդյունքում ստացվել են կրկնակի կապի միացման արգասիքները:

INTERACTION OF BENZALACETONE AND BENZALACETOPHENONE WITH P- AND N-NUCLEOPHILES

R. J. KHACHIKYAN, N. V. KARAMYAN and M. H. INJIKYAN

It is found that benzalacetone and benzalacetophenone react with hydroxylamine hydrochloride differently – first one forms oxime, and second – interacts by double bond in formation of enamine. Obtained data are explained by reducing electrophility of carbonyl group in benzalacetophenone under the action of strong mesomeric effect of phenyl group, directed nucleophil attack on double bond. Adducts by double bond named ketones with azoles, diphenylphosphine oxide and triphenylphosphine are obtained in the presence hydrobromic acid. It is established, that oximes of triphenylphosphonium salts obtained from benzalacetone and benzalacetophenone do not undergo a heterocyclization under the action of aqueous solution of alkalis.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачикян Р.Дж., Карамян Н.В., Паносян Г.А., Инджикян М.Г.* // Изв. АН, Сер. хим., 2005, №8, с. 1923.
- [2] *Арбузов Б.А., Зороастрова В.М., Тудрий Г.А., Фуженкова А.В.* // Изв АН СССР, Сер. хим., 1974, №11, с. 2630
- [3] *Арбузов Б.А., Фуженкова А.В., Тудрий Г.А., Зороастрова В.М.* // Изв АН СССР, Сер. хим., 1975, №12, с. 1391.
- [4] *Пудовик А.Н.* // Успехи химии, 1954, т. 23, с. 547.
- [5] *Тудрий Г.А., Фуженкова А.В.* // ЖОХ, 1978, т. 48, вып. 3, с. 542.
- [6] *Галкин В.И., Халиль Аль Кудри, Бахтиярова И.В., Черкасов Р.А.* // ДАН СССР, 1989, т. 305, №4, с. 872.
- [7] *Хачикян Р.Дж., Карамян Н.В., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2005, т. 75, вып 12, с. 1984.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ α -МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ
 α -АМИНОКИСЛОТ

А. С. САГИЯН, С. Г. ПЕТРОСЯН, С. М. ДЖАМГАРЯН и С. А. ДАДАЯН

Научно-исследовательский институт биотехнологии МТ и ЭР
Республики Армения, Ереван

Поступило 7 II 2007

Исследованы реакции асимметрического С-алкилирования Ni^{II} -комплекса основания Шиффа аланина и хирального вспомогательного реагента (*S*)-2-N-[N'-(бензилпролил)амино]бензофенона $[Ni^{II}-(S)\text{-BPB}-(S)\text{-Ala}]$ алкилбромидами – CH_3CH_2Br , $CH_3CH_2CH_2Br$, $(CH_3)_2CHBr$. В результате разработаны методы асимметрического синтеза (*S*)-2-амино-2-метилмасляной (*ee* 87%), (*S*)-2-амино-2-метилвалериановой (*ee* 89%) и (*S*)-2-амино-2,3-диметилмасляной кислот (*ee* 86%).

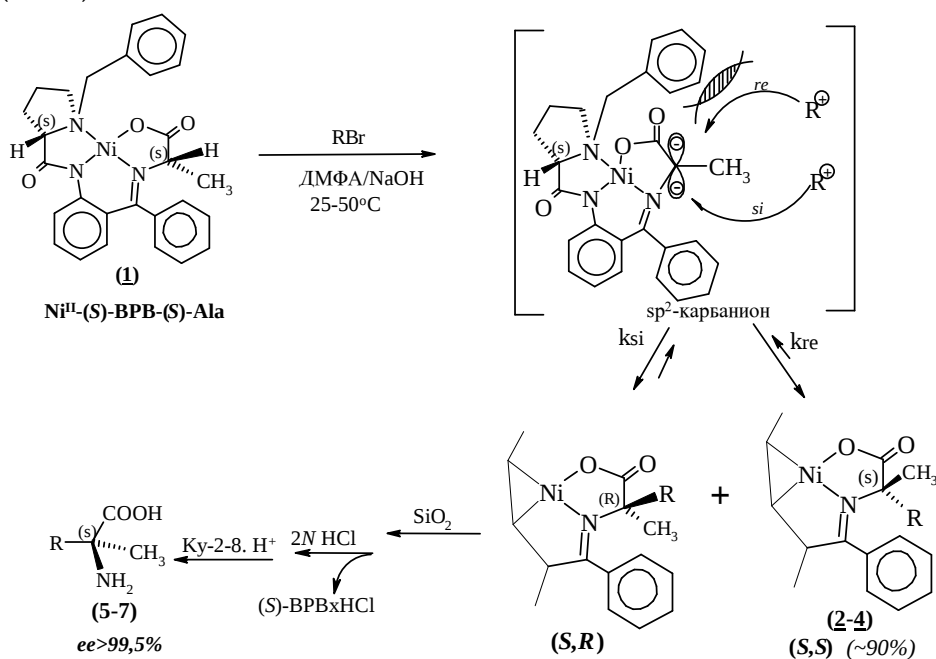
Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Оптически активные (*S*)- и (*R*)- α -аминокислоты являются важными компонентами многих физиологически активных пептидов, антибиотиков и других лекарственных препаратов [1]. Особое место среди них занимают α -метилзамещенные α -аминокислоты, которые как необратимые ингибиторы ферментов успешно применяются в биохимии и энзимологии для выяснения механизмов ферментативных процессов [2, 3]. α -Замещенные α -аминокислоты обладают также сильной антигипертензивной и антисептической активностью, противоопухолевым и радиопротекторным действиями [4]. В связи с этим синтез новых α -метилзамещенных аналогов α -аминокислот продолжает оставаться актуальным.

К наиболее продуктивным методам синтеза α -замещенных α -аминокислот относится диастереоселективное алкилирование хиральных субстратов, содержащих активные СН-кислотные остатки аминокислот [5]. Среди описанных наиболее практичными и технологичными являются методы, основанные на использовании хиральных комплексов

иона Ni^{II} оснований Шиффа аминокислот с хиральным вспомогательным реагентом – (*S*)-2-*N*-(*N'*-бензилпролил)аминобензофеноном ((*S*)-BPB) [6].

В настоящей работе сообщается о синтезе новых α -метилзамещенных α -аминокислот методом асимметрического C-алкилирования аланина в Ni^{II} -комплексе его основания Шиффа с хиральным вспомогательным реагентом (*S*)-BPB [Ni^{II} -(*S*)-BPB-(*S*)-Ala]. Алкилирование исследовалось в условиях основного катализа в средах ДМФА и CH_3CN с использованием в качестве оснований NaOH и KOH при 20–45°C. В качестве алкилирующих агентов использовались $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$. Лучшие результаты были получены при проведении реакции в среде ДМФА в присутствии NaOH при 40–45°C (схема).



$\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$ (2, 5); $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ (3, 6); $(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$ (4, 7)

Схема

За ходом реакции алкилирования следили методом ТСХ [SiO_2 , $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (3:1)] по исчезновению следов исходного комплекса **1**.

В результате алкилирования образуются смеси (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереомерных комплексов с большим избытком диастереоизомера, содержащего аминокислоту (*S*)-абсолютной конфигурации. Стереоселективность синтеза является кинетически контролируемым процессом и определяется относительной скоростью атаки алкилирующего агента

на прохиральный sp^2 -карбанион с re - или si - сторон плоскости основания Шиффа (кинетическая стереоселективность).

Основные диастереомеры продуктов алкилирования были выделены методом колоночной хроматографии [SiO_2 , 3×20 см, $CHCl_3:CH_3COCH_3$ (3:1)] и охарактеризованы физико-химическими методами анализа.

Абсолютная конфигурация α -углеродного атома аминокислотного остатка комплексов была установлена методом поляриметрических измерений в области 589 нм (Na-линия). Ранее было установлено, что комплексы (S)- α -аминокислот в этой области имеют положительный знак вращения, а комплексы (R)- α -аминокислот – отрицательный [7]. Положительное значение оптического вращения синтезированных основных диастереомерных комплексов **2-4** свидетельствует об их (S,S)-абсолютной конфигурации.

Соотношение (S,S)- и (S,R)-диастереомеров продуктов алкилирования было определено методом 1H ЯМР анализа смеси диастереомерных комплексов (до кристаллизации) по отношению интегралов сигналов метиленовых протонов N-бензилпропионового остатка в интервале 2,55–4,40 м.д. Соотношение диастереомерных комплексов дополнительно определялось также методом хирального ГЖХ-анализа смеси аминокислот, полученной после кислотного разложения смеси диастереомерных комплексов и ионообменного выделения (табл.).

Как следует из данных таблицы, наилучшие результаты получаются при проведении C-алкилирования в среде ДМФА в присутствии NaOH при 40–45°C (опыты 2, 8, 14).

После разложения комплексов **2-4** раствором 2N HCl целевые аминокислоты были выделены из гидролизатов по стандартной методике [6] с применением катионообменных смол и кристаллизацией из водно-спиртовых растворов. Получены оптически активные (S)-2-амино-2-метилмасляная (**5**), (S)-2-амино-2-метилвалериановая (**6**) и (S)-2-амино-2,3-диметилмасляная кислоты (**7**) с химическими выходами >75% и оптическими чистотами >99,5 % (по данным хирального ГЖХ анализа). При этом исходный хиральный реагент (S)-BPВ регенерируется с выходом >96% и полным сохранением исходной оптической чистоты, что позволяет его использовать многократно без дополнительной регенерации.

Таким образом, разработаны методы асимметрического синтеза новых небелковых α -аминокислот – (S)-2-амино-2-метилмасляной (ee 85%), (S)-2-амино-2-метилвалериановой (ee 89%) и (S)-2-амино-2,3-диметилмасляной кислот (ee 85%).

**Результаты асимметрического C-алкилирования
Ni^{II}-(S)-BPB-(S)-Ala алкилбромидами**

№	Алкилирующий агент	Среда / основание	Т, °C	(S,S)/(S,R), % ^a	Выход, % ^б
1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	ДМФА/NaOH	20	87,07/12,93 (89,5/10,5)	91
2	-“-	-“-	45-50	94,34/5,66	89
3	-“-	ДМФА/КОН	20	—	54
4	-“-	-“-	45-50	—	52
5	-“-	CH ₃ CN/NaOH	20	—	64
6	-“-	-“-	45-50	—	58
7	(CH ₃) ₂ CHBr	ДМФА/NaOH	20	86,9/13,1 (88/12)	81
8	-“-	-“-	45-50	92,4/7,6	84
9	-“-	ДМФА /КОН	20	—	68
10	-“-	-“-	45-50	—	65
11	-“-	CH ₃ CN/NaOH	20	—	48
12	-“-	-“-	45-50	—	53
13	CH ₃ CH ₂ Br	ДМФА/NaOH	20	85,25/14,75 (88,5/11,5)	80
14	-“-	-“-	45-50	92,69/7,31	83
15	-“-	ДМФА/КОН	20	—	60
16	-“-	-“-	45-50	—	55
17	-“-	CH ₃ CN/NaOH	20	—	59
18	-“-	-“-	45-50	—	57

^a – Определено методами хирального ГЖХ анализа аминокислот, полученных после разложения смеси диастереомерных комплексов и ионообменного выделения аминокислоты и ЯМР ¹H анализа диастереомерной смеси комплексов по отношению интегралов сигналов метиленовых протонов N-бензилпролинового фрагмента (в скобках).

^б – Общий химический выход диастереомерных комплексов на стадии алкилирования.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировались на приборе «Varian Mercury 300VX». Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin-Elmer 341». В работе использовались аминокислоты, галоидные алкилы и другие реагенты фирмы «Aldrich».

Энантиомерный анализ аминокислот проводили методом хиральной ГЖХ с использованием высокотемпературной хиральной полисилоксановой диамидной неподвижной фазы типа "ChirasilVal" [8, 9]. Аминокислоты анализировали в виде N-трифторацетильных производных *n*-пропиловых эфиров на кварцевой капиллярной колонке длиной 40 м (внутренний диаметр 0,28 мм) и толщиной пленки 0,12 мкм при температуре колонок 125°C, детектор пламенно-ионизационный (Carlo Erba), газ-носитель – гелий.

Исходный комплекс $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-BPB-(S)-Ala}$ (**1**) был синтезирован согласно методике [6].

Общая методика алкилирования комплекса 1. К 5 г (0,00977 моля) комплекса **1** в 15 мл ДМФА при комнатной температуре добавляли 1,76 г (0,044 моля) NaOH и 0,0293 моля алкилбромиды. За ходом реакции следили методом ТСХ [SiO_2 , $\text{CHCl}_3\text{:CH}_3\text{COCH}_3$ (3:1)] по исчезновению следов исходного комплекса **1**. После окончания реакции смесь нейтрализовали CH_3COOH , разбавляли водой и экстрагировали продукты алкилирования хлороформом (3x50 мл). Хлороформный раствор концентрировали под вакуумом. Основные диастереомерные комплексы **2-4** выделяли методом колоночной хроматографии [SiO_2 , 3(20 см, $\text{CHCl}_3\text{:CH}_3\text{COCH}_3$ (3:1))].

Химические выходы и соотношение (*S,R*)- и (*S,S*)-диастереомеров представлены в таблице.

Комплекс 2. $T_{\text{пл}}=190\text{--}192^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 65,93; Н 5,68; N 7,69. $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_3\text{Ni}$. Вычислено, %: С 66,67; Н 5,74; N 7,78. Спектр ЯМР ^1H (DMSO , δ , м.д.): 1,07 с (3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 1,49 т (3H, CCH_2CH_3 , $^3J=7,2$ Гц); 1,64 м (2H, CCH_2CH_3); 2,06-2,21 м (2H, γ -, δ -H Pro); 2,43–2,58 м (2H, β -H Pro); 3,17 м (1H, γ -H Pro); 3,43 дд (1H, α -H Pro, $^3J=10,1$ Гц, $^3J=6,4$ Гц); 3,56 м (1H, δ -H Pro); 3,73 д (1H, NCH_2Ph , $^2J=12,4$ Гц); 4,26 д (1H, NCH_2Ph , $^2J=12,4$ Гц); 6,55–8,22 м (14H, Ar). $[\alpha]_{546}^{20}=+1643,67^\circ$ (с 0,05; CHCl_3); $[\alpha]_{578}^{20}=+2684,67^\circ$ (с 0,05; CHCl_3).

Комплекс 3. $T_{\text{пл}}=210\text{--}212^\circ\text{C}$. Найдено, %: С 67,49; Н 6,09; N 7,24. $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_3\text{Ni}$. Вычислено, %: С 67,14; Н 5,95; N 7,58. Спектр ЯМР ^1H (DMSO , δ , м.д.): 0,98 т (3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^3J=7,3$ Гц), 1,11 с (3H, $\alpha\text{-CH}_3$); 1,42-1,59 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,86 м (1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,06-2,32 м (3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, γ -, δ -H, Pro); 2,43-2,54 м (2H, β -H Pro); 3,17 м (1H, γ -

H, Pro); 3,43 дд (1H, α -H Pro, $^3J=9,9$, $^3J=6,6$); 3,57 м (1H, γ -H-Pro); 3,72 д (1H, NCH_2Ph , $^2J=12,4$ Гц); 4,26 д (1H, NCH_2Ph , $^2J=12,4$ Гц); 6,55-8,22 м (14H, Ar). $[\alpha]_{546}^{20} = +1734,08^\circ$ (с 0,05; $CHCl_3$); $[\alpha]_{578}^{20} = +2792,34^\circ$ (с 0,05; $CHCl_3$).

Комплекс 4. $T_{пл}=185-187^\circ C$. Найдено, %: C 67,28; H 6,04; N 7,36. $C_{31}H_{33}O_3N_3Ni$. Вычислено, %: C 67,14; H 5,95; N 7,58. Спектр ЯМР 1H (DMSO, δ , м.д.): 0,82 д (3H, $CHCH_3$, $^3J=6,8$ Гц); 0,97 с (3H, $\alpha-CH_3$); 2,01 д (3H, $CHCH_3$, $^3J=18,1$ Гц); 2,09-2,19 м (2H, γ -, δ -H Pro); 2,33 сп (1H, $CH(CH_3)_2$, $^3J=6,8$ Гц); 2,44-2,64 м (2H, β -H Pro); 3,09 м (1H, γ -H Pro); 3,43 дд (1H, α -H Pro, $^3J=10,3$ Гц, $^3J=6,3$ Гц); 3,50 м (1H, δ -H Pro); 3,72 д (1H, NCH_2Ph , $^2J=12,4$ Гц); 4,30 д (1H, NCH_2Ph , $^2J=12,4$ Гц); 6,52-8,19 м (14H, Ar). $[\alpha]_{546}^{20} = +1258,60^\circ$ (с 0,05; $CHCl_3$); $[\alpha]_{578}^{20} = +2443,40^\circ$ (с 0,05; $CHCl_3$).

Разложение комплексов и выделение целевых аминокислот. Сухой остаток комплекса **2** (или **3**, или **4**) растворяли в 50 мл CH_3OH и медленно добавляли к нагретому до $50^\circ C$ 50 мл 2 N раствора HCl . После исчезновения характерной для комплекса красной окраски раствор концентрировали под вакуумом, добавляли 50 мл воды и фильтровали исходный (S)-BPВх HCl . Из водного слоя оптически активную аминокислоту выделяли ионообменной сорбцией и десорбцией с применением катионита Ку-2х8 в H^+ -форме, используя в качестве элюента 5% водного раствора NH_4OH . Элюат концентрировали под вакуумом и кристаллизовали аминокислоту из водно-спиртового раствора (1:4). Получено 0,64 г (0,0055 моля), 75% (S)-2-амино-2-метилмасляной кислоты (**5**), 0,73 г (0,0054 моля), 78% (S)-2-амино-2-метилвалериановой кислоты (**6**) и 0,70 г (0,0053 моля), 75% (S)-2-амино-2,3-диметилмасляной кислоты (**7**).

(S)-2-амино-2-метилмасляная кислота (5). $T_{пл}=225-227^\circ C$. Найдено, %: C 51,35; H 9,90; N 11,85. $C_5H_{11}O_2N$. Вычислено, %: C 51,28; H 9,40; N 11,96. Спектр ЯМР 1H (D_2O , δ , м.д.): 1,05 т (3H, CH_2CH_3); 1,49 с (3H, CH_3); 1,91 м (1H, CH_2CH_3); 2,05 м (1H, CH_2CH_3). $[\alpha]_{365}^{20} = +38,80^\circ$ (с 1; H_2O); $[\alpha]_{436}^{20} = +23,50^\circ$ (с 1; H_2O); $[\alpha]_{546}^{20} = +13,35^\circ$ (с 1; H_2O); $[\alpha]_{578}^{20} = +11,80^\circ$ (с 1; H_2O).

(S)-2-амино-2-метилвалериановая кислота (6). $T_{пл}=231-233^\circ C$. Найдено, %: C 55,17; H 9,95; N 10,64. $C_6H_{13}O_2N$. Вычислено, %: C 54,96; H 9,92; N 10,68. Спектр ЯМР 1H (DMSO/ CF_3COOD , δ , м.д.): 0,91 т (3H, $CH_2CH_2CH_3$); 1,20 м (1H, $CH_2CH_2CH_3$); 1,41 м (1H, $CH_2CH_2CH_3$); 1,42 с (3H, $\alpha-CH_3$); 1,72 м (2H, $CH_2CH_2CH_3$). $[\alpha]_{365}^{20} = +60,25^\circ$ (с 1; H_2O); $[\alpha]_{436}^{20} = +38,0^\circ$ (с 1; H_2O); $[\alpha]_{546}^{20} = +22,7^\circ$ (с 1; H_2O); $[\alpha]_{578}^{20} = +19,75^\circ$ (с 1; H_2O).

(S)-2-амино-2,3-диметилмасляная кислота (7). $T_{пл}=232-234^\circ C$. Найдено, %: C 55,02; H 9,99; N 10,58. $C_6H_{13}O_2N$. Вычислено, %: C 54,96; H

9,92; N 10,68. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}/\text{CF}_3\text{COOD}$, δ , м.д.): 1,0 м (6H, β - CH_3); 1,42 с (3H, α - CH_3); 2,14 м (1H, β -CH). $[\alpha]_{365}^{20} = -1,32^\circ$ (с 0,91; H_2O); $[\alpha]_{436}^{20} = -1,76^\circ$ (с 0,91; H_2O); $[\alpha]_{546}^{20} = -1,37^\circ$ (с 0,91; H_2O); $[\alpha]_{578}^{20} = -1,15^\circ$ (с 0,91; H_2O).

α -ՄԵԹԻԼՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ α -ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՍԱԴԻՅԱՆ, Ս. Ղ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս. Մ. ԶԱՄԳԱՐՅԱՆ և Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են (*S*)-2-N-[N'-(բենզիլպրոլիլ)ամինա]բենզոֆենոնի քիրալային ռեագենտի և ալանինի Շիֆի հիմքի հետ Ni^{II} -իոնի առաջացրած հարթ-քառակուսային կոմպլեքսի $[\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{S})\text{-BPB}-(\text{S})\text{-Ala}]$ ասիմետրիկ C-ալկիլման ռեակցիաները: Որպես ալկիլող ագենտներ կիրառվել են $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ և $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$: Արդյունքում մշակվել է (*S*)-2-ամինո-2-մեթիլկարագաթթվի (*ee* 87%), (*S*)-2-ամինո-2-մեթիլվալերիանաթթվի (*ee* 89%) և (*S*)-2-ամինո-2,3-դիմեթիլկարագաթթվի (*ee* 86%) ասիմետրիկ սինթեզի մեթոդ:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF α -METHYLSUBSTITUTED α -AMINO ACIDS

A. S. SAGHIYAN, S. G. PETROSYAN, S. M. DJAMGARYAN and S. A. DADAYAN

Reactions of asymmetric C-alkylation of Ni^{II} complex of the Schiff's base of alanine and chiral auxiliary (*S*)-2-N-[N'-(benzylpropyl)amino]benzophenone $[\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{S})\text{-BPB}-(\text{S})\text{-Ala}]$ by alkylbromide - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ were investigated. As a result a method for asymmetric synthesis of (*S*)-2-amino-2-methylbutyric acid (*ee* 87%), (*S*)-2-amino-2-methylvaleric acid (*ee* 89%), (*S*)-2-amino-2,3-dimethylbutyric acid (*ee* 86%) was elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Izumi Y. // Chibata I. Production and utilization of amino acids, Andrew. Chem. Int. Ed., 1978, v. 17, p. 176.
- [2] Ables R.H., Maycock A.L. // Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 313.
- [3] Wolfender R. // Acc. Chem. Res., 1972, v. 5, p. 10.
- [4] Чипенс Г.И., Славинская В.А., Силе Д.Е. // Известия АН ЛССР, 1985, т. 3, с. 259.
- [5] Belokon' Yu.N., Sagyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M. // Tetrahedron, 1988, v. 44, p. 5507.
- [6] Belokon' Yu.N., Tararov V.I., Maleev V.I., Savel'eva T.F., Ryzhov M.G. // Tetrahedron: Asymmetry, 1998, v. 9, p. 4249
- [7] Belokon Yu.N., Sagyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Vitt S.V., Batsanov A.S., Struchkov Yu.T., Belikov V.M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1990, p. 2301.
- [8] Сапоровская М.Б., Волкова Л.М., Павлов В.А. // Журнал аналитической химии, 1989, т. 44, с. 425.
- [9] Nicholson G.J., Frank H., Bayer E. // J. High Resolut. Chromat. Commun., 1979, v. 28, p. 411.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.69 + 547.435

СИНТЕЗ ГИДРОХЛОРИДОВ 1-(4-БУТОКСИФЕНИЛ)-1-АЛКИЛ-2-ФЕНИЛ-3-АМИНОПРОПАН-1-ОЛОВ

Г. А. ГЕВОРГЯН, А. У. ИСАХАНИЯН, А. Е. ТУМАДЖЯН и Г. А. ПАНОСЯН

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

Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

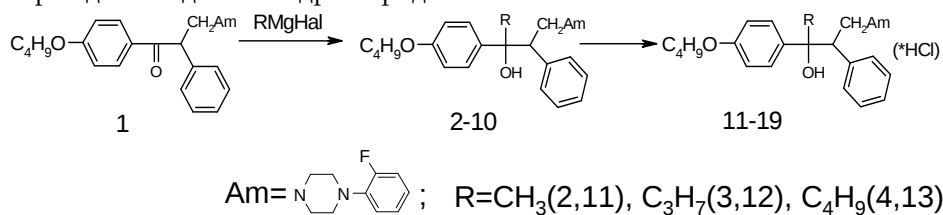
Поступило 20 XII 2006

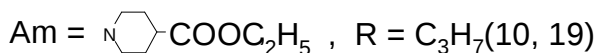
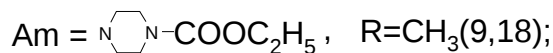
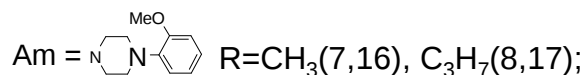
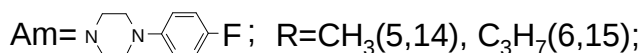
Реакцией аминотилирования 4-бутоксифенилбензилкетона получен ряд α -фенил- β -амино-4-бутоксипропиофенонов. Последние под действием различных реагентов Гриньяра переведены в третичные аминопропанола и их гидрохлориды.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами были синтезированы β -аминопропиофеноны и третичные аминопропанола – производные замещенных пиперидина и пиперазина. Многие из них проявляли выраженную фармакологическую активность [1-3].

В продолжение исследований в этом направлении взаимодействием α -фенил- β -амино-4-бутоксипропиофенонов (1) с различными реагентами Гриньяра получен ряд третичных аминоспиртов – 1-(4-бутоксифенил)-1-алкил-2-фенил-3-аминопропан-1-олов (2-10), переведенных далее в гидрохлориды 11-19.





Необходимые для синтеза аминопропанолов 2-10 β-аминокетоны 1 получены реакцией аминометилирования – взаимодействием 4-бутоксифенилбензилкетона с параформом и аминами в среде этанола [1].

Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена данными ТСХ, ИК спектроскопии и элементного анализа (табл. 1). В ИК спектрах исходных соединений 1 наблюдается полоса поглощения карбонильной группы ($\nu_{\text{C=O}}=1680 \text{ см}^{-1}$); в ИК спектрах аминспиртов 11-19 она исчезает и появляется полоса поглощения гидроксильной группы ($\nu_{\text{C-OH}}=3300-3250 \text{ см}^{-1}$).

Строение полученных веществ подтверждено методом спектроскопии ЯМР¹H (табл. 2).

Проведены исследования противовоспалительной и анальгетической активности гидрохлоридов 1-(4-бутоксифенил)-1-алкил-2-фенил-3-аминопропан-1-олов(11-19). Результаты экспериментальных данных, полученные при изучении противовоспалительных свойств веществ в дозе 10 и 25 мг/кг, показали, что испытуемые соединения противовоспалительной активностью не обладают. Ни одно из полученных соединений в указанных дозах не подавляет боль.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе “UR-20” в вазелиновом масле. ЯМР¹H спектры регистрировались на приборах “Mercury-300” с использованием ТМС, DMSO-d₆, ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Тонкослойная хроматография проводилась на пластинках “Silufol UV-254” в системе, бутанол–этанол–уксусная кислота–вода (8:2:1:3), проявитель – пары йода. Температуры плавления определялись на приборе “Boetius”.

α-Фенил-β-амино-4-бутоксипропиофеноны I получены по методу [1].

1-(4-Бутоксифенил)-1-алкил-2-фенил-3-аминопропан-1-олы 2-10. К реагенту Гриньяра, приготовленному из 2,4 г (0,1 моля) магния и 0,11 моля алкилгалогенида в 50 мл абсолютного эфира, прикапывают 0,01 моля α-фенил-β-амино-4-бутоксипропиофенона в 30 мл абсолютного эфира. Содержимое колбы нагревают на водяной бане 5 ч, охлаждают содержимое колбы и прикапывают медленно 10 мл воды. Сливают эфирный слой, остаток промывают эфиром (2x20 мл). Объединенные эфирные слои сушат над безводным карбонатом натрия.

Таблица 1

Характеристики соединений 11-19

Соединение	R'	Am	Выход, %	Т.пл, °C	Rf	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						N	Cl ⁻		N	Cl ⁻
11	CH ₃	4-(2-фторфенил)пиперазино	32	178-180	0,51	5,45	6,92	C ₃₀ H ₃₇ FN ₂ O ₂ *HCl	5,46	6,92
12	C ₃ H ₇	4-(2-фторфенил)-пиперазино	39	158-160	0,52	5,35	6,29	C ₃₂ H ₄₁ FN ₂ O ₂ *HCl	5,19	6,56
13	C ₄ H ₉	4-(2-фторфенил)-пиперазино	42	185-186	0,50	5,03	6,40	C ₃₃ H ₄₃ FN ₂ O ₂ *HCl	5,04	6,40
14	CH ₃	4-(4-фторфенил)-пиперазино	38	146-147	0,51	5,45	6,91	C ₃₀ H ₃₇ FN ₂ O ₂ *HCl	5,46	6,92
15	C ₃ H ₇	4-(4-фторфенил)-пиперазино	38	165-168	0,51	5,24	6,36	C ₃₂ H ₄₁ FN ₂ O ₂ *HCl	5,19	6,56
16	CH ₃	4-(2-метоксифенил)-пиперазино	30	203-205	0,52	5,32	6,75	C ₃₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ *HCl	5,33	6,71
17	C ₃ H ₇	4-(2-метоксифенил)-пиперазино	34	180-183	0,51	5,42	6,50	C ₃₃ H ₄₄ N ₂ O ₂ *HCl	5,21	6,61
18	CH ₃	4-(4-этоксикарбонил)пиперазино	18	185-187	0,50	5,70	7,22	C ₂₇ H ₃₈ N ₂ O ₄ *HCl	5,70	7,23
19	C ₃ H ₇	4-этоксикарбонил-пиперидино	35	175-176	0,50	2,75	7,00	C ₃₀ H ₃₂ NO ₄ *HCl	2,76	7,00

Таблица 2

Параметры спектров ЯМР¹Н соединений 3,6,8,11,13,14 и 16 для растворов DMSO-d₆

Соединение	Химические сдвиги (δ) м.д., КССВ(Г) Гц
3	0.84 (1H,м) и 1.39(1H,м,CH ₂); 0.87(3H,м,CH ₃); 1.01(3H,т,7.3,CH ₃); 1.47 – 1.81 (6H,м,3хCH ₂); 2.30(1H,дд,12.6 и 2.7, NCH ₂); 2.57(2H,м, N CH ₂); 2.83(1H,дд,12.6 и 11.5NCH ₂); 2.92(2H,м,NCH ₂); 3.19(4H,ш,N(CH ₂) ₂); 3.30(1H,дд,11.5 и 2.7, CH); 3.93(2H,т,6.4,ОCH ₂); 6.68(2H,д,8.6,H _{Ar}); 6.77(2H,м,H _{Ar}); 6.84(2H, д,8.3, H _{Ar}); 6.89-7.07(4H,м,H _{Ar}); 7.13-7.17(3H,м,H _{Ar}); 7.43(1H,ш,ОН)
6	0.78 (3H,м, CH ₃); 0.82(1H, м) и 1.38(1H,м, CH ₂); 1.01 (3H,т,7.3 CH ₃); 1.46 – 1.81 (6H,м,3CH ₂); 2.28(1H,дд,12.7 и 2.8, NCH ₂); 2.55(2H,м, NCH ₂); 2.84(1H,дд,12.7 и 11.5,NCH ₂); 2.90(2H,м,N CH ₂); 3.21(4H,тд, 6.6 и 3.5,N(CH ₂) ₂); 3.30(1H,дд,11.5 и 2.8, CH); 3.93(2H,т, 6.4,ОCH ₂); 6.66-6.97(8H,м,H _{Ar}); 7.08-7.21(5H,м,H _{Ar}); 7.35(1H,ш,ОН)
8	0.78(3H,м,CH ₃); 0.85(1H,м) и 1.39(1H,м,CH ₂); 1.01(3H,т,7.3CH ₃); 1.53(2H,скс,7.3CH ₂); 1.60-1.81(4H,м,2хCH ₂); 2.28(1H,уш,д,12.4, NCH ₂); 2.55(2H,ш,NCH ₂); 2.82(1H,уш,т,12.2,NCH ₂); 2.88(2H,ш,NCH ₂); 3.14(4H,ш,N(CH ₂) ₂); 3.30(1H, уш,д,11.5,CH); 3.82(3H,с,ОCH ₃); 3.93(2H,т,6.3,ОCH ₂); 6.67(2H,д,8.6H _{Ar}); 6.74-6.93(7H,м,H _{Ar}); 7.12-7.18(3H,м,H _{Ar}); 7.61(1H,ш,ОН)
11	0.99(3H,т,7.3, CH ₃); 1.49 (2H,м, CH ₂); 1.60 (3H,с, CH ₃); 1.72 (2H,м,CH ₂); 2.80(1H,м); 3.13-3.29 (4H, м)и 3.34-3.60(4H,м,N CH ₂); 3.84-3.96 (2H,м,N(CH ₂ ,CH); 3.89 (2H,т,6.3,ОCH ₂); 3.97(1H, м,ОН); 6.63 (2H,д,8.7,H _{Ar}); 6.92-7.08 (8H,м,H _{Ar}); 7.12-7.16(3H, м,H _{Ar}); 12.04 (1H,м,HCl)
13	0.82(3H,т,7.2,CH ₃); 1.00(3H,т,7.3,CH ₃); 0.85(1H,м) и 1.14 –1.43 (3H,м,2·CH ₂); 1.51(2H,скс,7.3,CH ₂); 1.74(2H,м,CH ₂); 1.85(2H,уш,т,7.6,CH ₂); 2.7-3.7(9H,м,NCH ₂); 3.85(2H,ш,NCH ₂ CH); 3.91(2H,т,6.4,ОCH ₂); 5.08(1H,ш,ОН); 6.65(2H,д,8.8,H _{Ar}); 6.84-7.09(8H,м,H _{Ar}); 7.16-7.19(3H,м,H _{Ar}); 11.72(1H,ш,HCl)
14	0.99(3H,т,7.4, CH ₃); 1.49 (2H,скс, 7.4, CH ₂); 1.60 (3H,с, CH ₃); 1.72 (2H,тт,7.4 и 6.4,CH ₂); 2.81(1H,ш); 3.11-3.26 (3H, м) и 3.37-3.59 (5H, м, NCH ₂); 3.84(1H,дд,7.2 и 2,1CH); 3.89 (2H,т,6.4,ОCH ₂); 3.93(1H,дд,13.2 и 2.1NCH ₂); 5.20 (1H,ш,ОН); 6.64 (2H,д,8.8,H _{Ar}); 6.91-6.99(8H, м,H _{Ar}); 7.13-7.16(3H,м,H _{Ar}) 11.97 (1H,ш,HCl)
16	0.99(3H,т,7.4, CH ₃); 1.49 (2H,скс, 7.4CH ₂); 1.60 (3H,с, CH ₃); 1.73 (2H,тт,7.4 и 6.4CH ₂); 2.82(1H,ш)м; 3.13-3.58 (8H,м,NCH ₂); 3.79(3H,с,ОCH ₃); 3.87(1H,ш,NCH ₂); 3.89 (2H,т,6.4,ОCH ₂); 3.96(1H,ш,CH); 5.22 (1H,ш,ОН); 6.64 (2H,д,8.8,H _{Ar}); 6.82-6.87 (2H, H _{Ar}); 6.91-6.99(6H, м,H _{Ar}); 7.13-7.16(3H,м,H _{Ar}); 11.97 (1H, ш,HCl)

Отгоняют эфир. Соединения 2,4,5,7,9 и 10 представляет собой густые масла, а 3, 6 и 8 – кристаллические вещества, перекристаллизация из этанола. Параметры спектров ЯМР¹H соединений 3, 6 и 8 для растворов ДМСО-d₆ приведены в табл. 2

Гидрохлориды 1-(4-бутоксифенил)-1-алкил-2-фенил-3-аминопропанолов 11-19. К эфирному раствору 1-(4-бутоксифенил)-1-алкил-2-фенил-3-аминопропанолов медленно прикапывают эфирный раствор хлористого водорода. Осадок отфильтровывают, перекристаллизуют из абсолютного ацетона. Физико-химические характеристики приведены в табл. 1. Параметры спектров ЯМР¹H соединений 11, 13, 14 и 16 в растворе DMSO-d₆ приведены в табл. 2.

1-(4-ԲՈՒՏՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-1-ԱԼԿԻԼ-2-ՖԵՆԻԼ-3-ԱՄԻՆՈՊՐՈՊԱՆՈՎ-1-ՕԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Հ. ԻՍԱԽԱՆՅԱՆ, Հ. Ե. ԹՈՒՄԱԶՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Բուտօքսիֆենիլբենզիլկետոնի ամինամերիլացմամբ ստացվել են մի շարք β-ամինալկետոններ: Վերջինների փոխազդեցության մեջ դնելով Գրինյարի տարբեր ռեակտիվների հետ ստացել ենք երրորդային ամինապրոպանոլներ:

SYNTHESIS OF HYDROCHLORIDES OF 1-(4-BUTOXIPHENYL)-1-ALKYL-2-PHENYL-3-AMINOPROPAN-1-OLS

G. A. GEVORGYAN, A. H. ISAKHANYAN, H. E. TUMADJYAN and H. A. PANOSYAN

α-Phenyl-β-amino-4-butoxiopropiophenones were synthesized by the aminomethylation of 4-butoxiophenylbenzyl ketones. These compounds with Grignard reagents yalded the tertiary aminopropanols – cyclodolum analogues were synthesized. In the row of hydrochlorides aminopropanols the new biologically active compounds are revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Геворгян Г.А., Исаханян А.У., Папоян О.А., Тумаджян А.Е.* //Хим.- фарм.ж., 2003, т.37, №3, с.45.
- [2] *Гаспарян Н.К., Геворгян Г.А., Исаханян А.У., Паносян Г.А.* // Хим.ж .Армении, 2003, т.56, №1-2, с.78.
- [3] *Гаспарян Н.К., Исаханян А.У., Геворгян Г.А., Паносян Г.А.* // Хим.ж. Армении, 2003, т.56, №4, с.58.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64 : 542.952

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МОНОЛИТЫ
С ПОЛИМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ. МОДИФИЦИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ
МОНОЛИТОВ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТАМИ.**

Г. Г. БАЛАЯН, С. Г. ГРИГОРЯН, В. М. МКРТЧЯН и Л. Э. ТКАЧЕНКО

Научно-исследовательский институт химической технологии "Химтех", Ереван

Поступило 28 III 2007

С целью получения композиционных монолитных сорбентов, представляющих собой высокопористые проницаемые керамические материалы с полиэфиракрилатными покрытиями, исследована полимеризация ряда олигоэфирметакрилатов на керамических монолитах: (1) предварительной пропиткой монолитов раствором олигоэфира с дальнейшей сушкой на воздухе от растворителя и полимеризацией при 190°C; (2) полимеризацией в растворе при 80°C в присутствии перекиси бензоила. Изучена структура полученных материалов. СЭМ снимки показали, что шитый полимер равномерно распределен в объеме керамической подложки, а сдвиг полосы поглощения C=O групп в ИК спектре в высокочастотную область связан с сильной ассоциацией полимера с поверхностью керамической подложки. Установлено влияние типа и количества порообразователей на пористые характеристики модифицированных монолитов.

Рис. 4, библиограф. ссылок 9.

Монолитные сорбенты находят все возрастающее применение в хроматографии в качестве стационарной фазы благодаря комплексу очевидных преимуществ по сравнению с традиционными сорбентами, упакованными в виде индивидуальных частиц (высокая скорость подвижной фазы и эффективность массопереноса, высокая эффективность разделения, возможность быстрой сепарации, очистки или анализа смеси различных соединений и др.) [1-5]. Это выгодно в особенности для разделения и очистки больших молекул, подобных белкам, полинуклеотидам и т.д. В качестве монолитной подложки используются различные полимерные и кремнеземные высокопористые материалы. Сообщается о возможности использования в качестве проницаемых подложек относительно

дешевых высокопористых керамических и стеклокерамических материалов [5]. Модифицирование поверхности неорганических носителей полимерами существенно расширяет их область применения, в частности, в качестве сорбентов для хроматографии биополимеров.

Целью настоящего исследования являлось изучение процессов получения композиционных монолитных сорбентов, представляющих собой высокопористые проницаемые керамические монолиты с полиэфиракрилатными покрытиями, для улучшения их селективности и сорбционных характеристик.

Олигоэфиры с реакционноспособными терминальными метакрилатными группами, способные при полимеризации образовывать трехмерные сетчатые структуры, имеют определенные преимущества перед мономерами. Изменением природы и соотношения бифункциональных поликонденсационных мономеров могут быть синтезированы олигоэфиракрилаты с различной олигомерной цепью.

В настоящей работе представлены результаты изучения полимеризации олигоэфиров на керамических монолитных подложках с участием олигоэфирного блока заданного типа в формировании трехмерной структуры полимера. Такое протекание процесса делает возможным «перенесения» основных свойств модификатора в соответствующий сетчатый полимер, что открывает возможности модифицирования неорганической матрицы полимером с заданным строением и комплексом свойств.

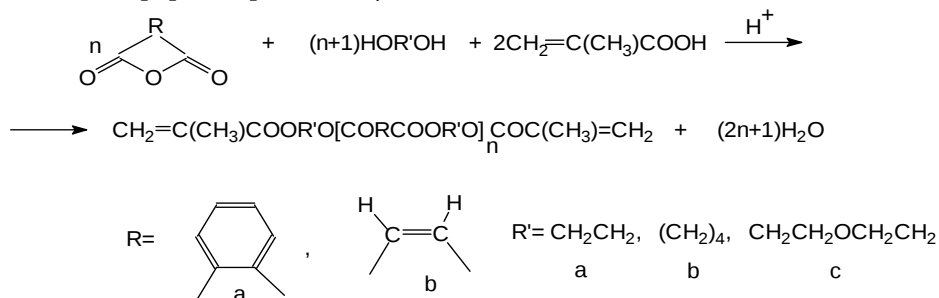
Экспериментальная часть

В работе использованы два типа проницаемых монолитных подложек: **А** и **Б**. Монолитная подложка **А** представляет собой армированную неорганическими волокнами высокопористую алюмосиликатную керамику с общей пористостью не менее 85%, полученную известными методами керамической технологии [6]. Ее пористая структура представлена сообщающимися макропорами микронных размеров при почти нулевом значении удельного объема сорбционных пор ($V_s < 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$). Нанесением кремнеземных слоев на монолит **А** золь-гель методом с использованием коллоидного кремнезема с диаметром частиц 22 нм получена бипористая структура (подложка **Б**), представленная мезопорами нанесенного кремнеземного слоя и сообщающимися макропорами керамического каркаса [7]. При этом удельный объем пор составляет $0,375 \text{ см}^3/\text{г}$, а удельная поверхность – около $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для синтеза олигоэфиров использовали свежеперегнанные 1,4-бутандиол ($R'=b, T_{\text{кип}} 230^\circ\text{C}/760 \text{ мм, } p_D^{20} 1,4462$), этиленгликоль ($R'=a, T_{\text{кип}} 196-198^\circ\text{C}/760 \text{ мм, } p_D^{20} 1,4310$), диэтиленгликоль ($R'=c, T_{\text{кип}} 245^\circ\text{C}/760 \text{ мм, } p_D^{20} 1,447$), метакриловую кислоту ($T_{\text{кип}} 60^\circ\text{C}/12 \text{ мм, } p_D^{20} 1,4314$). Фталевый ангидрид ($R=a, T_{\text{пл}} 130,8^\circ\text{C}$ с возгонкой) и малеиновый ангидрид ($R=b, T_{\text{пл}} 51-56^\circ\text{C}$) использовали без предварительной очистки. Для сополимеризации с олигоэфирами использовали свежеперегнанные стирол ($T_{\text{кип}} 62^\circ\text{C}/60 \text{ мм, } p_D^{20}=1,5465$) и метилметакрилат ($T_{\text{кип}} 100^\circ\text{C}/760 \text{ мм, } p_D^{20} 1,4142$).

Молекулярные массы олигоэфиров оценивались по найденным значениям бромных чисел синтезированных олигоэфиров [8].

Синтез олигоэфирметакрилатов осуществляли методом, описанным в [9].



1. МБФ-1, R=a, R'=b, n=1, M_{Найд.}=446.5, M_{Выч.}=441.0
2. МБФ-2, R=a, R'=b, n=2, M_{Найд.}=636.2, M_{Выч.}=666.7
3. МБФ-3, R=a, R'=b, n=3, M_{Найд.}=879.6, M_{Выч.}=886.9
4. МЭФ-1, R=a, R'=a, n=1, M_{Найд.}=430.3, M_{Выч.}=390.4
5. МДФ-1, R=a, R'=c, n=1, M_{Найд.}=539.9, M_{Выч.}=478.5
6. МБМ-1, R=b, R'=b, n=1, M_{Найд.}=410.5, M_{Выч.}=396.4

В колбу Эрленмейера емкостью 250 мл, снабженную водоотделителем Дина-Старка с обратным холодильником, загружают:

n=1 (МБФ-1, МЭФ-1, МДФ-1, МБМ-1): 100 мл бензола, 0,25 моля гликоля, 0,125 моля фталевого ангидрида, 0,275 моля свежеперегнанной метакриловой кислоты, 0,25 г гидрохинона и 1,5 г серной кислоты марки "ч." (добавляют по каплям при перемешивании и охлаждении);

n=2 (МБФ-2): 100 мл бензола, 0,187 моля бутандиола-1,4, 0,125 моля фталевого ангидрида, 0,137 моля свежеперегнанной метакриловой кислоты, 0,25 г гидрохинона и 1,5 г серной кислоты (добавляют по каплям при перемешивании и охлаждении);

n=3 (МБФ-3): 100 мл бензола, 0,25 моля бутандиола-1,4, 0,187 моля фталевого ангидрида, 0,137 моля свежеперегнанной метакриловой кислоты, 0,25 г гидрохинона и 1,5 г серной кислоты (добавляют по каплям при перемешивании и охлаждении).

Реакционную смесь перемешивают магнитной мешалкой при нагревании и постоянном кипении бензола до прекращения выделения расчетного количества реакционной воды, которая удаляется из реакционной смеси в виде азеотропа с бензолом. Реакционную массу охлаждают, нейтрализуют насыщенным водным раствором хлористого натрия, содержащим 5% углекислого натрия, и окончательно 5-7% водным раствором хлористого натрия до нейтральной реакции. Нейтральный бензольный раствор сушат над безводным сульфатом натрия. Для сорбционной очистки олигоэфира его 10% раствор пропускают через колонку с активированной при 400-450°C окисью алюминия (Брокман I степени, нейтральная). Растворитель отгоняют в вакууме при температуре водяной бани не выше 60-70°C для

определения выхода и характеристик олигоэфира (бромного и эфирного чисел). Выход олигоэфиров после сорбционной очистки составляет 45-50%.

Нанесение полиэфиракрилатов осуществляли двумя способами: (1) предварительной пропиткой монолитов растворами олигоэфиров в течение 2-60 ч с дальнейшей сушкой на воздухе от растворителя в течение 1 ч и полимеризацией в термошкафу при 190°C в течение 3 ч (низкая летучесть олигоэфиров позволяет это); (2) полимеризацией в растворе при 80°C в присутствии 1 вес.% перекиси бензоила в течение 4 ч в колбе с обратным холодильником. По окончании полимеризации образцы отмывались последовательно органическим растворителем (ацетоном или этилацетатом), этиловым спиртом, дистиллированной водой и снова этиловым спиртом и сушили при 120°C до постоянного веса. Количество полимера оценивалось гравиметрически – по привесу модифицированного сорбента, который зависел от концентрации олигоэфира в исходном растворе.

Исследована полимеризация МБФ-1 в виде 15% раствора в бензоле при 75°C в присутствии 1% (от веса мономера) перекиси бензоила на поверхности керамической подложки **А** и в растворе (без керамической подложки). Модифицированные монолиты извлекали из колбы после нагревания в течение 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2 и 3 ч, выдерживали в этилацетате в течение 1 ч и сушили при 120°C до постоянного веса. Содержание иммобилизованных полимеров на подложке от 5 до 55% (рис.1, **б**). Полимеризацию МБФ-1 в виде 15% раствора в бензоле в присутствии 1% (от веса мономера) перекиси бензоила при 75°C без керамической подложки проводили в 5 отдельных пробирках на шлифах с обратными холодильниками. По окончании в образовавшуюся суспензию сшитого полимера добавляли этилацетат, полимер фильтровали на стеклянных фильтрах Шотта, промывали этилацетатом и сушили при 120°C до постоянного веса. Выходы полимеров от 0 до 40% (рис.1, **а**).

Содержание иммобилизованных полиэфиров на керамической подложке при предварительной пропитке монолитов растворами олигоэфиров в течение 2-60 ч с дальнейшей сушкой на воздухе от растворителя в течение 1 ч, термической полимеризацией в термошкафу при 190°C в течение 3 ч и дальнейшей последовательной промывкой органическим растворителем (ацетоном или этилацетатом), этиловым спиртом, дистиллированной водой, снова этиловым спиртом и окончательной сушкой модифицированного сорбента при 120°C до постоянного веса, составляло от 40-60%.

Сополимеризацию МБФ-1 со стиролом и метилметакрилатом осуществляли в растворе бензола в присутствии 1% (от общего веса мономеров) перекиси бензоила при 75-80°C в течение 4 ч в колбе с обратным холодильником.

ИК-спектры снимали на спектрометре "FTIR Avatar Nicolet". СЭМ снимки получены на сканирующем электронном микроскопе "TESCAN 3115". Удельная поверхность образцов измерялась методом БЭТ при помощи физического адсорбционного анализатора "Accusorb 2100E" ("Micrometrics" Co.).

Результаты и их обсуждение

Радикальная полимеризация олигоэфирметакрилатов на керамических подложках. Важнейшей особенностью олигоэфиракрилатов является их способность к радикальной полимеризации за счет концевых или регулярно расположенных ненасыщенных групп, что обеспечивает участие олигоэфирного блока заданного типа в формировании трехмерной структуры отвержденного полимера. Таким образом, сетчатые полимеры на основе различных типов олигоэфиракрилатов различаются природой поперечных олигоэфирных мостиков.

Исследование полимеризации на керамических подложках в ряду олигомеров МБФ-1, МБФ-2 и МБФ-3 показало, что в случае олигоэфиров МБФ-2 и МБФ-3 наблюдается значительная вымываемость полимеров (так, в случае МБФ-3 она достигает 50%) растворителями, что связано с меньшей глубиной превращения и слабой ассоциацией соответствующих полиэфиров с поверхностью подложки. Исследование полимеризации олигоэфиров в ряду МБФ-1, МЭФ-1, МДФ-1 и МБМ-1 показало, что полимеризация на поверхности керамической подложки **А** с наибольшей скоростью и глубиной превращения протекает в случае олигоэфира МБФ-1. И в этом ряду олигомеров наименьшая вымываемость полимера и, как следствие, наименьшее значение оптической плотности вымывного раствора наблюдаются в случае иммобилизованного полимера МБФ-1. Исходя из этого олигоэфир МБФ-1 был выбран в качестве оптимального соединения для дальнейших исследований полимеризации и сополимеризации с виниловыми и акриловыми мономерами.

Исследование полимеризации МБФ-1 в виде 15% раствора в бензоле при 75°C в присутствии 1 вес. % перекиси бензоила в растворе (рис. 1а) и на поверхности керамического монолита **А** (рис. 1б) показало, что гомополимеризация МБФ-1 в растворе протекает с индукционным периодом, равным 0,5 ч, тогда как содержание полимера на керамике через 0,5 ч составляет 12%. Характер кривых свидетельствует об определенном активирующем действии поверхности подложки на полимеризацию МБФ-1, что, вероятно, связано со специфической сорбцией олигомера на поверхности керамики.

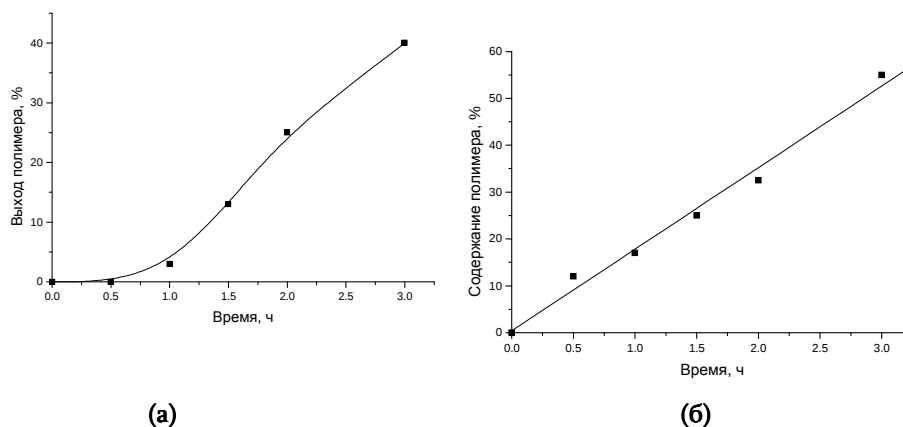


Рис. 1. Полимеризация МБФ-1 (15% раствор в бензоле с 1 вес.% перекиси бензоила) в растворе (а) и на керамическом монолите (б) при 75°C.

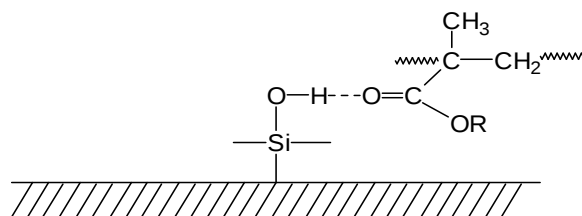
Сополимеризация МБФ-1 с виниловыми и акриловыми мономерами на поверхности керамического монолита. Исследование сополимеризации МБФ-1 со стиролом на керамических подложках А и Б показало, что сополимеризация в растворе бензола при 80°C не имеет места в случае керамической подложки А при исследованных весовых соотношениях МБФ-1 и стирола 1: 9, 3:7, 1:1, а на подложке Б сополимеризация имеет место только при соотношении 1:1, что подтверждается образованием не растворимого в бензоле сшитого сополимера и присутствием в ИК спектре модифицированного сополимером монолита, наряду с полосами поглощения C=O и SiO₂ групп соответственно в областях 1720 и 1065 см⁻¹, выраженной полосы плоскостных колебаний C=C связей в области 1600 см⁻¹, характерной для монозамещенного бензольного кольца, и относительно сильных полос поглощения внеплоскостных деформационных колебаний ароматических C-H связей в областях 696 и 757 см⁻¹, аналогично ИК спектру полистирола. Сополимеризация со стиролом представляет интерес для дальнейшей функционализации нанесенного сополимера.

В отличие от стирола сополимеризация метилметакрилата как на керамической подложке Б, так и на подложке А, протекает очень активно с образованием иммобилизованного полимера с высокими выходами. Таким образом, олигомер МБФ-1 может быть предложен в качестве активного сшивающего агента для полиметилметакрилата при модификации керамических монолитов полиакрилатами.

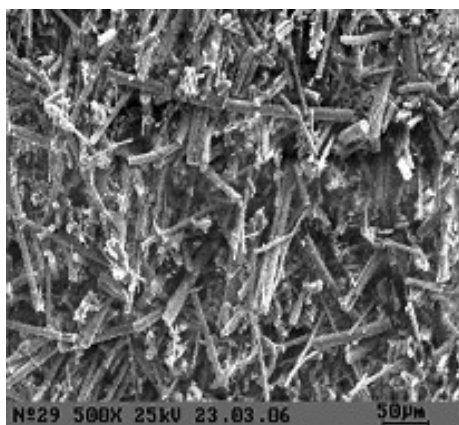
Структурные исследования модифицированных керамических монолитов. ИК спектры гомополимера МБФ-1, полученного в блоке при 190°C, и полимера, полученного полимеризацией МБФ-1 в растворе бензола при 80°C, идентичны. Присутствуют следующие характерные полосы поглощения: сложноэфирной группы C=O в области 1717 см⁻¹, внеплоскостных деформационных колебаний C-H ароматического кольца в областях 741 и 1070 см⁻¹, слабые полосы поглощения C=C связи ароматического кольца в области 1600 см⁻¹, валентные колебания C-O в областях 1263 и 1124 см⁻¹, валентные колебания CH₂ группы в области 2965 см⁻¹. Присутствие очень слабой полосы поглощения двойной связи в области 1635 см⁻¹, по

сравнению с исходным олигомером, свидетельствует о достаточно глубокой степени полимеризации олигоэфира на керамическом монолите.

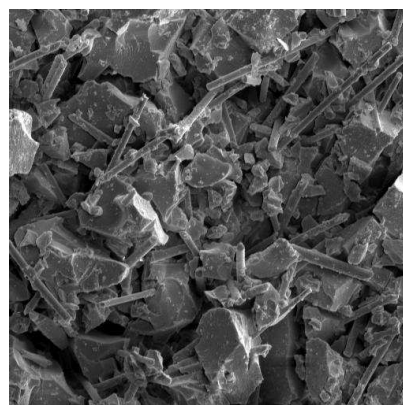
В ИК спектре модифицированного полиэфиракрилатом монолита, полученного полимеризацией олигоэфира МБФ-1 на керамическом монолите **Б** при 190°C, в отличие от гомополимера МБФ-1, полученного блочной полимеризацией, присутствуют только очень интенсивные полосы поглощения, характерные колебаниям сложноэфирной C=O группы в области 1725 см^{-1} , внеплоскостным деформационным колебаниям СН ароматического кольца в области 795 см^{-1} , валентным колебаниям ОН (силанольные группы) в области 3300 см^{-1} и SiO₂ в области 1063 см^{-1} . Спектры модифицированного монолита **А** и гомополимера практически идентичны (при относительно высоком содержании полимера). В случае модифицированного монолита **Б** наблюдается значительное изменение спектра: сдвиг полосы поглощения C=O группы в модифицированном сорбенте, по сравнению с гомополимером МБФ-1, в более высокочастотную область свидетельствует о достаточно сильном ассоциировании полимера с поверхностью керамической матрицы, вероятно, через образование водородных связей между C=O и силанольными группами подложки.



Электронно-микроскопическое исследование структуры модифицированных монолитов (снимки сделаны на различных поперечных и продольных срезах монолитов) показало достаточно равномерное распределение нанесенного полимера в объеме пор монолита. В качестве примера на рис. 2 приведен один из таких снимков (рис. 2б) в сравнении с немодифицированным монолитом (рис. 2а).



а



б

Рис. 2. СЭМ снимки немодифицированного керамического монолита (увеличение 500 раз) (**а**) и модифицированного монолита полиэфиром МБФ-1 (увеличение 495 раз) (**б**).

Исследование пористых характеристик керамического монолита, модифицированного полимером на основе МБФ-1. Исследование пористых характеристик керамических монолитных сорбентов (водопоглощение, открытая пористость, удельный объем пор и удельная поверхность) показало, что удельный объем пор керамических монолитов типа **А** увеличивается в несколько раз после нанесения полиэфиракрилатных слоев, в то время как для модифицированного керамического монолита **Б** удельный объем пор, как правило, уменьшается из-за частичного блокирования сорбционных пор полимером (рис. 3). В случае керамики **Б** с очень высоким содержанием иммобилизованного полимера имеет место, вероятно, полное блокирование сорбционных пор и набухание полимера в парах бензола.

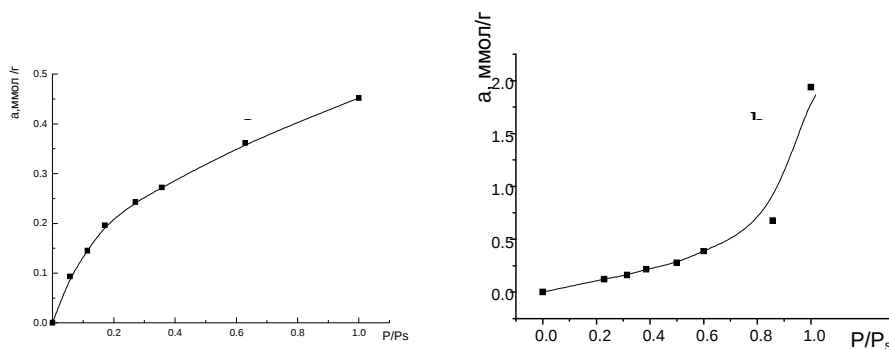


Рис. 3. Изотермы адсорбции, снятые в парах бензола: керамического монолита **Б** (**а**), керамического монолита **Б** с 15% полимерным покрытием (**б**).

Было изучено также влияние порообразователей на удельный объем пор модифицированных монолитов. При этом в качестве порообразователей были использованы различные полярные и неполярные растворители: толуол, этилацетат, диметилформамид (температура сушки – 80, 120, 150 и 180°C). Полученные модифицированные полимером МБФ-1 композитные керамические монолиты выдерживались в растворе указанных порообразователей (процесс набухания) в течение 24 ч и сушились при указанных температурах в термощкафу до постоянного веса. Так, удельный объем пор керамических монолитов **А** и **Б** с нанесенными полиэфиракрилатными слоями после выдержки в течение 24 ч в толуоле и сушке при 80°C до постоянного веса увеличивается с 0,082 до 0,35 и с 0,213 до 0,368 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно. На рис. 4 приведена кривая зависимости изменения удельного объема пор от температуры испарения толуола и сушки композитного сорбента до постоянного веса.

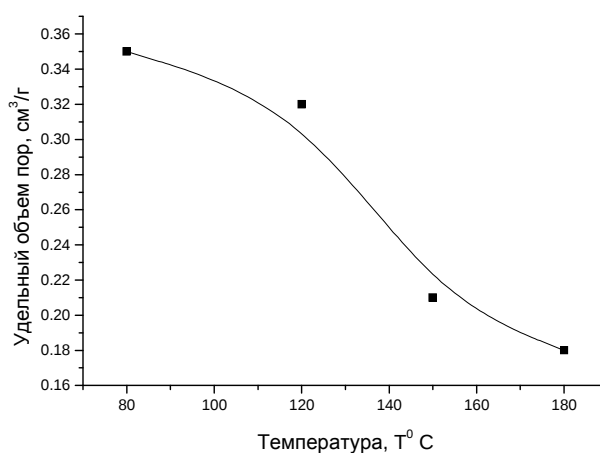


Рис 4. Зависимость изменения удельного объема пор от температуры испарения толуола и сушки модифицированного сорбента **А** до постоянного веса.

В случае применения диметилформамида и этилацетата в качестве порообразователей наблюдается значительно меньшее увеличение пористости: так, удельный объем пор модифицированного полиэфиром на основе МБФ-1 керамического монолита **А** повышается с 0,052 до 0,186 и до 0,112 $\text{см}^3/\text{г}$ в случае обработки диметилформамидом и сушки при 120 и 150°C, соответственно. В случае этилацетата в качестве порообразователя объем пор в режиме сушки при 80°C повышается с 0,084 до 0,181 $\text{см}^3/\text{г}$. Увеличение удельного объема пор с 0,083 до 0,184 $\text{см}^3/\text{г}$ наблюдается также при термообработке модифицированного монолита **А** при 180°C в течение 2 ч.

Из полученных результатов следует, что в случае керамики **А**, не содержащего пористые кремнеземные слои, содержание сшитого полимера в каркасе керамического монолита должно быть значительным (более 40%), причем применение порообразователей приводит к формированию пористой структуры полимерной фазы. В случае керамики **Б** с нанесенными

кремнеземными слоями с целью улучшения структуры сорбционных пор следует наносить значительно меньшее количество полимера (8-20%); применение толуола в качестве порообразователя, по всей вероятности, приводит к образованию вторичных пор в полимерных слоях.

ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՀԱՂՃԱՊԱԿՅԱ ՄՈՆՈԼԻՏՆԵՐ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐՈՎ: ՀԱՂՃԱՊԱԿՅԱ ՄՈՆՈԼԻՏՆԵՐԻ ՄՈՂԻՖԻԿԱԶՈՒՄԸ ՊՈԼԵՍԹԵՐԱԿՐԼԱՏՆԵՐՈՎ

Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Լ. Է. ՏԿԱՉԵՆԿՈ

Ուսումնասիրված է մի շարք օլիգոէսթերմետակրիլատների պոլիմերիզացիան հախճապակյա մոնոլիտների վրա՝ (1) նախնական մոնոլիտների ծծումով օլիգոէսթերի լուծույթով, հետագա չորացումով լուծույթից 190°C; (2) պոլիմերիզացիայով լուծույթում 80°C: Ուսումնասիրված է ստացված նյութերի կառուցվածքը՝ ՄԵՄ նկարները ցույց տվեցին, որ կարված պոլիմերը համաչափ բաշխված է հախճապակյա տակդիրի ծավալում, եւ C=O խմբի կլանման գծի շեղումը ԻԿ սպեկտրում դեպի բարձր հաճախորդության տիրույթը կապված է պոլիմերի ուժեղ ասոցիումով կերամիկական տակդիրի հետ: Հաստատված է ծակոտիկ գոյացնող նյութերի տեսակի եւ նրանց քանակի ազդեցությունը մոդիֆիկացված մոնոլիտների ծակոտիկային հատկությունների վրա:

COMPOSITE CERAMIC MONOLITHS WITH POLYMER COATINGS. MODIFICATION OF CERAMIC MONOLITHS BY POLYESTERACRYLATES

H. G. BALAYAN, S. G. GRIGORYAN, V. M. MKRTCHYAN and L. E. TKACHENKO

For synthesis of the composite organo-ceramic monolithic sorbents as high porous permeable ceramic materials with polyesteracrylate coatings polymerization of a series of oligoester methacrylates on ceramic monolithic substrates was carried out: (1) by preliminary impregnation of monoliths with oligoester solutions followed by drying in air for solvent removal and polymerization at 190°C; (2) by polymerization in a solution at 80°C. Structure of the obtained composite materials was studied: SEM images showed that the crosslinked polymer was uniformly distributed on the surface of the ceramic support and shift of C=O stretch in IR spectrum towards high frequency region is connected with rather strong association of the polymer with the substrate surface. Influence of porogenic solvents amount and nature on porous characteristics of the modified ceramics has been established.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Svec F.* // LC GC LC Column Technology Supplement, 2004, №3, p. 18.
- [2] *Tanaka N., Kobayashi H., Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K., Hosoya K., Ikegami T.* // J. Chromatogr., 2002, v. A 965, c. 35.
- [3] *Lubda D., Cabrera K.* // "LC GC Europe", 2001, № 12, p. 2.
- [4] *Galleri E.* // J. of Chromatogr., 2004, № 1-2, p.93.
- [5] EP 0 710 219 B1, 1994.
- [6] *Lukin E.S.* // Glass and Ceramics (Russian), 2003, №3, c.17.
- [7] *Balayan H., Balekaev A., Avtandilyan S., Grigoryan S.* // 30-th Symposium of Chromatographic Methods of Investigation of Organic Compounds, 12-14 June 2006, Katowice, Poland, Book of Abstracts, p.66.
- [8] *Кухарский М., Линдеман Я., Мальчевский Я., Рабек Т.* Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов (пер. с польского). М., 1965, с. 380.
- [9] Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты. М., Наука, 1967, с.71.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №5, 2007** Химический журнал Армении

УДК 678.02:66.095.2 + 547.398.1

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МОНОЛИТЫ
С ПОЛИМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ.
МОДИФИЦИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МОНОЛИТОВ
СШИТЫМ ПОЛИАКРИЛАМИДОМ**

С. М. АЙРАПЕТЯН, А. Г. БАЛЕКАЕВ, Л. Э. ТКАЧЕНКО и Г. Г. БАЛАЯН

Научно-исследовательский институт химической технологии "Химтех", Ереван

Поступило 28 III 2007

Исследованы некоторые закономерности сополимеризации акриламида с N,N'-метилен-бисакриламидом на поверхности монолитной алюмосиликатной керамической подложки. Изучена термостабильность сополимерных покрытий, а также их растворимость в зависимости от содержания сшивающего агента в мономерной смеси. Показано, что полимеризационное модифицирование монолитной подложки сшитым полиакриламидом обеспечивает равномерное распределение полимерного покрытия по всему объему пористых монолитных носителей с сохранением их проницаемости.

Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 11.

Ранее в работе [1] по модификации керамических монолитов полиэфиракрилатами были подробно описаны преимущества монолитных сорбентов и области их практического применения. Теоретические основы массопереноса внутри монолитных материалов представлены в работах [2, 3].

Целью настоящего исследования было изучение основных закономерностей нанесения полиакриламидных покрытий на поверхность высокопористых проницаемых керамических монолитов. Выбор полиакриламида обусловлен тем, что материалы на его основе широко используются в биохроматографии в качестве сорбентов для выделения и очистки различных биомолекул [4-6].

Экспериментальная часть

Для получения сшитых полиакриламидных покрытий в качестве сшивающего агента использовали N,N' -метилен-бисакриламид (бис-ААм), представляющий собой кристаллический порошок, как и акриламид (ААм). В качестве растворителя и реакционной среды использовали воду (в которой растворяются оба вышеуказанных сомономера), а инициатора полимеризации – персульфат калия, т. е. была использована стандартная система для гомо- и сополимеризации акриламида [7-9]. В качестве подложки использовали монолитную керамику типа А, метод получения и основные характеристики которого приведены в [1].

Полимеризационное модифицирование монолитов осуществлено следующим образом. В водном растворе, содержащем определенные количества сомономеров и инициатора полимеризации, выдерживали монолиты в течение 5 мин. Затем их переносили в герметически закрывающиеся микрореакторы для последующей сополимеризации (температура процесса – 50°C). Предварительные эксперименты показали, что для небольших цилиндрических образцов диаметром до 5 мм 5-минутная выдержка приводит к полному насыщению монолитов раствором сомономеров. Дальнейшая их выдержка в растворе не приводит к заметному изменению состава модифицированных монолитов (при прочих равных условиях сополимеризации). Концентрацию водных растворов варьировали таким образом, чтобы количество сомономеров по отношению к керамической подложке составляло от 20 до 50 масс. %. Выход сополимеров (СПЛ) определяли гравиметрически после промывки полученных модифицированных монолитов от остатков непрореагировавших мономеров этиловым спиртом в аппарате Сокслета [7]. Данная методика основана на том, что, в отличие от полиакриламида, вышеуказанные мономеры растворимы в спирте. Для определения растворимости сополимерного покрытия (по аналогичной методике с применением воды в качестве растворителя) использовали уже промытые спиртом образцы модифицированных монолитов.

ИК спектры сняты на спектрометре "FTIR Avatar Nicolet". СЭМ снимки получены на сканирующем электронном микроскопе "TESCAN 3115". Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе "Q 1500 MOM" при скорости нагревания 5 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Поскольку состав модифицированных монолитов зависит в основном от начальной концентрации мономеров, конверсии процесса и количества образующейся золь-фракции сополимеров, представлялось целесообразным изучение влияния указанных факторов на процесс сополимеризации ААм с бис-ААм на поверхности монолитной керамической подложки и свойства образовавшихся полимерных покрытий.

Результаты изучения растворимости полимерных покрытий (нанесенных на поверхность керамики) в зависимости от содержания бисакриламида в мономерной смеси представлены на рис. 1.

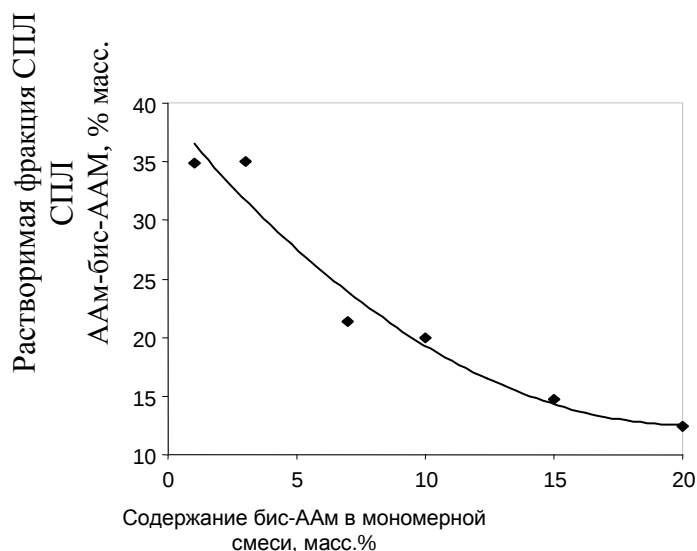


Рис. 1. Зависимость растворимости сополимера ААм-бис-ААм на поверхности керамики от содержания сшивающего агента в мономерной смеси. [ААм] – 0,94 моль/л; [K₂S₂O₈] – 1,0·10⁻² моль/л; Температура сополимеризации – 50°C; время сополимеризации – 5 ч. Содержание сополимера в модифицированной керамике – 24-31 масс. %

Как следует из рис. 1, при увеличении содержания бис-ААм в мономерной смеси от 1 до 20 масс. % растворимая часть сополимера уменьшается от 35,0 до 12,4 масс. %, причем при повышенных содержаниях сшивающего агента (15 и 20 масс. %) наблюдается тенденция к закреплению кривой растворимости. Отсюда следует, что для получения полностью нерастворимого сополимера требуются достаточно высокие концентрации бисакриламида в мономерной смеси. Однако при этом могут образоваться слишком хрупкие полимерные покрытия.

Конверсия сополимеризации также зависит от исходного соотношения ААм и бис-ААм. На рис. 2 представлена зависимость выхода сополимера от содержания бис-ААм в мономерной смеси за определенный промежуток времени. Из рис. 2 следует, что с увеличением содержания бис-ААм в мономерной смеси выход сополимера (степень превращения сомономеров) за определенный промежуток времени несколько уменьшается. Уменьшение скорости процесса сополимеризации акриламида с различными сшивающими агентами, включая N,N'-метилден-бисакриламид, с увеличением концентрации последних было отмечено также в работе [10]. По всей вероятности, это обусловлено особенностями пространственных структур образующихся густо сшитых полиакриламидных гелей и соответственно высокой вязкостью реакционной системы.

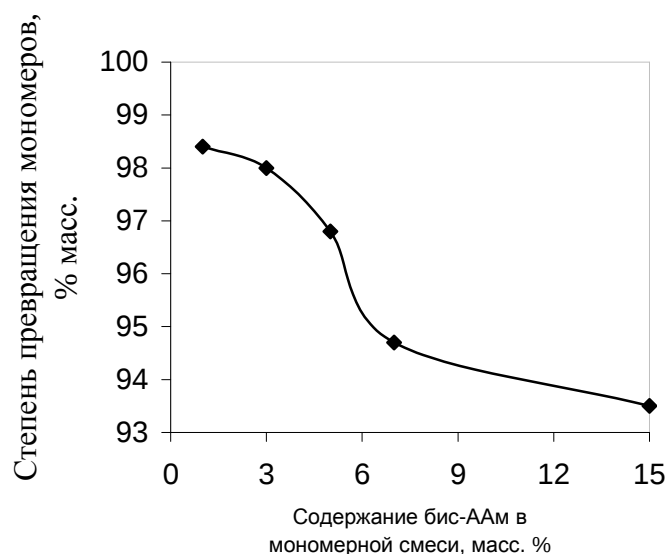


Рис. 2. Влияние содержания бис-ААм в мономерной смеси на степень превращения мономеров при сополимеризации ААм с бис-ААм на поверхности керамики. [ААм] – 0,94 моль/л, [K₂S₂O₈] – 1,0·10⁻² моль/л, Температура сополимеризации – 50°C; время сополимеризации – 5 ч.

Кинетическая кривая сополимеризации ААм с бис-ААм на поверхности монолитов представлена на рис. 3. Процесс характеризуется индукционным периодом, что, видимо, обусловлено ингибирующим влиянием растворенного в реакционной среде кислорода. Затем процесс протекает достаточно быстро так, что к 30 минутам степень превращения мономеров составляет ~75 масс. %, после чего снова замедляется вследствие истощения основного количества сомономеров. За 7 ч процесса конверсия составляет 94%, что коррелирует с данными, имеющимися в литературе [7].

Изучение влияния керамической монолитной подложки на термостабильность нанесенных полимерных покрытий проведено методом дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА). На рис. 4 представлены кривые ДТА аналогичных по составам сополимеров ААм с бис-ААм (содержание бис-ААм – 15 масс. %), синтезированных как на поверхности монолитной керамики, так и в ее отсутствие. Из этого рисунка видно, что керамическая монолитная подложка практически не влияет ни на начало температуры термоокислительной деструкции сополимера (110°C), ни на скорость данного процесса. Лишь на более глубоких стадиях процесса (при температурах, превышающих 200°C) наблюдается некоторое различие в скоростях деструкции – сополимер, синтезированный на поверхности керамической подложки, разлагается быстрее.

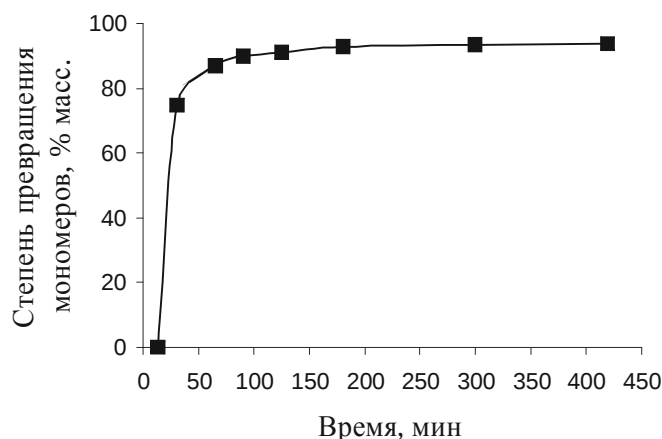


Рис. 3. Кинетическая кривая сополимеризации ААм с бис-ААм на поверхности керамики. [ААм] – 0,94 моль/л, [бис-ААм] – $7,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[K_2S_2O_8]$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, температура сополимеризации – 50°C.

В ряде случаев неорганические подложки понижают термостабильность полимерных покрытий, что связывают с достаточно сильным адгезионным взаимодействием на границе раздела фаз, приводящим к возникновению напряжений в макромолекулах и ослаблению связей в них [11].

В ИК-спектрах сополимера ААм с бис-ААм, синтезированном в отсутствие керамической подложки, характеристические полосы амидных групп, относящиеся к валентным колебаниям CON-групп, проявляются при 1694 и 1550 $см^{-1}$. Те же характеристические полосы в сополимере того же состава, синтезированном на поверхности монолита, проявляются соответственно при частотах 1690 и 1516 $см^{-1}$. Колебания CH_2 -групп основной цепи сополимеров проявляются при частотах 1450 и 1416 $см^{-1}$ в случае свободного сополимера и при 1457 и 1415 $см^{-1}$ в случае сополимера, полученного на поверхности монолитной керамики. Полученные спектральные данные позволяют предположить, что взаимодействие между полимером и керамикой не столь ярко выражено, чтобы существенно влиять на структурные параметры полимерного покрытия и, следовательно, на другие физико-химические свойства полимера, в частности, на его стабильность к термоокислительной деструкции.

Рис. 4. Кривые потери массы (1, 2) и кр. дифференциального термического анализа (1', 2') при термоокислительной деструкции сополимеров ААм-бис-ААм (содержание бисакриламида - 15 масс.%), синтезированного как в отсутствие керамики (1, 1'), так и на ее поверхности (2, 2'). Содержание сополимера в керамике – 13 масс. % Скорость нагрева образцов 5 град/мин.

Изучение структуры модифицированных монолитов было проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Как наглядно следует из рис. 5, сополимеры равномерно распределены во всем объеме монолитной керамики, обеспечивая при этом требуемую проницаемость.

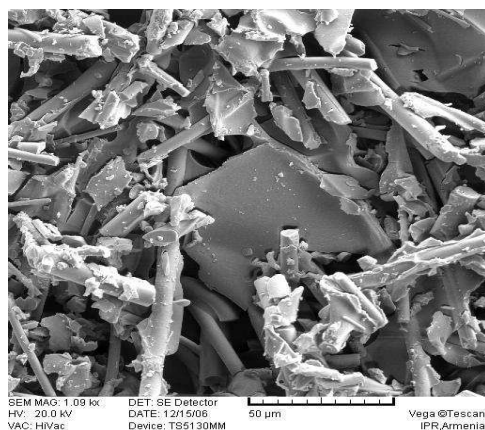


Рис. 5. Снимок СЭМ композита на основе керамики, модифицированного сшитым сополимером ААм-бис-ААм (содержание бис-ААм - 10 масс. %; степень модификации – 30 масс.%)

Некоторые пористые характеристики полученных модифицированных керамических монолитов представлены в таблице. Они свидетельствуют о росте водопоглощения с увеличением содержания в них сополимера (что вполне логично, т. к. полиакриламидные гели характеризуются значительным водопоглощением) при некотором росте величин открытой пористости. Представленные характеристики определены известными и широко используемыми методами.

Пористые характеристики композитов на основе керамики, модифицированной шитым полиакриламидом (время сополимеризации для всех образцов – 5 ч)

Тип полимерного модификатора	Содержание сополимера в керамике, масс. %	Водопоглощение, масс. %	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
Исходная монолитная керамика	–	–	83,0	0,266
СПЛ ААм-бис-ААм (содержание бис-ААм – 15 масс. %)	20,0	225	79,6	0,353
– " –	24,6	254	81,7	0,321
– " –	33,6	276	82,8	0,296
– " –	41,0	316	84,6	0,267

Таким образом, проведенные исследования позволили установить некоторые закономерности процесса нанесения и свойства образующихся полиакриламидных полимерных покрытий на поверхности проницаемых керамических монолитов. Выявленные закономерности процесса сополимеризации акриламида с N,N'-метилден-бисакриламидом на поверхности монолитной керамической подложки позволяют достаточно четко регулировать конечный состав модифицированных монолитов.

**ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՀԱՂԱՊԱԿՅԱ ՄՈՆՈԼԻՏՆԵՐ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐՈՎ:
ՀԱՂԱՊԱԿՅԱ ՄՈՆՈԼԻՏՆԵՐԻ ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ԿԱՐԿԱԾ ՊՈԼԻԱԿՐԻԼԱՄԻԴՈՎ**

Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Գ. ԲԱԼԵԿԱԵՎ, Լ. Է. ՏԿԱԶԵՆԿՈ և Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ

Մշակված է կարված պոլիակրիլամիդի և ծակոտկեն, մոնոլիտ կերամիկական կրիչների հիման վրա սորբենտների ստացման եղանակ: Պոլիմերային ծածկույթները ձևավորում են ակրիլամիդի և N,N'-մեթիլեն-բիսակրիլամիդի համապոլիմերումով կրիչների մակերեսին: Ուսումնասիրվել են այդ համապոլիմերման որոշ օրինաչափությունները և ստացված ծածկույթների որոշ հատկությունները: Մասնավորապես ուսումնասիրվել է համապոլիմերման կոնվերսիան ժամանակից և մոնոմերային խառնուրդում կարող ազենտի կոնցենտրացիայից որոշակի ժամանակահատվածում: Որոշվել է առաջացող համապոլիմերային ծածկույթների լուծելիությունը կախված մոնոմերային խառնուրդների սկզբնական բաղադրությունից: Ցույց է տրվել, որ սորբենտների ստացման օգտագործված եղանակը ապահովում է պոլիմերային կապակցողի հավասարաչափ բաշխումը ծակոտկեն, մոնոլիտ կրիչի ամբողջ ծավալով:

**COMPOSITE CERAMIC MONOLITHS WITH POLYMER COATINGS.
MODIFICATION OF CERAMIC MONOLITHS BY CROSS-LINKED POLY(ACRYLAMIDE)**

S. M. HAYRAPETYAN, A. G. BALEKAEV, L. E. TKACHENKO and H. G. BALAYAN

The preparation method of the composite material comprising the cross-linked poly(acrylamide) immobilized on the monolithic porous ceramics has been developed. Polymer coatings on the surface of porous monolith have been prepared by *in situ* copolymerization of acrylamide with N,N'-methylene-bisacrylamide, and some regularities of acrylamide copolymerization with N,N'-methylene-bisacrylamide on surface of monolithic ceramic support have been studied. The kinetic studies of acrylamide free-radical copolymerization in the presence of potassium persulfate as initiator have been carried out using gravimetric technique. Thermostability of the copolymer coatings as well as their solubility, depending on cross-linked agent content in the monomeric mixture, has been investigated. Scanning electron microscopy (SEM) studies showed that the method of modification of monolithic support by cross-linked poly(acrylamide) provides uniform distribution of the polymer coating all over the whole volume of porous monolithic support.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Балаян Г.Г., Григорян С.Г., Мкртчян В.М., Ткаченко Л.Э.* // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №5, с. 970.
- [2] *Meyers J.J., Liapis A.I.* // J. Chromatogr., 1999, v. A852, p. 3.
- [3] *Leinweber F.C., Lubda D., Cabrera K., Tallarek U.* // Anal. Chem., 2002, v. 74, p. 2470.
- [4] *Plieva F.M., Karlsson M., Aguilar M.-R., Gomez D., Mikhailovsky S., Galaev I.Yu.* // Soft Matter., 2005, №1, p. 303.
- [5] *Suleimanova M.Kh., Baschenko I.A., Zarudii F.S., Monakov Yu.B.* // Pharmaceutical Chemistry Journal, 2006, v. 40, №7, p. 389.
- [6] *Hosseinzadeh H., Pourjavadi A., Mahdavinia G.R., Zohuriaan-Mehr M.J.* // Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 2005, v. 20, №5, p. 475.
- [7] *Hong-Ru L.* // Eur. Polym. J., 2001, v. 37, №7, p. 1507.
- [8] *Hunkeler D.* // Macromolecules, 1991, v. 24, p. 2160.
- [9] *Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д.* Полиакриламид. Киев, Техника, 1969, с. 12.
- [10] *Gelfi C., Righetti P.G.* // Electrophoresis, 1981, v. 2, N 4, p. 213.
- [11] *Айвазян Г.Б., Айрапетян С.М., Пыжов В.К., Акопян Л.А.* // ВМС, 1991, т. Б 33, №11, с.821.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №5, 2007** Химический журнал Армении

УДК 678.744.534.019.31:66.094.3

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ КОМПОЗИЦИЙ НА
ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ**

П. С. ВОСКАНЯН

Ереванский научно-исследовательский институт "Пластполимер"

Поступило 4 IX 2006

Изучена температурная зависимость растворимости фосфорсодержащих соединений в пластифицированном поливинилбутирале. На основании полученных результатов определено, что наиболее приемлемым фосфорсодержащим соединением является стафор-II, растворимость которого в поливинилбутирале выше, чем концентрация, необходимая для торможения окисления. Установлено, что тип пластификатора (дигексиладипинат, дибутилсебагинат) незначительно влияет на растворимость стабилизаторов в поливинилбутирале. Выявлено, что стеарат кальция уменьшает скорость поглощения кислорода на глубоких стадиях реакции окисления полимера.

Табл. 4, библиограф. ссылок 12.

Композиции на основе поливинилбутирала (ПВБ), используемые для склейки многослойных бесосколочных стекол "триплекс", включают в себя, как правило, пластификатор, термо- и светостабилизаторы. При этом, несмотря на многокомпонентность полимерной композиции, в процессе ее переработки при повышенных температурах в результате деструкции самого поливинилбутирала и появления окраски ухудшаются оптические свойства экструдированной поливинилбутиральной пленки [1,2]. В присутствии кислорода процессы термической деструкции усиливаются, что сказывается на увеличении выхода газообразных продуктов и образовании кислородсодержащих продуктов, среди которых обнаружены гидропероксиды. Поэтому важным является вопрос уменьшения изменения цвета пленок на основе ПВБ путем подбора оптимального состава антиоксидантов.

Известно, что поливинилбутираль в отсутствие стабилизирующих добавок окисляется довольно легко [3-5]. В температурном интервале 90-120°C ПВБ окисляется с периодом индукции (90°C – 50 мин, 110°C – 25 мин), что связано с

накоплением стационарной концентрации гидропероксида. Начальная скорость его окисления подчиняется уравнению Аррениуса (эффективная энергия активации процесса окисления 110 кДж/моль).

При более высоких температурах процесс окисления идет без периода индукции [3-5]: вначале наблюдается небольшой прямолинейный участок, затем скорость растет, проходя через максимум. Значение максимальной скорости поглощения кислорода в интервале 135-160°C спрямляется в координатах уравнения Аррениуса (эффективная энергия активации процесса окисления 108 кДж/моль).

Было установлено, что изменение концентрации гидропероксида в ПВБ в ходе разложения в интервале 80-120°C подчиняется уравнению первого порядка, при этом константа скорости реакции изменяется согласно уравнению:

$$K(c^{-1}) = 1,68 \cdot 10^{18} \exp(-160000/8,31 \cdot T) [6].$$

Расчет показывает, что время жизни гидропероксида (величина, обратная константе скорости его распада) при 180°C равна 1,5 с, т.е. практически весь гидропероксид должен разрушаться в ПВБ при его нагревании в процессе переработки.

Ранее было показано [7], что фенольные антиоксиданты класса "фенозан" тормозят окисление пластифицированного и непластифицированного ПВБ, причем наиболее эффективно при концентрациях, не превышающих 0,3-0,5%. Эти антиоксиданты слабо влияют на период индукции и снижают скорость окисления на более глубоких стадиях окисления.

Настоящая работа преследует цель изучения температурной зависимости растворимости фосфорсодержащих соединений в пластифицированном ПВБ и подбора оптимально совместимых добавок в ПВБ, а также оценки влияния стеаратов металлов на окисление ПВБ.

Методика эксперимента

ПВБ с различным содержанием гидропероксидов были синтезированы в лабораторных условиях ацеталированием поливинилового спирта масляным альдегидом в водной среде в присутствии катализатора – соляной кислоты [8]. Характеристики синтезированных ПВБ приведены в табл. 1.

Характеристики синтезированных ПВБ

ПВБ №	[АГ],%	[БГ],%	η ,с	$[\text{ROOH}]_0 \cdot 10^3$ моль/кг
1	0,5	46,2	347	2,35
2	0,64	45,3	360	3,05
3	0,6	46,5	329	5,9
4	0,56	45,3	365	7,85

Примечание: η – условная вязкость; [АГ], [БГ], $[\text{ROOH}]_0$ – концентрация ацетатных, бутиральных и гидропероксидных групп в исходном поливинилбутирале.

Концентрацию гидропероксидных групп в ПВБ определяли спектрофотометрическим методом по количеству выделившегося йода в смеси бензола, уксусной кислоты и этилового спирта, содержащего йодистый калий [9]. Пленки ПВБ получали прессованием порошка полимера в течение 1 мин в вакууме и в атмосфере азота при 180°C. При этом в качестве стабилизирующих добавок и пластификаторов были использованы: **антиоксиданты** – эфир 3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и диэтиленгликоля (фенозан-28); диметил(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксibenзил)фосфонат (ДДФ); дифенил(3,5-ди-трет. бутил-4-гидроксibenзил)фосфонат (ДФФ); трис(2,4-ди-трет.бутилфенил) фосфит (ТДФ); фениловый эфир 2,2'-метилбис(4-метил-6-трет.бутилфенил) фосфористой кислоты (стафор II); **светостабилизатор** – 2(2'-окси-5'-метилфенил)-бензтриазол (беназол II); **пластификаторы** – дигексиладипинат (ДГА), дибутилсебагинат (ДБС).

Поглощение кислорода изучали с помощью статической вакуумной установки объемом 12 см³, летучие продукты деструкции удаляли из зоны реакции твердым КОН. За поглощением кислорода следили по изменению давления в реакционной системе [10].

Изменение цвета пленок ПВБ при окислении изучали с помощью УФ-спектроскопии. Пленки помещали на кварцевые стекла и нагревали при 180°C в разные промежутки времени. Для характеристики степени изменения цвета использовали разность оптических плотностей при 28000 и 16000 см⁻¹.

Растворимость добавок в ПВБ изучали, выдерживая пленки полимера в насыщенных парах исследуемых веществ в течение 3-4 месяцев. После насыщения образцы растворяли в 2 мл спирта и добавляли 10 мл гептана. Концентрацию антиоксидантов в гептане определяли спектрофотометрическим методом, используя коэффициенты экстинкции и длины волн, приведенные в работе [11].

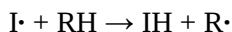
Результаты и их обсуждение

Одной из особенностей окисления ПВБ является близкое к единице значение выхода гидропероксида в расчете на поглощенный кислород – α . Обычно при окислении полиолефинов α изменяется в пределах 0,05-0,4 [11,12]. По-видимому, при окислении ПВБ вклад инициированного распада гидропероксида по реакции $ROOH + R$ незначителен.

Возможны два крайних случая окисления образцов ПВБ: окисление в кинетическом режиме (тонкие образцы) и в диффузионном режиме, когда скорость окисления ограничивается доступом кислорода в образец (толстые образцы). Увеличение температуры смещает границу между кинетической и диффузионной областью окисления в сторону меньших толщин образца. Так, при 165° эта граница лежит около 70 мкм, а при 200° – около 30 мкм. В образцах с толщиной 200-400 мкм наблюдается независимость изменения цвета от толщины пленок, что объясняется тем, что в этих условиях окисляется только поверхностный слой полимера толщиной 40 мкм, тогда как более глубокие слои не окисляются.

В настоящей работе в качестве антиоксидантов в ПВБ композициях были использованы малоокрашивающие фенолы, которые реагируют с пероксидными радикалами: $RO_2 \cdot + IH \rightarrow ROOH + I\cdot$

Здесь IH – молекула антиоксиданта, $I\cdot$ – малоактивный радикал, т.е. осколок молекулы антиоксиданта, который реагирует либо с таким же радикалом, либо со свободными алкильными и пероксидными радикалами $R\cdot$ и $RO_2 \cdot$ или самой молекулой RH .



Часто при превращениях радикала $I\cdot$ образуются олигомерные интенсивно окрашенные продукты. Появление этих продуктов надо учитывать при получении материала с высокими оптическими свойствами. Недостатком фенольных антиоксидантов является их легкая окисляемость, в результате чего большая часть антиоксиданта, находящегося в полимере, расходуется в реакциях прямого окисления и реакциях торможения этого процесса.

Фенольные антиоксиданты в ПВБ менее эффективны, чем в полиолефинах при тех же условиях. Причиной этого может быть высокая подвижность макромолекул ПВБ, способствующая повышению выхода свободных радикалов из клетки, т.е. увеличению вероятности вырожденного разветвления цепи.

Исследования по добавлению к полимеру, содержащему фенольный антиоксидант, веществ, разрушающих гидропероксиды, показали, что фосфорсодержащие стабилизаторы в концентрациях 0,05-0,2% приводят к снижению скорости окисления и замедлению деструкции полимера и, как следствие, защищают полимер от окисления. Для получения неокрашивающих композиций использование органических сульфидов, в частности

дилаурилтиодипропионата, нецелесообразно, т.к. в результате реакции образуются сульфокислоты, вызывающие окраску полимера. Поэтому антиоксидант должен содержать минимально возможную концентрацию ингибитора, а дальнейшее увеличение периода индукции должно достигаться за счет внесения в полимер второго компонента – восстановителя гидропероксида.

Фактором, влияющим на оптические характеристики ПВБ, является также их совместимость. Естественно, что при концентрациях стабилизатора, превышающих растворимость, избыток этого вещества может выделиться в виде отдельной фазы, вызывая помутнение полимера. Поэтому необходимым условием для создания высокооптического ПВБ является поиск эффективных антиоксидантов, хорошо растворимых в полимере при низких температурах.

При разработке оптически прозрачных композиций необходимо знать предельную концентрацию добавок, которая не вызывает помутнения полимера. Поэтому была изучена температурная зависимость растворимости (S) стабилизаторов в ПВБ, содержащем 26% пластификатора. Результаты экспериментов, а также расчетные значения растворимостей при температурах 20 и -20°C приведены в табл. 2 и 3.

Как видно из данных таблиц, растворимость фосфорсодержащих стабилизаторов слабо зависит от типа пластификатора (дигексиладипината или дибутилсебагината), но сильно зависит от антиоксиданта. Наиболее высокая растворимость при низких температурах наблюдается для стафора-II (6% при 20°). На основании полученных результатов, в первую очередь, можно рекомендовать использовать стафор-II, а также ДДФ, растворимость которых в ПВБ выше, чем концентрации, необходимые для торможения окисления. ДФФ и ТДФ не пригодны для использования из-за низкой растворимости в полимере.

Известно, что стеараты металлов добавляют в полимер для улучшения его эксплуатационных характеристик и уменьшения каталитического действия продуктов деструкции. С целью определения оптимальной концентрации стеаратов металлов в полимере в настоящей работе предпринята попытка, наряду с уже исследованными в ранних работах фосфитами, которые сильно снижают скорость деструкции, при этом почти не влияя на период индукции окисления, оценить влияние стеаратов металлов на окисление поливинилбутираля.

Стеараты металлов в концентрации 0,5%, добавленные в композиции, содержащие фенотол – 28, стафор II и беназол П, практически не влияют на начало реакции, однако по-разному влияют на скорость поглощения кислорода на глубоких стадиях: стеарат бария увеличивает скорость поглощения кислорода, стеарат кальция уменьшает, а стеарат цинка ее не меняет (табл. 4). Это свидетельствует о сложном влиянии стеаратов на окисление композиций на основе ПВБ, что следует учитывать при получении пленок из ПВБ.

Таблица 2

Растворимость антиоксидантов в ПВБ (дигексиладипинат, 26%)

Т,°С	Стафор -II		ДДФ		ДФФ		ТДФ	
	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%
70	0,777	35,9	0,071	2,3	0,155	5,2	0,076	4,9
60	0,50	23,1	0,063	2,1	0,154	7,0	0,036	2,3
50	0,66	30,9	0,053	1,74	0,072	3,2	0,07	4,5
40	0,294	13,6	0,045	1,48	0,029	1,31	0,011	0,7
20	(0,14)	(6,5)	(0,027)	(0,9)	(5,8 10 ⁻³)	(0,26)	(0,002)	(0,13)
-20	(0,023)	(1,1)	(0,0085)	(0,28)	(8,2 10 ⁻⁵)	(3,7 10 ⁻³)	(3,4 10 ⁻⁵)	(0,002)

Таблица 3

Растворимость антиоксидантов в ПВБ (дибутилсебагинат, 26%)

T, °C	Стафор-II		ДДФ		ДФФ		ТДФ	
	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%	S, моль/кг	S,%
70	0,864	39,9	0,082	2,7	0,10	4,52	0,13	8,4
60	0,449	22,5	0,064	2,1	0,11	5,0	0,082	5,3
50	0,311	14,4	0,061	2,0	0,66	3,0	0,039	2,5
40	0,370	17,1	0,041	1,35	0,038	1,72	0,0162	1,0
20	(0,13)	(6,0)	(0,027)	(0,9)	(8 10 ⁻³)	(0,36)	(0,0036)	(0,23)
-20	(0,02)	(0,92)	(0,0085)	(0,28)	(2,1 10 ⁻⁴)	(9,4 10 ⁻³)	(6 10 ⁻⁵)	(0,004)

Таблица 4

**Влияние стеаратов металлов на окисление композиций на основе пластифицированного
ПВБ. T=180°C. P_{O2}=150 мм рт ст
(фенозан-28 –0,005 моль/кг, стафор-II – 0,001 моль/кг, беназол II-0,01 моль/кг)**

Добавка	C, %	τ, мин	W·10 ⁵ , моль/кг·с	τ* _{0,1} , мин
без добавок	-	25	2,9	80
стеарат бария	0,5	25	4	64
стеарат кальция	0,5	25	1,2	110
стеарат цинка	0,5	25	2,9	80

Примечание: τ*_{0,1} – время, соответствующее поглощению 0,1 моль/кг O₂.

Таким образом, подбор оптимального состава стабилизирующих добавок, сохраняющих оптические прозрачные свойства поливинилбутиральных композиций при низких температурах, а также ранее исследованный механизм стабилизации поливинилбутирала на глубоких стадиях деструкции [6,7] позволяют добиться эффективных способов стабилизации поливинилбутирала и композиций на его основе, при которых особенно сильно тормозятся вторичные реакции, приводящие к окрашиванию полимеров.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԲՈՒՏԻՐԱԼԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱԿԱՅՈՒՆԱՑՄԱՆ ՈՐՈՇ ԱՌԱՆՁԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Պ. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Աշխատանքի նպատակն է ուսումնասիրել ֆոսֆոր պարունակող միացությունների լուծելիության ջերմային կախվածությունը պլաստիկացված պոլիվինիլբուտիրալում, քանի որ օպտիկական թափանցիկ կոմպոզիցիաների մշակման ընթացքում անհրաժեշտ է իմանալ հակաօքսիդիչների սահմանային խտությունը, որոնք չեն առաջացնում պոլիմերի պղտորում: Ուսումնասիրված է ֆոսֆոր պարունակող միացությունների լուծելիության ջերմային կախվածությունը պլաստիկացված պոլիվինիլբուտիրալում: Հաստատված է, որ լուծելիությունը ֆոսֆոր պարունակող կայունարարներում թույլ է կախված պլաստիկարար նյութի տիպից (դիհեքսիլադիպինատ կամ դիբուտիլսեբացինատ), բայց ուժեղ է կախված հակաօքսիդիչից: Առավել բարձր լուծելիություն ցածր ջերմաստիճանների դեպքում դիտվում է ստաֆոր-II-ի մոտ (6% 20°C-ի դեպքում): Դիմեթիլ-(3,5-դի-տրետ. բուտիլ-4-հիդրօքսիբենզիլ)ֆոսֆոնատի (ԴԴՖ) լուծելիությունը նույն պայմաններում մոտ 1% է: Դիֆենիլ-(3,5-դի-տրետ. բուտիլ-4-հիդրօքսիբենզիլ)ֆոսֆոնատի (ԴՖՖ) և տրիս-(2,4-դի-տրետ. բուտիլֆենիլ) ֆոսֆատի (ՏԴՖ) լուծելիությունը նույն պայմաններում բավականին ցածր է (0,26-0,36 և 0,13-0,23% համապատասխանաբար): Սա նշանակում է,

որ վերջին երկու հակաօքսիդիչները կարելի է պոլիմերին ավելացնել միայն շատ ցածր խտության դեպքում:

Ստացված արդյունքների հիման վրա առաջին հերթին կարելի է առաջարկել օգտագործել ստաֆոր-II-ը, ինչպես նաև ԴԴՖ-ը, որոնց լուծելիությունը պոլիվինիլբուտիրալում բարձր է, քան օքսդացմանը արգելակող խտությունները: ԴՖՖ և ՏԴՖ օգտագործման պիտանի չեն՝ պոլիմերում ցածր լուծելիության պատճառով:

Գնահատված է մետաղների ստեարատների ազդեցությունը պոլիվինիլբուտիրալի օքսիդացման վրա:

SOME PECULIARITIES OF THERMAL STABILIZATION OF COMPOSITIONS BASED ON POLYVINYL BUTYRAL

P. S. VOSKANYAN

The purpose of the present work is studying of temperature dependence of solubility of phosphorus-containing connections in plasticized polyvinylbutyral, with selection of optimum compatible additives in polyvinylbutyral since while working-out of optically transparent compositions it should be known the limiting concentration of antioxidants which do not lead to turbidity of a polymer. The temperature dependence of phosphorus-containing connections solubility in plasticized polyvinylbutyral is studied. It is determined that the solubility of phosphorus-containing stabilizers poorly depends on a type of plasticizer (di-n-hexyl-adipate or dibutylsebacate), but strongly depends on an antioxidant. The highest solubility at low temperatures is observed for staphor - II (6% at 20°C). The solubility of dimethyl-(3,5-di-tret.butyl-4hydroxybenzyl) phosphonate (DDPH) in the same conditions is approximately 1 %. The solubility of diphenyl (3,5-di-tret.butyl-4hydroxybenzyl) phosphonate (DPHPH) and tris - (2,4-di-tret..butylphenyl) phosphate (TDPH) is much lower (0.26-0.36 % and 0.13-0.23 % accordingly). This means that the last two antioxidants may be added in a polymer only at very low concentration.

On the basis of the obtained results first of all it could be recommended to use staphor-II, as well as DDPH, the solubility of which in polyvinylbutyral higher than the concentrations necessary for braking of oxidation. DPHPH and TDPH are not suitable for use because of low level of solubility in a polymer.

The influence of metals stearates on polyvinylbutyral oxidation is evaluated. Metals stearates in 0,5 % concentration added in the compositions containing phenozan - 28, staphor II and benzol practically do not influence on the beginning of reaction, however, in different way influence on speed of oxygen absorption at deep stages: barium stearate increases speed of oxygen absorption, calcium stearate decreases it, and zinc stearate does not change it at all.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ефимцева Т.Е., Алехина Н.А., Колина К.Ш., Недоткина К.С.* // Обзор инф.сер. "Полимеризационные пластмассы". М., НИИТЭХИМ, 1981.
- [2] *Восканян П.С., Асланян А.А., Мхитарян М.А.* // Обзор инф.сер. "Полимеризационные пластмассы". М., НИИТЭХИМ, 1988.
- [3] *Кириллова Э.И., Матвеева Е.Н., Ваншейд А.А.* // Пластмассы, 1959, № 2, с.4.

- [4] Кириллова Э.И., Матвеева Е.Н., Потапенко Т.Г., Рачинский Ф.Я., Словачевская Н.М. // Пластмассы, 1961, № 5, с.15.
- [5] Грачев В.И., Клименко И.Б., Смирнов Л.В., Гладких А.Ф. // Высокомолекулярные соединения, А., 1974, т.16, №2, с.317.
- [6] Колесников Н.Н., Кирюшкин С.Г., Восканян П.С., Асланян А.А., Марьин А.П. // Высокомолекулярные соединения, Б., 1989, т.31, № 2, с.146.
- [7] Мхитарян М.А., Монахова Т.В., Восканян П.С., Марьин А.П. // Пластмассы, 1991, №6, с. 42.
- [8] Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата.Л.,Химия,1983,176с .
- [9] Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолекулярные соединения, Б., 1974, т.16, №5, с. 350.
- [10] Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / пер.с нем.под ред.Б.М.Коварской. Л., Химия, 1972, 255 с.
- [11] Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., Химия, 1986, 256 с.
- [12] Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., Наука, 1982, 359 с.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №5, 2007** Химический журнал Армении

УДК 620.197.3

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЧЕТВЕРТИЧ-
НЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ
КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ**

Փ. Ա. ՐԻՏԱ, Ն. Կ. ՏԱԴՄԱԶՅԱՆ, Գ. Ս. ՕԳԱՆԵՅԱՆ և Կ. Ը. ՏԱԴՄԱԶՅԱՆ

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 14 IV 2006

Синтезированы хинолиниевые соли, содержащие функционально замещенные β , γ - непредельные группы. Исследованы их ингибирующие свойства в качестве ингибиторов кислотной коррозии. Установлено, что все синтезированные соединения являются эффективными высокотемпературными ингибиторами процесса кислотной коррозии углеродистых сталей, одновременно тормозящими катодный и анодный процессы, т. е. они являются смешанными ингибиторами.

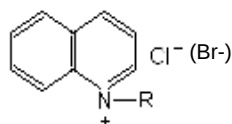
Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 4.

Наиболее эффективными ингибиторами кислотной коррозии поверхности металлических изделий для защиты оборудования и трубопроводов газо-, нефтедобывающей, перерабатывающей промышленности являются четвертичные соединения аммония (ЧАС) а также композиции на их основе с ацетиленовыми спиртами и неорганическими солями [1]. Известно, что полифункциональные ЧАС, содержащие наряду с четвертичным азотом дополнительные адсорбционные центры (кислород, непредельные связи, галоид, ароматическое кольцо), обладают повышенными защитными свойствами в условиях кислотной коррозии сталей [2]. Известные до настоящего времени многие азотсодержащие промышленные ингибиторы кислотной коррозии эффективны лишь до 80°C. Это ПБ-5 (продукт конденсации анилина и уротропина), ВИ-2 (N-бензилхинолина), катамин А (*p*-алкилбензилпиридиний хлорид) и др. [3].

Целью настоящей работы является расширение ассортимента новых эффективных ингибиторов коррозии, применяемых для защиты стального оборудования при повышенных температурах (по коммерческой договоренности между авторами и ПО «Саратовнефтегаз»).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве ингибиторов коррозии нами испытаны образцы ст-45 в 14% технической соляной кислоте ЧАС, полученные кватернизацией хинолина. Кватернизирующими агентами служили продукты взаимодействия 1,4-дигалогенбутен(ин)ов с фенолом [4].



- | | |
|--|--|
| 1. R = CH ₂ -CH=CH-CH ₃ (I) | 5. R = CH ₂ -CH=CCl-CH ₂ -OC ₆ H ₅ (V) |
| 2. R = CH ₂ -CH=CCl-CH ₃ (II) | 6. R = CH ₂ -CCl=CCl-CH ₂ -OC ₆ H ₅ (VI) |
| 3. R = CH ₂ -CCl=CCl-CH ₃ (III) | 7. R = CH ₂ -C≡C-CH ₃ (VII) |
| 4. R = CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -OC ₆ H ₅ (IV) | 8. R = CH ₂ -C≡C-CH ₂ -OC ₆ H ₅ (VIII) |

Все соединения получены взаимодействием эквимольных количеств хинолина и соответствующих непредельных галогенидов – 1-хлорбутена-2 (I), 1,3-дихлорбутена-2 (II), 1,2,3-трихлорбутена-2 (III), 1-хлор-4-феноксипутена-2 (IV), 1,3-дихлор-4-феноксипутена-2 (V), 1,2,3-трихлор-4-феноксипутена-2 (VI), 1-хлорбутина-2 (VII), 1-хлор-4-феноксипутена-2 (VIII), в ацетонитриле нагреванием на водяной бане при температуре 60°C. После 20-часового нагревания реакционной смеси растворитель отогнали, остаток промыли абсолютным эфиром и высушили в вакууме. Выходы и результаты элементного анализа полученных ЧАС приведены в табл.1.

Таблица 1

Некоторые характеристики синтезированных солей

Хинолино- вая соль	Выход, %	Т. з., °C	R _f *	Анализ Cl ⁻	
				теорет.	экспер.
I	80	122	0,422	15,85	16,17
II	90	Гидрос.	0,461	27,62	27,95
III	85	Гидрос.	0,475	35,45	36,91
IV	73	167	0,539	11,02	11,39
V	87	144	0,445	20,24	20,52
VI	92	182	0,420	18,82	18,49
VII	95	Гидрос.	0,437	16,11	16,32
VIII	90	Гидрос.	0,466	11,06	11,62

*Пластины "Silufol UV-254", элюент – бутанол:этанол:вода:уксусная кислота, 10:7:3:1.

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре "UR-20". В спектрах присутствуют полосы поглощения, ν , см^{-1} : 1650 ($-\text{C}=\text{C}-$) или 2230 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1055 ($\text{O}-\text{C}$), 1500-1600 (Cl), 1900-2000 (ароматическое кольцо), 2500-2800 (солевой эффект).

Ингибирование коррозии образцов ст-45 при повышенной температуре (373°C) в 14% технической соляной кислоте исследовалось гравиметрическим способом при отношении объема среды и поверхности образца $5 \text{ см}^3/\text{см}^2$, экспозиции 1 ч. Результаты исследования приведены в табл.2.

Таблица 2

Защитные свойства синтезированных солей в 14% растворе соляной кислоты при 95°C на металлических образцах сталь – 3, модуль ванны $5 \text{ см}^3/\text{см}^2$.

Исследуемое соединение	Скорость коррозии, ρ ($\text{г} / \text{м}^2(\text{ч})$)	Ингибирующий эффект, γ	Степень защиты Z, %
без ингибитора	2240	–	–
I	40	56	98,20
II	25	90	98,90
III	10,1	222	99,55
IV	8,9	252	99,60
V	5,0	450	99,78
VI	4,5	500	99,80
VII	5,6	400	99,75
VIII	2,5	896	99,89

Для установления механизма ингибирования коррозии синтезированными соединениями сняты потенциостатические поляризационные кривые ст-45 в 4N HCl при 20°C в присутствии 1 масс.% ингибитора в потенциостатическом режиме на потенциостате "П-5848" (рис. 1, 2). Как видно из рисунков, все синтезированные соединения относятся к ингибиторам смешанного типа, тормозящим анодные и катодные процессы.

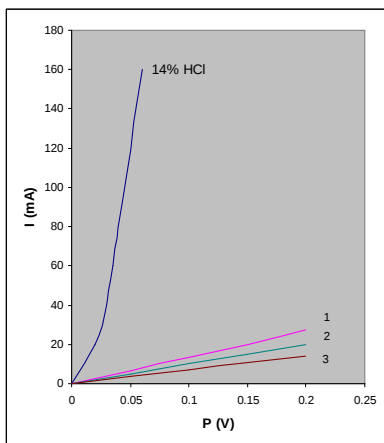


Рис. 1. Кривые катодной поляризации солей VI, VII, VIII (ст-45, 14 % HCl, T= 20°C): 1 – 0,5 г/л соли VII, 2 – 0,5 г/л соли VI, 3 – 0,5 г/л соли VIII.

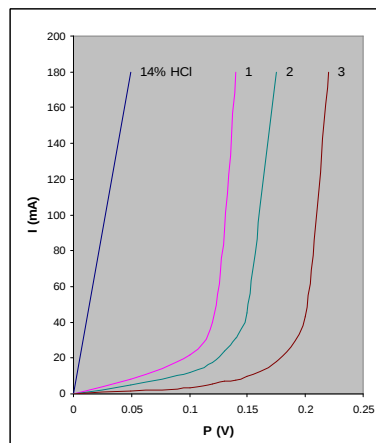


Рис. 2. Кривые анодной поляризации солей VI, VII, VIII (ст-45, 14 % HCl, T= 20°C): 1 – 0,5 г/л соли VII, 2 – 0,5 г/л соли VI, 3 – 0,5 г/л соли VIII.

Мы предполагаем, что все соединения могут быть отнесены к высокотемпературным ингибиторам. Дополнительные адсорбционные центры (непредельные связи, галоид и т.д.) приводят к уплотнению адсорбированного слоя и повышению ингибирующих свойств.

ՆՈՐ ԲԱԶՄԱՖՈՒԿՑԻՈՆԱԼ ԶՈՐՐՈՐԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՐՊԵՍ ԹԹՎԱՅԻՆ ԿՈՌՈԶԻԱՅԻ ԻՆՀԻԲԻՏՈՐՆԵՐ

Ֆ. Ա. ՐԻՇԱ, Ն. Կ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ, Գ. Պ. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ և Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ

Սինթեզվել են քինոլինիումային աղեր, որոնք պարունակում են 2-բուտենիլ (բուտինիլ) և β, γ -ոչ սահմանային ֆունկցիոնալ տեղակալված խմբեր: Ուսումնասիրվել են պաշտպանիչ հատկությունները որպես թթվային կոռոզիայի ինհիբիտորներ՝ գրավիմետրիկ և պոտենցիոստատիկ եղանակներով:

Պարզվել է, որ սինթեզված միացությունները հանդիսանում են ածխածնային մետաղների թթվային կոռոզիայի արդյունավետ ինհիբիտորներ, որոնք արգելակում են ինչպես կատոդային, այնպես էլ անոդային պրոցեսները, հանդիսանում են խառը տիպի ինհիբիտորներ:

SYNTHESIS AND RESEARCH OF POLYFUNCTIONAL QUATERNARY AMMONIUM SALTS AS ACIDIC CORROSION INHIBITORS

F. A. RISHAH, N. K. TAHMAZYAN, G. P. HOVHANNISIAN and K. Tz. TAHMAZYAN

Quaternary ammonium salts, containing butene(butyne)-2-yl and functionally substituted β, γ -unsaturated groups, are synthesized. By gravimetric method, their protective properties as acidic corrosion inhibitors are investigated. It is established, that the resulting compounds are high-

temperature inhibitors: in the presence of 1% inhibitor corrosion rate (st-45) in 14% solution of hydrochloric acid at 100 °C is reduced 500-896 times. Polarization curves are received. It is shown, that the synthesized compounds are inhibitors of mixed type and impede both the anodic and cathodic processes. It is assumed, that additional adsorption centers (unsaturated bonds, halogen and so other) lead to packing adsorption layer and increasing inhibition properties.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф.* Ингибиторы коррозии металлов. Киев, 1981, с. 25.
- [2] *Оганесян Г.П.* Автореф. дисс. "Синтез и исследование азотсодержащих ингибиторов кислотной коррозии на основе промышленных диенов и отходов их производства" канд. хим. наук, Ереван, ЕрПИ, 1988.
- [3] *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии. М., Химия, 1977, с. 196.
- [4] *Миракян С.М., Гегелян Ж.Г., Галечян А.А., Мартиросян Г.Т.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №1, с. 24.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 602.4:547.477.1

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И
ЕЕ СОЛЕЙ**

**А. Е. АГАДЖАНЫН, А. А. АМБАРЦУМЯН, А. А. ВАРДАНЫН,
Г. Г. СЕВОЯН и А. С. САГИЯН**

Научно-исследовательский институт биотехнологии

МТ и ЭР Республики Армения, Ереван

Поступило 10 V 2007

Исследован процесс трансформации цитрата натрия в лимонную кислоту с помощью электродиализа из пермеата ферментационного раствора. Установлено, что технологически предпочтительно трансформацию в двух- и трехкамерном электродиализаторе проводить до 85-90%, а полную трансформацию остаточного цитрата из раствора после электродиализа и обессоливания раствора осуществлять с помощью ионного обмена. Изучен процесс обессоливания и обесцвечивания раствора смеси солей лимонной кислоты из пермеата ферментационного раствора. Определены оптимальные параметры процесса и разработан эффективный способ элюирования цитрата из анионита. Разработанные способы позволяют в укороченном цикле из пермеата с минимальными расходами химических реагентов и большой удельной производительностью ионообменных смол получить высокоочищенную лимонную кислоту и ее различные соли.

Рис. 6, библи. ссылок 21.

Лимонная кислота и ее соли широко используются в пищевой, фармацевтической, химической промышленности и т.д. [1].

В промышленности лимонную кислоту в основном получают путем микробиологического синтеза, который экономичнее синтеза химическими методами [2]. Масштабы микробного синтеза лимонной кислоты ограничены природными запасами и стоимостью углеводного сырья. Несмотря на многочисленные публикации [1,3] синтез лимонной кислоты из *n*-парафинов содержит ряд недостатков, вследствие чего

промышленного применения не нашел. Исходя из этого при синтезе лимонной кислоты предпочтительно использовать углеродное сырье, полученное из растительного материала.

При традиционном методе выделения лимонной кислоты из ферментационного раствора [4] в производстве образуется большое количество жидких стоков и твердых отходов, в результате чего технология становится громоздкой и трудоемкой.

В одной из современных технологии предусматривается выделение лимонной кислоты из фугата ферментационного раствора экстракцией органическими растворителями, содержащими третичный амин, [5] или октаном, содержащим тридодecilуриламмин [6].

Экстракционный способ выделения веществ предъявляет слишком большие требования к органическим растворителям, и поэтому способ является сложнореализуемым и дорогим.

Известен также сорбционный способ выделения лимонной кислоты и ее соли из ферментационного раствора [7]. Недостатком способа является использование большого объема смолы, что приводит к расходу большого количества кислоты, основания и деминерализованной воды для регенерации смол. Известны электродиализные способы трансформации цитрата в лимонную кислоту [8-10].

Основным недостатком электродиализного способа получения лимонной кислоты из цитратов в указанных работах является то, что нативный раствор очищается лишь от катионов, поэтому целевой продукт получается низкого качества.

В работе [11] проанализированы процессы, протекающие при очистке раствора лимонной кислоты, и предложены математические модели, позволившие дать рекомендации по совершенствованию процесса очистки лимонной кислоты.

Обычно цитраты щелочных металлов получают путем взаимодействия лимонной кислоты с соответствующей щелочью [10]. Если учитывать, что выделение лимонной кислоты из ферментационного раствора многостадийный и трудоемкий процесс, то получение цитратов вышеуказанным способом является дорогостоящим. В литературе приводятся и другие способы получения цитратов щелочных металлов [2,13]. Основным недостатком методов в том, что присутствующие в ферментационном растворе примеси органического и неорганического характера накапливаются в конечном продукте и соль получается низкого качества.

Целью настоящей работы является исследование отдельных стадий получения лимонной кислоты и ее солей (натриевая и калиевая), выявление дешевого источника углерода для синтеза лимонной кислоты и разработка эффективных способов выделения и очистки лимонной кислоты и ее солей из цитратного ферментационного раствора.

Условия эксперимента

Электромебранную трансформацию цитрата натрия в лимонную кислоту проводили в изготовленном нами прямоточном циркуляционном многокамерном электродиализаторе с межмембранным расстоянием 3 мм. Трехкамерная ячейка собрана из двух катионообменных мембран МК-40 (Россия). В анодной камере циркулировал 0,25 н раствор серной кислоты, а в катодной – 0,25 н раствор гидроксида натрия. В центральную камеру подавали цитратный раствор (рис. 1).

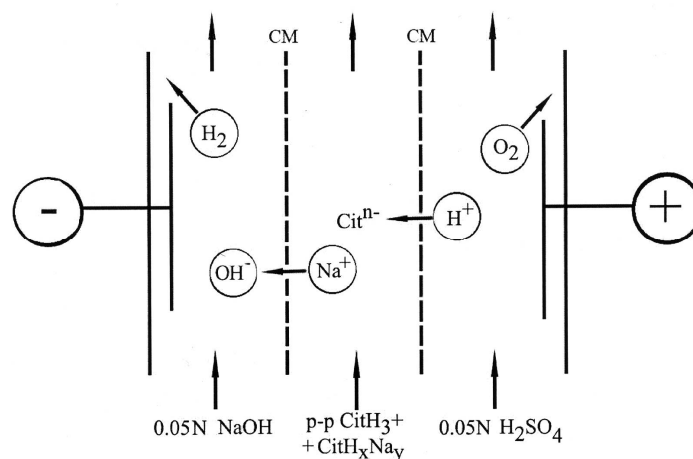


Рис. 1. Схема трехкамерного электродиализатора.

Степень трансформации цитрата в лимонную кислоту рассчитывали с помощью кривых влияния pH на состав водного раствора лимонной кислоты, а также комплексометрическим титрованием [3].

В качестве цитратного нативного раствора использовали как раствор соли технических кристаллов цитрата натрия, так и обесцвеченный активным углем марки ОУ-В пермеат ферментационного раствора лимонной кислоты.

Ферментацию лимонной кислоты в 10 л ферментере марки "АНКУМ-2 м" (Россия) проводили со штаммом-продуцентом *уarrowia lipolytica* на питательной среде следующего состава г/л: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -3,0; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ -1,4; NaCl -0,5; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,8; K_2HPO_4 -0,2; KH_2PO_4 -2,0; кукурузный экстракт -3,0. Среда содержала также следующие компоненты, мг/л: KI -0,2; B -0,02; Mn^{2+} -0,02; Mo^{6+} -0,02; Zn^{2+} -0,5; Fe^{2+} -0,3; тиамин – 20. В качестве источника углерода использован этанол, который вносят в среду перед засевом (10 мл на 6 л среды) и далее по мере его потребления.

В качестве посевного материала использовали 46-часовую культуру в количестве 10% от объема питательной среды в ферментере.

В процессе ферментации поддерживалась температура 28°C. Po_2 – 20-25% от насыщения, pH 4,5 (подтитровкой 20% раствором NaOH). Через 65 ч ферментации концентрация лимонной кислоты достигала 64 г/л (75 г/л цитрата натрия). При ферментации в качестве

источника углерода использован как этанол, так и спиртосодержащее сырье (технический спирт и эфиральдегидная фракция спиртового производства). Кроме этанола, полученного из крахмалистого сырья, использован также этанол, полученный путем ферментативного гидролиза целлюлозного сырья. Ферментативный гидролиз проведен с использованием препаратов *spezyme CP* (*genencor international*) и *novozyme 118* (*novozymes*).

Микробный синтез лимонной кислоты на этаноле с использованием штамма дрожжей *Yarrowia lipolytica* подробно изложен в работах [7, 14, 15]. Штамм-продуцент не ассимилирует сахарозу и другие природные дисахариды.

Опыты показали, что концентрация цитрата натрия в полученных ферментационных растворах с использованием различных видов этанолсодержащих продуктов примерно одинакова и составляет 75 г/л; содержание сухих веществ (СВ) – 10%; pH 4,8; солевой состав без учета иона натрия, по катиону – 0,04 г-экв/л.

Расходная норма этанола (96%) при биосинтезе лимонной кислоты составляет 1,45 мл на 1 г продукта.

При электродиализе плотность тока во всех случаях поддерживали равной 0,05 А/см². Рабочая площадь мембран составляла 53 см², объем циркулируемых растворов 0,5 дм³, скорость потока жидкости 3,5 м/с. В качестве электродов использовали полоску из платинированного титанового листа.

Четырехкамерная ячейка для электродиализа была собрана из двух катионообменных мембран МК-40 и одной анионообменной мембраны МА-40, а в двухкамерном электродиализаторе использовали мембрану МК-40.

Обессоливание и обесцвечивание цитратного пермеата, состоящего из эквимольной смеси одно- и двухзамещенных солей цитрата натрия, осуществляли путем последовательного пропускания пермеата по направлению снизу вверх через три ионообменные колонки, заполненные сульфокатионитом КУ-2-8 в Na⁺-форме, анионитом ЭДЭ-10П в цитратной форме и ионосорбентом UA-1p в Cl⁻-форме. Ионообменные колонки имели следующие размеры: сечение 7 см², высота 40 см.

Скорость подачи раствора регулировали перистальтическим насосом "Masterflex" (США).

Пермеат цитратного раствора получали пропусканием фугата ферментационного раствора через капроновую мембрану с размером пор 0,1 мкм марки "МИФИЛ" (Республика Беларусь).

Концентрацию лимонной кислоты и ее солей, а также содержание СВ и минеральных ионов в растворе определяли методами, указанными в работе [16].

Вакуум-упаривание цитратных растворов проводили при остаточном давлении 0,08-0,13 МПа и температуре 55-60°C.

Приведенные в работе результаты усреднены по данным трех опытов.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты по трансформации цитрата в лимонную кислоту в зависимости от продолжительности опыта приведены на рис. 2.

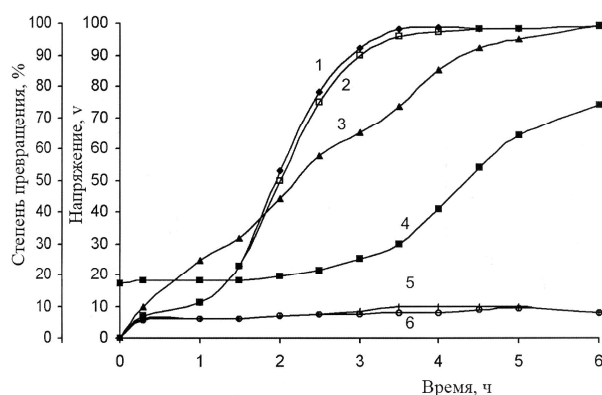


Рис. 2. Динамика трансформации цитрата в лимонную кислоту в двух- (1), трех- (2) и четырехкамерном (3) электродиализаторах: 4,5,6 – изменение напряжения в цепи в четырех-, трех- и двухкамерных электродиализаторах, соответственно.

Как видно из рис. 2 (кр. 1,2), трансформация эквимольной смеси одно- и двухзамещенных солей цитрата натрия в лимонную кислоту в двух- и трехкамерных электродиализаторах в зависимости от времени имеет S-образный вид.

Степень трансформации цитрата в лимонную кислоту рассчитывали с помощью кривых зависимости формы цитрат-иона от pH раствора (рис. 3).

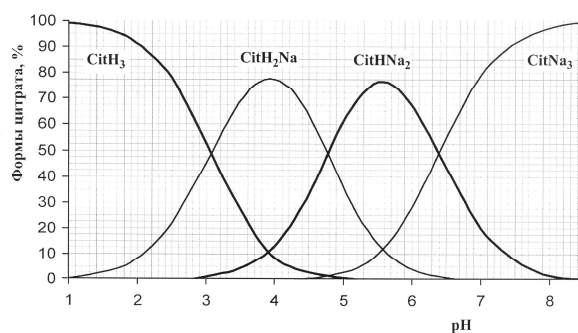


Рис. 3. Равновесное состояние лимонной кислоты в растворе в зависимости от величин pH.

Из данных, полученных в двух- и трехкамерных электродиализаторах, следует, что если трансформация цитрата, равная 90%, протекает в течение 2,7-3,0 ч, то для увеличения этого показателя до 98-99% необходимо продлить опыт еще на 3,0 ч.

При электродиализе, наряду с трансформацией и освобождением от катионов, при протекании электрического тока через мембрану вместе с противоионами переносится и растворитель, что приводит к увеличению концентрации лимонной кислоты в центральной камере трехкамерного электродиализатора на 24-29% от начальной.

Объем жидкости в анодной камере практически не меняется, а в катодной увеличивается на 25%.

Выявлено, что после достижения 96-98% трансформации концентрация цитрат-ионов в растворе едкого натрия в трехкамерном электродиализаторе составляла 30-40 мг/л, а в растворе серной кислоты – 45-55 мг/л. При этом концентрация щелочи в катодной камере в конце эксперимента увеличивалась в 3,2 раза. Полученный цитратсодержащий щелочной раствор можно использовать при биосинтезе как титрант для поддержания рН ферментационной среды, равной 5,5-6,0.

Как видно из приведенных на рис. 2 данных, трансформация цитрата в кислоту в двух- и трехкамерных электродиализаторах протекает быстрее, чем в четырехкамерном. Видно, также, что процесс трансформации цитрата в лимонную кислоту в них протекает со значительно меньшим расходом энергии (рис. 2, кр. 5,6), чем в четырехкамерном (рис. 2, кр. 4). Процесс трансформации цитрата в лимонную кислоту проводили в трехкамерном электродиализаторе с учетом того, что в процессе электродиализа в анодной камере двухкамерного электродиализатора происходит частичное (5-7%) разложение лимонной кислоты с образованием α – кетоглutarовой кислоты.

Так как полная трансформация цитрата в лимонную кислоту приводит к большому расходу энергии [10] и при этом не удается освободиться от неорганических анионов, трансформацию цитрата электродиализом проводили до уровня 85-90%, а полную трансформацию цитрата из раствора после электродиализа и его очистки от анионов осуществляли с помощью ионообменной хроматографии [17,18].

Ионообменную деминерализацию раствора лимонной кислоты проводили путем пропускания его через две последовательно соединенные колонки, заполненные катионитом и анионитом, соответственно. В качестве катионита использован сильнокислотный катионит КУ-2-8 в H^+ форме, а анионитом служила среднеосновная смола ЭДЭ-10П в цитратной форме. При этом происходит как полная трансформация цитрата в лимонную кислоту, так и обессоливание раствора. После окончания подачи раствора колонки промывали обессоленной водой до снижения концентрации лимонной кислоты в выходящей из анионита жидкости до 1,5-2,0 г/л.

Промывные воды лимонной кислоты в дальнейшем используются для перевода анионита в цитратную форму.

Исследования показали, что для полной трансформации цитрата через один объем катионита можно пропускать до 22 объемов раствора лимонной кислоты (рис. 4). Для освобождения от сопутствующих неорганических анионов через один объем анионита

можно пропускать до 34 объемов выходящего из катионитовой колонки раствора лимонной кислоты (рис. 4). Далее для очистки раствора от остаточных окрашенных пигментов и взвесей собранный обессоленный раствор лимонной кислоты подвергали обесцвечиванию путем контактирования с активным углем, после чего обессоленный и обесцвеченный раствор подвергали вакуум-упариванию до содержания СВ 70-72%. Из упаренного раствора известным способом методом изогидрической кристаллизации [19] в двухступенчатом цикле выделяли кристаллы лимонной кислоты и высушивали. Содержание основного вещества – моногидрата лимонной кислоты, в высушенных кристаллах составляет 99,5%. Выход лимонной кислоты от исходного цитратного раствора с учетом возврата маточных растворов в технологический цикл составляет 83,5%.

Разработанный способ можно применять также и при выделении других пищевых оксикислот (молочная, яблочная) из ферментационных растворов.

Преимущество предложенного способа трансформации и обессоливания раствора лимонной кислоты заключается в том, что на стадии выделения, в результате комбинирования электродиализного и сорбционного методов, значительно уменьшается количество используемых ионитов (до 12 раз по сравнению только с сорбционным методом) и химикатов. До двух раз по сравнению с электродиализным способом снижаются энергозатраты. Кроме того, в несколько раз снижается объем образующихся в производстве сорбционных и регенерационных стоков [20].

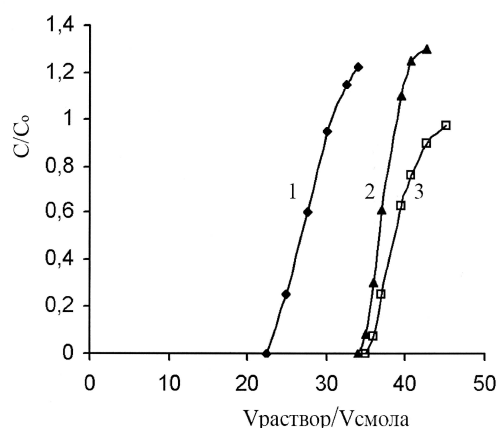


Рис. 4. Кривые сорбции ионов Na^+ (1), Cl^- (2) и SO_4^{2-} (3) при обессоливании раствора лимонной кислоты после электродиализа: C_0 -концентрация ионов в растворе, поступающем в колонку; C - концентрация ионов в растворе, выходящем из колонки.

Так как биосинтез лимонной кислоты штаммом дрожжей *yarrowia lipolytica* осуществляется при pH 5,5-6,0 (оптимальный pH биосинтеза), то лимонная кислота в конечном ферментационном растворе находится в форме одно- и двухзамещенных солей цитрата натрия (рис. 3).

Исследования показали, что обессоливание цитратного пермеата эффективно осуществляется фронтальным сорбционным методом по схеме катионит-анионит-ионосорбент [7]. Количество смолы, загружаемой в каждую колонку, определяли исходя из общего количества катионов, анионов и окрашенных компонентов в пермеате, а также обменной емкости выбранных ионообменных смол. Для получения чистого раствора цитрата натрия по направлению снизу вверх по вышеуказанной последовательности ионообменных смол пропускали цитратный пермеат. Концентрация цитрат-иона и содержание СВ в выходящем из ионосорбентной колонки растворе в зависимости от объема пропущенного через один объем смолы раствора на стадии обессоливания и обесцвечивания приведены на рис. 5.

Из обменной емкости катионита, минерализованности цитратного пермеата и из полученных данных следует, что на стадии обессоливания (85% присутствующего в катионите иона натрия обменивается на ионы примесей пермеата (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+). В обессоленном и обесцвеченном растворе цитрата натрия содержание вышеуказанных катионов следовое. Результаты анализа показали, что на этой стадии удается очистить пермеат от вышеуказанных анионов (Cl^- , SO_4^{2-}). Что касается работы третьей обесцвечивающей колонки, то на ионосорбенте ИА-1р происходит поглощение основного количества окрашенных компонентов пермеата. В обессоленном и обесцвеченном растворе цитрата натрия остается лишь опалесценция, имеющая молочный цвет, от которой освобождались ультрафильтрацией. Как видно из рис. 5, на стадии обессоливания и обесцвечивания устанавливается стационарный фронт обмена между примесями пермеата и противоионами смол, т.к. изменения величины СВ в процессе не происходит. Лишь в конце процесса во время водной промывки смол СВ раствора резко начинает снижаться. Из полученных данных следует, что при обессоливании и обесцвечивании пермеата через один объем каждой смолы можно пропускать до 42 объемов раствора. После окончания процесса обессоливания на анионите накапливается значительное количество цитрат-иона. Регенерация анионита в таком виде может привести к большой потере цитрат-иона, поэтому применяют доработку анионитовой колонки путем подключения ее в цепь колонок со свежими регенерированными катионо- и анионообменными смолами [21].

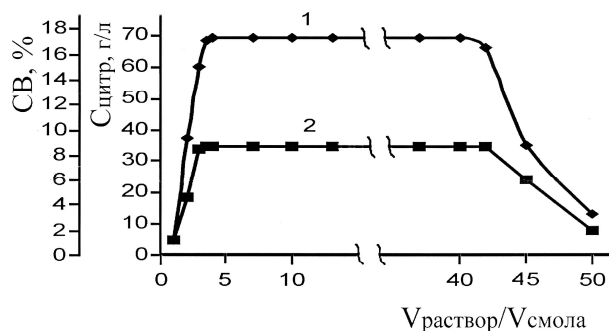


Рис. 5. Изменение величины СВ и концентрации цитрат-иона в растворе в процессе обессоливания и обесцвечивания цитратного пермеата.

Для элюции цитрат-иона через слой анионита с постоянной линейной скоростью пропускали 0,5 *n* раствор гидроокиси натрия, в собранных фракциях определяли pH, СВ, концентрацию цитрат-иона и неорганических анионов (рис. 6). Из полученных данных видно, что при объеме элюата 3,75-4,5 на один объем анионита наблюдается крутой подъем кривой pH, а в диапазоне объема элюата 1-3,75 на один объем анионита изменение величины pH элюата незначительно.

Крутой подъем величины pH раствора, выходящего из колонки, свидетельствует о завершении процесса перехода анионита из солевой формы в гидроксильную.

Результаты анализа показали, что при элюции цитрата в диапазоне объема элюата 1,35-3,75 на один объем смолы устанавливается стационарный фронт десорбции и среднее значение СВ элюата составляет 7%. Дальнейшее увеличение объема элюата приводит к резкому уменьшению СВ в элюате. В собранном элюате до достижения отношения объемов раствора к смоле, равной 3,75, ионы Cl^- и SO_4^{2-} не обнаружены. С анионита сорбированный остаточный цитрат и неорганические анионы элюируются при величине pH раствора больше 6,5.

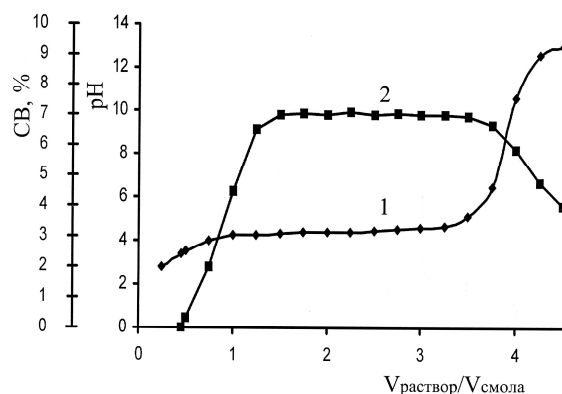


Рис. 6. Изменение значения pH (1) и СВ (2) в процессе элюции цитрат-иона с анионита.

Из цитратсодержащих солевых элюатов можно получить кристаллы цитрата натрия для технических нужд. Таким образом, при щелочной обработке анионита, помимо регенерации смолы, с переводом ее из солевой формы в гидроксильную одновременно удастся получить большую часть (~85%) сорбированного на смоле цитрата в очищенном от неорганических анионов виде.

Собранные фракции обессоленного и обесцвеченного раствора цитрата натрия объединяли и pH раствора подтитровкой раствором едкого натрия доводили до 8,3. Далее подтитрованный раствор подвергали вакуум-упариванию до появления первых кристаллов в растворе и из упаренного раствора путем изогидрической кристаллизации в двухступенчатом цикле выделяли кристаллы цитрата натрия. Выпавшие из раствора кристаллы отделяли центрифугированием. Кристаллы высушивали при 45-47°C до постоянного веса, а маточный раствор вновь упаривали до появления кристаллов. Аналогично первой ступени кристаллизации выделяли вторую порцию кристаллов цитрата натрия. После сушки кристаллы объединяли. В результате получали двухводные кристаллы цитрата натрия с содержанием основного вещества не менее 99,5%. Выход натрия лимоннокислого трехзамещенного с двумя молекулами воды с учетом возврата маточного раствора в технологический цикл составлял 87%.

Из собранного обессоленного и обесцвеченного раствора цитрата натрия с помощью подтитровки раствором едкого натрия и лимонной кислотой можно получить также одно- и двухзамещенные соли цитрата натрия (рис. 3).

Принцип предлагаемого способа выделения основан на том, что от основного продукта примеси (~10%) отделяют, не изменяя форму цитрат-иона в растворе.

Во время биосинтеза в случае регулирования величины pH ферментационной среды с помощью раствора едкого калия и с использованием на стадии обессоливания сульфокатионита в K^{+} -форме по вышеуказанному способу из ферментационного раствора лимонной кислоты можно выделять кристаллы цитрата калия.

Разработанный способ выделения цитратов из ферментационного раствора позволяет в укороченном цикле, минуя стадии выделения лимонной кислоты, с большой удельной производительностью ионообменных смол и большим выходом получить высокоочищенные разноразмещенные натриевые соли лимонной кислоты.

Применение этого способа позволяет также снизить расход химических реагентов и деминерализованной воды и уменьшить объем образуемых стоков.

Работа выполнена при поддержке гранта A.N.S.E.F. 537-NS-biotech.

ԿԻՏՐՈՆԱԹՅՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՂԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ԿԱՏԱՐԵԼԱԳՈՐԾՈՒՄԸ

**Ա. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Ա. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ,
Գ. Գ. ՍԵՎՈՅԱՆ և Ա. Ս. ՍԱԴԻԻԱՆ**

Ֆերմենտացիոն հեղուկի պերմեատից էլեկտրոդիալիզի եղանակով ուսումնասիրվել է նատրիումի ցիտրատի տրանսֆորմացիան կիտրոնաթթվի: Պարզվել է, որ տեխնոլոգիապես նախընտրելի է երկ- և եռխցիկային էլեկտրոդիալիզատորներում տրանսֆորմացիան տանել մինչև 85-90%, իսկ էլեկտրոդիալիզից հետո լուծույթից մնացորդային ցիտրատի լրիվ տրանսֆորմացիան ու լուծույթի աղազրկումը իրականացնել իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի եղանակով:

Ուսումնասիրվել է ֆերմենտացիոն հեղուկի պերմեատում կիտրոնաթթվի աղերի խառնուրդի աղազրկումը և գունազրկումը, որոշվել պրոցեսի իրականացման օպտիմալ ցուցանիշները ու մշակվել անիոնիտից ցիտրատների էլյուցիայի էֆեկտիվ եղանակ:

Մշակված եղանակները հնարավորություն են տալիս կարճացված փուլով ֆերմենտացիոն հեղուկի պերմեատից քիմիական նյութերի մինիմալ ծախսով ու իոնափոխանակային խեժերի բարձր տեսակարար արտադրողականությամբ ստանալ բարձր մաքրության կիտրոնաթթու և նրա տարբեր աստիճանի տեղակալված աղերը:

IMPROVEMENT OF CITRIC ACID AND ITS SALTS PRODUCTION TECHNOLOGIES

**A. E. AGHAJANYAN, A. A. HAMBARDZUMYAN, A. A. VARDANYAN,
G. G. SEVOYAN and A. S. SAGHIYAN**

The process of transformation of fermentation liquid permeate sodium citrate into citric acid by electrodialysis has been studied.

It was established, that the transformation up to 85-90 % was technologically preferable to conduct by electrodialysis in two- or three-chamber electrodialyzer followed by the complete transformation of the residue citrate and desalting of the solution by ion exchange.

The process of desalting and decoloration of the mixture of citric acid salts from fermentation liquid permeate was studied; optimal parameters of the process were determined; and the effective method of elution of the citrate from anionite was developed.

The elaborated methods contribute to the production of high-purified citric acid and its different salts from permeate in the short-cut cycle with minimum chemicals consumption and high specific productivity of ion exchange resins.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Карклиньш Р.Я., Лиепиньш Г.К.* Микробный биосинтез лимонной кислоты. Рига, Зинатне, 1993, с.580.
- [2] *де-Векки А.В., Степанов Д.Н., де-Векки Д.А.* // Журнал прикладной химии, 2000, т.73, N1, с.103.
- [3] Биосинтез оксикислот и кетокислот микроорганизмами. Сб. статей. Рига, Зинатне, 1984, с.108.
- [4] *Смирнов В.А.* Пищевые кислоты. М., Пищевая промышленность, 1983, с.425
- [5] *Juang R.* // J. Chem. Eng. Jap., 1995, v.28, N3, p.274.
- [6] *Baniel A, Eyal A,* Пат N5426220 (1996) США //РЖХ 1997, 4 О 142П.
- [7] *Арзуманов Е.Н., Арзуманов Т.Е., Агаджанян А.Е., Финогенова Т.В., Шишканова Н.В.* // Пат. России N2090611 (1997).
- [8] *Eysmond Jorg von, Wandrey Chirstion* // Chem. Ing. Techn.,1990, v.62, N2, p.134.
- [9] *Ламба Я.К., Крамзака И.Р., Карклиньш Р.Я.* // Изв. АН Латв ССР, 1988, N2, с.77.
- [10] *Novalic S., Okwor J., Kulbe K.* // Desalination, 1996, v.105, N3, p.277.
- [11] *Дорохов И.Н., Гордеев Л.С., Винаров А.Ю., Леонтьева Л.В., Бочарова Ю.В.* // Теоретические основы химической технологии, 1997, т.31, N3, с.257.
- [12] *Georgescu Ion, Calinescu Eugenia, Drapaca Elena* Пат N96439 (1989) СРР // РЖХ, 1990, 5Н 39П.
- [13] *Williams P.* Заявка 0324210 ЕПВ (1989) // РЖХ, 1990, 17 О 195П.
- [14] *Финогенова Т.В., Шишканова Н.В., Паоло С., Энрико М.,* Заявка N93039858/13, Россия (1998) // РЖХ, 1999, 9 Р 1308П.
- [15] *Шишканова Н.В., Арзуманов Т.Е., Самойленко В.А., Финогенова Т.В.* // Биотехнология, 1998, N1, с.57.
- [16] *Агаджанян А.Е.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, N4, с.122.
- [17] *Агаджанян А.Е., Арзуманов Е.Н., Финогенова Т.В.* // Пат. России N2191828 (2002).
- [18] *Агаджанян А.Е.* // Биотехнология, 2005, N2, с.63.
- [19] *Новотельнова Н.Я.* // Тр ЛНИИПП, 1971, с.70.
- [20] *Агаджанян А.Е., Финогенова Т.В., Варданян А.А., Сагиян А.С.* // I Международный конгресс "Биотехнология", М., 2002, с.397.
- [21] Ионообменные методы очистки веществ / под. ред. Г.А. Чикина и О.Н. Мягкого, Воронеж, ВГУ, 1984, с. 372.

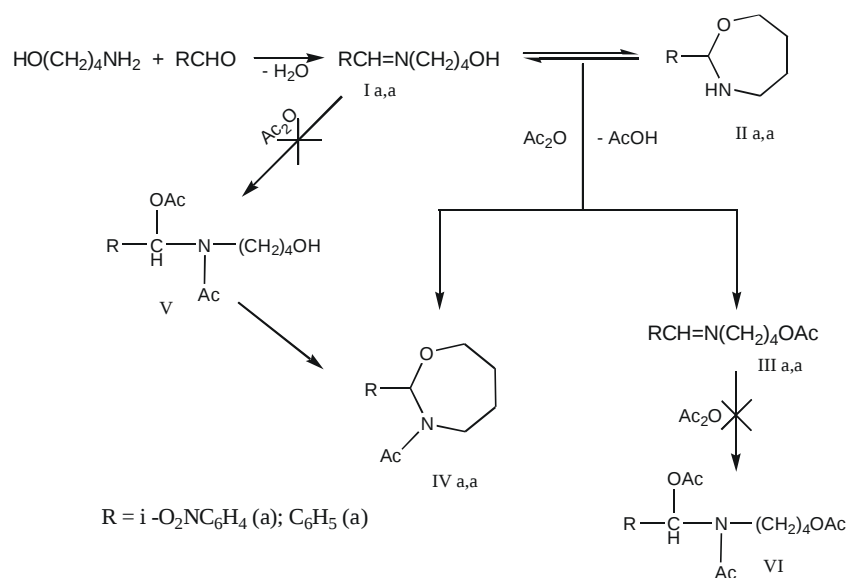
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.415 + 547.239 + 547.78

АЦИЛИРОВАНИЕ N-(4-ГИДРОКСИ)БУТИЛАРАЛЬДИМИНОВ. ГИДРОКСИИМИН – ПЕРГИДРО-1,3-ОКСАЗЕПИНОВАЯ ТАУТОМЕРИЯ

Существование кольчато-цепной таутомерии в ряду N-(2-гидрокси)этил- и N-(3-гидрокси)пропилиминов известно давно (1), и на этом явлении основан один из доступных методов синтеза различных производных 1,3-оксазолидина и тетрагидро-1,3-оксазина (2). Аналогичные исследования в области N-(4-гидрокси)бутилиминов (I) проведены лишь в одной работе (3), где сообщается, что, согласно данным ИК спектроскопии, они находятся в линейной форме.

С целью нахождения нового пути синтеза производных пергидро-1,3-оксазепина, основанного на возможности существования кольчато-цепной таутомерии в ряду N-(4-гидрокси)бутиларальдиминов, нами синтезированы имины Ia,b взаимодействием ароматических альдегидов и 4-аминобутанола-1 и исследовано их ацилирование.



Согласно ЯМР ^1H спектральным исследованиям, соединения Ia,б в растворах в CCl_4 и ДМСО (d_6) действительно находятся только в линейной форме. Проведенные опыты по ацилированию показали, что взаимодействие иминов Ia,б с уксусным ангидридом при 20°C в бензоле приводит к смеси N-(4-ацетокси)бутиларальдиминов IIIa,б и 2-арил-3-ацетилпергидро-1,3-оксазепинов IVa,б в соотношении 1:3, причем последние получают в виде двух конформеров. Образование соединений IV свидетельствует о существовании кольчато-цепной таутомерии в N-(4-гидрокси)бутиларальдимидах, поскольку альтернативный путь образования циклического продукта – присоединение уксусного ангидрида к $\text{C}=\text{N}$ двойной связи (V) с последующей циклизацией, не имеет места, о чем свидетельствует отсутствие продукта дальнейшего присоединения уксусного ангидрида к соединению III, т.е. соединения VI.

N-(4-Гидрокси)бутил-*л*-нитробензальдимин (Ia). Смесь 7,25 г (0,05 моля) *л*-нитробензальдегида, 4,45 г (0,05 моля) бутаноламина и 30 мл бензола нагревали с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды. После удаления бензола получили 8,3 г (74 %) соединения (а с т.кип. $200-205^\circ/3$ мм, т.пл. $59-60^\circ\text{C}$. Найдено, %: N 11,8. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: N 12,61. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3200-3500(OH), 1650($\text{C}=\text{N}$), 1600, 760, 730 (C_6H_4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО d_6 / CCl_4 : 1/3): 1,53 м (2H, CH_2); 1,73 м (2H, CH_2); 3,46 т д (2H, $^3J=6,4$, $^3J=5,1$, OCH_2); 3,66 т д (2H, $^3J=6,9$, $^4J=1,5$ (CH_2); 3,99 т (1H, $^3J=5,1$, OH); 7,96 м (2H) и 8,25 м (2H, C_6H_4); 8,42 т (1H, $^4J=1,5$, $\text{N}=\text{CH}$).

N-(4-Гидрокси) бутилбензальдимин (Iб). Аналогично из 5,3 г (0,05 моля) бензальдегида, 4,45 г (0,05 моля) 4-аминобутанола получили 6,85 г (77,4 %) (б с т.кип. $129^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5532 [3]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО d_6 / CCl_4 : 1/3): 1,53 м (2H, CH_2); 1,71 м (2H, CH_2); 3,46 т (2H, $^3J=6,4$, OCH_2); 3,59 т д (2H, $^3J=6,7$, $^4J=1,5$ (CH_2); 3,95 ш (1H, OH); 7,35-7,39 м (3H) и 7,66-7,72 м (2H, C_6H_5); 8,25 т (1H, $^4J=1,5$, ($=\text{CH}$)).

Взаимодействие Ia с уксусным ангидридом. К раствору 4,5 г (0,02 моля) Ia в 15 мл сухого бензола при $5-10^\circ\text{C}$ добавили по каплям 4,08 г (0,04 моля) уксусного ангидрида. На следующий день отогнали растворитель. Перегонкой получили 3,9 г (73,8 %) смеси IIIa и IVa, перегоняющейся при $215^\circ/3$ мм. Спектр ЯМР ^1H , III а, δ , м.д., (ДМСО - d_6): 1,7-1,8 м (CH_2)₂; 2,00 с (CH_3); 3,68 т д ($J_1=6,4$, $J_2=1,5$ (CH_2); 4,06 т ($J=6,4$, OCH_2); 7,96 м и 8,25 м (C_6H_4); 8,43 т ($J=1,5$, $\text{N}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H , IV а, δ , м.д., (ДМСО - d_6): 2,16 с (CH_3); 1,6-1,9 м (CH_2)₂; 3,09 ддд ($J_1=15,1$, $J_2=11,1$, $J_3=1,8$) + 3,49-3,71 м + 4,14 м ($\text{NCH}_2 + \text{OCH}_2$); 6,61 с (NCHO); 7,65 м и 8,15 м (C_6H_4); (один конформер).

2,12 с (CH_3); 6,17 с (NCHO); 7,62 м и 8,20 м (C_6H_4); (другой конформер).

Взаимодействие Iб с уксусным ангидридом. Аналогично из 3,54 г (0,02 моля) Iб), 4,08 г (0,04 моля) уксусного ангидрида получили 2,97 г (68 %) смеси IIIб и IVб, перегоняющейся при $150-152^\circ/3$ мм. Спектр ЯМР ^1H , III б, δ , м.д. (ДМСО- d_6): 2,0 с (CH_3); 3,6 т д ($J=6,4$, (CH_2); 4,05 т ($J=6,4$, OCH_2); 7,58 м и 7,7 м (C_6H_5); 8,26 т ($J=5,1$, $\text{N}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H , IV б, δ , м.д., (ДМСО- d_6): 2,09 с и 2,16 с (CH_3); 1,6-1,9 м (CH_2)₂; 3,1 ддд ($J_1=15,1$, $J_2=11,1$, $J_3=1,8$) + 3,49-3,65 м + 4,15 м ($\text{NCH}_2 + \text{OCH}_2$); 6,02 с и 6,55 с (NCHO); 7,25-7,40 м (C_6H_5); (два конформера).

**N-(4-ՀԻԴՐՕՔՍԻ)ԲՈՒՏԻԼԱՐԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱՑԻԼՈՒՄ:
ՀԻԴՐՕՔՍԻՄԻՆ – ՊԵՐՀԻԴՐՈ-1,3-ՕՔՍԱԶԵՊԻՆԱՅԻՆ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻՍ**

**Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ս. Ս. ՀԱՅՈՏՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ,
Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Ցույց է տրվել, որ N-(4-հիդրօքսի)բուտիլարալդիմինների և քացախաթթվի անհիդրիդի փոխազդեցության արդյունքում, բացի Օ-ացիլման արգասիքից, ստացվում է նաև 2-արիլ-3-ացետիլպերիդրո-1,3-օքսազեպին: Վերջիններիս առաջացումը վկայում է N-(4-հիդրօքսի)բուտիլարալդիմիններում օղակա-շղթայական տաուտոմերիայի առկայության մասին:

**THE ACYLATION OF N-(4-HYDROXY)BUTYLARALDIMINES.
HYDROXYIMINE – PERHYDRO-1,3-OXAZEPINE TAUTOMERISM**

**S. G. KONKOVA, S. S. HAYOTSYAN, A. Kh. KHACHATRYAN,
A. E. BADASYAN and M. S. SARGSYAN**

It has been shown, that at the interaction of N-(4-hydroxy)butylaraldimines with acetic anhydride, in addition to the product of O-acylation also the 2-aryl-3-acetylperhydro-1,3-oxazepine is obtaining. The formation of the last product is evidence of the existence of the ring - chain tautomerism in N-(4-hydroxy)butylaraldimines.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Alva Astudillo M.E., Chokotho Norris C.J., Jarvis T.C., Johnson C.D., Levis C.C., McDonnell P.D.* // Tetrahedron, 1985, v.41, N 24, p.5919.
- [2] *Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С., Караханов Р.А.* // ХГС, 1982, N 4, с. 435.
- [3] *Bergman E.D., Kaluszyner A.* // Rec. trav. chem., 1959, v. 78, p.331.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 VIII 2007

**Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ
Ս. Ս. ԱՅՕՅԱՆ
Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ
Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ
Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

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

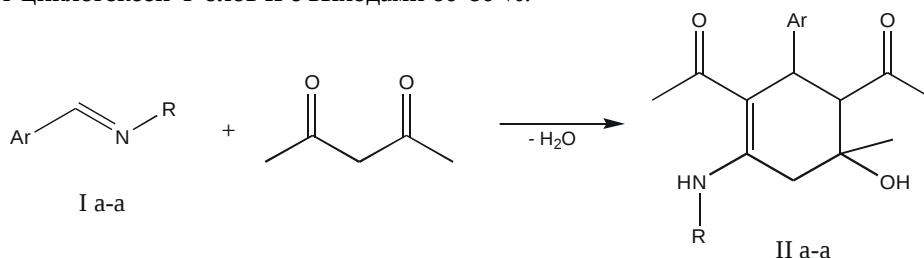
Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №5, 2007** Химический журнал Армении

УДК 547.435 + 547.592.12

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРАЛЬДИМИНОВ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ. СИНТЕЗ 3-АРИЛ-5-АЛКИЛАМИНО-2,4-ДИАЦЕТИЛ-1-МЕТИЛ-4-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-ОЛОВ

Реакция кетонов с основаниями Шиффа является одним из доступных методов для синтеза β-аминокетонов [1]. С синтетической точки зрения эта реакция приобрела особое значение с применением β-дикетонов [2,3]. В частности, для ацетилацетона было показано, что в жидком аммиаке в присутствии амида калия в реакцию присоединения вступает метильная группа с образованием производных 2,3-дигидропиридинов-4 [4], в присутствии же алкоголята натрия при 150-170 °С – метиленовая группа, с образованием производных дигидропиридина [5].

В данном сообщении нами показано, что взаимодействие ацетилацетона с аральдимидами I в кипящем спирте или бензоле в отсутствие катализатора происходит по совершенно другой схеме, приводя к образованию 3-арил-5-алкиламино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-олов II с выходами 60-80 %.



I a Ar = i-NO₂-C₆H₄; R = CH₂CH₂OH

I a Ar = C₆H₅; R = CH₂CH₂OH

I a Ar = C₆H₅; R = CH₂CH₂CH₂OH

I a Ar = C₆H₅; R = CH₂C₆H₅

Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР ¹H, ¹³C с применением двумерных COSY, NOESY и DEPT экспериментов.

5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-3-п-нитрофенил-4-циклогексен-1-ол (II а). 1,94 г (0,01 моля) имина Ia, 4 г (0,04 моля) ацетилацетона и 8 мл абсолютного этанола нагревали с обратным холодильником в течение 3 ч. На следующий день отфильтровали выпавшие кристаллы и получили 2,63 г (70%) II а с т.пл. 159 °С (из бензола). ИК, ν , см^{-1} : 1600 (C=C), 1720 (CO), 3100-3200 (ОН), 3300-3400 (NH). ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО- d_6 / CCl_4 : 1/3) (отнесения сигналов сделаны на основе NOESY и DEPT): 1,19 с (3H, 5-CH₃); 1,53 с (3H, 2-Ас); 2,00 с (3H, 4-Ас); 2,52 д (1H, ^2J 17,3) и 2,61 д (1H, ^2J 17,3, 6-CH₂); 2,60 д (1H, ^3J 10,0, 4-CH); 3,34 м (2H; NCH₂); 3,61 к (2H, ^3J 5,5, OCH₂); 4,35 с (1H, 5-ОН); 4,37 д (1H, ^3J 10,0, 3-CH); 4,66 т (1H, ^3J 5,5, CH₂ОН); 7,35 м (2H, 2,6-Н арил); 8,09 м (2H, 3,5-Н арил); 11,54 т (1H, ^3J 5,6, NH). ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 27,88 (CH₃); 28,38 (CH₃); 31,52 (CH₃); 40,24 (CH₂); 43,26 (CH); 44,36 (CH₂); 60,14 (OCH₂); 64,87 (CH); 67,10 (5-С); 101,75 (2-С); 123,05 (2С) и 128,50 (2С, Сорго и С_{мета}); 145,55 и 155,14 (C₁ и C₄ C₆H₄NO₂); 158,87 (1-С); 195,58 (CO); 209,22 (CO).

5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-3-фенил-4-циклогексен-1-ол (II б). Аналогично из 3 г (0,02 моля) имина Ib и 8 г (0,08 моля) ацетилацетона получили 5,1 г (77,1%) II б с т.пл. 158 °С (из этилового спирта). ИК, ν , см^{-1} : 1590 (C=C), 1690 (CO), 3100-3200 (ОН), 3340 (NH). ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,17 с (3H, 5-CH₃); 1,53 с (3H, 2-Ас); 1,86 с (3H, 4-Ас); 2,45 д (1H, ^2J 17,4) и 2,58 д (1H, ^2J 17,4, 6-CH₂); 2,61 д (1H, ^3J 10,0, 4-CH); 3,30 дк (1H, ^2J 13,3, ^3J 6,0) и 3,34 дк (1H, ^2J 13,3, ^3J 6,0, NCH₂); 3,60 тд (2H, ^3J 6,0, ^3J 5,2, OCH₂); 4,10 с (1H, 5-ОН); 4,12 д (1H, ^3J 10,0, 3-CH); 4,63 т (1H, ^3J 5,2, CH₂ОН); 7,06-7,13 м (3H) и 7,21 м (2H, C₆H₅); 11,44 т (1H, ^3J 5,7, NH).

5-N-(3-гидроксипропил)амино-2,4-диацетил-1-метил-3-фенил-4-циклогексен-1-ол (II в). Аналогично из 3,2 г (0,02 моля) имина Iv и 8 г (0,08 моля) ацетилацетона получили 5,45 г (78,9%) II в с т.пл. 155 °С (из этилового спирта). ИК, ν , см^{-1} : 1580 (C=C), 1690 (CO), 3100-3200 (ОН), 3360 (NH). ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,17 с (3H, 5-CH₃); 1,52 с (3H, 2-Ас); 1,86 с (3H, 4-Ас); 1,75 м (2H, CH₂); 2,45 д (1H, ^2J 17,4) и 2,60 д (1H, ^2J 17,4, 6-CH₂); 2,61 д (1H, ^3J 10,0, 4-CH); 3,34 м (2H, NCH₂); 3,55 т (2H, ^3J 5,9, OCH₂); 4,07 ш (1H, 5-ОН); 4,11 д (1H, ^3J 10,0, 3-CH); 4,24 ш (1H, CH₂ОН); 7,05-7,13 м (3H) и 7,21 м (2H, C₆H₅); 11,43 т (1H, ^3J 5,8, NH).

5-N-бензиламино-2,4-диацетил-1-метил-3-фенил-4-циклогексен-1-ол (II г). Аналогично из 3,9 г (0,02 моля) имина Ig и 8 г (0,08 моля) ацетилацетона получили 4,73 г (62,8%) II г с т.пл. 167 °С (из этанола). ИК, ν , см^{-1} : 1580 (C=C), 1680 (CO), 3100-3500 (ОН, NH). ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,13 с (3H, 5-CH₃); 1,57 с (3H, 2-Ас); 1,84 с (3H, 4-Ас); 2,42 д (1H, ^2J 17,4) и 2,59 д (1H, ^2J 17,4, 6-CH₂); 2,63 д (1H, ^3J 10,0, 4-CH); 4,08 ш (1H, 5-ОН); 4,14 д (1H, ^3J 10,0, 3-CH); 4,49 дд (1H, ^2J 15,7, ^3J 5,9) и 4,52 дд (1H, ^2J 15,7, ^3J 5,9, NCH₂); 7,07-7,15 м (3H), 7,20-7,29 м (3H) и 7,31-7,39 м (4H, 2C₆H₅); 11,72 т (1H, ^3J 5,9, NH). ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27,80 (CH₃); 28,50 (CH₃); 32,18 (CH₃); 39,22 (CH₂); 43,63 (CH); 45,50 (CH₂); 64,43 (CH); 67,23 (5-С); 103,36 (2-С); 125,42 (CH); 126,42 (2С); 126,57 (CH); 127,27 (2С); 127,91 (2С); 128,09 (2С); 138,25 (C₁) и 146,47 (C₁); 157,69 (1-С); 195,12 (CO); 210,93 (CO).

**ԱՐԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՑԵՏԻԼԱՑԵՏՈՆԻ ՀԵՏ:
3-ԱՐԻԼ-5-ԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ-2,4-ԴԻԱՑԵՏԻԼ-1-ՄԵԹԻԼ-4-ՑԻԿԼՈՀԵՔՍԵՆ-1-ՕԼԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ**

**Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ս. Ս. ՀԱՅՈՏՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ,
Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Ցույց է տրվել, որ արալդիմինների և ացետիլացետոնի փոխազդեցությունը եռացող էթիլ սպիրտում կամ բենզոլում 60-80 % ելքերով բերում է 3-արիլ-5-ալկիլամինո-2,4-դիացետիլ-1-մեթիլ-4-ցիկլոհեքսեն-1-օլերի առաջացման:

**THE INTERACTION OF ARALDIMINES WITH ACETYLACETONE.
THE SYNTHESIS OF 3-ARYL-5-ALKYLAMINO-2,4-DIACETYL-1-METHYL-4-CYCLOHEXENE-1-OLS**

**S. G. KONKOVA, S. S. HAYOTSYAN, A. Kh. KHACHATRYAN,
A. E. BADASYAN, H.A. PANOSYAN and M. S. SARGSYAN**

It has been shown, that at the interaction of araldimines with acetylacetone, in boiling ethyl alcohol or benzene leads to obtaining of 3-aryl-5-alkylamino-2,4-diacetyl-1-methyl-4-cyclohexene-1-ols with 60 – 80% yields.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Mayer C.* // Bull. Soc. Chim., 1916, v. 19, p. 427
- [2] *Старков А.Я., Гудринице Э.Ю., Зицане Д.Р.* // ХГС, 1974, №8, с. 1011.
- [3] *Козлов Н.С., Гусак К.Н.* // ДАН СССР, 1990, т. 314, №6, с. 1419
- [4] *Sugiyama Noboru* // Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, №5, p. 1357. РЖХим 1969, 24 Ж, 329
- [5] *Sammour A., Selim M.B., Eldeen M.M.* // J. Prakt. Chem, 1972, v. 314, №1, p. 139. РЖХим, 1973, 2 Ж, 314.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 IX 2007

**Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ
Ս. Ս. ԱՅՕՅԱՆ
Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ
Ա. Է. ԲԱԴԱՏՅԱՆ
Դ. Ա. ՓԱՆՕՏՅԱՆ
Մ. Ս. ՏԱՐԳՏՅԱՆ**

ГОДИЧНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ И СТАТЕЙ

- Абовян Л.С.*, см. *Матинян С.Э.* №3, с. 382.
- Абовян Л.С., Харатян С.Л.* Закономерности горения системы $\text{SiO}_2\text{-Al-N}_2$ и СВ синтез моносиалона и композитов на основе нитрида кремния. №2, с. 330.
- Авакян А.П.* Синтез β -аминокетонов 2-аминотиофенового ряда. №1, с. 128.
- Аветисян А.А.*, см. *Кочилян Т.В.* №3, с. 509.
- Мхитарян А.В.* №3, с. 415; №5, с. 898.
- Аветисян А.А., Токмаджян Г.Г.* Успехи химии 2-бутен-4-олидов. №4, с. 698.
- Аветисян Ф.В.*, см. *Довлатян В.В.* №1, с. 98.
- Агаджанян А.Е., Амбарцумян А.А., Варданян А.А., Севоян Г.Г., Сагиян А.С.* Усовершенствование технологии получения лимонной кислоты и ее солей. №5, с. 1004.
- Адамян Р.Х., Арутюнян М.Г., Бабаян Г.Г., Григорян С.К.* Взаимодействие в тройной системе $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$. №2, с. 353.
- Адимосян А.Р.*, см. *Ханамирова А.А.* №1, с. 38.
- Айцоян С.С.*, см. *Конькова С.Г.* №5, с. 1016; №5, с. 1019.
- Айрапетян С.М.* Структура, морфология и механические свойства нанокомпозитов на основе полимерных смесей. №4, с. 789.
- Айрапетян С.М., Балекаев А.Г., Ткаченко Л.Э., Балаян Г.Г.* Композиционные керамические монолиты с полимерными покрытиями. Модифицирование керамических монолитов сшитым полиакриламидом. №5, с. 981.
- Айхэрст А.Н.*, см. *Кемпбелл А.Н.* №2, с. 216.
- Акопян А.Г.*, см. *Алексанян А.Г.* №2, с. 342.
- Алебян М.Г.* Оптимизация условий определения активности L-аспартазы бактериальных клеток *Erwinia aroidea*. №1, с. 144.
- Алексанян А.Г.*, см. *Долуханян С.К.* №4, с. 545.
- Алексанян А.Г., Долуханян С.К., Акопян А.Г.* Взаимодействие Sd , Gd , Nd и Pr с водородом в режиме горения и в пучке ускоренных электронов. №2, с. 342.
- Алексанян А.Р., Арутюнян С.А., Торосян Г.О.* Поглощение анилина из водных растворов сорбентами. №3, с. 481.
- Амазаспян Г.С.*, см. *Довлатян В.В.* №1, с. 120.
- Амбарцумян А.А.*, см. *Агаджанян А.Е.* №5, с. 1004.
- Амбарцумян Э.Н.*, см. *Довлатян В.В.* №1, с. 120.
- Апресян Л.П.*, см. *Ханамирова А.А.* №1, с. 38.
- Арсентьев С.Д.*, см. *Григорян Р.Р.* №3, с. 395.
- Арсентьев Ф.Г.*, см. *Маркосян А.И.* №3, с. 521.

- Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.* Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди бриллиантовым зеленым в природных и сточных водах. №3, с. 471.
- Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К.* Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома акридиновым оранжевым в молоке и молочных продуктах. №3, с. 476.
- Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К.* Сравнительная характеристика акридиновых красителей как реагентов для экстракционно-абсорбциометрического определения хрома. №5, с. 944.
- Арустамян А.Г., см. Сагарунян С.А.* №3, с. 457.
- Арутюнян А.Б., см. Матинян С.Э.* №3, с. 382.
- Арутюнян А.Л., см. Вардересян А.З.* №1, с. 19.
- Арутюнян В.С., см. Кочикян Т.В.* №3, с. 509.
- Арутюнян М.Г., см. Адамян Р.Х.* №2, с. 353.
- Арутюнян С.А., см. Алексанян А.Р.* №3, с. 481.
- Асратян Г.В., Аттарян О.С.* Алкилирование NH-гетероциклов дигалогеналканами в условиях межфазного катализа. №4, с. 749.
- Аттарян О.С., см. Асратян Г.В.* №4, с. 749.
- Аттарян О.С., Хачатрян С.Ф.* Усовершенствование метода синтеза 1-пропил-3-метил- и 1-пропил-5-метил-4-винилпиразолов. №1, с. 94.
- Ахназарян Т.Л., см. Матнишян А.А.* №4, с. 801.
- Бабаханян А.В., см. Манукян М.О.* №4, сс. 865, 873.
- Бабаян Г.Г., см. Адамян Р.Х.* №2, с. 353.
- Бабаян Э.П., см. Сагиян А.С.* №1, с. 61.
- Багян С.Э., см. Давтян Д.С.* №1, с. 12.
- Бадасян А.Э., см. Конькова С.Г.* №1, с. 78; №5, с. 1016; №5, с. 1019.
- Балаян Г.Г., см. Айрапетян С.М.* №5, с. 981.
- Балаян Г.Г., Григорян С.Г., Мкртчян В.М., Ткаченко Л.Э.* Композиционные керамические монолиты с полимерными покрытиями. Модифицирование керамических монолитов полиэфиракрилатами. №5, с. 970.
- Балекаев А.Г., см. Айрапетян С.М.* №5, с. 981.
- Балтаян А.О.* Синтез 1-(α -ацетоксиэтил)азолов в условиях межфазного катализа. №3, с. 527.
- Балян К.В., см. Обосян Н.Г.* №1, с. 158.
- Бандера А., см. Сандри Туссиванд Г.* №2, с. 186, 201.
- Бегларян А.А., Оганнисян Г.Р., Григорян Г.Л.* Влияние исходного состояния ZnO на закономерности его химического переноса пероксидом водорода. №3, с. 375.
- Безделкин В.В., см. Мерзликин В.Г.* №2, с. 262.
- Бейлерян Н.М.* Радикальная полимеризация с получением высокомолекулярного растворимого полимера. №4, с. 832.
- Варданян А.А., см. Агаджанян А.Е.* №5, с. 1004.

- Вардересян А.З., Арутюнян А.Л., Торосян Г.О., Тоноян А.О.* Кинетика термической полимеризации акриламида в адиабатическом режиме. №1, с. 19.
- Вардересян Г.Ц., см. Тоноян А.О.* №4, с. 620.
- Ворсканян А.А., см. Довлатян В.В.* №1, с. 120.
- Восканян П.С.* Некоторые особенности термостабилизации композиций на основе поливинилбутираля. №5, с. 989.
- Геворкян Г.А., Исаханян А.У., Тумаджян А.Е., Паносян Г.А.* Синтез гидрохлоридов 1-(4-бутоксифенил)-1-алкил-2-фенил-3-аминопропан-1-олов. №5, с. 965.
- Геворкян А.А.* Кислоты и основания Л.Полинга. №4, с. 713.
- Геворкян А.Р., см. Чухаджян Э.О.* №1, с. 83.
- Геворкян С.С., см. Сиреканян И.Н.* №3, с. 486.
- Геолчанян А.В., см. Сагиян А.С.* №1, с. 61.
- Григорян А.Е., см. Овчян В.Н.* №5, 930.
- Григорян Г.Л., см. Бегларян А.А.* №3, с. 375.
- Григорян Г.Л.* Химический перенос твердых соединений пероксидом водорода. №4, с. 636.
- Григорян Г.О., Хачатрян А.А., Григорян К.Г.* Модификационное превращение диатомита в β -кристобалит. №1, с. 47.
- Григорян Дж.В., Давтян С.Л., Гюльназарян А.Х.* К вопросу выяснения механизма перегруппировки-расщепления винилаллиламмониевых солей. №3, с. 492.
- Григорян К.Г., см. Григорян Г.О.* №1, с. 47.
- Григорян К.Г.* Синтез гидрометасиликата кальция из кварцитов нораванкского месторождения Армении в гидротермальных условиях и его превращение в волластонит. №3, с. 452.
- Григорян Л.А., см. Григорян Р.А.* №2, с. 290.
- Григорян Р.А.* Синтез и исследование многокомпонентной системы $YFeTiO_5$ - $YFeSnO_5$. №2, с. 287.
- Григорян Р.А., Григорян Л.А.* Синтезы и исследования в системе $CaTiSiO_5$ - $CaSnSiO_5$. №2, с. 290.
- Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* Влияние добавок ацетальдегида на выход продуктов окисления пропилена. №3, с. 395.
- Григорян С.Г., см. Балаян Г.Г.* №5, с. 970.
- Григорян С.К., см. Адамян Р.Х.* №2, с. 353.
- Григорян Ф.А.* Изучение адсорбции кислорода и аргона на Ag-мордените, полученном из природного морденита Ширака. №3, с. 446.
- Григорян Ф.А.* Изучение адсорбционных свойств смеси H_2 , O_2 , N_2 , Ar, CH_4 на природных и модифицированных морденитах Ширака хроматографическим методом. №5, с. 934.
- Гришин А.М.* Лесные пожары. №2, с. 294.
- Гукасян П.С.* К механизму активации водорода и углеводов на карбидах и нитридах, полученных в неизотермических условиях. №2, с. 322.

- Гутиерез Охеда М., см. Мерзликин В.Г. №2, с. 262.
- Гюльназарян А.Х., см. Григорян Дж.В. №3, с. 492.
- Давтян Д.С., Пирумян П.А., Багян С.Э., Закарян А.О., Тоноян А.О., Томас Маир, Давтян С.П. Двумерные режимы при фронтальном отверждении эпоксидных соединений в потоке. №1, с. 12.
- Давтян Д.С., Пирумян П.А., Тоноян А.О., Давтян С.П. Фронтальное отверждение эпоксидных олигомеров ароматическими аминами в адиабатических трубчатых проточных реакторах. №3, с. 405.
- Давтян С.П., см. Давтян Д.С. №1, с. 12; №3, с. 405.
- Тоноян А.О. №4, с. 620.
- Давтян С.Л., см. Григорян Дж.В. №3, с. 492.
- Хачикян Р.Дж. №1, с. 86.
- Давтян С.Л. К вопросу о равновесии между гидробромидом трифенилфосфина и трифенилфосфином и бромистым водородом. №1, с. 152.
- Дадаян С.А., см. Сагиян А.С. №5, с. 958.
- Дарбинян Г.Г., Закарян Ш.С., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Амперометрическое определение ртути(II) тиазиновыми красителями триметилтионином и тетраметилтионином. №5, с. 939.
- Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Изучение взаимодействия палладия(II) с меркуронитратом и его определение методом амперометрического титрования с одним и двумя поляризованными электродами. №3, с. 464.
- Де Лука Л.Т., см. Сандри Туссиванд Г. №2, с. 186, 201.
- Джамгарян С.М., см. Сагиян А.С. №5, с. 958.
- Дживанширян Т.Л., см. Довлатян В.В. №1, с. 98.
- Джонс Дж.К. Основы процессов горения в приложении к практически используемым топливам. №2, с. 174.
- Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Амазаспян Г.С., Енгоян А.П. Алкиловые эфиры азинилоксибензойных кислот. №1, с. 120.
- Довлатян В.В., Паравян С.Л., Аветисян Ф.В., Дживанширян Т.Л. Арилоксиэтилгалогениды. Синтез, химические превращения и практическое применение. №1, с. 98.
- Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Шехтман В.Ш., Манташян А.А., Маилян Д.Г., Тер-Галстян О.П. Новый метод получения сплавов на основе переходных металлов. №4, с. 545.
- Долуханян С.К., см. Алексанян А.Г. №2, с. 342.
- Енгоян А.П., см. Довлатян В.В. №1, с. 120.
- Ерицян М.Л., см. Сиреканян И.Н. №3, с. 486.
- Закарян А.О., см. Давтян Д.С. №1, с. 12.
- Закарян Ш.С., см. Дарбинян Г.Г. №5, с. 939.
- Запросян А.В., см. Манташян К.А. №5, с. 921.

- Ильченко А.О., см. Корсунский Б.Л. №2, с. 276.
- Инджикян М.Г., см. Хачикян Р.Дж. №1, с. 86; №4, с. 677; №5, с. 951.
- Исаханян А.У., см. Геворгян Г.А. №5, с. 965.
- Камал-Элдин А., см. Тавадян Л.А. №1, с. 3.
- Карамян Н.В., см. Хачикян Р.Дж. №5, с. 951.
- Карапетян Г.А. Синтез производных L-рамнозы как удобных акцепторов для реакции гликозилирования. №1, с. 52.
- Кардосо С.С.С., см. Кемпбелл А.Н. №2, с. 216.
- Кикоян Н.М. Реакция спонтанного дегидрирования фосфониевых солей с 2-гидразиноизопропиловой группировкой. №1, с. 73.
- Киноян Ф.С., см. Конькова С.Г. №1, с. 78.
- Обоян Н.Г. №1, с. 158.
- Чухаджян Э.О. №1, с. 83.
- Князян Н.Б., см. Оганесян Р.М. №4, с. 648.
- Конькова С.Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Саргсян М.С. Взаимодействие аральдиминов с ацетилацетоном. Синтез 3-арил-5-алкиламино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-олов. №5, с. 1019.
- Конькова С.Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян М.С. Ацилирование N-(4-гидрокси)бутиларальдиминов. Гидроксиимин – пергидро-1,3-оксазепиновая таутомерия. №5, с. 1016.
- Конькова С.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Киноян Ф.С., Саргсян М.С. Взаимодействие иминоспиртов с эфирами акриловой кислоты. №1, с. 78.
- Корсунский Б.Л., Самойленко Н.Г., Ильченко А.О. Устойчивые состояния автокаталитических неизотермических реакций в CSTR. №2, с. 276.
- Костанян К.А., см. Оганесян Р.М. №4, с. 648.
- Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С., Аветисян А.А. 2-Алкенил-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолиды как синтоны для производных моно- и дилактонов. №3, с. 509.
- Куртикян Т.С. Спектральные исследования взаимодействия лигандов различной природы с микропористыми слоями металлопорфиринов. №4, с. 560.
- Кэмпбелл А.Н., Кардосо С.С.С., Айхэрст А.Н. Масштабирование и численный анализ влияния естественной конвекции на реакцию Сальникова $P \rightarrow A \rightarrow B$, протекающую одновременно с диффузией и переносом тепла в сферическом статическом реакторе. №2, с. 216.
- Магги Ф., см. Сандри Туссиванд Г. №2, с. 186, 201.
- Маилян Д.Г., см. Долуханян С.К. №4, с. 545.
- Макарян И.М., см. Сагарунян С.А. №3, с. 457.
- Малеев В.И., см. Сагиян А.С. №1, с. 61.
- Мангасарян С.Г., см. Арстамян Ж.М. №3, с. 471.
- Мансуров З. Новые наноуглеродные материалы для различных целей. №2, с. 235.
- Мантashian А.А., см. Григорян Р.Р. №3, с. 395.

- Долуханян С.К.* №4, с. 545.
- Манташян К.А.* №5, с. 921.
- Манташян А.А.* Цепные газофазные реакции. Современные проблемы. №4, с. 578.
- Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.* Окислительное превращение метана в метанол в неизотермическом режиме в двухсекционном реакторе. №4, с. 852.
- Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.* Неизотермическое окислительное превращение метана в метанол в двухсекционном реакторе. Параметрические зависимости. №5, с. 887.
- Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* Холоднопламенное окисление циклогексана. Параметрические характеристики. №4, с. 843.
- Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* Температурная зависимость пределов по давлению и периодов индукции холодных пламен циклогексана. №5, с. 906.
- Манташян К.А., Манташян А.А., Запросян А.В.* Химическое гетерофазное превращение сульфидов цинка и железа под воздействием цепной газофазной реакции хлорирования углеводов. №5, с. 921.
- Манукян М.О., Бабаханян А.В., Паносян Г.А.* Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих наряду с 4-аллилокси(фенилокси)-2-бутильной бензильную или аллильного типа группы. №4, с. 865.
- Манукян М.О., Бабаханян А.В., Паносян Г.А.* Пирролообразование при действии алколюатов натрия на соли N,N'-(5-N-этилазанонан-2,7-диин)бис-[N-(алкоксикарбонилметил)диметиламмония]. №4, с. 873.
- Маркосян А.И., Погосян С.А., Сафарян М.С., Арсенян Ф.Г., Сукасян Р.С.* Синтез и биологическая активность моно- и дизамещенных амидов 1-амино-3,3-диэтил-2-циано-3,4-дигидронафталина. №3, с. 521.
- Мартоян Г.А., см. Тавадян М.А.* №1, с. 3; №3, с. 365.
- Матинян С.Э., Абовян Л.С., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л.* Совместное восстановление Cr_2O_3 и Fe_2O_3 в режиме горения и СВ-синтез литых феррохромовых сплавов. №3, с. 382.
- Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л.* Синтез, особенности строения и свойства полимерных органических полупроводниковых материалов. №4, с. 801.
- Мерзликин В.Г., Сидоров О.В., Безделкин В.В., Гутиерез Охеда М.* Полупрозрачная керамика для теплоизолирующих покрытий камер сгорания. №2, с. 262.
- Мкртчян В.М., см. Балаян Г.Г.* №5, с. 970.
- Мкртчян К.К., см. Арстамян Ж.М.* №3, с. 476; №5, с. 944.
- Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А.* Основные положения теории прототропной таутомерии. №3, с. 415.
- Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А.* Механизм перегруппировки 2-нитраминопиридинов в 5-нитро- и (или) 3-нитро-2-аминопиридины. №5, с. 898.
- Налбадьян М.К., см. Чухаджян Э.О.* №1, с. 83.

- Налбандян М.К.* Циклизация хлоридов 2,2-диалкил(4-гидроксипропан-2-ил)(1-аллил-3-фенил(или винил)пропан-2-ил)аммония и водно-щелочное расщепление полученных соединений. №1, с. 155.
- Обоян Н.Г., Балян К.В., Киноян Ф.С., Чобанян Ж.А.* Новый путь синтеза диалкилпропановых ртути на основе терминальных алкинов. №1, с. 158.
- Овчян В.Н., Оганисян Э.Б., Григорян А.Е.* Получение ультрадисперсного порошка двуокиси кремния. №5, с. 930.
- Оганисян А.А.* Спектральное исследование взаимодействия 1-метилимидазола с нитрокомплексом мезо-тетрафенилпорфирина кобальта. №5, с. 913.
- Оганисян А.М., см. Сагиян А.С.* №1, с. 61.
- Оганисян Г.П., см. Риша Ф.А.* №5, с. 999.
- Оганисян Р.М., Князян Н.Б., Костанян К.А.* Стекла и стеклокристаллические материалы на основе алюмоборатов. №4, с. 648.
- Оганисян Э.Б., см. Овчян В.Н.* №5, с. 930.
- Оганисян Г.Р., см. Бегларян А.А.* №3, с. 375.
- Паносян Г.А., см. Геворгян Г.А.* №5, с. 965.
- Конькова С.Г.* №5, с. 1019.
- Манукян М.О.* №4, сс. 865, 873.
- Папоян Р.Ф., см. Мхитарян А.В.* №3, с. 415; №5, с. 898.
- Паравян С.Л., см. Довлатян В.В.* №1, с. 98.
- Петросян К.А.* Предсказание реакционной способности галоформов на основании принципов обобщенной теории кислот и оснований. №1, с. 133.
- Петросян С.Г., см. Сагиян А.С.* №5, с. 958.
- Пирумян П.А., см. Давтян Д.С.* №1, с. 12; №3, с. 405.
- Погосян П.С.* Взаимодействие с 2,4-динитрофенилгидразином фосфониевых солей с α - и β -ацетиленовыми группами. №1, с. 140.
- Погосян С.А., см. Маркосян А.И.* №3, с. 521.
- Припадчев Д.А., см. Сагиян П.С.* №1, с. 61.
- Риша Ф.А., Тагмазян Н.К., Оганисян Г.П., Тагмазян К.Ц.* Синтез и исследование новых полифункциональных четвертичных аммониевых солей в качестве ингибиторов кислотной коррозии металлов. №5, с. 999.
- Сагарунян А.С., см. Сагарунян С.А.* №3, с. 457.
- Сагарунян С.А., Арустамян А.Г., Саркисян А.М., Макарян И.М., Сагарунян А.С.* Исследование процессов переработки кварцитов в кварцевый песок. №3, с. 457.
- Сагиян А.С., см. Агаджанян А.Е.* №5, с. 1004.
- Сагиян А.С.* Асимметрический синтез небелковых α -аминокислот. №4, с. 762.
- Сагиян А.С., Бабалян Э.П., Геолчанян А.В., Оганисян А.М., Припадчев Д.А., Малеев В.И.* Асимметрический синтез бром- и фторзамещенных (S)-тирозинов и их N-Вос-защищенных производных. №1, с. 61.

- Сагиян А.С., Петросян С.Г., Джамгарян С.М., Дадаян С.А.* Асимметрический синтез α -метилзамещенных α -аминокислот. №5, с. 958.
- Самвелян М.А., см. Кочикян Т.В.* №3, с. 509.
- Самойленко Н.Г., см. Корсунский Б.Л.* №2, с. 276.
- Сандри Туссиванд Г., Магги Ф., Бандера А., Де Лука Л.Т.* Внутренние структурно-валлистические взаимодействия в композитных энергоносителях. Часть 1 – Эксперимент. №2, с. 186.
- Сандри Туссиванд Г., Магги Ф., Бандера А., Де Лука Л.Т.* Внутренние структурно-валлистические взаимодействия в композитных энергоносителях. Часть 1 – Моделирование. №2, с. 201.
- Саргсян Г.Н.* Влияние пространственной симметрии реактора на типы осциллирующих структур в объеме при осцилляции граничного слоя реакционной зоны. №1, с. 28.
- Саргсян М.С., см. Конькова С.Г.* №1, с. 78; №5, сс. 1016, 1019.
- Саркисян А.М., см. Сагарунян С.А.* №3, с. 457.
- Сафарян М.С., см. Маркосян А.И.* №3, с. 521.
- Сафарян Э.П., см. Сиреканян И.Н.* №3, с. 486.
- Севоян Г.Г., см. Агаджанян А.Е.* №5, с. 1004.
- Сидоров О.В., см. Мерзликин В.Г.* №2, с. 262.
- Сиреканян И.Н., Сафарян Э.П., Геворкян С.С., Ерицян М.Л.* Реакционноспособные производные биурета и комплексы на их основе. №3, с. 486.
- Сукасян Р.С., см. Маркосян А.И.* №3, с. 521.
- Тавадян Л.А.* Химические механизмы антирадикальной активности антиоксидантов пероксидного окисления липидов. №4, с. 602.
- Тавадян Л.А., Хачоян А.А., Мартоян Г.А.* Выявление критических условий вырожденно-разветвленных цепных реакций численным методом. №3, с. 365.
- Тавадян Л.А., Хачоян А.А., Мартоян Г.А., Камал-Элдин А.* Численное моделирование реакции перекисного окисления метиллинолеата, ингибированной α -токоферолом. №1, с. 3.
- Тагмазян К.Ц., см. Риша Ф.А.* №5, с. 999.
- Тагмазян Н.К., см. Риша Ф.А.* №5, с. 999.
- Тер-Галстян О.П., см. Долуханян С.К.* №4, с. 545,
- Ткаченко Л.Э., см. Айрапетян С.М.* №5, с. 981.
- Балаян Г.Г.* №5, с. 970.
- Товмасян Н.В., см. Хачикян Р.Дж.* №1, с. 86.
- Токмаджян Г.Г., см. Аветисян А.А.* №4, с. 698.
- Томас Маир, см. Давтян Д.С.* №1, с. 12.
- Тоноян А.О., см. Вардересян А.З.* №1, с. 19.
- Давтян Д.С.* №1, с. 12; №3, с. 405.
- Тоноян А.О., Вардересян Г.Ц., Давтян С.П.* Кинетика кристаллизации поли- ϵ -капролактама в ходе адиабатической полимеризации. №4, с. 620.

- Топузян В.О.* Синтез физиологически активных соединений на основе α,β -дегидроаминокислот и пептидов. №4, с. 731.
- Торосян Г.О.*, см. *Алексян А.Р.* №3, с. 481.
Вардересян А.З. №1, с. 19.
- Тумаджян А.Е.*, см. *Геворгян Г.А.* №5, с. 965.
- Ханамирова А.А.* Влияние условий получения гидроксидов и оксидов алюминия на спекание и свойства керамики. №4, с. 664.
- Ханамирова А.А.*, *Адимосян А.Р.*, *Апресян Л.П.*, *Чилингарян Л.А.* Термохимический синтез малощелочного субмикрористаллического корунда, модифицированного изоморфными атомами. №1, с. 38.
- Харатян С.Л.*, см. *Абовян Л.С.* №2, с. 330.
Матинян С.Э. №3, с. 382.
- Хачатрян А.А.*, см. *Григорян Г.О.* №1, с. 47.
- Хачатрян А.Г.*, см. *Дарбинян Г.Г.* №3, с. 464; №5, с. 939.
- Хачатрян А.Х.*, см. *Конькова С.Г.* №1, с. 78; №5, сс. 1016, 1019.
- Хачатрян Л.А.* Волокнистые фторсиликаты из горных пород. №3, с. 433.
- Хачатрян С.Ф.*, см. *Аттарян О.С.* №1, с. 94.
- Хачатурян Н.Р.*, см. *Мантасян А.А.* №4, с. 852; №5, с. 887.
- Хачикян Р.Дж.* Взаимодействие α -ароилакриловых кислот с N-нуклеофилами. №3, с. 501.
- Хачикян Р.Дж.*, *Инджикян М.Г.* Реакции P- и N-нуклеофилов с некоторыми активированными олефинами и их предшественниками. №4, с. 677.
- Хачикян Р.Дж.*, *Давтян С.Л.*, *Товмасян Н.В.*, *Инджикян М.Г.* Взаимодействие 3-(пиридинийбромидо)метакриловой кислоты с трифенилфосфином и некоторые превращения 3-(трифенилфосфонийбромидо)- α -метилпропионовой кислоты. №1, с. 86.
- Хачикян Р.Дж.*, *Карамян Н.В.*, *Инджикян М.Г.* Взаимодействие бензальацетона и бензальацетофенона с фосфорными и азотными нуклеофилами. №5, с. 951.
- Хачоян А.А.*, см. *Тавадян Л.А.* №1, с. 3; №3, с. 365.
- Цыганов А.Д.*, см. *Цыганова С.И.* №2, с. 254.
- Цыганова С.И.*, *Цыганов А.Д.* Развитие модели термохимического превращения углеродных материалов с использованием неизотермического кинетического подхода. №2, с. 254.
- Чилингарян Л.А.*, см. *Ханамирова А.А.* №1, с. 38.
- Чобанян Ж.А.*, см. *Обосян Н.Г.* №1, с. 158.
- Чухаджян Э.О.*, *Налбандян М.К.*, *Геворкян А.Р.*, *Киноян Ф.С.* О механизме внутримолекулярной циклизации солей диалкилаллил(кротил)-3-алкенилпропин-2-ил-аммония. №1, с. 83.
- Шагинян Ш.Э.*, см. *Мантасян А.А.* №4, с. 843; №5, с. 906.
- Шапошникова Г.Н.*, см. *Дарбинян Г.Г.* №3, с. 464; №5, с. 939.
- Шехтман В.Ш.*, см. *Долуханян С.К.* №4, с. 545.

INDEX OF AUTHORS AND ARTICLES

- Abovyan L.S., Kharatyan S.L.* Combustion laws in the SiO₂-Al-N₂ system and synthesis of monosialon and silicon nitride-based composites. №2, p. 330.
- Adamyany R.Kh., Haroutyunyan M.G., Babayan H.G., Grigoryan S.K.* The interaction in the Rb₃ErF₆-Rb₃PrF₆-Rb₃YF₆ ternary system. №2, p. 353.
- Aghajanyan A.E., Hambardzumyan A.A., Vardanyan A.A., Sevoyan G.G., Saghiyan A.S.* Improvement of citric acid and its salts production technologies. №5, p. 1004.
- Aleksanyan A.G., Dolukhanyan S.K., Hakobyan H.G.* The interaction of Sc, Gd, Nd and Pr with hydrogen in the mode of combustion and in the accelerated electrons beam. №2, p. 342.
- Aleksanyan A.R., Arutyunyan S.A., Torosyan G.H.* Sorption of aniline from water solutions by sorbents. №3, p. 481.
- Arstamyany Zh.M., Mangasaryan S.H.* Extraction-absorptiometric determination of copper by brilliant green in natural and waste waters. №3, p. 471.
- Arstamyany Zh.M., Mkrtchyan K.K.* Comparative character of basic acridine dyes as reagents for extraction-absorptiometric determination of chromium. №5, p. 944.
- Arstamyany Zh.M., Mkrtchyan K.K.* Extraction-absorptiometric determination of chromium by acridine orange in milk and milk products..... №3, p. 476.
- Attaryan H.S., Khachatryan S.F.* Improvement the synthesis method of 1-propyl-3-methyl- and 1-propyl-5-methyl-4-vinylpyrazoles. №1, p. 94.
- Avakyan A.P.* Synthesis of α -aminoketones of 2-aminothiophenes rhov. №1, p. 128.
- Avetissyan A.A., Tokmajyan G.G.* Achievement of chemistry of 2-butene-4-olides. №4, p. 698.
- Balayan H.G., Grigoryan S.G., Mkrtchyan V.M., Tkachenko L.E.* Composite ceramic monoliths with polymer coatings. modification of ceramic monoliths by polyesteracrylates. №5, p. 970.
- Baltayan A.H.* Synthesis of 1-(α -acetoxyethyl)azoles in the interphase catalysis conditions. №3, p. 527.
- Beglaryan H.A., Hovhannisyan G.R., Grigoryan G.L.* Influence of ZnO initial state on regularities its chemical transport by hydrogen peroxide. №3, p. 375.
- Beyleryan H.M.* High molecular and completely soluble polymers obtaining by means of radical polymerization. №4, p. 832.
- Campbell A.N., Cardoso S.S.S., Hayhurst A.N.* A scaling and numerical analysis of the effects of natural convection when Sal'nikov's reaction: $P \rightarrow A \rightarrow B$ occurs, together with diffusion and heat transfer in a spherical batch reactor. №2, p. 216.

- Chukhajian E.O., Nalbandyan M.K., Gevorgyan H.R., Kinoyan F.S.* On mechanism of intramolecular cyclization of dialkylallyl(crotyl)-3-alkenylpropyn-2-yl-ammonium salts. №1, p. 83.
- Darbinyan H.H., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G.* The study of the interaction between mercuronitrate and palladium(II) and its determination by means of amperometric method using the single and two polarized electrodes. №3, p. 464.
- Darbinyan H.H., Zaqaryan Sh.S., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G.* Amperometric determination of mercury(ii) by means of trimethylthionine and tetramethylthionine thiazinic dyes. №5, p. 939.
- Davtyan D.S., Pirumyan P.H., Bagyan S.H., Zakaryan H.H., Tonoyan A.O., Tomas Mair, Davtyan S.P.* Two-dimensional modes at frontal hardening of epoxy combinations in the flow. №1, p. 12.
- Davtyan D.S., Pirumyan P.H., Tonoyan A.O., Davtyan S.P.* Frontal hardening of epoxy oligomers with aromatic amines in adiabatic tubular flowing reactors. №3, p. 405.
- Davtyan S.L.* On the question of the balance between triphenylphosphine hydrogenobromide and triphenylphosphine and hydrogenobromide. №1, p. 152.
- Dolukhanyan S.K., Aleksanyan A.G., Shekhtman V.Sh., Mantashyan A.A., Mayilyan D.G., Ter-Galstyan O.P.* New technique for producing the alloys based on transition metals. №4, p. 545.
- Dovlatyan V.V., Hambardzumyan E.N., Vorskanyan A.S., Hamazaspyan G.S., Engoyan A.P.* The alkyl esters of azinyloxybenzoic acids. №1, p. 120.
- Dovlatyan V.V., Paravyan S.L., Avetisyan F.V., Jivanshiryan T.L.* Aryloxyethylhalides. Synthesis, chemical transformations and practical use. №1, p. 98.
- Gevorgyan G.A., Isakhanyan A.H., Tumadjyan H.E., Panosyan H.A.* Synthesis of hydrochlorides of 1-(4-butoxyphenyl)-1-alkyl-2-phenyl-3-aminopropan-1-ols. №5, p. 965.
- Gevorkyan A.A.* L. Pauling acid and bases. №4, p. 713.
- Grigoryan F.H.* Investigation of the adsorption properties of H₂, O₂, N₂, AR, CH₄ gas mixture on natural and modified mordenite of shirak by chromatographic tool method. №5, p. 934.
- Grigoryan F.H.* Oxygen and argon adsorption on natural and Ag-mordenite of Shirak. №3, p. 446.
- Grigoryan G.H., Khachatryan A.A., Grigoryan K.G.* Modification transition of diatomite into (-cristobalite. №1, p. 47.
- Grigoryan G.L.* Chemical transport of solid compounds by means of hydrogen peroxide. №4, p. 636.
- Grigoryan J.V., Davtyan S.L., Gyulnazaryan A.Kh.* About mechanism of rearrangement-cleavage of vinylallylammonium salts. №3, p. 492.
- Grigoryan K.G.* Obtainment of calcium hydrometasilicate from noravank quartzite deposits of Armenia and its further transformation to wollastonite. №3, p. 452.
- Grigoryan R.A., Grigoryan L.A.* The syntheses and investigation of the system CaTiSiO₅ - CaSnSiO₅. №2, p. 290.

- Grigoryan R.H.* Synthesis and investigation of YFeTiO_5 - YFeSnO_5 multicomponent system. №2, p. 287.
- Grigoryan R.R., Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.* The influence of acetaldehyde addition on the yields of the products of propylene gas phase oxidation. №3, p. 395.
- Grishin A.M.* The forest fires. №2, p. 294.
- Gukasyan P.S.* On the mechanism activation of hydrogen and hydrocarbons on the carbides and hydrades obtained by non-isothermal conditions. №2, p. 322.
- Hairapetyan S.M.* Structure, morphology and mechanical properties of nanocomposites based on polymer blends. №4, p. 789.
- Halebyan M.Gh.* Optimization of conditions in estimation of *Erwinia aroidea*. №1, p. 144.
- Hasratyan G.W., Attaryan H.S.* Aikylation of NH – heterocycles by dihalogenealkanes in the interphase catalysis conditions. №4, p. 749.
- Hayrapetyan S.M., Balekaev A.G., Tkachenko L.E., Balayan H.G.* Composite ceramic monoliths with polymer coatings. Modification of ceramic monoliths by cross-linked poly(acrylamide). №5, p. 981.
- Hobosyan N.G., Balyan K.V., Kinoyan F.S., Chobanyan J.A.* A new path of synthesis of mercury dialkynyl derivatives on the basis of terminal alkynes. №1, p. 158.
- Hovhannisyan A.A.* Spectral study of the reaction of 1-methylimidazole with nitro complex of *meso*-tetraphenylporphyrinatocobalt. №5, p. 913.
- Hovhannisyan R.M., Knyazyan N.B., Kostanyan K.A.* Glasses and glass-ceramics materials based on bivalent metals. Aluminum borates. №4, p. 648.
- Jones J.C.* Reflections on combustion principles as they relate to a miscellany of practical fuels. №2, p. 174.
- Karapetyan G.A.* Synthesis of derivatives of L-rhamnose as suitable acceptors for glycozylation reactions. №1, p. 52.
- Khachatryan L.A.* Fibrous fluorsilicates from mining rocks. №3, p. 433.
- Khachikyan R.J.* Interaction of (-aroylacrylic acids with N-nucleophiles. №3, p. 501.
- Khachikyan R.J., Davtyan S.L., Tovmassian N.V., Injikian M.H.* Interaction of 3-(pyridiniumbromido)methacrylic acid with triphenylphosphine and some transformations of (triphenylphosphoniumbromido)-(-methylenepropionic acid. №1, p. 86.
- Khachikyan R.J., Injikian M.H.* Interaction of P- and N-nucleophiles with some activated olefines and their precursors. №4, p. 677.
- Khachikyan R.J., Karamyan N.V., Injikyan M.H.* Interaction of benzalacetone and benzalacetophenone with p- and n-nucleophiles. №5, p. 951.
- Khanamirova A.A.* Influence of conditions the obtaining of aluminum hydroxides and oxides on ceramics sintering and its properties. №4, p. 664.
- Khanamirova A.A., Hadimosyan H.R., Apresyan L.P., Chilingaryan L.A.* Thermochemical synthesis of low-alkaline submicrocrystalline corundum modified of homomorphic atoms. №1, p. 38.
- Kikoyan N.M.* The spontaneous dehydrogenation of phosphonium salts with 2-hydrazinoizopropyl group. №1, p. 73.

- Kochikyan T.V., Samvelyan M.A., Haroutyunyan V.S., Avetisyan A.A.* 2-Alkenyl-2-ethoxycarbonyl-4-alkoxymethylbutanolids as synthones for mono- and dilactones. №3, p. 509.
- Konkova S.G., Hayotsyan S.S., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Panosyan H.A., Sargsyan M.S.* The interaction of araldimines with acetylacetone. the synthesis of 3-aryl-5-alkylamino-2,4-diacetyl-1-methyl-4-cyclohexene-1-oles. №5, p. 1019.
- Konkova S.G., Hayotsyan S.S., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Sargsyan M.S.* The acylation of n-(4-hydroxy)butylaraldimines. hydroxyimine – perhydro-1,3-oxazepine tautomerism. №5, p. 1016.
- Konkova S.G., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Kinoyan F.S., Sargsyan M.S.* The interaction of the iminoalcohols with the esters of acrylic acid. №1, p. 78.
- Korsounskii B.L., Samoilenko N.G., Ilchenko A.O.* Steady conditions of autocatalytic nonisothermal reactions in CSTR. №2, p. 276.
- Kurtikyan T.S.* Spectroscopic studies of the reactions of metalloporphyrins with various ligands in porous layered solids. №4, p. 560.
- Mansurov Z.* Novel nanocarbon materials for different applications. №2, p. 235.
- Mantashyan A.A.* The chain gas phase reactions. The present problems. №4, p. 578.
- Mantashyan A.A., Khachaturyan N.R.* Non isothermal oxidative conversion of methane to methanol in the two section reactor. Parametrical dependency. №5, p. 887.
- Mantashyan A.A., Khachaturyan N.R.* Oxidative conversion of methane to methanol under non isothermal conditions in the two section reactor. №4, p. 852.
- Mantashyan A.A., Shahinyan Sh.E.* Cyclohexane cool flame oxidation. Parametrical peculiarities. №4, p. 843.
- Mantashyan A.A., Shahinyan Sh.E.* Temperature dependency of critical pressures and induction periods of cyclohexane cool flame. №5, p. 906.
- Mantashyan K.A., Mantashyan A.A., Zaprosyan A.V.* Hetero-phase chemical conversion of zinc and irons sulphides under the effect of gas-phase chain reaction of hydrocarbons chlorination. №5, p. 921.
- Manukyan M.O., Babakhanyan A.V., Panosyan H.A.* Pyrrolegeneration under the action of sodium alcoholate on salts of N,N'-(5-N-ethylazanonane-2,7-diyne)bis-[N-(alkoxy-carbonylmethyl)dimethylammonium]. №4, p. 873.
- Manukyan M.O., Babakhanyan A.V., Panosyan H.A.* Stevens's rearrangement of ammonium salts with 4-alliloxy(phenyloxy)-2-butyryl- and benzyl- or allyl- groups. №4, p. 865.
- Markosyan A.I., Poghosyan S.H., Safaryan M.S., Arsenyan F.H., Sukasyan R.S.* Synthesis and biological activities of mono- and disubstituted amides of 1-amino-3,3-diethyl-2-cyano-3,4-dihydronaphthalene. №3, p. 521.
- Matinyan S.E., Abovyan L.S., Harutyunyan A.B., Kharatyan S.L.* Co-reducing of Cr₂O₃ and Fe₂O₃ under the combustion mode and SHS of cast ferrochrome alloys. №3, p. 382.
- Matnishyan A.A., Hakhnazaryan T.L.* Synthesis, structural characteristics and properties of polymer organic semiconductive materials. №4, p. 801.

- Merzlikin V.G., Sidorov O.V., Bezdelkin V.V., Gutierrez Ojeda M.* Semitransparent ceramics for heat-insulating covers of the combustion chamber. №2, p. 262.
- Mkhitarian A.V., Papoyan R.F., Avetissyan A.A.* Fundamental provisions of the prototropic tautomerism theory. №3, p. 415.
- Mkhitarian A.V., Papoyan R.F., Avetissyan A.A.* The rearrangement mechanism of the 2-nitraminopiridines to the 5-nitro- and (or) 3-nitro-2-aminopiridines. №5, p. 898.
- Nalbandyan M.K.* Cyclization of 2,2-dialkyl(4-hydroxybutin-2-yl)(1-allyl-3-phenyl(or vinyl)propin-2-yl)ammonium chlorides and obtained salts water-base cleavage reaction. №1, p. 155.
- Ovchian V.N., Oganisyan E.B., Grigoryan A.E.* Obtaining of the ultra-dispersion silicon dioxide. №5, p. 930.
- Petrosyan K.H.* Forecastes of halogen reactivity under the light of acid-base theory. №1, p. 133.
- Poghosyan P.S.* The reaction of phosphonium salts containing α - and β -acetylenic groups with 2,4-dinitrophenylhydrazine. №1, p. 140.
- Rishah F.A., Tahmazyan N.K., Hovhannisian G.P., Tahmazyan K.Tz.* Synthesis and research of polyfunctional quaternary ammonium salts as acidic corrosion inhibitors. №5, p. 999.
- Saghiyan A.S.* Asymmetric synthesis of non-proteinogenic amino acids. №4, p. 762.
- Saghiyan A.S., Petrosyan S.G., Djangaryan S.M., Dadayan S.A.* Asymmetric synthesis of β -methylsubstituted β -amino acids. №5, p. 958.
- Saghiyan A.S., Babayan E.P., Geolchanyan A.V., Hovhannisian A.M., Pripadchev D.A., Maleev V.I.* Stereoselective synthesis of 3-fluorine and 3-bromine substituted of (S)-tyrosines and N-boc-protected derivatives. №1, p. 61.
- Saharunyan S.A., Arustamyan A.G., Sargsyan A.M., Makaryan I.M., Saharunyan A.S.* The study of processes of quartzites cleaning for quartz sands production. №3, p. 457.
- Sandri Tussiwand G., Maggi F., Bandera A., De Luca L.T.* Intrinsic structural-ballistic interactions in composite energetic materials. Part I – Experiments. №2, p. 186.
- Sandri Tussiwand G., Maggi F., Bandera A., De Luca L.T.* Intrinsic structural-ballistic interactions in composite energetic materials. Part I – Modeling. №2, p. 201.
- Sargsyan G.N.* Influence of dimensional symmetry of a reactor on types of oscillating structures in volume, at the oscillation of boundary layer of reaction zone. №1, p. 28.
- Sirekanyan I.N., Safaryan E.P., Gevorgyan S.S., Yeritsyan M.L.* The biuret reactionable derivatives and complex compounds received thereupon. №3, p. 486.
- Tavadyan L.A.* The chemical mechanisms of the antiradical activity of antioxidants of lipids peroxidation. №4, p. 602.
- Tavadyan L.A., Khachoyan A.A., Martoyan G.A.* Revelation of critical conditions in chain branching reactions by the numerical method. №3, p. 365.
- Tavadyan L.A., Khachoyan A.A., Martoyan G.A., Kamal-Eldin A.* Numerical simulation of methyl linoleate peroxidation inhibited by α -tocopherol. №1, p. 3.

- Tonoyan A.O., Varderesyan G.Tz., Davtyan S.P.* Kinetics of crystallization poly- ϵ -kaprolactam during the adiabatic polymerizations. №4, p. 620.
- Topuzyan V.O.* Syntheses of biologically active substances on the base of α,β -dehydroamino acids and peptides. №4, p. 731.
- Tsyganova S.I., Tsyganov A.D.* Evolution and conjugating model of carbonic material thermochemical conversion using a nonisothermal kinetic approach. №2, p. 254.
- Varderesyan A.Z., Harutyunyan A.L., Torosyan G.H., Tonoyan A.O.* The kinetics of thermal polymerization of acrylamide in adiabatic conditions. №1, p. 19.
- Voskanyan P.S.* Some peculiarities of thermal stabilization of compositions based on polyvinylbutyral. №5, p. 989.

КОСТАН АРТАВАЗДОВИЧ КОСТАНЯН

1926 - 2007



Химическая наука Армении понесла тяжелую утрату. На восемьдесят первом году жизни 30.07.2007 г. скончался выдающийся ученый в области физико-химии силикатов и стекла, доктор технических наук, профессор, академик НАН РА Костан Артаваздович Костанян.

К.А. Костанян посвятил свою научную деятельность вопросам технологии электростеклования, исследованию электрических свойств расплавленных стекол, синтезу новых стеклообразных и полупроводниковых материалов, необходимых для радиоэлектронной техники, разработке составов и технологии новых стекол и материалов на их основе (в том числе германатных, халькогенидных, свинцовых, фторборатных стекол, стеклокристаллических материалов, стекол на основе горных пород).

Под руководством К.А. Костаняна была разработана надежная методика измерения удельной электропроводности расплавленных стекол, которая значительно расширила возможности исследования многих стеклообразных систем и почти всех промышленных стекол.

Свою жизнь и научную деятельность К.А. Костанян связал с Химическим институтом АН Армении (ныне Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА), в котором он работал с 1948г. до последних дней своей жизни с перерывом на период с 1969г. по 1986г., когда он возглавлял основанный им Ереванский филиал НИИ электровакуумного стекла. К.А. Костанян создал школу высококвалифицированных стекольщиков-исследователей, которые внедрились в стекольную промышленность стекловаренные гарнисажные печи, сыгравшие значительную роль в обеспечении ряда отраслей промышленности (в том числе авиационной и космической) легкоплавкими и тугоплавкими стеклами.

К.А. Костанян являлся инициатором и организатором нескольких Всесоюзных совещаний по электрическим свойствам и строению стекол и Всесоюзных совещаний по электроварке стекла.

Свою многогранную научную и производственную деятельность К.А. Костанян успешно сочетал с педагогической деятельностью, с воспитанием научных и инженерных кадров. Он более полувека читал курс лекций по химии кремния и физической химии силикатов в Ереванском политехническом институте (ныне Государственный инженерный университет Армении). По учебникам К.А. Костаняна по химии кремния и физико-химии силикатов обучалось несколько поколений инженеров-силикатчиков. К.А. Костанян подготовил более 30 кандидатов наук.

Результаты многолетних научных и производственных работ К.А. Костаняна изложены в 350 научных статьях, более чем в 100 авторских свидетельствах и патентах, в 9 монографиях, многочисленных докладах на Республиканских, Всесоюзных и Международных конференциях и симпозиумах. Монографии К.А. Костаняна являются настольными книгами всех стекольщиков, как ученых, так и практиков. Для студентов К.А. Костанян регулярно создавал учебники и методические пособия по лабораторным работам и дипломному проектированию.

К.А. Костанян в течение многих лет был членом редколлегии всесоюзного журнала “Физика и химия стекла”, “Химического журнала Армении”, журнала “Информационные технологии и управление”, членом Президиума и председателем секции Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева.

Признанием больших заслуг К.А. Костаняна в развитии химической науки было награждение его орденом “Знак Почета”, медалью Анания Ширакаци и различными правительственными наградами.

Широкий научный кругозор и эрудиция, высокая творческая активность, увлеченность своей работой – все это снискало глубокое уважение к К.А. Костаняну.

Светлый образ Костана Артаваздовича Костаняна – скромного, отзывчивого, умного, интеллигентного, обаятельного человека и большого ученого, навсегда останется в памяти и сердцах его учеников, коллег и всей химической общественности Армении.

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

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

Примерные образцы библиографических описаний

Книги, монографии

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

Статьи из журналов

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

Авторские свидетельства и патенты

[1] Лукьянова Р.С., Панасевич-Коляда В.И., А.с. 371220 (1972) //Б.И. 1973, ¹11.

[2] Пат. 2309747 (1973). ФРГ//С.А. 1973, vol.79, ¹126622.

Авторефераты диссертаций

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

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

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

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

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

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

12. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в Редакцию вместе с исправленным текстом.

При задержке статьи автором более чем на 1 месяц без уважительных причин первоначальная дата поступления не сохраняется.

13. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе.

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

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

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մանթաշյան Ա.Հ., Խաչատրյան Ն.Ռ. Մեթանի օքսիդացումը մեթանոլի ոչ իզոթերմ պայմաններում երկսեկցիոն ռեակտորում: Պարամետրիկ կախվածությունները.....	887
Մխիթարյան Ա.Վ., Պապոյան Ռ.Ֆ., Ավետիսյան Ա.Ա. 2-Նիտրամինոպիրիդինների վերախմբավորման մեխանիզմը 5-նիտրո և (կամ) 3-նիտրո-2-ամինոպիրիդինների.....	898
Մանթաշյան Ա.Հ., Շահինյան Շ.Է. Ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի առաջացման սահմանային ճնշումների և ինդուկցիոն տիրույթների ջերմաստիճանային կապումը.....	906
Հովհաննիսյան Ա.Ա. 1-Մեթիլմիդնազոլի և մեզո-տետրաֆենիլ պորֆիրի-նատոկոբալտի նիտրոկոմպլեքսի փոխազդեցության սպեկտրալ հետազոտումը.....	913
Մանթաշյան Կ.Ա., Մանթաշյան Ա.Հ., Ջապրոսյան Ա.Վ. Ածխաջրածինների քլորացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ ցինկի և երկաթի սուլֆիդների քիմիական հետերաֆազ փոխարկում.....	921

Անօրգանական քիմիա

Օվչյան Վ.Ն., Հովհաննիսյան Է.Բ., Գրիգորյան Ա.Ե. Գերմանրատված սիլիցիումի երկօքսիդի ստացում.....	930
Գրիգորյան Ֆ.Հ. H ₂ , O ₂ , N ₂ , Ar, CH ₄ խառնուրդի ադսորբցիոն հատկությունների ուսումնասիրումը Շիրակի բնական և մոդիֆիկացված մորդենիտի վրա քրոմատոգրաֆիկ եղանակով.....	934

Անալիտիկ քիմիա

Դարբինյան Հ.Հ., Ջաքարյան Շ.Ս., Շապոշնիկովա Գ.Ն., Խաչատրյան Հ.Գ. Սնդիկ(II)-ի ամպերաչափական որոշումը տետրամեթիլթիոնին և տրիմեթիլթիոնին թիազինային ներկանյութերով.....	939
Առստամյան Ժ.Ս., Մկրտչյան Կ.Կ. Ակրիդինային շարքի ներկանյութերի համեմատական բնութագիրը որպես ազդանյութեր քրոմի էքստրակցիոն-արտրբցիոմետրիկ որոշման համար.....	944

Օրգանական քիմիա

Խաչիկյան Ռ.Ջ., Քարամյան Ն.Վ., Ինճիկյան Մ.Հ. Բենզալացետոնի և բենզալացետոֆենոնի փոխազդեցությունը ֆոսֆորային և ազոտային նուկլեոֆիլների հետ.....	951
Սադիյան Ա.Ս., Պետրոսյան Ս.Ղ., Ջամգարյան Ս.Ս., Դադայան Ս.Ա. α-Մեթիլտեղակալված α-ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզը...	958
Գևորգյան Գ.Ա., Իսախանյան Ա.Հ., Թումաջյան Հ.Ե., Փանոսյան Հ.Ա. 1-(4-Բուտօքսիֆենիլ)-1-ալկիլ-2-ֆենիլ-3-ամինոպրոպան-1-օլերի սինթեզը.....	965

Պոլիմերների քիմիա

Բալայան Հ.Գ., Գրիգորյան Ս.Գ., Մկրտչյան Վ.Մ., Տկաչենկո Լ.Է. Կոմպոզիցիոն հաղձապակյա մոնոլիտներ պոլիմերային ծածկույթներով: Հաղձապակյա մոնոլիտների մոդիֆիկացումը պոլիէթերակրիլատներով.....	970
Հայրապետյան Ս.Մ., Բալեկանով Ա.Գ., Տկաչենկո Լ.Է., Բալայան Հ.Գ. Կոմպոզիցիոն հաղձապակյա մոնոլիտներ պոլիմերային ծածկույթներով: Հաղձապակյա մոնոլիտների մոդիֆիկացումը կարված պոլիակրիլամիդով..	981

Ոսկանյան Պ.Ս. Պոլիվինիլբուտիրալի հիման վրա կոմպոզիցիաների ջերմա-կայունացման որոշ առանձնահատկությունները.....	989
Բիշա Ֆ.Ա., Թահմազյան Ն.Կ., Հովհաննիսյան Գ.Պ., Թահմազյան Կ.Ծ. Նոր բազմաֆունկցիոնալ չորրորդային ամոնիումային աղերի սինթեզը և ուսումնասիրությունը որպես թթվային կոռոզիայի ինհիբիտորներ	999

Բիոտեխնոլոգիա

Աղաջանյան Ա.Ե., Համբարձումյան Ա.Ա., Վարդանյան Ա.Հ., Սևոյան Գ.Գ., Սադիյան Ա.Ս. Կիտրոնաթթվի և նրա աղերի ստացման տեխնոլոգիայի կատարելագործումը	1004
---	------

Նամակներ խմբագրությանը

Կոնկովա Ս.Գ., Հայոցյան Ս.Ս., Խաչատրյան Ա.Խ., Բադասյան Ա.Է., Սարգսյան Ս.Ս. N-(4-Հիդրօքսի)բուտիլարալդիմինների ացիլում: Հիդրօքսիմին-պերհիդրո-1,3-օքսազեպինային տաուտոմերիա	1016
Կոնկովա Ս.Գ., Հայոցյան Ս.Ս., Խաչատրյան Ա.Խ., Բադասյան Ա.Է., Փանոսյան Հ.Ա., Սարգսյան Ս.Ս. Արակդիմինների փոխազդեցությունը ացետիլացետոնի հետ: 3-Արիլ-5-ալկիլամինո-2,4-դիացետիլ-1-մեթիլ-4-ցիկլոհեքսեն-1-օլերի սինթեզ	1019

Հեղինակների և հոդվածների ցանկ	1022
--	-------------

Մահախոսական

<i>Կ. Ա. Կոստանյան.....</i>	1037
-----------------------------	-------------

Կանոններ հեղինակների համար	1039
---	-------------

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

<i>Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.</i> Неизотермическое окислительное превращение метана в метанол в двухсекционном реакторе. Параметрические зависимости	887
<i>Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А.</i> Механизм перегруппировки 2-нитраминопиридинов в 5-нитро- и (или) 3-нитро-2-аминопиридины	898
<i>Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.</i> Температурная зависимость пределов по давлению и периодов индукции холодных пламен циклогексана	906
<i>Оганесян А.А.</i> Спектральное исследование взаимодействия 1-метилимидазола с нитрокомплексом мезо-тетрафенилпорфирина кобальта	913
<i>Манташян К.А., Манташян А.А., Запросян А.В.</i> Химическое гетерофазное превращение сульфидов цинка и железа под воздействием цепной газофазной реакции хлорирования углеводородов	921

Неорганическая химия

<i>Овчиян В.Н., Оганисян Э.Б., Григорян А.Е.</i> Получение ультрадисперсного порошка двуокиси кремния	930
<i>Григорян Ф.А.</i> Изучение адсорбционных свойств смеси H_2 , O_2 , N_2 , Ar , CH_4 на природных и модифицированных морденитах ширака хроматографическим методом	934

Аналитическая химия

<i>Дарбинян Г.Г., Закарян Ш.С., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.</i> Амперометрическое определение ртути(II) тиазиновыми красителями триметилтионином и тетраметилтионином	939
<i>Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К.</i> Сравнительная характеристика акридиновых красителей как реагентов для экстракционно-абсорбциометрического определения хрома	944

Органическая химия

<i>Хачикян Р.Дж., Карамян Н.В., Инджикян М.Г.</i> Взаимодействие бензальацетона и бензальацетофенона с фосфорными и азотными нуклеофилами ...	951
<i>Сагиян А.С., Петросян С.Г., Джемгарян С.М., Дадаян С.А.</i> Асимметрический синтез α -метилзамещенных α -аминокислот	958
<i>Геворгян Г.А., Исаханян А.У., Тумаджян А.Е., Паносян Г.А.</i> Синтез гидрохлоридов 1-(4-бутоксифенил)-1-алкил-2-фенил-3-аминопропан-1-олов	965

Химия полимеров

<i>Балаян Г.Г., Григорян С.Г., Мкртчян В.М., Ткаченко Л.Э.</i> Композиционные керамические монолиты с полимерными покрытиями. Модифицирование керамических монолитов полиэфиракрилатами	970
---	-----

<i>Айрапетян С.М., Балекаев А.Г., Ткаченко Л.Э., Балаян Г.Г.</i> Композиционные керамические монолиты с полимерными покрытиями. Модифицирование керамических монолитов сшитым полиакриламидом	981
<i>Восканян П.С.</i> Некоторые особенности термостабилизации композиций на основе поливинилбутирала.....	989
<i>Риша Ф.А., Тагмазян Н.К., Оганесян Г.П., Тагмазян К.Ц.</i> Синтез и исследование новых полифункциональных четвертичных аммониевых солей в качестве ингибиторов кислотной коррозии металлов	999

Биотехнология

<i>Агаджанян А.Е., Амбарцумян А.А., Варданян А.А., Севоян Г.Г., Сагиян А.С.</i> Усовершенствование технологии получения лимонной кислоты и ее солей	1004
---	------

Письма в редакцию

<i>Конькова С.Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян М.С.</i> Ацилирование N-(4-гидрокси)бутиларальдиминов. Гидроксиимин – пергидро-1,3-оксазепиновая таутомерия	1016
<i>Конькова С.Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Саргсян М.С.</i> Взаимодействие аральдиминов с ацетилацетоном. Синтез 3-арил-5-алкиламино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-олов	1019

Годичный указатель авторов и статей	1022
--	-------------

Некролог

<i>К.А.Костанян.....</i>	1037
--------------------------	------

Правила для авторов	1039
----------------------------------	-------------

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Mantashyan A.A., Khachatryan N.R.</i> Non isothermal oxidative conversion of methane to methanol in the two section reactor. Parametrical dependency.....	887
<i>Mkhitaryan A.V., Papoyan R.F., Avetissyan A.A.</i> The rearrangement mechanism of the 2-nitraminopiridines to the 5-nitro- and (or) 3-nitro-2-aminopiridines	898
<i>Mantashyan A.A., Shahinyan Sh.E.</i> Temperature dependency of critical pressures and induction periods of cyclohexane cool flame	906
<i>Hovhannisyan A.A.</i> Spectral study of the reaction of 1-methylimidazole with nitro complex of meso-tetraphenylporphyrinatocobalt	913
<i>Mantashyan K.A., Mantashyan A.A., Zaprosyan A.V.</i> Hetero-phase chemical conversion of zinc and irons sulphides under the effect of gas-phase chain reaction of hydrocarbons chlorination	921

Anorganic Chemistry

<i>Ovchian V.N., Oganisyan E.B., Grigoryan A.E.</i> Obtaining of the ultra-dispersion silicon dioxide	930
<i>Grigoryan F.H.</i> Investigation of the adsorption properties of H ₂ , O ₂ , N ₂ , Ar, CH ₄ gas mixture on natural and modified mordenite of Shirak by chromatographic tool method.	934

Analytic Chemistry

<i>Darbinyan H.H., Zaqaryan Sh.S., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G.</i> Amperometric determination of mercury(II) by means of trimethylthionine and tetramethylthionine thiazinic dyes	939
<i>Arstamyanyan Zh.M., Mkrtchyan K.K.</i> Comparative character of basic acridine dyes as reagents for extraction-absorptiometric determination of chromium.....	944

Organic Chemistry

<i>Khachikyan R.J., Karamyan N.V., Injikyan M.H.</i> Interaction of benzalacetone and benzalacetophenone with P- and N-nucleophiles.....	951
<i>Saghiyan A.S., Petrosyan S.G., Djamgaryan S.M., Dadayan S.A.</i> Asymmetric synthesis of α -methylsubstituted α -amino acids.....	958
<i>Gevorgyan G.A., Isakhanyan A.H., Tumadjyan H.E., Panosyan H.A.</i> Synthesis of hydrochlorides of 1-(4-butoxyphenyl)-1-alkyl-2-phenyl-3-aminopropan-1-ols.....	965

Polymeric Chemistry

<i>Balayan H.G., Grigoryan S.G., Mkrtchyan V.M., Tkachenko L.E.</i> Composite ceramic monoliths with polymer coatings. Modification of ceramic monoliths by polyesteracrylates	970
<i>Hayrapetyan S.M., Balekaev A.G., Tkachenko L.E., Balayan H.G.</i> Composite ceramic monoliths with polymer coatings. Modification of ceramic monoliths by cross-linked poly(acrylamide)	981
<i>Voskanyan P.S.</i> Some peculiarities of thermal stabilization of compositions based on polyvinylbutyral	989

Rishah F.A., Tahmazyan N.K., Hovhannisian G.P., Tahmazyan K.Tz. Synthesis and research of polyfunctional quaternary ammonium salts as acidic corrosion inhibitors 999

Biotechnology

Aghajanyan A.E., Hambardzumyan A.A., Vardanyan A.A., Sevoyan G.G., Saghiyan A.S. Improvement of citric acid and its salts production technologies 1004

Letters to Editors

Konkova S.G., Hayotsyan S.S., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Sargsyan M.S. The acylation of N-(4-hydroxy)butylaraldimines. Hydroxyimine – perhydro-1,3-oxazepine tautomerism 1016

Konkova S.G., Hayotsyan S.S., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Panosyan H.A., Sargsyan M.S. The interaction of araldimines with acetylacetone. The synthesis of 3-aryl-5-alkylamino-2,4-diacetyl-1-methyl-4-cyclohexene-1-oles 1019

Index of Authors and Articles 1022

Necrology

K.A.Kostanyan..... 1037

Rules for Authors 1039