



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

ԽՐԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ

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

ԽՐԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԲԵԼԵՏԿԱՅԱ Ի.Պ. (Ռուսաստան), ԲԵՐԼԻՆ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԲՈՐԻՍՈՎ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԴԱՎԻԹՅԱՆ Ս.Պ., ՀԱՍՏԻՍՅԱՆ Գ.Վ., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍԱԴԳԻՍՈՎ Օ.Ս. (Ռուսաստան), ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

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

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

EDITORIAL BOARD

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

EDITORIAL COUNCIL

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

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

<http://chemjournal.sci.am>

© Издательство “Гитутюн” НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 2008

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.8

ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИИ

С. Д. АРСЕНТЬЕВ

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

Поступило 30 III 2007

Изучено превращение этилена в водных растворах при воздействии ультразвуковых колебаний частотой 22 $кГц$ в условиях кавитации. Установлено, что основным продуктом окисления этилена является формальдегид. Обнаружено, что формальдегид образуется даже в отсутствие кислорода в исходном растворе. Введение кислорода в реагирующую смесь увеличивает скорость накопления формальдегида.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Известно, что под воздействием кавитации направление и скорость химических реакций, протекающих в растворах, могут существенно меняться. В ряде случаев возможно протекание процессов, не осуществимых в обычных условиях [1-6]. Широкие возможности могут открыться при осуществлении в подобных условиях процессов окисления углеводородов. К сожалению, в настоящее время в данной области исследований практически отсутствуют экспериментальные данные. Известно лишь, что при воздействии ультразвука частотой 850 $кГц$ на водные растворы смеси метана с этиленом возможно образование формальдегида и ацетальдегида [7].

Целью настоящей работы было изучение кинетических закономерностей окислительного превращения этилена при озвучивании его водных растворов.

Методика эксперимента

Методика проведения эксперимента описана в работе [8]. Кислород и этилен поступали в систему непосредственно из баллонов. Чистота этилена составляла не менее 99,9%. Кислород содержал ~3-5% азота. Расход газов регулировался вентилями с точностью подачи ~5%. Газы подавались в реактор со скоростью 5-10 мл/мин. Перед началом озвучивания производилось насыщение дистиллированной воды этиленом или смесью этилена с кислородом путем барботажа непосредственно в реакторе в течение 60 мин.

Озвучивание растворов производилось при амплитуде колебаний торца волновода $A=15$ мкм и частоте ультразвуковых колебаний $\nu = 22$ кГц.

Анализ газообразных продуктов реакции проводился методом газовой хроматографии. Для определения диоксида углерода, метанола, этанола, ацетальдегида и оксида этилена использовалась хроматографическая колонка (полисорб-1, $l=3$ м, $d=3$ мм, $T_{\text{кол}}=363$ К, $Q=30$ мл/мин). Проба на анализ отбиралась из раствора микрошприцом и в жидком виде вводилась в испаритель хроматографа, нагретый до 423 К. Монооксид углерода и метан определялись непосредственно в газовой фазе над озвучиваемым раствором с использованием колонки, заполненной молекулярным ситом СаА ($l=2$ м, $d=3$ мм, $T_{\text{кол}}=363$ К, $Q=25$ мл/мин). Во всех случаях в качестве газа-носителя использовался гелий, а детектором служил катарометр.

Измерение концентрации формальдегида проводили с использованием хроматроповой кислоты на фотоэлектроколориметре "КФК-2". С этой целью в заданный момент времени озвучивание раствора прекращалось и содержимое реактора анализировалось на содержание формальдегида.

Как показали эксперименты, основным продуктом реакции, накапливающимся в растворе, является формальдегид. Обнаружены также следы ацетальдегида. Оксид этилена в условиях опыта не обнаруживается. Анализ газовой фазы показал наличие незначительных количеств монооксида углерода. В связи с вышесказанным за развитием процесса следили по количеству накапливающегося в растворе формальдегида.

Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления формальдегида при озвучивании водных растворов этилена. Кр. 1 получена в условиях, когда барботаж этилена производился в течение 60 мин до начала озвучивания и прекращался при включении генератора ультразвука. Кр. 2 получена в условиях, когда барботаж этилена начинался за 60 мин до начала озвучивания и продолжался до окончания процесса.

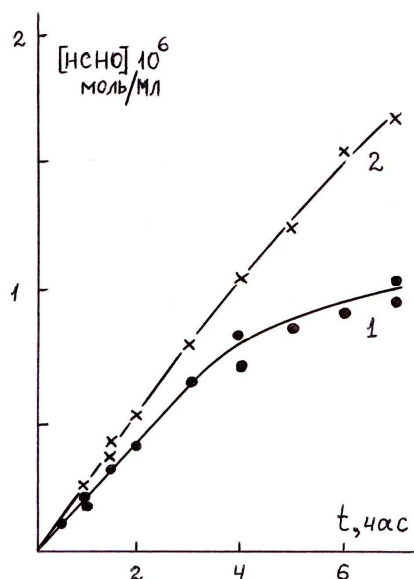


Рис. 1. Кинетика накопления формальдегида при озвучивании водных растворов этилена при $A = 15$ мкм, $\nu = 22$ кГц.: • – продувка раствора этиленом в течение 60 мин до начала озвучивания; х – продувка раствора этиленом в течение 60 мин до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

Как видно из рис. 1, накопление формальдегида с самого начала процесса протекает с максимальной скоростью.

Аналогичные данные получены при использовании в качестве исходного реагента смеси этилена с кислородом (рис. 2). В таблице приведены значения максимальных скоростей накопления формальдегида, полученные при различных условиях.

Таблица

Значения максимальных скоростей накопления формальдегида ($\times 10^9$ моль/млхмин) в зависимости от условий проведения процесса.

$A = 15$ мкм, $\nu = 22$ кГц

Реагент	C_2H_4		$C_2H_4 : O_2 = 1 : 1$	
Опыт	1	2	3	4
W_{max}	3,8	4,5	13,7	18,3

1, 3 – продувка раствора исходным реагентом в течение 1 ч до начала озвучивания; 2, 4 – продувка раствора исходным реагентом в течение 1 ч до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

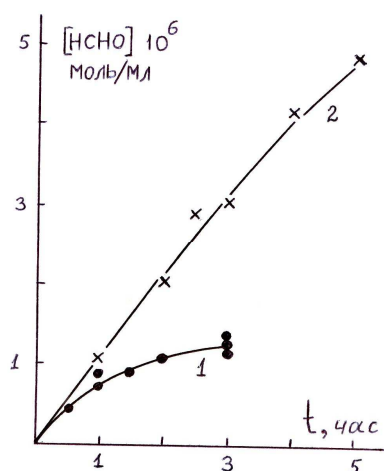


Рис. 2. Кинетика накопления формальдегида при озвучивании водных растворов этилен-кислородной смеси. $C_2H_4:O_2=1:1$, $A = 15$ мм, $\nu = 22$ кГц.: • – продувка раствора смесью в течение 60 мин до начала озвучивания; x – продувка раствора смесью в течение 60 мин до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

Из приведенных данных можно заключить, что наличие в исходной смеси кислорода приводит к ускорению процесса образования формальдегида и увеличению его концентрации. При этом в случае, когда озвучивание раствора производится без подачи этилена и кислорода, по ходу процесса наблюдается существенное уменьшение скорости накопления формальдегида. Возможными причинами уменьшения скорости могут быть расход исходных реагентов или реакции дальнейшего превращения формальдегида.

Поскольку кавитация усиливает процесс дегазации раствора, то в условиях, когда барботаж этилена прекращается в момент включения ультразвукового генератора, концентрация этилена в растворе должна уменьшаться. При непрерывной подаче этилена в раствор происходит компенсация процесса дегазации. В результате скорость накопления формальдегида в условиях непрерывного барботажа должна быть выше, что и наблюдается в эксперименте (табл.).

Таким образом, нами установлено, что при озвучивании водных растворов этилена образуется формальдегид, скорость накопления которого растет при введении в раствор кислорода. Увеличению скорости накопления формальдегида способствует также непрерывная подача реагентов в систему.

**ԷԹԻԼԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՆԵՍԵՐՈՒՄ
ԿԱՎԻՏԱՑԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրված է էթիլենի փոխակերպումը ջրային լուծույթներում 22 կՀց հաճախականության գերձայնային տատանումների ազդեցությամբ, կավիտացիայի պայմաններում: Պարզվել է, որ էթիլենի օքսիդացման հիմնական արգասիք է հանդիսանում ֆորմալդեհիդը: Բացահայտվել է, որ ֆորմալդեհիդը առաջանում է նույնիսկ ելային լուծույթում թթվածնի բացակայության դեպքում: Մոլեկուլյար թթվածնի առկայությունը ռեակցիոն խառնուրդում մեծացնում է ֆորմալդեհիդի կուտակման արագությունը:

**OXIDATION OF ETHYLENE IN WATER SOLUTION UNDER
THE EFFECT OF CAVITATION**

S. D. ARSENTIEV

The conversion of ethylene dissolved in water under the effect of ultrasonic vibration has been studied. Experiments were carried out in a quartz cell with water-cooling. In order to estimate the intensity of ultrasonic vibration the amplitude of displacement of the tip of wave conductor was measured. In order to detect reaction products and determine their concentration the process was stopped at the certain time and a part of reacting mixture was removed for chromatographic and photocolometric analysis. It was shown that when the intensity of vibration at frequency 22 kHz provides the appearance of the cavitation then the oxidation of ethylene is observed. At this formaldehyde was found to be the main molecular product accumulated in solution. Oxidation process occurs even in the absence of molecular oxygen in initial solution. The addition of oxygen sharply increases the rate of formaldehyde accumulation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. М., Высшая школа, 1984, 272 с.
- [2] *Weissler A., Cooper H.* // J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1769.
- [3] *Renaud P.* // J. Chem. Phys., 1951, v. 48, p. 336.
- [4] *Дмитриева А.Ф., Маргулис М.А.* // Журнал физической химии, 1985, т. 59, №10, с. 2620.
- [5] *Margulis M.A.* // 8-th Conference of the European Society of Sonochemistry ESS-8, Villasimius, Italy, 14-19 September, 2002, p. 160.
- [6] *Маргулис М.А.* // Химия высоких энергий, 2004, т. 38, №3, с. 163.
- [7] *Эльпинер И.Е., Сокольская А.В.* // Журнал физической химии, 1971, т. 45, №12, с. 3071.
- [8] *Арсентьев С.Д.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 18.

**ФРОНТАЛЬНОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ
В ПРОТОЧНЫХ ТРУБЧАТЫХ РЕАКТОРАХ
ПРИ НАЛИЧИИ ТЕПЛОПОТЕРЬ**

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

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

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

Поступило 12 V 2006

Для процессов отверждения эпоксидных олигомеров под действием аминов в двумерной постановке исследовано влияние потока исходных веществ на тепловые фронтальные режимы. Обнаружены колебательные режимы фронтального отверждения и определена геометрическая форма фронта. На основе анализа результатов численного счета создана лабораторная установка для получения армированных стекло- и углепластиков методом фронтального отверждения. В различных тепловых режимах фронтального отверждения получен ряд армированных образцов. Проведено сравнение результатов численного счета с экспериментальными данными и показано их удовлетворительное согласие.

Определены некоторые физико-механические свойства полученных стеклопластиков.

Рис. 4, табл. 2, библиографических ссылок 13.

Известные в литературе работы [1-6], за исключением [7], в основном относятся к процессам фронтальной полимеризации в трубчатых реакторах периодического действия. В работе [8] в одномерной постановке нами было исследовано фронтальное отверждение эпоксидных соединений под действием ароматических аминов в проточном трубчатом реакторе.

Цель данной работы – исследование закономерностей фронтального отверждения эпоксидных олигомеров ароматическими аминами в проточных трубчатых реакторах, экспериментальная проверка результатов численного счета и определение некоторых физико-механических свойств полученных образцов.

Постановка задачи и анализ результатов численного счета

При двумерной постановке задачи уравнение теплопроводности для отверждающейся среды имеет следующий вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{a}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + QV_p. \quad (1)$$

При этом учитывается условие теплоотвода в окружающую среду.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_0}^{r=r_1} = \alpha(T - T_0). \quad (2)$$

В уравнениях (1), (2) T – температура, t – время, x – координата, $u = u' / c \cdot \rho$ – скорость потока, a – коэффициент температуропроводности, $Q = Q' / c \cdot \rho$, Q' – тепловой эффект реакции, $c \cdot \rho$ – теплоемкость и плотность реакционной смеси, α – коэффициент теплообмена между стенками реактора и окружающей средой. Здесь для простоты предполагается симметричность теплоотвода на боковых поверхностях ($r=r_0$, $r=r_1$) реактора.

Уравнение теплопроводности (1) с условием (2) решалось численно с системой кинетических и балансных уравнений, характерных для процессов отверждения эпоксидных олигомеров под действием ароматических аминов [9-11].

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_1}{\partial t} + u \frac{\partial A_1}{\partial x} &= -K_1 A_1 \mathcal{E} - K_2 A_1 (\mathcal{E}C) \\ \frac{\partial S}{\partial t} + u \frac{\partial S}{\partial x} &= -K_1 A_1 \mathcal{E} - K_3 A_2 (\mathcal{E}C) - K_2 A_1 (\mathcal{E}C), \end{aligned} \quad (3)$$

$$C + (\mathcal{E}C) = \mathcal{E}_0 - S$$

$$(\mathcal{E}C) = K_p \mathcal{E}C$$

$$2A_1 + A_2 + (\mathcal{E}_0 - C) = 2A_0,$$

где A_1 , A_2 – первичные и вторичные амины, $\mathcal{E}$ – концентрация эпоксидных групп, C – продукт превращения, $(\mathcal{E}C)$ – комплекс $\mathcal{E}$ с C , K_1 , K_2 , K_3 – константы скоростей соответствующих реакции, K_p – константа равновесия, A_0 , $\mathcal{E}_0$ – начальные концентрации аминных и эпоксидных групп.

Начальными и граничными условиями для систем (1), (3) являются

$$t = 0, T = T_0; A_1 = A_0; \Theta = \Theta_0; A_2 = C_0 = 0; \text{ для } x < L, \quad r_0 \leq r \leq r_1 \quad (4)$$

$$x = L, T = T_3 \quad r_0 \leq r \leq r_1; \text{ при любых } t$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \quad \text{ для } r_0 \leq r \leq r_1 \text{ и при любых } t \quad (5)$$

$$u = \begin{cases} 0, & \text{при } x > L/2 \\ v, & \text{при } x = L/2 \end{cases}$$

В условиях (4) и (5) L – длина трубчатого реактора, r_0 и r_1 – внутренний и внешний радиусы реактора, T_3 – температура зажигания, u и v – скорости потока и фронта, соответственно.

При решении задачи были введены безразмерные время

$$\tau = t \cdot K_2(T^*)\Theta_0$$

и координата

$$Z = \frac{x}{L} [K_2(T^*)\Theta_0]^{1/2},$$

где T^* – некоторая характерная для процесса фиксированная температура.

При численном решении системы уравнений (1), (3) с граничными и начальными условиями (2), (4), (5) варьировались три основных параметра: скорость потока (u), его температура (T_0) и коэффициент теплообмена с окружающей средой. Изменение скорости потока при фиксированных значениях T_0 и α выявило три характерных тепловых режима процесса отверждения. На рис. 1 представлено распределение продукта реакции по поперечному сечению реактора.

Рис. 1а иллюстрирует случай, когда скорость распространения тепловой волны выше скорости потока, поэтому фронт отверждения, движущийся от центра реактора к его входу, выносятся из реактора, приводя к закупорке и остановке процесса. Когда скорость потока равна скорости распространения фронта, зона реакции стабилизируется в пределах реактора (рис. 1б) с образованием стационарного, устойчивого фронтального режима. В осевой части реактора фронт несколько опережает периферийную часть, что связано с более высокой скоростью отверждения реакционной смеси непосредственно в центре реактора. И наконец, если скорость потока превышает скорость распространения волны отверждения, исходные реагенты, подаваемые в реактор, не вступив в реакцию, выносятся, вызывая типичный случай "пробоя" (рис. 1в).

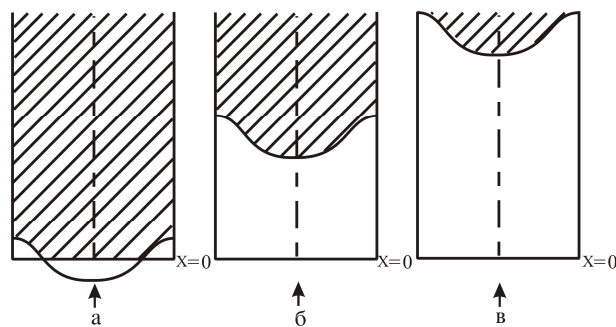


Рис. 1. Распределение продуктов превращения по поперечному сечению трубчатого реактора при различных скоростях потока. а- $v > u$; б- $v = u$; в- $v < u$.

Стационарный режим фронтального отверждения в значительной степени зависит от температуры потока и коэффициента теплоотдачи в окружающую среду. Увеличение температуры при постоянной величине скорости потока вызывает перемещение зоны реакции ко входу в реактор, т.е. стационарный фронтальный режим переходит в режим закупорки. Поэтому для установления стационарных устойчивых режимов с увеличением температуры необходимо увеличивать скорость потока. На рис. 2 показано влияние T_0 на скорость потока для стационарного состояния фронта отверждения. Оказалось, что при температурах выше некоторого порогового значения температуры потока наблюдается вырождение фронтальных тепловых волн. Так, при $T_0 \geq 500\text{K}$ практически при любых значениях скорости потока фронтальный режим отверждения переходит в режим спонтанной полимеризации по всему объему реактора.

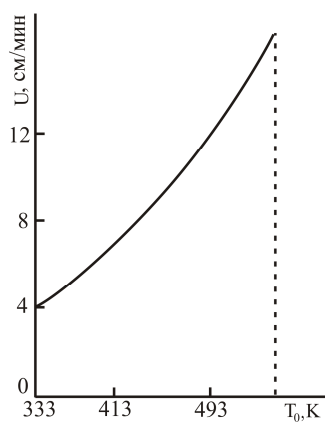


Рис. 2. Влияние температуры потока на его скорость.

Анализ результатов численного счета в условиях варьирования коэффициента температуропроводности показывает, что до значения $a = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ Мл} \cdot \text{с}^{-1}$

стационарный фронтальный режим остается устойчивым. Дальнейшее увеличение величины a , так же как и $(\dots)$, приводит к потере устойчивости стационарного фронтального режима с возникновением разнохарактерных колебательных и спиновых режимов [12, 13].

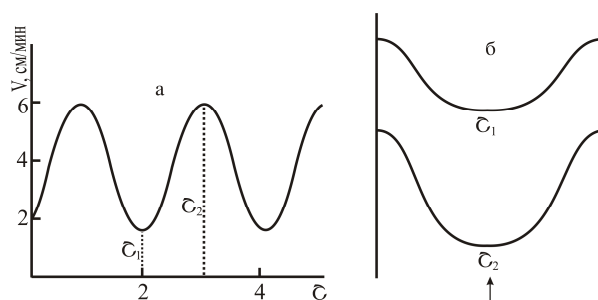


Рис. 3. Колебательный режим (а) и изменение геометрической формы фронта (б) в соответствии с безразмерными временами t_1 и t_2 .

В качестве примера на рис. 3 представлен колебательный режим фронтального отверждения, где динамика изменения геометрической формы фронта (рис. 3б) соответствует моментам наибольшей и наименьшей скоростей фронта (рис. 3а).

Экспериментальная проверка некоторых результатов численного счета

На основании описанной выше модели была создана лабораторная установка для получения полых армированных образцов из стекло- и углепластиков. Упрощенная схема этой установки представлена на рис. 4. Между нагретыми коаксиально расположенными цилиндрами (1 и 2) помещали стекло- или углеволокна, заранее пропитанные связующим (эпоксидная смола ЭД-20 + М-фенилендиамин). Неотвержденные образцы с помощью элементов (3) заранее закреплялись к вытягивающему устройству (4). После достижения на стенках реактора заданной температуры с помощью нагревательных элементов (5) образцы (6) вытягивались с определенной скоростью. Подобная процедура полностью соответствовала рассмотренной выше модели фронтального отверждения, поскольку в процессе вытягивания соблюдалось параллельное перемещение любых двух точек образца в течение всего процесса. Для более четкого соответствия между экспериментом и численным анализом в счете учитывали 30% пропитку стекло- и углеволокон. Плотность, теплоемкость, температуропроводность и другие теплофизические параметры были усреднены по аддитивному вкладу связующего и армирующего материала.

Для сравнения результатов численного счета с экспериментальными данными эксперимент был осуществлен в двух режимах фронтального отверждения. В первом

случае образцы вытягивались со скоростью, равной скорости распространения фронта реакции, тогда как во втором скорость вытягивания была в три и пять раз выше скорости фронта.

Для предотвращения возможности дальнейшего отверждения полученные образцы сразу же после вытягивания охлаждались до криогенных температур. Из охлажденных образцов вырезались столбики высотой в 5 мм, которые помещались в ацетон для растворения неотвержденной части связующего. При равенстве скоростей потока и фронта отверждения в растворителе не обнаружено следов эпоксидных групп. Микроскопический анализ поверхности поперечного сечения образцов показал однородную текстуру.

Из этих данных можно заключить, что по всей длине и радиусу образцов достигнута одинаковая степень химического превращения и однородность физико-механических свойств образцов. Иная картина в случае различия скоростей потока (u) и скорости распространения фронта реакции (v). После обработки столбиков ацетоном в срединной части образцов обнаружено наличие более рыхлой структуры, а в растворителе – наличие эпоксидных групп.

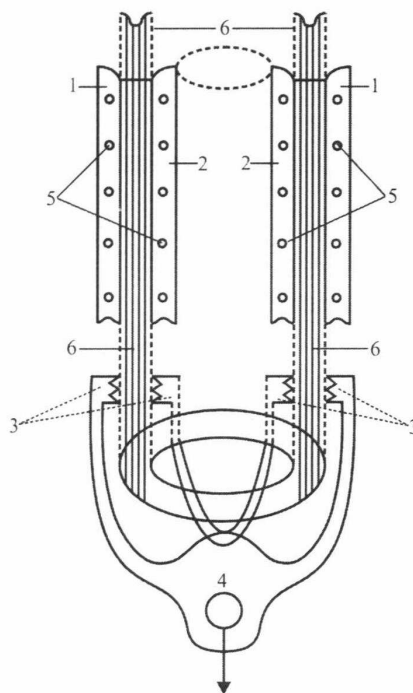


Рис. 4. Схематическое изображение лабораторной установки.

Граница непрореагировавших эпоксидных групп на поперечных срезах была определена микрометром визуально по переходу от плотной к более рыхлой структуре. Полученные таким образом экспериментальные измерения сопоставлены с результатами численного счета (табл. 1).

Таблица 1

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных результатов

Расстояние от начала образца, мм	Размеры плотной текстуры, определяемые расстоянием от внешней и внутренней поверхностей до перехода к рыхлой текстуре, мм			
	эксперимент		теория	
Общая длина образца 150 мм, r1=2,5 мм, r2=12,5 мм, V=5u				
10	1,5	1,3	1,5	1,5
30	2,5	2,6	2,4	2,4
70	3,0	2,8	3,0	3,1
90	3,4	3,6	3,5	3,5
110	3,5	3,5	3,5	3,5
140	3,4	3,6	3,5	3,5
Общая длина образца 150 мм, r1=10 мм, r2=30 мм, V=3u				
10	3,7	4,3	4,0	4,0
30	5,8	6,2	6,0	6,0
70	8,0	8,3	8,5	8,5
90	8,7	9,0	9,0	9,0
110	9,1	9,2	9,0	9,0
140	8,7	9,1	9,0	9,0

Как видно из данных табл. 1, для двух образцов трубок, имеющих толщины стенок 10 и 20 мм, при обеих скоростях потока экспериментально определенные размеры непрореагировавшей части связующего удовлетворительно согласуются с теоретически вычисленными в течение всего процесса фронтального отверждения.

Часть армированных трубок, полученных в условиях равенства скоростей фронта отверждения и величины потока, использовалась для приготовления образцов и определения некоторых физико-механических (прочность при изгибе (σ), модуль упругости при растяжении (E)) свойств. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Зависимость σ и E от температуры стенок реактора (T_w),
угла армирования (β) и натяжения армирующего материала (f)**

T_w, K	β	f (% от раз. наг.)	$\sigma \cdot 10^{-2}, MPa$	$E \cdot 10^{-4}, MPa$
463	0	35	8,73	3,80
463	30	35	6,17	3,18
463	60	35	1,94	1,07
463	30	50	6,08	3,24
463	30	15	3,58	1,78
458	30	35	6,03	2,07
433	30	35	5,21	2,45

Из данных табл. 2 следует, что существуют пороговые значения как температуры стенок реактора, так и некоторое значение угла армирования, выше которых происходит ухудшение физико-механических свойств образцов. При температуре стенок реактора 190°C и выше, по всей вероятности, происходит термическая деструкция поверхностных слоев связующего, поэтому значения σ и E падают, а угол армирования при фронтальной пултрुзии не должен превышать 30-40°C.

Работа выполнена при содействии фонда CRDF и NFSAT (проект BRAU 01-05).

**ՋԵՐՄԱԿՈՐՈՒՄՏԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԷՊՕՔՄԻԴԱՅԻՆ
ՕԼԻԳՈՄԵՐՆԵՐԻ ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՆԴԵՑՈՒՄԸ ՀՈՍՔԱՅԻՆ
ԽՈՂՈՎԱԿԱՅԻՆ ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐՈՒՄ**

Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Պ. Հ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Ա. Օ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ամինների ազդեցության ներքո էպօքսիդային օլիգոմերների ֆրոնտալ պնդեցման պրոցեսի երկչափ հարցադրման ժամանակ ուսումնասիրվել է ելանյութերի հոսքի ազդեցությունը ֆրոնտալ պնդեցման ջերմային ռեժիմների փոփոխության վրա: Հայտնաբերվել են ֆրոնտալ պնդեցման տատանողական ռեժիմներ և որոշվել է ֆրոնտի երկրաչափական տեսքը: Հիմնվելով թվային հաշվարկների արդյունքների վերլուծության վրա, ստեղծվել է լաբորատոր սարքավորում՝ ֆրոնտալ պնդեցման մեթոդով ամրակալված ապակե և ածխե պլաստիկներ ստանալու համար: Ֆրոնտալ պնդեցման տարբեր ռեժիմների պայմաններում ստացվել են մի շարք ամրակալված նմուշներ: Կատարվել է թվային հաշվարկի արդյունքների և փորձնական տվյալների համեմատություն և ցույց տրվել վերջիններիս բավարար համապատասխանությունը: Ստացված ածխե պլաստիկների համար որոշվել են մի շարք ֆիզիկամեխանիկական հատկություններ:

FRONTAL HARDENING OF EPOXY OLIGOMERS IN TUBULAR FLOWING REACTORS AT PRESENCE OF HEAT LOSSES

D. S. DAVTYAN, P. H. PIRUMYAN, A. O. TONoyAN and S. P. DAVTYAN

For hardening processes of epoxy oligomers under the influence of amines in two-dimensional task, the flow influence of initial substances on thermal frontal modes has been studied. Oscillatory modes of frontal hardening have been found, and geometrical form of the front has been determined. On the bases of result analysis of numeric solution a laboratory setup of getting armored glass- and black-reinforced plastics with frontal hardening method has been developed. The series of armored samples have been received in different thermal modes of frontal hardening. Comparison of results of numeric solution with experimental data has been carried out and a satisfactory agreement has been achieved. Some physical mechanical peculiarities of received glass-reinforced plastics have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С. // Физика горения и взрыва, 1974, т.10, №5, с. 643.
- [2] Алексанян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П. // Высокомолекулярные соединения, 1975, т.17А, №4, с. 913.
- [3] Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1977, т.232, №2, с. 379.
- [4] Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А. // Успехи химии, 1984, т.53, №2, с. 251.
- [5] Volpert Vit.A., Volpert Vl.A., Pyashenko V.M., Pojman J. //Chemical Engineering Sci., 1998, №53, p. 1655.
- [6] Pujari Narahan S., Vishwakarma Avinash R., Kelkar Mayuresh K., Sttrendra Ponrathnam //e-Polymers, 2004, №049, p. 1.
- [7] Бостанджиян С.А., Боярченко В.И., Жирков П.В., Зиненко Ж.А. // Ж. прикладной механики и техн. физики, 1979, №1, с. 130.
- [8] Давтян Д.С., Пирумян П.А., Тоноян А.О., Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №1, с. 405.
- [9] Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолекулярные соединения, 1974, т. 16А, №9, с. 2115.
- [10] Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17А, №2, с. 289.
- [11] Давтян С.П., Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 29А, №12, с. 2726.
- [12] Давтян Д.С., Пирумян П.А., Багян С.Э., Закарян А.О., Тоноян А.О., Томас Маир, Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 22.
- [13] Давтян Д.С., Пирумян П.А., Багян С.Э., Закарян А.О., Тоноян А.О., Томас Маир, Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №1, с. 12.

**ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ПОЛОЖЕНИЕ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ
И ОТНОСИТЕЛЬНУЮ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ 2-
ГИДРОКСИПИРАЗИНОВ**

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

Ереванский государственный университет

Поступило 15 VI 2007

Исследовано влияние различного типа заместителей, содержащихся в положении 6 кольца 2-гидроксипиразинов, на их относительные реакционноспособности в одной и той же реакции электрофильного замещения. Определены константы таутомерного равновесия между главными таутомерами этих соединений в газовой фазе. Установлено, что относительные реакционноспособности 2-гидроксипиразинов, содержащих заместители в каком-нибудь одном из положений кольца, определяются относительными константами скоростей реакций образования ионов, полученных из наиболее стабильной таутомерной формы данного соединения в полярной среде. Показано, что реакционноспособности рассматриваемых соединений зависят от индуктивных эффектов групп, содержащихся в одном из их главных таутомеров. Донорные заместители понижают, а акцепторные увеличивают скорости реакций образования соответствующих ионов по сравнению с ионом, полученным из наиболее стабильной формы незамещенного соединения. Относительные реакционноспособности 2-гидроксипиразинов, содержащих акцепторные заместители в положении 6 их кольца, должны быть тем больше, чем больше будет сила индуктивного эффекта заместителей.

Табл. 3, библиограф. ссылки 7.

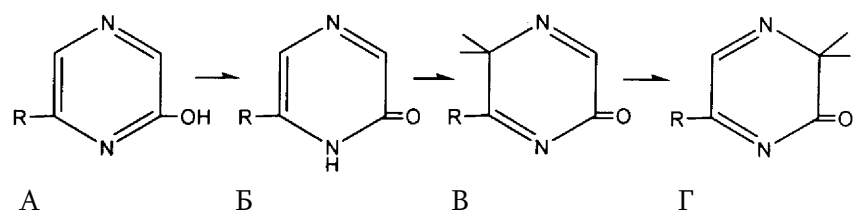
Теория прототропной таутомерии предсказывает две наиболее стабильные и все другие таутомерные формы любого органического вещества без привлечения каких-либо экспериментальных данных или результатов квантовохимических расчетов теплот образования (ΔH) всех возможных его изомерных структур [1]. В основе этой теории лежат принципы определения главных таутомеров (ОГТ) шестичленных

гетероароматических соединений, содержащих в их ароматической форме А одну, две или три группы ХН (Х=О, NH,S) [2,3].

В теории таутомерии утверждается, что введение заместителей, отличных от групп ХН, в кольцо любого шестичленного гетероароматического соединения не изменяет его принцип ОГТ. Заместители кольца могут влиять только на относительную стабильность таутомерных форм данного гетероцикла и, следовательно, на его потенциальную реакционную способность. Согласно принципу ОГТ пиридинов и диазинов, содержащих группу ОН в α-положении к кольцевому атому азота, разность энергий (ΔH) между их главными таутомерами должна быть незначительной [1-3]. Однако заместители различного типа в одном из положений кольца данного α-гидроксизамещенного шестичленного гетероцикла будут в различной степени влиять на положение таутомерного равновесия и потенциальную реакционную способность ряда подобных соединений. Согласно принципам ОГТ α-амино- и α-меркаптозамещенных шестичленных гетероциклов, ΔH между их главными таутомерами должна быть значительной, причем форма А является наиболее устойчивой [1-3]. Поэтому исследование влияния заместителей на вышеуказанные характеристики для α-гидроксизамещенных пиридинов и диазинов представляют значительно больший интерес, чем для их α-амино- и α-меркаптозамещенных аналогов.

В настоящей статье исследовано влияние различного типа заместителей, содержащихся в положении 6 кольца 2-гидроксипиразина (I), на относительную стабильность таутомерных форм и относительную реакционную способность некоторого ряда аналогичных соединений.

Согласно принципу ОГТ соединений I, их наиболее стабильными структурами должны быть первые два члена последовательности, полученной из определенной резонансной формы А с помощью операции 1,3-переноса протона группы ОН методом итерации [1-3]. Эту последовательность представим в виде следующего сонаправленного вектора:



R=H(а); CH₃(б); C₂H₅(в); C(CH₃)₃(г); Ph(д); OCH₃(е); Br(ж); Cl(з); CN(и); NO₂(к)

Результаты расчетов ΔH таутомерных форм А-Г соединений Ia-к в газовой фазе, проведенные методом РМ-3 [4], показывают, что их главными таутомерами, как и ожидалось, являются формы А и Б, а величина ΔH между ними не больше, чем 2,11 ккал/моль. При этом относительные стабильности форм В и Г каждого из этих

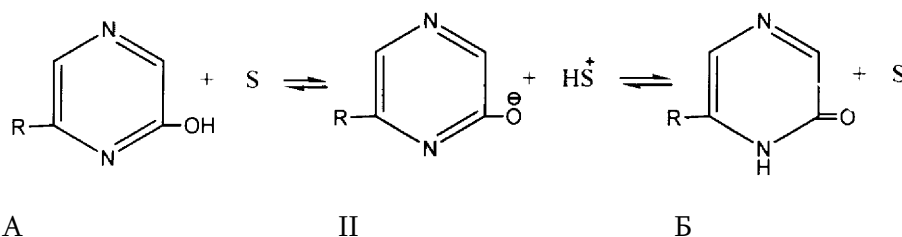
соединений, отсчитанные от их наиболее стабильной формы А, больше 10 ккал/моль (табл. 1). Поэтому концентрации главных таутомеров соединений Ia-к в растворах должны быть намного больше, чем концентрации их соответствующих форм В и Г независимо от характера растворителя или катализа прототропных превращений основанием.

Таблица 1

Теплоты образования ПН (ккал/моль) таутомерных форм А-Г соединений Ia-к и дипольные моменты (μ , Д) их форм А и Б.

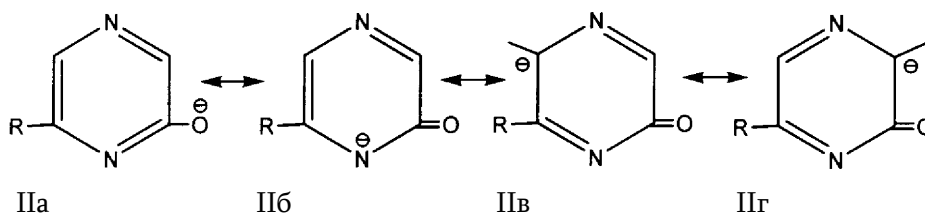
Соединение	R	$\hat{A}$	$\hat{A}$	$\hat{A}$	$\hat{A}$	μ_A	μ_A
Ia	H	-8,5	-6,67	4,8	3,88	1,14	3,47
Iб	CH ₃	-18,02	-17,17	-4,65	-6,14	1,54	3,9
Iв	C ₂ H ₅	-22,51	-21,84	-9,56	-10,68	1,55	3,95
Iг	C(CH ₃) ₃	-30,98	-30,2	-17,34	-18,05	1,62	4,14
Iд	Ph	16,31	16,88	29,56	28,25	1,77	4,39
Iе	OCH ₃	-48,68	-47,89	-35,93	-36,33	2,3	4,31
Iж	Br	0,01	1,86	12,06	11,49	0,61	2,78
Iз	Cl	-14,92	-12,99	-1,74	-2,79	0,69	2,9
Iи	CN	29,36	31,47	43,97	43,04	2,37	0,65
Iк	NO ₂	-12,51	-10,6	2,53	1,26	3,99	1,75

Механизм установления равновесия между формами А и Б соединений Ia-к может быть представлен следующей схемой:



где S – основание, HS⁺ – сопряженная кислота, а II – амбидентный ион, общий для форм А и Б данного соединения I.

Роль основания в этих таутомерных превращениях может играть как протонфильный растворитель, так и ион II, который является гибридом его следующих резонансных структур:



R=H(а); CH₃(б); C₂H₅(в); C(CH₃)₃(г); Ph(д); OCH₃(е); Br(ж); Cl(з); CN(и); NO₂(к)

Присоединяя протон к отрицательным центрам этого иона, формально получим все четыре таутомерные формы А-Г данного соединения I. Однако ионы IIа-к будут получены в растворах соединений Ia-к из их соответствующих форм А или Б, т. к. только они могут находиться в состоянии подвижного равновесия. Поскольку эти ионы могут реагировать также с любой другой электрофильной частицей, положение равновесия между главными таутомерами соединений Ia-к будет определять их потенциальную реакционную способность.

Константы протолиза K_{AS} и K_{BS} форм А и Б данного соединения I можно записать в следующем виде:



$$K_{AS} = K_1 = \frac{[II][HS^+]}{[A][S]} \quad K_{BS} = K_2 = \frac{[II][HS^+]}{[B][S]},$$

где величины, взятые в скобки, – концентрации реагентов и продуктов, S – протофильный растворитель, HS^+ – ион лиония.

Константа таутомерного равновесия K_{TS} равна отношению констант протолиза форм А и Б одного и того же соединения I в данном растворителе S [5].

$$K_{TS} = \frac{K_{AS}}{K_{BS}} = \frac{[B]}{[A]}$$

Величины K_{TS} для соединений Ia-к равны отношению концентраций их соответствующих форм Б и А в данной среде S, поэтому чем они будут больше, тем больше будет содержание их формы Б в таутомерной смеси, и наоборот.

Константы равновесия K_1 и K_2 для двух процессов образования одного и того же иона II из форм А и Б данного соединения I можно выразить с помощью термодинамических функций, а их отношение представить следующим образом:

$$-RT \ln K_1/K_2 = (\Delta H_1 - \Delta H_2) - T(\Delta S_1 - \Delta S_2),$$

где ΔH_1 и ΔH_2 – теплоты реакций образования данного иона II, ΔS_1 и ΔS_2 – изменение энтропий первой и второй реакций, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Можно ожидать, что ΔS_1 и ΔS_2 для двух реакций образования одного и того же иона II из форм А и Б данного соединения I будут одинаковыми. Если принять, что $\Delta S_1 = \Delta S_2$, то константы K_{TS} для соединений I а-к в данном растворителе S можно вычислить с помощью следующего уравнения:

$$K_{TS}(n) = \frac{K_1}{K_2} = e^{(\Delta H_2 - \Delta H_1) / RT},$$

где n – номер данного соединения I (n=1-10).

В расчетах теплот реакций образования ионов II а-к, полученных в данном растворителе S, вклады теплот образования ΔH_S и ΔH_{HS+} можно не учитывать, т. к. они будут одинаковыми.

Положения равновесия между формами А и Б соединений Ia-к в неполярном растворителе и газовой фазе должны быть почти одинаковым, поскольку влияние такого растворителя на скорости реакций образования соответствующих ионов IIa-к будет незначительным. Поэтому константы K_T для этих соединений в газовой фазе и константы K_{TS} в неполярной среде также должны изменяться соответствующим образом. Теплоты образования ионов II а-к и теплоты их реакций образования из соответствующих форм А и Б соединений Ia-к в газовой фазе приведены в табл. 2.

Таблица 2

Теплоты образования ΔH (ккал/моль) и теплоты реакций образования ΔH_1 и ΔH_2 (ккал/моль) ионов IIa-к

Ион	R	n	ΔH	ΔH_1	ΔH_2
IIa	H	1	-43,77	-35,27	-37,1
IIб	CH ₃	2	-52,5	-34,48	-35,33
IIв	C ₂ H ₅	3	-57,31	-34,8	-35,47
IIг	C(CH ₃) ₃	4	-65,8	-34,82	-35,6
IIд	Ph	5	-21,12	-37,43	-38,0
IIе	OCH ₃	6	-86,61	-37,93	-38,72
IIж	Br	7	-40,36	-40,37	-42,22
IIз	Cl	8	-56,01	-41,09	-43,02
IIи	CN	9	-17,1	-46,46	-48,57
IIк	NO ₂	10	-63,88	-51,37	-53,28

Результаты расчетов констант K_T для соединений Ia-к показывают, что их величины различаются друг от друга иногда в малой мере, а иногда в большой (табл. 3). Влияние заместителей на положение равновесия между формами А и Б соединений IIб-к колеблется от слабого до сильного в зависимости от донорных или акцепторных свойств данной группы R. Соединения IIж-к, содержащие акцепторные заместители, и соединение Ia будут существовать в растворах почти целиком в их форме А, т.к. величины констант K_T для этих соединений имеют порядок 10^{-2} . Однако соединения

Iб-е должны существовать в растворах в двух таутомерных формах А и Б, поскольку величина K_t для них порядка 10^{-1} (табл. 3).

Таблица 3

Константы равновесия K_t между главными таутомерами соединений Ia-к и относительные константы скоростей $k[A]$ и $k[B]$ реакций образования ионов IIa-к и ионов IIa-е

Соединение	R	n	K_t	$k[A]$	$k[B]$
Ia	H	1	$4,5 \cdot 10^{-2}$	1	1
Iб	CH ₃	2	$2,4 \cdot 10^{-1}$	0,76	0,55
Iв	C ₂ H ₅	3	$3,2 \cdot 10^{-1}$	0,85	0,57
Iг	C(CH ₃) ₃	4	$2,7 \cdot 10^{-1}$	0,86	0,6
Id	Ph	5	$3,8 \cdot 10^{-1}$	2,08	1,35
Ie	OCH ₃	6	$2,6 \cdot 10^{-1}$	2,46	1,73
Iж	Br	7	$4,3 \cdot 10^{-2}$	5,63	
Iз	Cl	8	$3,8 \cdot 10^{-2}$	7,19	
Iи	CN	9	$2,8 \cdot 10^{-2}$	44,4	
Iк	NO ₂	10	$3,9 \cdot 10^{-2}$	234,54	

Положение равновесия между главными тауомерами соединений Ia-к в газовой фазе будет меняться в полярном растворителе в зависимости от дипольных моментов форм А и Б данного соединения I (табл. 1). При переходе из газовой фазы в полярную среду более полярная форма этих соединений будет стабилизирована в большей степени, чем их менее полярная форма. Содержание формы Б в таутомерной смеси соединений Iб-е в газовой фазе составляет 24-38% (табл. 3). Концентрация этой формы в полярном растворителе должна увеличиваться, т.к. она более полярна, чем форма А (табл.1). Поэтому не исключено, что в некоторых случаях форма Б соединений Iб-е в полярной среде может оказаться доминирующей. В реакциях электрофильного замещения соединений Ia-к должен участвовать амбидентный ион II, полученный из наиболее стабильной формы данного соединения. Этот ион будет получен из формы А соединений Ia и Iж-к, т.к. она должна быть значительно стабильнее, чем их соответствующие формы Б независимо от характера растворителя или реакционной среды. Однако ион II может быть получен из формы Б соединений Iб-е в полярной среде, если она окажется наиболее стабильной формой какого-либо из этих соединений. Поэтому соединения Ia и Iж-к, например, могут алкилироваться только по кислороду, а соединения Iб-е – по кислороду или азоту в зависимости от выбора реагентов и условий реакции.

Таутомерное равновесие характеризуется положением и скоростью его установления в различных средах. Если известны термодинамические свойства какой-

либо обратимой реакции, то можно определить относительные реакцион-
носпособности ряда сходных соединений в пределах их одной и той же реакции.
Однако кинетические данные для реакций электрофильного замещения соединений
Ia-к представляют значительно больший интерес, чем термодинамические, т.к.
независимо от того, сколь выгодным является равновесие, реакция не будет прак-
тически полезной, если ее скорость ничтожно мала. Для количественной оценки
реакционной способности соединений Ia-к необходимо определить относительные
константы скоростей их однотипной реакции, проводимой в одинаковых условиях.

Реакция электрофильного замещения для большинства ароматических соеди-
нений начинается с атаки электрофила на π -систему с образованием положительно
заряженного интермедиата, из которого затем отщепляется уходящая группа, давая
продукт данной реакции. Вторая стадия, как правило, идет быстрее, чем первая,
поэтому скорость реакции определяется стадией образования интермедиата [6a].
Такой же механизм, очевидно, должен реализоваться и в реакциях электрофильного
замещения всех тех пиридинов и диазинов, которые не содержат в кольце ни одного
таутомерного заместителя XH ($X=O$, NH , S). Однако α -гидроксизамещенные
шестичленные гетероциклы, согласно их принципам ОГТ, в растворах должны
существовать минимум в двух таутомерных формах А и Б. Поэтому в реакциях
электрофильного замещения таких гетероциклов, в частности соединений Ia-к,
будет получен ион типа II, который может реагировать с любой электрофильной
частицей X^+ , содержащейся в реакционной смеси. После установления равновесия
между главными таутомерами соединений Ia-к соответствующие ионы II-к будут
получены из их наиболее стабильных форм с помощью нуклеофила Y^- ,
образующегося при ионизации электрофильного реагента. Реакции с участием
ионов идут намного быстрее, чем взаимодействия между молекулами и ионом.
Поэтому лимитирующей стадией в реакциях электрофильного замещения
соединений Ia-к должна быть стадия образования соответствующего иона II.

Ряд реакций, в том числе и реакции электрофильного замещения соединений Ia-
к, можно представить в виде процессов независимого разрыва и образования связей.
Для таких реакций, согласно принципам Белла-Эванса-Поляни, существует почти
линейная зависимость между энергией активации $\Delta E^\ddagger$ и теплотой реакции ΔH [7]:

$$\Delta E^\ddagger = A + B\Delta H,$$

где А и В – константы.

Выше отмечалось, что скорости реакций электрофильного замещения соеди-
нений Ia-к в основном зависят от скоростей реакций образования соответствующих
ионов II-к. Поэтому для выявления относительной реакционной способности этих
соединений необходимо предсказать, как будут изменяться скорости реакций
образования ионов II-к при изменении структуры молекул. Отношение констант

скоростей k_n и k_1 для двух реакций образования одного из ионов Пб-к ($n=2,3,\dots,10$) и иона Па ($n=1$) записывается в следующем виде:

$$-RT \ln k_n/k_1 = \Delta E_n^\ddagger - \Delta E_1^\ddagger = B(\Delta H_n - \Delta H_1) \quad k_n/k_1 = e^{B(\Delta H_1 - \Delta H_n)/RT},$$

где ΔH_1 и ΔH_n – теплоты реакций образования иона Па и одного из ионов Пб-к, B – фактор пропорциональности, который в данном случае равен 0,2.

Это отношение позволяет количественно характеризовать относительную реакционную способность соединений Ia-к в их реакциях электрофильного замещения, проводимых в одинаковых условиях (концентрация, растворитель, температура и электрофильный реагент). Скорости образования продуктов данной реакции будут по существу такими же, как скорости реакций образования ионов Па-к. Влияние механизма реакции должно быть исключено, т. к. константы k (k_n/k_1) определяют общую скорость любой реакции электрофильного замещения соединений Ia-к.

Электрофильная частица X^+ может присоединяться к отрицательным центрам на углеродных атомах C(5) и C(3) кольца иона II, давая один из продуктов C-замещения данного соединения I. Ионы Па-к могут получаться только из наиболее стабильных форм соединений Ia-к в полярной среде. Если форма А этих соединений в определенной реакционной среде будет доминирующей, то скорости реакций образования соответствующих ионов Па-к должны быть пропорциональны изменению концентрации их форм А за время t :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A],$$

где $k[A]$ – константа скорости реакции образования иона II, полученного из формы А данного соединения I.

Поскольку форма А соединений Ia и Iж-к должна быть доминирующей в любой реакционной среде, их относительная реакционная способность определяется константами $k[A]$. Этими же константами будет определяться относительная реакционная способность соединений Ib-е, если их форма А в данной реакционной среде, общей для всех соединений Ia-к, будет наиболее стабильной. Однако форма Б соединений Ib-е в этой же среде может оказаться доминирующей, т.к. константы K_t для этих соединений порядка 10^{-1} (табл. 3). Поэтому относительные реакционные способности соединений Ib-е могут определяться также константами скоростей $k[B]$ реакций образования соответствующих ионов Пб-е. При расчете констант $k[A]$ использованы величины ΔH_1 для ионов Па-к, а констант $k[B]$ – величины ΔH_2 для ионов Пб-е и Па, которые условно могут быть получены из форм А соединений Ia-к и форм Б соединений Ib-е и Ia в газовой фазе, соответственно (табл. 2).

Результаты расчетов относительных констант скоростей $k[A]$ для ионов IIа-к и констант $k[B]$ для ионов IIа-е показывают, что ионы IIд-к будут получены быстрее, а ионы IIб-г – медленнее, чем ион IIа (табл. 3). Следовательно, относительные реакционноспособности соединений IIд-к должны быть больше, чем реакционноспособности соединений IIа-г в одной и той же реакции их электрофильного замещения. При этом выходы продуктов реакции соединений IIи и, особенно, IIк должны быть наибольшими, т.к. ионы IIи и IIк будут получены значительно быстрее, чем ионы IIд-з (табл. 3).

Влияние заместителей на относительные скорости реакций образования ионов IIб-к зависит, в частности, от индуктивного эффекта (I) групп, содержащихся в формах А соединений IIб-к или в формах Б соединений IIб-е. Эти группы в зависимости от поляризации связи между заместителем R и атомом C(6) кольца соединений IIб-к можно разделить на электродонорные и электроакцепторные группы. Поляризация связи C(6)–R должна приводить к соответствующим изменениям электронной плотности в кольце этих соединений и в структурах переходных состояний реакции образования каждого из ионов IIб-к. Донорные группы в соединениях IIб-г должны поляризовать эту связь в направлении атома C(6) (+I-группы), а акцепторные группы в соединениях IIд-к – в направлении их соответствующих заместителей R (-I-группы).

При рассмотрении величин констант скоростей $k[A]$ образования ионов IIд-к можно заметить, что они увеличиваются в соответствии с силой -I-эффекта заместителей R, которая понижается в ряду $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{Cl}, \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{Ph}$ [66].

Из этого следует, что относительные реакционноспособности любых 2-гидроксипиразинов, содержащих акцепторные заместители в положении 6 их кольца, должны быть тем больше, чем больше будет сила -I-эффекта заместителей. С другой стороны, величины констант скоростей $k[A]$ и $k[B]$ реакций образования ионов IIб-г увеличиваются в соответствии с силой +I-эффекта заместителей R, которая понижается в ряду $\text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$ [66]. Следовательно, относительные реакционноспособности 2-гидроксипиразинов, содержащих любые алкильные группы в положении 6 их кольца, должны быть тем меньше, чем меньше будет сила их +I-эффекта.

Таким образом, реакции электрофильного замещения 2-гидроксипиразинов, содержащих заместители в каком-нибудь одном из положений кольца ряда подобных соединений, можно рассматривать как одностадийные процессы, в которых скорости реакций определяются стадией образования ионов типа II. Поэтому исследование констант K_t для таких соединений и относительных констант скоростей $k[A]$ или $k[B]$ реакций образования соответствующих амбидентных ионов, полученных условно из форм А и Б ряда сходных соединений I в газовой фазе, позволяет предвидеть особенности их реакций электрофильного замещения.

**ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2-ՀԻԴՐՕՔՍԻՊԻՐԱԶԻՆՆԵՐԻ ՏԱՌՏՈՄԵՐԱՑԻՆ
ՀԱՎԱՍՏԱՐԱԿՇՈՒԹՅԱՆ ԴԻՐՔԻ ԵՎ ՀԱՐԱԲԵՐԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ
ՎՐԱ**

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

Պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսության օգնությամբ բացահայտվել են 2-հիդրօքսիպիրազինների (որոնք իրենց օղակի 6-րդ դիրքում պարունակում են տեղակալիչներ) հարաբերական ռեակցիոնունակությունները: Որոշվել են այդ միացությունների գլխավոր տաուտոմերների միջև հավասարակշռության հաստատունները: Հետազոտվել է տարբեր տիպի տեղակալիչների ազդեցությունը մի շարք նման միացությունների հարաբերական ռեակցիոնունակության վրա՝ միննույն էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիայում: Այդպիսի ռեակցիայի որոշվող արագությունը հանդիսանում է պոլյար միջավայրում տվյալ միացության առավել կայուն տաուտոմերային ձևից ստացվող ամբիդենտ իոնի առաջացման փուլը: Ուստի օղակի որևէ դիրքերից մեկում տեղակալիչներ պարունակող 2-հիդրօքսիպիրազինների հարաբերական ռեակցիոնունակությունները որոշվում են այդ իոնների առաջացման ռեակցիաների արագության հարաբերական կոնստանտներով: Ցույց է տրված, որ քննարկվող միացությունների ռեակցիոնունակությունները կախված են նրանց գլխավոր տաուտոմերներից մեկում պարունակվող խմբերի ինդուկտիվ էֆեկտից: Դոնորային տեղակալիչները իջեցնում են, իսկ ակցեպտորային տեղակալիչները բարձրացնում են համապատասխան իոնների առաջացման ռեակցիաների արագությունները, համեմատած չտեղակալված միացության առավել կայուն ձևից ստացվող իոնի հետ: Օղակի 6-րդ դիրքում ակցեպտորային տեղակալիչներ պարունակող 2-հիդրօքսիպիրազինների հարաբերական ռեակցիոնունակությունները պետք է լինեն այնքան ավելի մեծ, ինչքան ավելի մեծ է տեղակալիչների ինդուկտիվ էֆեկտի ուժը:

**THE INFLUENCE OF SUBSTITUENTS ON THE TAUTOMERISM EQUILLIBRIUM STATE
AND THE RELATIVE REACTION ABILITY
OF 2-HYDROXYPYRAZINES**

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

The relative reaction abilities of 2-hydroxypyrazines containing substituents in the position 6 of their ring have been revealed by means of the theory of prototropic tautomerism. The equilibrium constants between main tautomers of these compounds in the gas phase have been determined. The influence of the substituents of different types on the relative reaction ability of the series of similar compounds in the same electrophilic substitution reaction has been investigated. The rate limiting stage of this reaction is the stage of the formation of the corresponding ambident ion obtained from the most stable tautomeric form of the given compound. So, the relative reaction abilities of 2-hydroxypyrazines containing substituents in any definite position of the ring are determined by the relative rate constants of the reactions of the formation of these ions. It has been shown that the reaction abilities of the considered ions depend on the inductive effects of the groups, contained in one of the main tautomers. The donor substituents decrease and the acceptor substituents increase the rates of the reaction of the formation of corresponding ions as compared with the ion obtained from the most stable form of the non-substituted compound. The relative reaction abilities of 2-hydroxypyrazines

containing acceptor substituents in the position 6 of the ring must to be as greater as greater will the force of the substituents' inductive effect.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М., мар н А.В., Папо н Р.Ф., Авет, с н А.А. // Хим. ж. Армен, , , т007, т. 60, 3, с. 415.
- [Т] М., мар н А.В., Папо н Р.Ф., Авет, с н А.А. // Х, м. ж. Армен, , , т006, т. 59, 1, с. т1.
- [3] М., мар н А.В., Папо н Р.Ф., Авет, с н А.А. // Х, м. ж. Армен, , , т006, т. 59, 4, с. 31.
- [4] Stewart James J.P. // Comput.Chem., 1989, v. 10, p. тт1.
- [5] Кабачн, к М.И. // ДАН СССР, 195т, т. 83, с. 407.
- [6] Марч Дж. Орган, ческаях, м, яжМхяМ, р,я1981,яжт,сж304(а),яжт1,сж34(б)ж
- [7] Дьюар М.яТеор, яямолекулярныхяорб, талейявяорган, ческойх, м, , жМхяМ, р,я197т,сжж60ж

**ВЛИЯНИЕ ВИТАМИНА С НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА,
ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ, В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, П. Г. МИНАСЯН и Дж. Г. ЧШМАРИТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 II 2007

Изучено влияние витамина С на кинетику полимеризации акриламида (АА), инициированной персульфатом калия (ПК), при 323К в водных растворах. Установлено, что зависимость скорости полимеризации ($W_{\text{пол}}$) от [витамина С]₀ изображается кривой, проходящей через максимум. Сделано предположение, что АА взаимодействует с витамином С с образованием комплекса, который более реакционноспособен, чем свободный мономер. Установлено также, что витамин С “эффективно” передает цепь, но без ее дегградации. Это доказано тем, что как в отсутствие, так и в присутствии витамина С механизм обрыва цепей не меняется; он остается квадратичным.

Отрицательное влияние витамина С на полимеризацию АА объясняется тем, что в результате реакций $\text{SO}_4^\bullet + \text{витамин С}$ активный $\text{SO}_4^\bullet$ заменяется на менее активный $\text{HSO}_4^\bullet$.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Полиакриламид (ПАА) относится к классу водорастворимых полимеров и имеет большое применение в различных областях деятельности человека [1]. Его водные растворы проявляют свойства полиэлектролитов. В настоящее время большое внимание уделяется как синтезу так называемых “суперадсорбентов” [2-5], так и синтезу гелей, на которые наносятся биологически активные вещества, например, ферменты [6], а также в них капсулируются вещества, обладающие парамагнетизмом, например, соли железа [7,8].

Основной способ промышленного синтеза ПАА – радикальная полимеризация АА в водных растворах, инициированная персульфатами (калия или аммония) [1].

Управление химическими реакциями, в частности полимеризацией, является задачей, представляющей, кроме фундаментального, также практический интерес.

Одним из путей решения упомянутой задачи является использование различных добавок.

Данная работа посвящена изучению влияния витамина *C* – вещества природного происхождения, экологически чистого, на кинетику полимеризации АА, инициированной ПК, в водных растворах. Наши поиски показали, что влияние витаминов, в частности витамина *C*, на кинетику радикальной полимеризации вообще не изучено. По всей вероятности, это обусловлено тем, что они антиоксиданты и могут ингибировать радикально-цепные процессы. В работе поставлена задача выяснить роль витамина *C* в процессе полимеризации АА в водном растворе.

Результаты и их обсуждение

ПК был четырехкратно перекристаллизован из бидистиллята и сушился при $T < 313 \text{ K}$. АА перекристаллизован из хлороформа. Раствор серной кислоты (0,1N) был изготовлен с использованием фиксонала. Чистота витамина *C* контролировалась на основе спектра поглощения в УФ области на приборе "Specord-50" (погрешность в определении $\lambda = \pm 0.3 \text{ нм}$). При $[\text{витамин } C]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ и в присутствии H_2SO_4 с концентрацией $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ $\lambda_{\text{max}} = 246 \text{ нм}$, что соответствует литературным данным [9]. Перед каждым опытом был использован свежеприготовленный водный раствор витамина *C*. Опыты проводились при $T = 323 \text{ K}$.

Изучение влияния концентрации витамина *C* на $W_{\text{пол}}$. Опыты ставились при $[\text{ПК}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и $[\text{АА}]_0 = 0.25 \text{ M}$. Начальная концентрация витамина *C* варьировалась в интервале $0 \div 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Кинетические кривые приведены на рис. 1 (*C* – концентрация образовавшегося полимера ПАА).

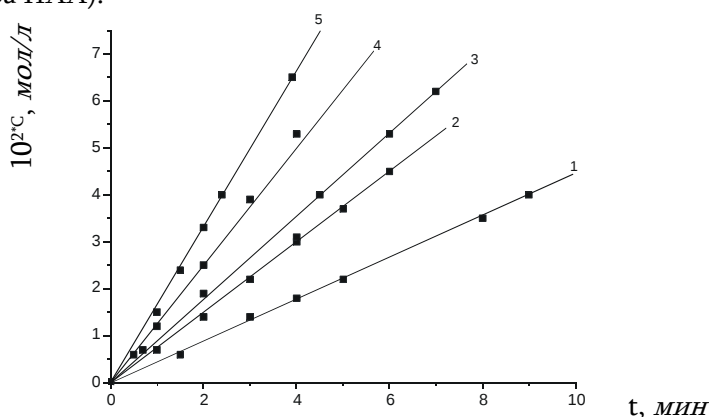


Рис. 1. Кинетические кривые накопления ПАА в присутствии различных концентраций витамина *C*: 1 – 0; 2 – $0,25 \cdot 10^{-3}$; 3 – $2 \cdot 10^{-3}$; 4 – $0,5 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

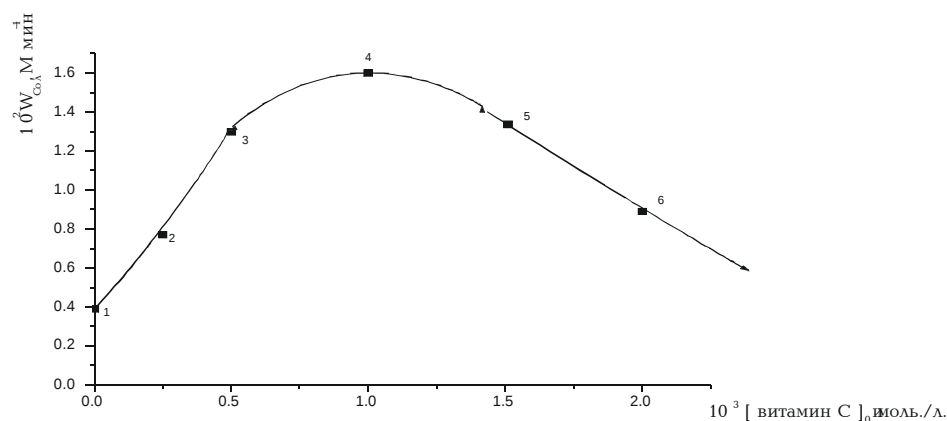
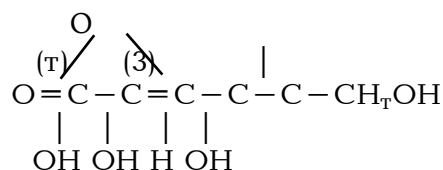


Рис. 2. Зависимость стационарной скорости полимеризации от концентраций витамина C: 1 – 0; 2 – $0,25 \cdot 10^{-3}$; 3 – $0,5 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1 \cdot 10^{-3}$; 5 – $1,5 \cdot 10^{-3}$; 6 – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Из рис. 2 следует, что витамин C оказывает своеобразное действие на $W_{\text{пол}}$ АА. Наличие максимума на кривой, графически изображающей функцию $W_{\text{пол}} = f([\text{витамин C}]_0)$, указывает на то, что вит. C одновременно действует положительно и отрицательно.

Химия витаминов довольно хорошо изложена в [10]. Витамин C – это L-аскорбиновая кислота, рН ее водных растворов при $[\text{витамин C}]_0 \sim 10^{-3} \div 10^{-2} \text{ M}$ примерно 2,5. Согласно кинетическим данным, обобщенным в [1], $W_{\text{пол}}$ АА больше в кислых средах. Отсюда можно сделать вывод, что положительное действие витамина C до $[\text{витамин C}]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ обусловлено его кислотными свойствами.



Для проверки этой гипотезы нами изучалось влияние серной кислоты на $W_{\text{пол}}$.

Изучение влияния рН среды на $W_{\text{пол}}$ Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Зависимость $W_{\text{пол}}$ от рН раствора				
рН	3,3	4	5	6 (в отсутствие H_2SO_4)
$W_{\text{пол}}, \text{M} \cdot \text{мин}^{-1}$	0,37	0,40	0,45	0,40

Из этих данных следует, что положительное действие витамина С не обусловлено его кислотными свойствами. Практическую независимость $W_{пол}$ от рН в интервале 2÷7 можно объяснить, основываясь на кинетических данных Дейнтон и сотр. [11,12]. В работах [11,12] методом вращающегося сектора авторами определены абсолютные значения k_p и $k_{обр}$ для полимеризации АА в интервале рН 1÷10. Показано, что с повышением рН среды уменьшаются значения обеих констант реакций роста и обрыва цепей, однако отношение $k_p/\sqrt{k_{обр}}$ остается практически постоянным. А из теории радикальной полимеризации известно, что в стационарной области $W_{пол} \sim k_p/\sqrt{k_{обр}}$.

Таким образом, надо было искать другое объяснение.

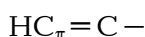
Поскольку молекуле АА имеется полярная карбонильная группа $—C=O$,



а витамин С – кислота, обе ОН группы у атомов углерода 2 и 3 обладают кислотностью из-за того, что они связаны с группой $—C=C—$. Исходя из этого возможно образование Н-связи между витамин С и $AA \rightarrow C=O \dots HO-C=C-OH(AA \dots HO-)$.



Предварительное изучение показало, что в присутствии АА λ_{max} витамин С на ~ 6 нм смещается в сторону низких длин волн. Выше было упомянуто, что погрешность определения Уф указанного спектрофотометра $\pm 0,3$ нм. Следует более подробно исследовать указанное взаимодействие Уф и ИК– спектроскопическими методами. По нашему мнению, винильная Н Н

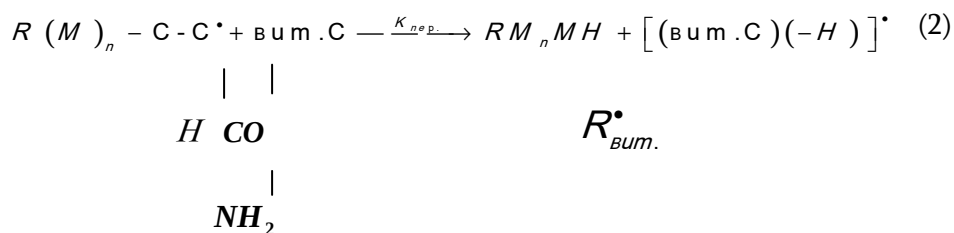


группа более активна, когда $>C=O$ больше поляризована. Таким образом, в акте роста цепи участвуют как свободные молекулы АА с константой роста цепи k_p , так и комплексированные молекулы АА с константой k'_p :

$$W_{пол} = (k_p [AA] + k'_p [AA \dots \text{вм. С}]) [R^*] \quad (1)$$

Следует обратить внимание на следующий весьма важный факт. В отсутствие витамина С средняя молекулярная масса образовавшегося полиАА порядка 10^5 . В присутствии витамина С раствор невязкий, а полимер, получаемый в кислой среде (когда в раствор добавлен H_2SO_4 вместо витамина С), выделяется в виде крупных белых кристаллов. Отсюда следует, что витамин С является передатчиком цепи:





Если $R_{vit.}^*$ малоактивен, тогда можно объяснить замедляющее действие витамин С. Если верна эта гипотеза, то (2) следует рассмотреть как “передачу цепи с деградацией”, что равносильно тому, что наряду с квадратичным обрывом существует еще и линейный обрыв цепей. В этом случае с целью проверки этого предположения нами изучена зависимость $W_{пол}$ от $[ПК]_0$. Когда обрыв линейный, $W_{пол} \sim [ПК]_0^n$, где $0,5 < n < 1$.

Изучение влияния $[ПК]_0$ на $W_{пол}$. Проведены две серии опытов: (а) в отсутствие витамина С (рис. 3) и (б) в присутствии витамина С (рис. 4).

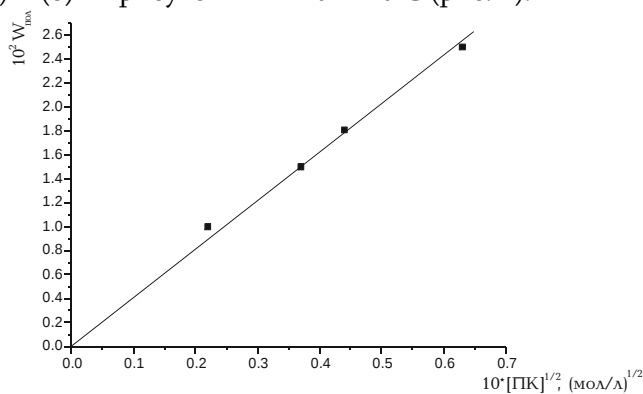


Рис. 3. Зависимость $W_{пол}$ от $[ПК]_0^{1/2}$ в отсутствие витамина С.

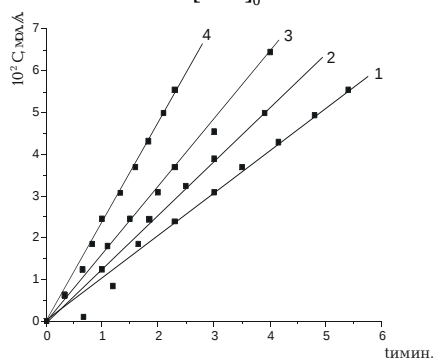
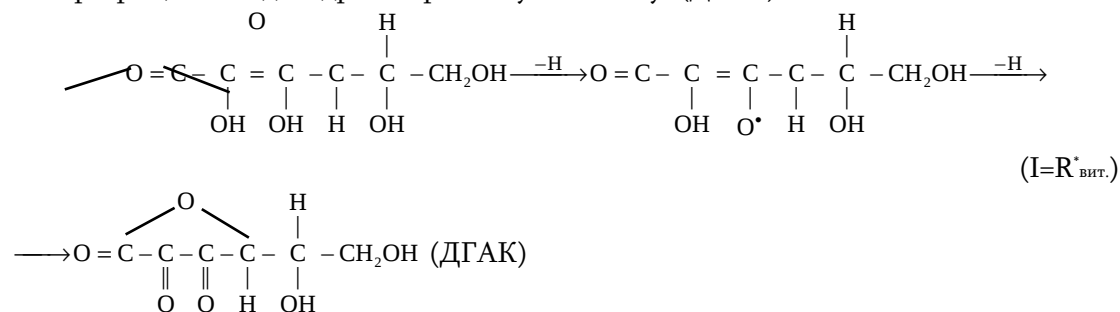


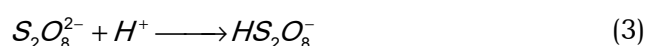
Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации АА в присутствии различных начальных концентраций ПК и $[vitamin\ C]_0 = 1 \cdot 10^{-3} M$, при которых $w_{пол}$ имеет максимальное значение. 1 – $0,5 \cdot 10^{-3}$; 2 – $1 \cdot 10^{-3}$; 3 – $2 \cdot 10^{-3}$; 4 – $4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

На основании рис. 3 можно показать, что $W_{пол} \sim [ПК]_0^{1/2}$. Из рис. 3 и 4 следует, что в обоих случаях цепи обрываются по квадратичному механизму, следовательно, $R_{вит.}^{\bullet}$ не пассивен и может индуцировать гомолиз ПК.

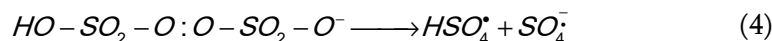
Поскольку витамин С является хорошим восстановителем, то он легко окисляется за счет атомов водорода групп НО, стоящих у атомов С в положениях 2 и 3 и превращается в дегидроаскорбиновую кислоту: (ДГАК)



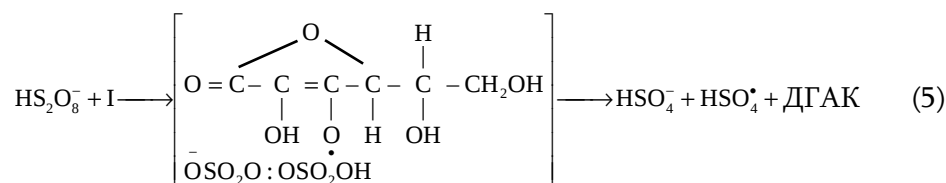
Перед тем как обсудить индуцированный радикалом I гомолиз ПК, надо рассмотреть распад ПК в кислой среде (ведь в присутствии витамин С рН<4)



Согласно [13], анион $HS_2O_8^-$ подвергается гетеролизу, однако ныне принимается несимметричный гомолиз $HS_2O_8^-$ [14]

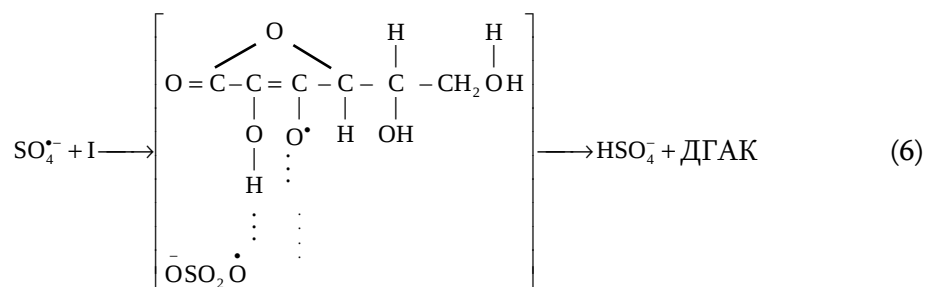


Оба радикала могут инициировать полимеризацию. Однако $SO_4^{-\bullet}$ более реакционноспособен, чем $HSO_4^{\bullet}$. Таким образом,

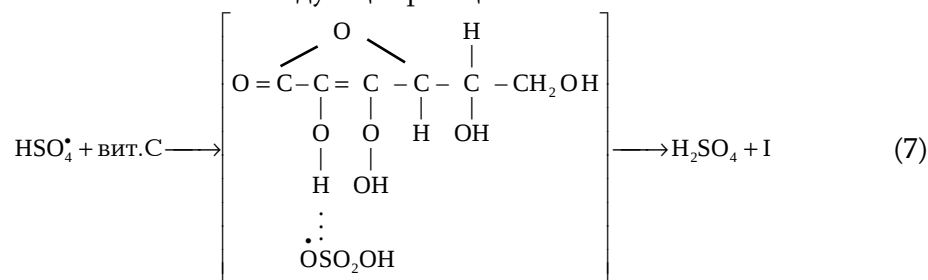


Если сравнить (5) с (4), можно убедиться в том, что вместо активного $SO_4^{-\bullet}$ образуется менее активный $HSO_4^{\bullet}$. Кроме того, не исключается реакция витамина С с $SO_4^{-\bullet}$ (реакция витамина С или I с $HSO_4^{\bullet}$ менее вероятна, чем с $SO_4^{-\bullet}$ ввиду того, что

$HSO_4^\bullet$ кислота, и обе группы НО также обладают кислотными свойствами, а SO_4^- – основание).



Возможна также и следующая реакция:



Реакциями (5-7) можно объяснить замедляющее действие витамина С, что проявляется с увеличением его начальной концентрации.

Из вышесказанного следует, что витамин С имеет своеобразное влияние на скорость полимеризации акриламида в водных растворах, инициированной персульфатом калия. Имеется максимум на кривой, изображающей зависимость скорости полимеризации от концентрации витамина С. Также установлено, что положительное действие витамин С на $W_{пол}$ не обусловлено тем, что в его присутствии снижается рН среды. Показано, что в присутствии витамина С получается низкомолекулярный полимер. Это свидетельствует о том, что он является эффективным передатчиком цепи. Как в отсутствие, так и в присутствии витамина С цепи обрываются по квадратичному механизму. Свободный радикал, образовавшийся из витамина С, достаточно активен; он может индуцировать гомолиз аниона $HS_2O_8^-$ в кислой среде.

Положительное влияние витамина С на скорость полимеризации объясняется, предполагая образование комплекса между мономером и витамином С через образование Н-связи. Комплексованный мономер более активен. Отрицательное влияние витамина С объясняется возможностью замены более активного SO_4^- на менее активный $HSO_4^\bullet$ в результате реакций $HS_2O_8^-$ с радикалом витамина С и реакцией $SO_4^{\bullet-} + \text{вит.С}$

**ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ Շ ՎԻՏԱՄԻՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Փ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Զ. Հ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 323 K ջերմաստիճանում Շ վիտամինի ազդեցությունը ջրային լուծույթում կալիումի պերսուլֆատով հարուցված ակրիլամիդի (ԱԱ) պոլիմերացման արագության ($W_{պոլ}$) վրա:

Ցույց է տրված, որ $W_{պոլ}$ -ի կախումը [Շ վիտամին] $_0$ -ից նկարագրվում է մաքսիմումով անցնող կորով: $W_{պոլ}$ -ի վրա ծծմբական թթվի ազդեցության ուսումնասիրությունը ցույց տրվեց, որ Շ վիտամինի դրական ազդեցությունը չի կարելի վերագրել Շ վիտամինի թթու լինելուն: Ենթադրվում է, որ ԱԱ-ի և Շ վիտամինի միջև ջրածնական կապ է առաջանում և կոմպլեքսված մոնոմերը ավելի ակտիվորեն է մասնակցում շղթայի զարգացման ակտին, քան չկոմպլեքսվածը: Շ վիտամինի բացասական ազդեցությունը ԱԱ պոլիմերացման վրա բացատրված է այն հանգամանքով, որ Շ վիտամինը լավ շղթա է փոխանցում և առաջացած վիտամինային ազատ ռադիկալը ինդուցում է $HS_2O_8^-$ -ի հոմոլիզը, որի հետևանքով ակտիվ $SO_4^{\cdot -}$ - ի փոխարեն նվազ ակտիվ $HSO_4^{\cdot}$ է առաջանում: Նույն հետևանքին է բերում $SO_4^{\cdot -}$ անիոն-ռադիկալի փոխազդեցությունը Շ վիտամինի մոլեկուլի հետ: Երկու դեպքում էլ Շ վիտամինը օքսիդանում է՝ վերածվելով դեհիդրոասկորբինաթթվի:

**STUDY OF VITAMIN C ACTION ON THE ACRYLAMIDE POLYMERIZATION RATE IN
AQUEOUS SOLUTIONS INITIATED
BY POTASSIUM PERSULFATE**

N. M. BEYLERYAN, P. G. MINASSYAN and J. H. CHSHMARITYAN

At 323 K the action of vitamin C (vit. C) has been studied on the rate (R_p) of acrylamide (AA) polymerization in aqueous solutions initiated by potassium persulfate (PP).

It has been shown that the R_p dependence on $[vit. C]_0$ is being described by a bell shape curve which has maximum at $[vit. C]_0 = 1 \times 10^{-3}$ M. The study of sulfuric acid action on R_p showed that the reason of vit.C mentioned impact cannot be explained assuming that vit.C is an acid and its presence the medium acidity can be increased. It is assumed that between AA molecule and vit. C may be formed a complex through H-bond formation and the complexed monomer is more reactive than the uncomplexed one. This is the reason why few amounts of vit. C have positive action on R_p . It has been established that vit. C is an effective chain transfer agent and the free radical deriving from vit.C molecule may induce homolysis of $HS_2O_8^-$ anion. It results in substitution of very active $SO_4^{\cdot -}$ anion – radical by less reactive $HSO_4^{\cdot}$ radical. The same results may be obtained assuming that occurs reaction between $SO_4^{\cdot -}$ and vit.C molecule. The vit.C negative action is explained assuming that during polymerization $SO_4^{\cdot -}$ is being substituted by less active $HSO_4^{\cdot}$ radical.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Абрамов Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.Л., Зильберман Б.Н., Куренков В.Ф.* Полиакриламид. М., Химия, 1992.
- [2] Երիցյան Մ., Գալստյան Գ., Քարամյան Ռ., Մարտիրոսյան Փ. // Գիտություն և տեխնիկա, 2003, №5, էջ 14; 2004, N 3, էջ 18.
- [3] *Nuno-Donlncas S.M., Sanchez-Diaz J.C., Rabelero M., Cortes-Orteg J.* // J.Coll. Interface Science, 2004, v. 270, p. 94.
- [4] *Li A., Wang A.* // European Poly. J., 2005, v. 41, p. 1630.
- [5] *Zhang J., Chen H., Wang A.* // European Poly. J., 2005, v. 41, p. 2434.
- [6] *Ita S.K., Sansa S.F.* // J. Biochem. Biophys Methods, 2005, v.62, p.215.
- [7] *Deng Y., Wang L., Yang W., Fu A.* // J. Magn. and Magn. Materials, 2003, №257, p. 69.
- [8] *Xu Z., Wang C., Yang W., Deng Y., Fu S.* // J. Magn. and Magn. Materials, 2004, №277, p. 136.
- [9] *Ogata Y., Kosugi Y.* // Tetrahedron, v. 26, p.4711.
- [10] *Колотнова А.И., Глушанов Е.П.* Витамины (химия, биохимия и физиологическая роль). Л., ЛГУ, 1976.
- [11] *Dainton F.S., Tordoff M.* // Trans. Far. Soc., 1957, v.53, p. 499.
- [12] *Curric D.J., Dainton F.S., Watt W.S.* // Polymer, 1965, v.6, №9, p. 451.
- [13] *Kolthoff I.M., Miller I.* // J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3055.
- [14] *Crematy E.* // Experienta, 1970, v. 26, p. 124.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.712.002.68:661.862.22:620.184.4

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОЩЕЛОЧНОГО ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО
КОРУНДА ИЗ ГЛИНОЗЕМНОЙ ПЫЛИ

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

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

Поступило 12 X 2006

Исследован состав глиноземной пыли, улавливаемой рукавными фильтрами силосных башен алюминиевого завода. Обосновано предположение, что такая пыль является продуктом механической активации технического глинозема и принципиально отличается от пыли, улавливаемой электрофильтрами печей кальцинации глинозема. Разработан способ переработки глиноземной пыли на высокодисперсный неагрегированный корунд.

Библ. ссылок 14.

Технический глинозем образуется при обжиге во вращающихся барабанных печах технического гидроксида алюминия, выделяемого из алюминатных растворов. В результате термического разложения происходят дегидратация и структурные преобразования гидроксида алюминия, уплотнение частиц, их перемещение по всей длине печи, значительное увеличение дисперсности материала и образование внутри печи большого количества пыли. Мелкие частицы, образующие в печи глиноземную пыль, увлекаются отходящими топочными газами и улавливаются электрофильтрами. Как правило, уловленная пыль возвращается обратно в барабанную печь. Из холодильников печей кальцинации глинозем по трубопроводам под давлением сжатого воздуха с большой скоростью перекачивается на приемный склад, а оттуда – в силосные башни. При пневмотранспортировании по трубопроводам, а затем сверху вниз в силосных башнях высотой 20-30 и диаметром 10-15 м глинозем подвергается различным перегрузкам – частицы глинозема

разрушаются и происходит их сегрегация, т.е. отделение мелких частиц от крупных [1]. При этом крупные частицы оседают на дно, а полидисперсная глиноземная пыль поднимается вверх. По существующей на большинстве заводов технологии вверху силосных башен установлены многорукавные фильтры для очистки аспирационного воздуха, а пыль, осажденная на фильтрах, либо сбрасывается обратно в силос, где она смешивается с производственным глиноземом, либо выбрасывается. Однако исходя из требований, предъявляемых к глинозему для электролитического получения металлического алюминия, можно заключить, что смешивание крупного глинозема с мелкой пылью в силосной башне весьма нежелательно. Мелкие зерна Al_2O_3 , вследствие избыточной поверхностной энергии, обладают большой силой когезии, притягиваются друг к другу, слипаются, и потому такой глинозем имеет плохую текучесть. Глиноземная пыль, содержащая значительное количество влаги, обладает повышенной гигроскопичностью. Влага, попадая в электролизеры, вызывает разложение криолита. С влагой глиноземной пыли в электролит вносятся ионы H^+ , которые, разряжаясь на катоде, увеличивают содержание водорода в металлическом алюминии и снижают выход по току, а адсорбируясь на аноде, приводят к его пассивации [1-3]. С уменьшением доли $\alpha-Al_2O_3$ в глиноземной пыли повышаются потери фтора при разложении мелкого глинозема в криолитном расплаве [2,3]. Содержащиеся в глиноземной пыли оксиды щелочных металлов, включенные в кристаллическую решетку глинозема, более отрицательные, чем алюминий, при высоких температурах электролиза вступают во взаимодействие с электролитом и фторидом алюминия и разлагают их [3].

Состав, свойства и возможность утилизации глиноземной пыли, улавливаемой рукавными фильтрами силосов глиноземных и алюминиевых заводов, насколько нам известно, до настоящего времени не исследовались. Но несмотря на это совершенно очевидно, что, во-первых, при смешивании глиноземной пыли с производственным глиноземом будет ухудшаться его качество и нарушаться технологический и энергетический режимы работы электролизеров и, во-вторых, утилизация такой пыли безусловно перспективна. Глиноземная пыль, собираемая в рукавных фильтрах силосных башен, прошла технологическую и теплотехническую обработку, она аккумулирует в себе большие запасы тепловой и химической энергии и в связи с этим обладает ценными технологическими свойствами.

Целью нашей работы было исследование химического, дисперсного и фазово-минералогического составов глиноземной пыли, улавливаемой фильтрами силосной башни алюминиевого завода, и обоснование возможности ее применения в различных областях народного хозяйства.

Экспериментальная часть

Исследованию подвергались несколько проб технического глинозема из холодильников печи кальцинации одного из алюминиевых заводов и пробы глиноземной пыли из рукавных фильтров силосной башни после пневмотранспортирования в нее того же глинозема.

Химический, фазовый и дисперсный составы технического глинозема, глиноземной пыли и корунда определяли стандартными методами химического (ГОСТы 25542.4-83–25542.6-83), кристаллооптического (на поляризационном микроскопе "ПОЛАМ" Р-112) (ГОСТы 25733-83 и 25734-83), и рентгенофазового (на дифрактометре "ДРОН-4" с использованием CuK_α -излучения и никелевого фильтра) анализов. Полученные дифракционные положения максимумов и их интенсивности сравнивали с набором межплоскостных расстояний, характерных для различных модификаций Al_2O_3 по американской картотеке ASTM. Присутствие корунда (α - Al_2O_3) отмечалось на дифрактограммах интенсивными ($I = 92, 100, 85$) линиями с межплоскостными расстояниями $d = 2,55; 2,09; 1,06\text{Å}$, характерными для корунда.

Ниже приводятся усредненные (из нескольких проб) характеристики технического глинозема и глиноземной пыли.

Технический глинозем содержал в виде основных примесей, масс. %: $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ – 0,395 (из них $\text{R}_2\text{O}_{\text{отм.}}$ – 0,215, $\text{R}_2\text{O}_{\text{неотм.}}$ – 0,139, $\text{R}_2\text{O}_{\text{нераств.}}$ – 0,041), SiO_2 – 0,039, Fe_2O_3 – 0,032, п.п.п. + вл. – 0,91. В глиноземной пыли содержалось, масс. %: $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ – 0,394 (из них $\text{R}_2\text{O}_{\text{отм.}}$ – 0,292, $\text{R}_2\text{O}_{\text{неотм.}}$ – 0,061, $\text{R}_2\text{O}_{\text{нераств.}}$ – 0,040), SiO_2 – 0,038, Fe_2O_3 – 0,032, п.п.п. + вл. – 5,2.*

Технический глинозем состоял из следующих фаз, масс. %: α - Al_2O_3 – 35,5, $(\alpha+\theta)$ - Al_2O_3 – 29,5, $\gamma_{\text{в}}$ - Al_2O_3 – 27, $\gamma_{\text{н}}$ – Al_2O_3 и продукты слабой прокалики гидроксида алюминия – 8, а в глиноземной пыли обнаружено, масс. %: α - Al_2O_3 – 2,5, $(\alpha+\theta)$ - Al_2O_3 – 10,5, $\gamma_{\text{в}}$ - Al_2O_3 – 48, $\gamma_{\text{н}}$ - Al_2O_3 и продукты слабой прокалики – 39.**

Дисперсный состав технического глинозема, мкм: 5% отдельных монокристаллов размером 4-12, размер агрегатов – 13-110 (из них 11% (-15), 6% (15-26), 23% (26-40), 22% (40-65), 28 % (65-100), 5% (более 100)). Дисперсный состав глиноземной пыли, мкм: 4% отдельных монокристаллов размером 1-3, размер агрегатов 4-38 (из них 72% (-15), 20% (15-26), 4 % (26-40)).

Как видно, общий химический состав глиноземной пыли по сравнению с техническим глиноземом остался практически неизменным, но в пыли в среднем на 35,8% повысилось содержание отмываемой щелочи за счет уменьшения содержания неотмываемой щелочи, в 5,7 раз увеличилось количество п.п.п. + вл., в 14,2 раза

** $\gamma_{\text{н}}$ - Al_2O_3 и $\gamma_{\text{в}}$ - Al_2O_3 – низко- и высокотемпературная формы γ - Al_2O_3 , образующиеся при температурах 400-500 и 800°C; α - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 – переходные высокотемпературные модификации Al_2O_3 , кристаллизующиеся при температурах ~1000 и 1050-1100°C, соответственно [5].

уменьшилось содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ за счет увеличения содержания более низкотемпературных фаз, в 6,6 и 3,3 раза увеличилось содержание мелких фракций –15 и 15–26 *мкм*, соответственно. При этом диспергирование глинозема происходит не только за счет измельчения всех агрегатов крупных и средних фракций, но и за счет четырехкратного измельчения отдельных монокристаллов.

Для получения из глиноземной пыли малощелочного высокодисперсного монофракционного неагрегированного корунда нами был разработан следующий способ. Глиноземная пыль (и для сравнения исходный глинозем) промывались горячей (60 °С) дистиллированной водой при масс.отн. Т : Ж, равных 1:5, 1:10, 1:20. После такой промывки содержание $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ снизилось до 0,170, 0,143, 0,095% (в глиноземной пыли) и до 0,256, 0,205, 0,180% (в исходном глиноземе), содержание остальных примесей и в пыли, и в глиноземе не изменилось. Промытая глиноземная пыль, содержащая 0,095% $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$, подвергалась термохимической обработке в электрической печи с силитовыми нагревателями со скоростью подъема температуры 7 град·мин⁻¹ в присутствии смешанных минерализаторов (1-3 % B_2O_3 , 2-5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 0,5-1,0% AlF_3 , 0,2-2,0% NH_4F) и 0,5-2,0% субмикрочастиц кристаллического малощелочного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, отдельно полученного нами из аморфных прекурсоров [6], при 1050-1175 °С и продолжительности 1-5 ч. Определены оптимальные условия термохимической обработки (температура – 1075 °С, продолжительность –3 ч, добавка – 0,5% AlF_3 (или 2% NH_4F) + 1,2% B_2O_3 + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 1% субмикрочастиц кристаллического $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), способствующие превращению промытой глиноземной пыли в высокодисперсный (0,7-1 *мкм*) неагрегированный корунд (100% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), содержащий в виде примесей (масс. %) 0,045 $\text{R}_2\text{O}_{\text{общ.}}$, 0,034 SiO_2 , 0,030 Fe_2O_3 .

Обсуждение результатов

При термической обработке глиноземной пыли в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4F эти минерализаторы разлагаются в массе глиноземной пыли на газы NH_3 , CO_2 , HF , молекулы которых сорбируются на поверхности частиц, проникают в их межкристалльное и межагрегатное пространства по структурным дефектам, облегчая упругую и пластическую деформацию и снижая величину минимального усилия, необходимого для раскола кристаллов по спайности. При этом происходит диффузия частиц щелочных ионов из межкристалльного пространства и объема кристаллов на поверхность частиц, увеличивающая дефектность их кристаллических решеток. Оксид бора ускоряет фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и способствует снижению содержания в корунде примеси щелочных соединений благодаря образованию термически нестойкого метабората натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Фторид алюминия в процессе термического разложения глиноземной пыли образует новую фазу, являющуюся катализатором процесса превращения всех низкотемпературных фаз в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3]. Ионы щелочных металлов, выделяющиеся из кристаллической

структуры Al_2O_3 на его поверхность, взаимодействуют с газами, хемосорбированными этой поверхностью, образуя карбонаты, фториды, метабораты натрия и калия, которые с повышением температуры улетучиваются, способствуя уменьшению остаточного содержания примеси щелочных соединений в корунде и ускорению перехода всех промежуточных фаз в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Все явления, происходящие с глиноземом при пневмотранспортировании и внутри силосной башни, т.е. диспергирование частиц, уменьшение содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ за счет увеличения количества более низкотемпературных фракций Al_2O_3 , повышение содержания отмываемой щелочи, наблюдались нами и при механической обработке глинозема в планетарной центробежной мельнице (при ускорении центробежных сил $12g$, продолжительности 15 мин) и в струйной мельнице (при давлении сжатого воздуха 6 атм , продолжительности 5 ч).

Из литературы [7,8] известно, что механическая активация твердых тел сопровождается фазовыми переходами с понижением плотности новообразованных фаз из-за снижения устойчивости кристаллической решетки твердого тела, диспергированием и диффузией щелочных ионов из объема кристалла на его поверхность.

Первичные частицы глиноземной пыли, как и частицы механоактивированного глинозема, обладают избыточной энергией, источником которой являются их дисперсность и разупорядоченное расположение элементов кристаллической структуры, при формировании которой система находилась далеко от состояния равновесия. И в мельницах, и в силосах при диспергировании глинозема происходит раскрытие сростков и смещение атомов со своих равновесных положений. Поэтому правомерно провести аналогию между движением частиц в трубопроводах пневмотранспорта и внутри силосной башни под давлением сжатого воздуха с их движением в планетарной и струйной мельницах. В планетарной мельнице измельчение частиц глинозема осуществляется интенсивным ударом с истиранием под действием центробежных сил, в струйной мельнице – при взаимных столкновениях под действием центробежных и центростремительных сил и кинетической энергии сжатого воздуха. Исходя из сказанного можно заключить, что в трубопроводах пневмотранспорта и внутри силосной башни происходит механическая активация глинозема, а глиноземная пыль является механоактивированным техническим глиноземом.

Сравнение путей образования и свойств глиноземной пыли, улавливаемой рукавными фильтрами силосных башен глиноземных и алюминиевых заводов, с глиноземной пылью, улавливаемой электрофильтрами печей кальцинации глинозема, показывает их существенное принципиальное различие.

Глиноземная пыль, улавливаемая рукавными фильтрами силосных башен, образуется в результате потери механической прочности частиц технического

глинозема за счет его перемещения в экстремальных условиях по трубопроводам и внутри силосной башни, в результате чего в частицах глинозема создаются предельные напряжения, нарушается внутренняя структура, происходит пластическая деформация и диспергирование. Из-за ослабления устойчивости кристаллических решеток α -, θ -, α - Al_2O_3 , содержащихся в техническом глиноземе, они трансформируются в менее плотные модификации в направлении, противоположном действию высоких температур: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma_{\text{в}}\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma_{\text{н}}\text{-Al}_2\text{O}_3$.

При таких превращениях, происходящих при обычных температурах, общее содержание щелочных оксидов в новообразованных фазах не меняется, но при диспергировании глинозема неотмываемые щелочные соединения, расположенные в межкристалльном пространстве и в сростках кристаллов, мигрируют на их поверхность и становятся отмываемыми, в результате чего количество $\text{R}_2\text{O}_{\text{отм.}}$ в глиноземной пыли увеличивается.

В отличие от глиноземной пыли, улавливаемой фильтрами силосных башен, глиноземная пыль печей кальцинации, улавливаемая электрофильтрами, образуется в результате потери механической прочности технического гидроксида алюминия, нагреваемого в печи, за счет его дегидратации, трехкратной перестройки кристаллической решетки, уплотнения, перемещения материала по всей длине барабанной печи с превращениями, происходящими в таком направлении: $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlOOH} \rightarrow \gamma_{\text{н}}\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma_{\text{в}}\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Средний размер частиц глиноземной пыли из электрофильтров печей кальцинации в несколько раз меньше размера частиц технического глинозема [2, 9-13]. Она состоит из продуктов слабой прокалики всех указанных фаз, содержит до 30% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, близка по составу к техническому глинозему [9,14], содержит в несколько раз больше примесей R_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 , чем в производственном глиноземе [2,9]. Это объясняется тем, что во время обжига $\text{Al}(\text{OH})_3$ содержащиеся в нем примеси, обладающие высокой упругостью паров, при температурах выше 1100°C возгоняются и концентрируются в глиноземной пыли.

Таким образом, в результате проведенной работы исследована глиноземная пыль из фильтров силосной башни алюминиевого завода. Обосновано предположение, что она является механоактивированным техническим глиноземом, принципиально отличающимся от глиноземной пыли электрофильтров печей кальцинации. Предложен способ термической обработки промытой глиноземной пыли с превращением ее в высокодисперсный неагрегированный малощелочной корунд. Полученный корунд имеет однородную микроструктуру, обладает хорошей сыпучестью, необходимой твердостью и отвечает всем требованиям, предъявляемым к корунду для производства многофункциональной корундовой керамики нового поколения и полировальных порошков для оптической промышленности.

Вывод глиноземной пыли из рукавных фильтров силосных башен глиноземных и алюминиевых заводов позволит, с одной стороны, повысить качество глинозема,

поступающего в электролизные ванны для получения металлического алюминия, а с другой стороны, использовать ее для получения корунда. Снижение температуры кальцинации глиноземной пыли, а следовательно, энергозатрат и исключение традиционных операций тонкого измельчения корунда делают предложенный способ получения высокодисперсного корунда из техногенного продукта экономичным и технологичным.

К сожалению, в настоящее время научные и технологические разработки в области утилизации отходов существенно опережают организационно-технические мероприятия, что предопределяет трудности внедрения в промышленность разработанных технологических решений.

Для огнеупорной и керамической промышленности необходимы десятки тысяч тонн глинозема. Но для многих отраслей тонкой технической керамики (для подложек интегральных схем, колб для натриевых ламп, летательных аппаратов, магнитных лент) и для полирования в оптической промышленности или монокристаллов требуются сравнительно небольшие количества корунда. Стоимость такого корунда в десятки и сотни раз превышает стоимость металлургического глинозема, поскольку керамические конструкционные детали размером с мелкую монету берут на себя ответственность за работу и надежность тысяч составляющих дорогой системы.

ՍԱԿԱՎԱՀԻՄԱՅԻՆ ԳԵՐԴԻՍՊԵՐՍ ԿՈՐՈՒՂԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԱՐՋԱԱՀՈՂԱՅԻՆ ՓՈՇՈՒՑ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Լ. Պ. ԱՊԵՍԹԱՆ և Հ. Ռ. ՀԱՂԻՍՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է այլումինի գործարանի սիլոսային աշտարակի թևքային ֆիլտրերով հավաքված արգնահողային փոշու բաղադրությունը: Հիմնավորված է այն ենթադրությունը, որ այսպիսի փոշին հանդիսանում է տեխնիկական արգնահողի մեխանիկական ակտիվացման արգասիք և էապես տարբերվում է արգնահողի կալցինացման վառարանի էլեկտրաֆիլտրերի հավաքած արգնահողային փոշուց: Մշակված է արգնահողային փոշու վերամշակման եղանակը, որի արդյունքում ստացվում է գերդիսպերս ոչ ագրեգացված սակավահիմնային կորունդ, որն էլ հեռանկարային է կորունդային խեցեղենի և ոդորկող փոշիների ստացման համար:

PREPARATION OF LOW-ALKALI HIGH-DISPERSITY CORUNDUM FROM THE ALUMINA DUST

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

The composition of alumina dust caught by the silo towers bag filters of the alumina factory has been investigated.

The supposition that such dust is the product obtained by the mechanical activation of technical alumina and on principle differs from the aluminum dust caught by the electrical filters of the calcinations stoves has been based. The method of the alumina dust processing has been worked out which allows to obtain the non aggregated low-alkali high-dispersity corundum that is perspective and can be utilized for the production of corundum ceramics and polishing powders.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крыловский А.В., Можаяев В.М., Поляков П.В. // Изв. вузов (цветная металлургия), 1989, №3, с.50.
- [2] Гопиенко Г.Н., Сираев Н.С., Коппер Л.В., Кальвасинская Т.Ф. // Цветные металлы, 1983, №4, с.43.
- [3] Ханамирова А.А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд.АН Арм.ССР, 1983, с.293
- [4] Строков Ф.Н., Кострак А.А., Прокофьева Р.В. // Труды ГИПХ, Л.-М., ОНТИ-Химтеорет, 1940, №36, с.166.
- [5] Аракелян О.И., Чистякова А.А., Павлов Ю.Н., Ключникова Е.Ф. // Труды ВАМИ, Л., ВАМИ, 1965, №54-55, с.127.
- [6] Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П., Чилингарян Л.А. // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №2, с.31.
- [7] Бутягин П.Ю. // Успехи химии, 1984, т.53, №11, с.1769.
- [8] Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, Наука, СО, 1986, с.305
- [9] Черепанова М.И., Еремин Н.И. // Изв. вузов (цветная металлургия), 1981, №2, с.53.
- [10] Тимофеева Т.Н., Гопиенко Г.Н. // Труды ВАМИ, Л., ВАМИ, 1983, с.78.
- [11] Сираев Н.С., Поздеев В.П., Цветкова М.В. // Цветные металлы, 1987, №5, с.51.
- [12] Востокова Г.В., Гопиенко Г.Н., Кутузова Р.К., Рейнш Н.П. // Цветные металлы, 1988, №2, с.47.
- [13] Давыдов С.Я., Чернышев В.Б., Корюков В.Н., Бибанова С.А. // Тезисы докл. IX научно-практ. конф. "Алюминий Урала-2004". Красноуральск, БАЗ, 2004, с.89.
- [14] Захаров А.А., Кирик С.Д., Юзова В.А. // Неорганические материалы, 1999, т.35, №3, с.328.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОТАША
В ПЕННОМ КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ**

С. Н. ЕНГИБАРЯН

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

Поступило 30 VII 2007

Показано, что в условиях циркуляции небольшого количества частично ненасыщенного маточного раствора через решетку пенного кристаллизатора увеличение скорости охлаждения горячего насыщенного раствора поташа сопровождается уменьшением среднего размера кристаллов до значений, значительно превосходящих (почти в два раза) средний размер кристаллов, получаемых в вакуум-кристаллизационных аппаратах, а увеличение расхода частично ненасыщенного маточного раствора – повышением среднего размера и однородности кристаллов.

Рис. 6, библиографических ссылок 14.

Известно, что в высокопроизводительных вакуум-кристаллизационных аппаратах вследствие большого удельного теплосъема с небольшой фиксированной поверхности охлаждения образуются большие пересыщения, которые циркуляцией не удается достаточно быстро перераспределять по всему объему жидкой фазы. В результате скорость зародышеобразования превалирует над скоростью роста кристаллов, вследствие чего получается мелкокристаллический и полидисперсный продукт. Для получения более крупных и относительно однородных кристаллов более перспективны барботажные [1, 2] и пенные [3] кристаллизаторы с воздушным охлаждением, в которых теплосъем происходит по всему объему подвижной пены с постоянно флуктуирующей и обновляющейся с большой скоростью поверхностью контакта фаз (ПКФ). Однако в них воздухораспределительные насадки, сопла и решетки быстро зарастают солью вплоть до их забивки. Вместе с тем указанные аппараты могут оказаться весьма перспективными при положительном решении этой проблемы [4, 5]. Нашими исследованиями установлено [3], что циркуляция

небольшого количества частично ненасыщенного при температуре кристаллизации маточного раствора (ч.н.м.р.) через решетку пенного кристаллизатора предотвращает инкрустацию отверстий решетки, что послужило основой для постановки поставленной задачи. Исследований по данному вопросу в литературе не обнаружено.

Целью настоящей работы является изучение влияния скорости охлаждения горячего насыщенного раствора поташа и расхода циркулирующего ч.н.м.р на средний размер и однородность кристаллов ($K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$), получаемых в пенном кристаллизаторе.

Экспериментальная часть

Процесс кристаллизации полутораводного кристаллогидрата поташа ($K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$) из раствора, насыщенного при температуре раствора $t_{кр,р} = 100 \pm 0,5^\circ C$, изучен на плоской модели пенного кристаллизатора при температуре кристаллизации $t_{кр} = 55 \pm 0,5^\circ C$, позволяющей одновременно при помощи кинофотосъемки определять среднестатистические значения агрегатной и ячейковой ПКФ пенного слоя [6]. Было показано [7-9], что тепло- и массоперенос на агрегатной ПКФ происходят путем турбулентной диффузии, а на ячейковой ПКФ равновесие процессов тепло- и массопереноса наступает на стадии их образования, т.е. в промежутках образования и разрушения ячеек пены тепло- и массоперенос на их поверхности не протекают. Установлено также, что газообмен ячейкового газонаполнения с основным потоком воздуха составляет не более 3% общего потока воздуха [10]. На основании вышеизложенного, одновременного определения ПКФ киносъемкой и химическим методом, средних значений и дисперсий агрегатной ПКФ установлено [8,10], что в случае хорошо растворимого газа (в данном случае, водяных паров) тепло- и массоперенос в пенном слое протекают в основном (более 95%) на агрегатной (активной) ПКФ. Поэтому для определения истинных значений коэффициентов «сухой» α и «мокрой» β_v теплопередачи и удельной скорости охлаждения раствора

$q_{уд} = q_{уд}^{сух} + q_{уд}^{мокр} = (\alpha \cdot \Delta t + \beta_v \cdot r \cdot \Delta p) \text{ Вт} \cdot \text{м}^2$ (где r – скрытая теплота парообразования при температуре кристаллизации, $\text{кДж} \cdot \text{кг}^{-1}$; Δt и Δp – движущие силы процессов «сухой» и «мокрой» теплопередач, соответственно, $^\circ C$ и Па), отнесенных к единице ПКФ, при помощи киносъемки определена только агрегатная ПКФ.

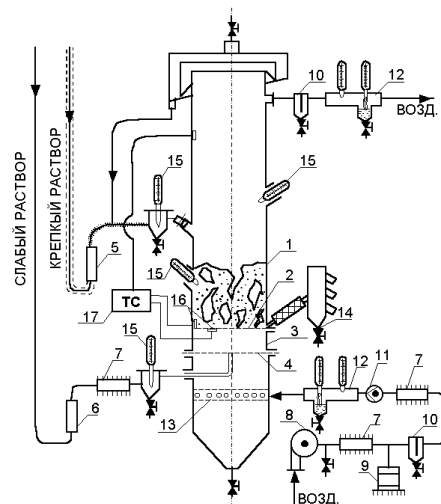


Рис. 1. Схема установки пенного кристаллизатора с плоской моделью пенного кристаллизатора: 1 – камера кристаллизации (крепкого раствора); 2 – решетка крепкого раствора; 3 – камера слабого раствора; 4 – решетка камеры слабого раствора; 5,6 – ротаметры; 7 – теплообменник; 8 – воздуходувка; 9 – испаритель; 10 – каплеотделитель; 11 – расходомер воздуха; 12 – психрометр; 13 – воздухораспределительная коробка с вертикальной решеткой; 14 – сливная труба; 15 – термометр; 16 – тензодатчик давления; 17 – тензостанция.

Схематически установка кристаллизации показана на рис. 1. Пенный кристаллизатор состоит из камеры кристаллизации 1 с переточной решеткой 2 и установленной под ним камерой небольшой высоты 3 ($h_k=0,05$ м) с переточной решеткой 4, куда подается ч.н.м.р. с плотностью $\rho_{\text{сл.р.}}=1540$ кг/м³ и температурой $t_{\text{сл.р.}}=50 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Сечение обеих камер – $0,2 \times 0,014$ м². Горячий насыщенный раствор поташа с температурой $t_{\text{кр.р.}} = 100 \pm 0,5^\circ\text{C}$ с плотностью $\rho_{\text{кр.р.}}=1640$ кг/м³ из бака приготовления крепкого раствора подается в бак постоянного уровня с обратным холодильником (на рисунке не показано), откуда через расходомер 5 поступает в камеру кристаллизации. Слабый раствор из бака постоянного уровня (на рисунке не показано) через расходомер 6, теплообменник 7 подается в камеру слабого раствора. Воздух из воздуходувки 8 через теплообменник 7, испаритель 9, каплеуловитель 10, теплообменник 7, расходомер 11, психрометр 12, коробку с решеткой 13 равномерного распределения воздуха подается под камеру слабого раствора. Скорость охлаждения раствора регулируется расходом, влажностью и температурой воздуха. Влажность воздуха при данной температуре регулируется подачей водяных паров от испарителя 9 в поток воздуха. Готовый продукт в виде пульпы из кристаллизатора выводится через сливную трубу 14, штуцер которой служит для создания нужной высоты порога. О наличии инкрустации отверстий решетки камеры кристаллизации и о ходе процесса кристаллизации судят по поведению перепада давления на решетке камеры кристаллизации и на

газожидкостном слое, которые параллельно определяют также при помощи тензодатчика давления 16 записью пульсации перепада давления на диаграммной ленте тензостанции 17. Обработкой осциллограмм весовым методом определяют среднестатистическое значение перепада давления $\overline{\Delta p}$ и критерий гидродинамического состояния структуры пенного слоя ϵ , характеризующий меру инерционных сил единицы массы жидкости $\epsilon = |\overline{\Delta p}| / \overline{\Delta p}$ [6]. Количество испарившейся влаги и отводимого воздухом тепла находят по расходу воздуха и показаниям психрометров 12, установленных до и после пенного кристаллизатора. Движущую силу процесса массоотдачи водяных паров в потоке воздуха ("мокрая" теплопередача) рассчитывают по уравнению:

$$\overline{\Delta p} = [(P_p - P_1) - (P_p - P_2)] / \ln [(P_p - P_1) / (P_p - P_2)], \text{ Л}, \quad (1)$$

где P_1 и P_2 – парциальные давления водяных паров в воздухе на входе и на выходе, Л; P_p – равновесное парциальное давление водяных паров в воздухе над раствором при температуре слоя, Л. Средний размер кристаллов определяют по данным ситового анализа и сепарации согласно уравнению

$$\overline{d}_{\text{кр}} = m_1 d_1 + m_2 d_2 + \dots + m_n d_n = \sum m_i d_i, \quad (2)$$

где $m_1, m_2, \dots, m_n$ – массовые доли фракций; $d_1, d_2, \dots, d_n$ – средний размер кристаллов каждой фракции, м. Однородность получаемых кристаллов оценивают дисперсией средних размеров кристаллов фракций. Для сравнения разных проб определяют коэффициент вариации, который представляет собой отношение дисперсии к среднему значению размеров кристаллов:

$$\eta_{d_{\text{кр}}} = \sigma_{d_{\text{кр}}} / \overline{d}_{\text{кр}} \cdot 100\% \quad (3)$$

Для анализа процессов тепло- и массопередачи использованы данные по поведению критерия ϵ , полученные нами на другой дисперсной системе [11], поскольку характер ее поведения одинаков.

Графики на рис. 2 показывают, что увеличение высоты исходного слоя пульпы h_0 при постоянной скорости воздуха на полном сечении аппарата сопровождается некоторым уменьшением α и β_v . Аналогичное поведение α и β_v наблюдается также при других скоростях воздуха. Некоторое уменьшение ϵ_v при увеличении h_0 наблюдалось также и в другой системе [11]. Полученные нами данные поведения β_v совпадают с литературными [12].

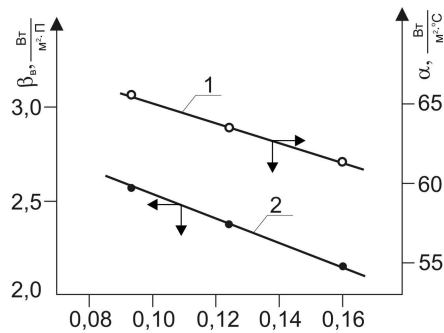


Рис. 2. Зависимость коэффициентов "сухой" α , $Bt/(m^2 \cdot ^\circ C)$ и "мокрой" β , $Bt/(m^2 \cdot \Pi)$ теплопередачи от высоты исходного слоя раствора h_0 , м:
1- $\alpha = f_1(h_0)$; 2- $\beta = f_2(h_0)$.

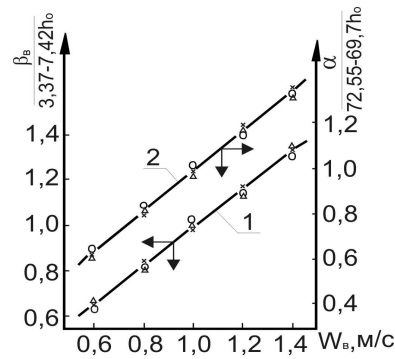


Рис. 3 Зависимость коэффициентов "сухой" и "мокрой" теплопередачи от скорости воздуха w_b с учетом изменения h_0 ; 1 – $\beta = (3,37 - 7,42 h_0) = f_2(w_b)$; 2 – $\alpha = (72,55 - 69,7 h_0) = f_1(w_b)$;
 $x-h_n=0,095$ м; $o-h_n=0,125$ м; $(-h_n=0,16$ м

Однако в них β_b найдены на основании ПКФ, определенных химическим методом [13]. Причина такого поведения β_b обусловлена тем, что рост агрегатной ПКФ при увеличении h_0 и постоянном значении w_b не сопровождается соответствующим ростом ее активности (т.е. скорости её флуктуации), а следовательно, и турбулентности газовой фазы, о чем свидетельствует поведение ε [11]. Этим объясняется известное положение о том, что интенсивность процессов тепло- и массопередачи при пенном режиме взаимодействия на двух решетках с небольшим слоем пены на каждой из них оказывается выше, чем на одной решетке со слоем пены суммарной высоты. Графоаналитическая обработка полученных зависимостей α и β от h_0 дает следующие уравнения связи:

$$\alpha = (72,55 - 69,7 h_0), Bt/(m^2 \cdot ^\circ C), \quad (4)$$

$$\beta_b = (3,37 - 7,42 h_0) (10^{-6}, Bt/(m^2 \cdot \Pi), \quad (5)$$

где h_0 выражено в м.

На рис. 3 показана зависимость α и β_b от скорости воздуха w_b с учетом изменения h_0 . Рост α и β_b при увеличении w_b обусловлен повышением турбулентности газовой фазы вследствие роста флуктуации агрегатной ПКФ, о чем свидетельствует поведение ε [11]. Графоаналитическая обработка полученных зависимостей дает следующие уравнения связи между ними:

$$\alpha = ((72,55-69,7 h_0) (0,88 w_b + 0,108), Bt/(m^2 \cdot ^\circ C) \quad (6)$$

$$\beta_b = (3,37-7,42 h_0) \cdot (0,8 w_b + 0,145), Bt/(m^2 \cdot \Pi), \quad (7)$$

где h_0 выражена в m , а w_v – в m/c . Следует отметить, что с целью поддержания постоянства температуры кристаллизации в пенном слое при изменении w_v приходится почти эквивалентно менять и плотность орошения раствора L . Ранее было установлено, что в случае испарения влаги из 1,8 n раствора NaOH в поток смеси CO_2 (3,0 % об.) с воздухом β_v не зависит от L [11]. Следовательно, можно полагать, что и в данном случае тоже α и β_v не зависят от L , т.е. в уравнениях (6) и (7) рост α и β_v обусловлен увеличением w_v с учетом изменения h_0 . Плотность орошения влияет на α и β_v путем изменения h_0 . Уравнения (6) и (7) справедливы в следующих пределах изменения гидродинамических параметров: $w_v = 0,6-1,4 m/c$; $h_0 = 0,095-0,16 m$; $L_{кр,р} = (0,75-2,08) \cdot 10^{-3} m^3/(m^2 \cdot c)$; $L_{сл,р} = (0,078-0,2) \cdot L_{кр,р}$, при относительной влажности воздуха $\varphi = 63$ % и температуре $t = 24^\circ C$. Полученные значения α и β_v показывают, что в исследованном диапазоне изменения гидродинамических параметров, из-за отсутствия полной аналогии между процессами тепло- и массопередачи (что является следствием отсутствия полного подобия полей температур и концентраций [14]), отношение коэффициентов "сухой" и "мокрой" теплопередачи закономерно меняется в некотором, но небольшом интервале – $\alpha/(\beta_v \cdot r) = 0,20-0,23$. Для инженерных расчетов эти отклонения можно не учитывать.

На основании полученных значений α и β_v рассчитаны истинные значения удельной скорости охлаждения раствора $q_{y\partial}$ и установлена зависимость среднего размера кристаллов от скорости охлаждения раствора: $\bar{d}_{кр} = 17,68 \cdot q_{y\partial}^{-0,44} \cdot 10^{-3} m$ (8). Высокое значение коэффициента корреляции – $R^2 = 0,986$ говорит о тесной связи между ними. Установлено также наличие линейной связи между удельными скоростями охлаждения раствора испарением водяных паров в потоке воздуха $q_{y\partial}^{мокр}$ и нагрева воздуха раствором $q_{y\partial}^{сух}$: $q_{y\partial}^{мокр} = 3,51 \cdot q_{y\partial}^{сух} - 36,87$, $R^2 = 0,984$. Полученный график на рис. 4 показывает закономерное уменьшение $\bar{d}_{кр}$ при увеличении

удельной скорости охлаждения раствора $q_{y\partial} = q_{y\partial}^{сух} + q_{y\partial}^{мокр} Bt \cdot m^2$. Уравнение (8) справедливо в тех же пределах изменения гидродинамических параметров, что и уравнения (6) и (7).

Результаты исследований показывают, что при $w_v = 1,4 m/c$ и $h_0 = 0,091 m$, обеспечивающих наибольшее суммарное значение коэффициентов "мокрой" и "сухой" теплопередачи, т.е. при самой высокой опробованной нами скорости охлаждения, средний размер получаемых кристаллов составляет $\bar{d}_{кр} = 0,384 \cdot 10^{-3} m$. Это значение при указанной объемной скорости охлаждения намного (почти в два раза) превышает средний размер кристаллов, получаемых в вакуум-кристаллизационных

аппаратах $\bar{d}_{кр} = (0,1 \div 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ м}$ [5]. При этом в некоторой степени увеличивается также и степень однородности кристаллов.

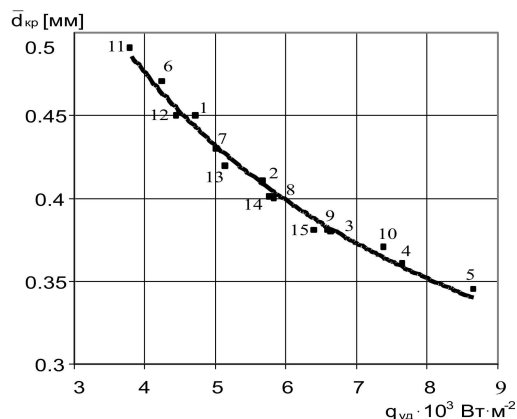


Рис. 4. Зависимость среднего размера кристаллов $\bar{d}_{кр} \cdot 10^{-3}$ от истинной скорости охлаждения раствора $q_{уд}$, Вт·м⁻²; 1-5- $h_n=0,095$ м; $W_B=0,6$; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 м/с; 6-10 $h_n=0,125$ м; $W_B=0,6$; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 м/с; 11-15- $h_n=0,16$ м; $W_B=0,6$; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 м/с.

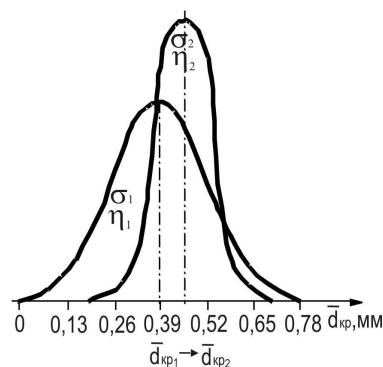


Рис. 5. Распределение размеров кристаллов: 1. $L_{сл.р.}=0,14$ $L_{кр.р.}$; 2. $L_{сл.р.}=0,30$ $L_{кр.р.}$; $L_{кр.р.}=12,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; $w_B=1,0$ м/с; $h_n=0,095$ м.

Исследования показывают, что при постоянной скорости охлаждения увеличение расхода ч.н.м.р. сопровождается повышением среднего размера и однородности кристаллов. Так, например, при постоянной скорости воздуха $w_B=1,0$ м/с, высоте порога $h_n=0,095$ м, относительном влагосодержании воздуха $\phi = 63\%$ и температуре $t = 24^\circ \text{C}$ при увеличении расхода ч.н.м.р. от $0,353$ до $1,430 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, т.е. от $7,8$ до $30,0\%$ $L_{кр.р.}$, средний размер кристаллов растет от $0,33 \cdot 10^{-3}$ до $0,45 \cdot 10^{-3}$ м. Поведение $\bar{d}_{кр}$ при этом хорошо описывается уравнением

$$\bar{d}_{кр} = 0,106 \cdot L_{сл.р.}^{0,16} \text{ м} \quad (9)$$

Изменение степени однородности получаемых кристаллов для двух значений расхода ч.н.м.р (14,0 и 30% от $L_{кр.р.}$) показано на рис. 5. Изменение параметров распределения для приведенных двух случаев хорошо отражает факт увеличения однородности кристаллов. Помимо этого, происходит также рост среднего размера кристаллов $\bar{d}_{кр}$, о чем свидетельствует сдвиг кривого распределения в сторону больших значений $\bar{d}_{кр}$. Расчеты показывают, что при этом коэффициент вариации (однородность получаемых кристаллов) растет примерно в 3,2 раза. Таким образом, циркуляция ч.н.м.р. через решетку пенного кристаллизатора предотвращает

инкрустацию отверстий решетки и обеспечивает регулируемый рост среднего размера и однородность кристаллов.

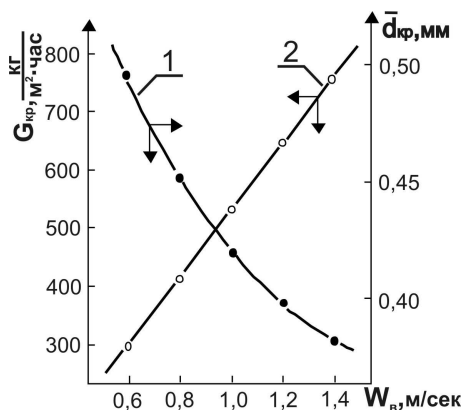


Рис. 6. Зависимость производительности кристаллизатора $G_{кр.}$, кг/(м²·ч) (1) и среднего размера кристаллов $\bar{d}_{кр} \cdot 10^{-3}$ м (2) от скорости воздуха w_v , м/с; $h_n=0,16$ м; $L_{кр.р.}=(7,5-20,8) \cdot 10^{-4}$ м³/(м²·с); $L_{сл.р.}=(0,078-0,31)L_{кр.р.}$; $t_{сл.р.}=50 \pm 0,5^\circ \text{C}$.

На рис. 6 показаны зависимости производительности кристаллизатора и среднего размера кристаллов от скорости воздуха. Как видно, полученные значения $\bar{d}_{кр}$ и $G_{кр.}$ достаточно высоки. Например, при $w_v=1,4$ м/с, $h_n=0,16$ м, $\bar{d}_{кр}=0,384 \cdot 10^{-3}$ м, $G_{кр.}=700$ кг/(м²·ч). Если учесть, что пенные аппараты позволяют применять более высокие скорости воздуха, а также возможность применения многополочного аппарата, то можно сказать, что они найдут широкое применение в промышленности.

Таким образом, при испытанной максимальной скорости охлаждения и циркуляции небольшого количества ч.н.м.р. пенные кристаллизаторы обеспечивают получение кристаллов с достаточно высоким значением среднего размера и высокой производительности, а изменением расхода циркулирующего ч.н.м.р. обеспечивается регулируемый рост среднего размера и однородность кристаллов.

Разработанный способ повышения среднего размера и однородности полутораводного кристаллогидрата поташа можно применять для кристаллизаций многих солей, проводимых в вакуум-кристаллизационных аппаратах.

**ԼՈՒԾՈՒՅԹԻՑ ՊՈՏԱՇԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ
ՓՐՓՐԱՇԵՐՏԱՅԻՆ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՈՒՑԻՉՈՒՄ**

Ս. Ն. ԵՆԳԻԲԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ փրփրաշերտային բյուրեղացուցիչի բյուրեղացման խցիկի ափսեի միջով բյուրեղացման ջերմաստիճանում մասամբ չհագեցած մայր լուծույթի փոքր քանակության շրջապտույտի պայմաններում պոտաշի տաք հագեցած լուծույթի սառեցման արագության մեծացման դեպքում բյուրեղների միջին չափսը փոքրանում է, սակայն փորձարկված սառեցման ամենամեծ արագության դեպքում մնում է զգալի չափով մեծ (մինչև 2 անգամ) վակուում բյուրեղացուցիչում ստացվող բյուրեղների միջին չափսի համեմատությամբ, իսկ մասամբ չհագեցած մայր լուծույթի ծախսի մեծացման դեպքում բյուրեղների միջին չափսը և միատարրությունը մեծանում է:

**INVESTIGATION OF THE PROCESS OF POTASH FROM
THE FOAM CRYSTALLIZER SOLUTION**

S. N. YENGIBARYAN

The Influence of the real rate of the vapor-phase cooling on the medium size and homogeneity of the crystals under the temperature of potash air saturated solution $T=373 \pm 0,5$ K and the circulation of the partly non-saturated one under the crystallization temperature $T_{cr} = 328 \pm 0,5$ K of mother waters through the grate of the foam crystallizer has been studied on the model of flat foam device. A flat model having profile sizes $0,2 \times 0,014$ m² simultaneously allows to determine (using photography and film-shooting) average-statistical values of phase contact surface – the aggregate (active) and nuclear (passive) ones. Earlier on a similar dispersion “the gas-liquid“, in the case of well soluble gas, it was established that the heat and mass transfer in the foam layer mainly take their course (more than 95%) on an aggregate phase contact surface. That’s why the cooling rate (the sum of the real values of the coefficients of “dry “ and “wet“ heat transfer) is referred to the unit of aggregate phase contact surface. The homogeneity of the crystals was valued at ratio of dispersion to the average size of crystals determined with the help of screen analysis.

It was determined that in case of the circulation of a little quantity of partly non-saturated mother waters through the grate of the foam crystallizer, the increase of the rate of cooling is accompanied by the reduction of the average size of the crystals to values which noticeably (nearly twice) exceed the average size of the crystals produced in the vacuum-crystallizing device and the increase of circulation rate – by the increase of the average size and homogeneity of the crystals. The circulation of the partly non-saturated mother waters prevents the incrustation of holes on the grate of the foam crystallizer and, by means of dilution some of the unsteady germs of the crystals, creates favorable conditions for the growth of medium size and homogeneity of the crystals.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Павлов В.М.* // Труды Уральского НИ химического института. Свердловск, УНИХИМ, 1958, вып.5, с. 291.
- [2] Пат. 1084240 (1960). ФРГ// С.А. 1960, 66, №1, 13435.
- [3] *Сафарян М.А., Енгибарян С.Н., Мосинян Ф.Г.* А.с. 1077616 (1984) // Б.И. 1984, №9.

- [4] *Верегин А.Н., Щупляк И.А., Михалев М.Ф.* Кристаллизация в дисперсных системах: инженерные методы расчета. Л., Химия, 1986, с. 240.
- [5] *Матусевич Л.Н.* Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., Химия, 1968, с. 304.
- [6] *Енгибарян С.Н., Мухленов И.П., Тарат Э.Я.* // ЖПХ, 1970, т. 43, №5, с.1178.
- [7] *Мухленов И.П., Тарат Э.Я., Енгибарян С.Н.* // ЖПХ, 1975, т. 48, №5, с.1010.
- [8] *Енгибарян С.Н., Мухленов И.П., Тарат Э.Я.* // Арм. хим. ж., 1979, т.32, №5, с.360.
- [9] *Енгибарян С.Н., Костанян П.И., Таманян К.С.* // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №2, с.123.
- [10] *Мухленов И.П., Тарат Э.Я., Енгибарян С.Н. Бартов А.Т.* // Изв вузов, Химия и химическая технология, 1976, т. 19, вып. 1, с.134.
- [11] *Енгибарян С.Н., Мухленов И.П., Тарат Э.Я.* // Изв АН Арм ССР, сер ТН, 1978, т.31, №2, с.49.
- [12] *Родионов А.И., Винтер А.А.* // Труды МХТИ им Д.М.Менделеева. М., МХТИ, 1966, вып.5, с.11.
- [13] *Родионов А.И.* // Изв вузов, Химия и химическая технология, М., 1966, вып.6, с. 970.
- [14] *Чернобыльский И.И., Кремнев О.А., Чавдаров А.С.* Теплоиспользующие установки для кондиционирования воздуха. Киев, АН УССР, 1958, с. 67.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 615.779.9+547.979+543.422

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
БЕНЗИЛПЕНИЦИЛЛИНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ
ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ АКРИДИНОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

С. В. ВАРТАНЯН, К. А. ГАЛОЯН, П. А. КАЗАРЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 IX 2007

Разработана экспрессная, простая в исполнении, точная и надежная методика экстракционно-спектрофотометрического определения бензилпенициллина в крови человека с использованием органического основного красителя акридинового оранжевого. Установлены оптимальные условия определения. Величина относительного стандартного отклонения (S_r) не превышает 2,8%. Проведено апробирование разработанной методики на образцах донорской крови методом добавок.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Антибиотики применяются не только в медицине, но также в различных других отраслях (пищевая промышленность, ветеринария, сельское хозяйство). Как следствие – пищевые продукты зачастую загрязняются антибиотиками. Необходимо определять антибиотики как в лекарственных препаратах, так и в различных объектах окружающей среды, а также в физиологических жидкостях (кровь, сыворотка, моча).

Предложен ряд спектрофотометрических, электрохимических, хроматографических, биологических методов количественного определения β -лактамовых антибиотиков [1-5]. Однако большинство этих методов или требует использования дорогостоящей труднодоступной аппаратуры, или весьма длительны, трудоемки, недостаточно точны и воспроизводимы. Описано применение этих методов для определения пенициллина в плазме крови (сыворотке) и моче человека, а также в пищевых продуктах [6-9].

Ранее нами была предложена методика экстракционно-спектрофотометрического определения бензилпенициллина (БП) основным красителем акридиновым оранжевым (АО) [10], которая была успешно применена для количественного определения натриевой и калиевой солей бензилпенициллина в лекаственных препаратах.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения упомянутой методики для определения БП в крови человека.

Экспериментальная часть

Раствор натриевой соли бензилпенициллина готовили растворением в дистиллированной воде точной навески соединения (500 ЕД/мл). Все исследования проводили со свежеприготовленными растворами БП.

Раствор акридинового оранжевого с концентрацией 0,1% готовили растворением точной навески красителя квалификации «ч.д.а.» в дистиллированной воде.

С целью очистки продажный дихлорэтан квалификации «ч.» подвергали перегонке при 79-81°С.

Оптическую плотность (ОП) измеряли на спектрофотометре «СФ-16», рН водной фазы определяли при помощи рН-метра-милливольтметра «рН-121». Экстракцию проводили в делительных воронках объемом 50 мл.

Пробы донорской крови были предоставлены Институтом переливания крови им. проф. Р.Еоляна Министерства здравоохранения РА.

Предварительно, до начала основных экспериментов, были сняты спектры светопоглощения дихлорэтановых экстрактов АО и его соединения с БП, а также был построен градуировочный график для количественного определения содержания БП.

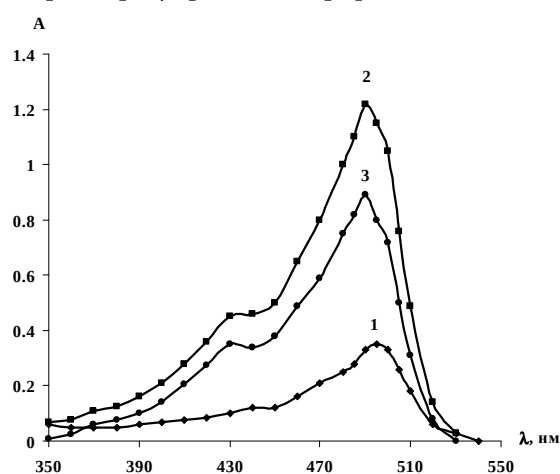


Рис. 1. Спектры светопоглощения дихлорэтановых экстрактов ($l = 0.5$ см): 1 — АО (2,0 мл 0,1% раствора, $V_{\text{конечн.}} = 5,0$ мл); 2 — соединение БП-АО (250 ЕД БП + 2,0 мл 0,1% раствора АО, $V_{\text{конечн.}} = 5,0$ мл); 3 — дифференциальная кривая.

Для снятия спектров поглощения в делительную воронку помещали 2,0 мл 0,1% раствора АО, дистиллированной водой доводили объем до 5,0 мл, добавляли 5,0 мл дихлорэтана. После тщательного встряхивания в течение 0,5 мин отделяли органическую фазу.

Аналогично готовили раствор соединения, добавляя также 0,5 мл раствора БП.

Спектры светопоглощения дихлорэтановых экстрактов АО и соединения БП-АО приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, максимальное значение ОП для АО и соединения БП-АО наблюдается при $\lambda = 490$ нм. Для построения градуировочного графика был приготовлен ряд растворов, содержащих различные количества БП, 2,0 мл 0,1% раствора АО ($V_{\text{конечн.}} = 5,0$ мл). После добавления к указанным растворам 5,0 мл дихлорэтана и тщательного встряхивания в течение 0,5 мин были измерены значения ОП дихлорэтановых экстрактов против «холостых» дихлорэтановых экстрактов АО ($\lambda = 490$ нм, $l = 0,5$ см). Результаты приведены на рис. 2.

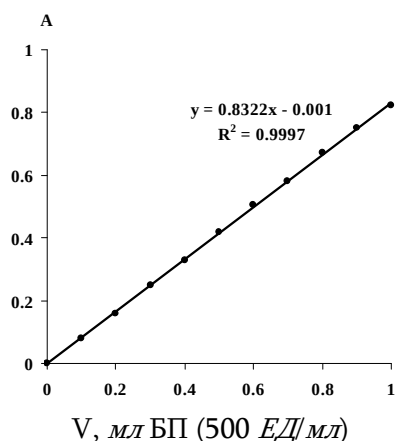


Рис. 2. Градуировочный график для определения содержания БП в дихлорэтановых экстрактах (спектрофотометр «СФ-16», $\lambda = 490$ нм, $l = 0,5$ см).

Оптические плотности могут быть измерены также на фотоэлектроколориметрах со светофильтром 490 нм.

Дальнейшие исследования были проведены на шести образцах донорской крови. Центрифугированием отделяли плазму (сыворотку) от общей массы крови. Так как в обычных образцах донорской крови БП не содержится, исследования проводили методом добавок.

В делительную воронку помещали 0,4 мл плазмы, 0,5 мл раствора БПР, дистиллированной водой доводили объем до 5,0 мл и после добавления 5,0 мл дихлорэтана встряхивали в течение 0,5 мин. В присутствии плазмы органическая фаза после экстракции долгое время остается мутной, и измерение ОП невозможно. От мути можно избавиться центрифугированием в течение 10 мин при скорости вращения 3000 об/мин. Поскольку в присутствии плазмы увеличивается экстракция простой соли красителя, при приготовлении растворов сравнения добавляли то же количество плазмы, что и в исследуемых растворах.

Анализ проводили следующим образом. В делительную воронку помещали 0,2 мл плазмы крови, раствор БП, 2,0 мл 0,1% раствора АО, дистиллированной водой доводили объем до 5,0 мл, добавляли 5,0 мл дихлорэтана и встряхивали в течение 0,5 мин. Параллельно таким же образом готовили раствор сравнения, не содержащий БП. Полученные дихлорэтановые экстракты центрифугировали в течение 10 мин со скоростью вращения 3000 об/мин и измеряли ОП органических экстрактов (спектрофотометр “СФ-16”, $\lambda = 490$ нм, $l = 0,5$ см). Содержание БП определяли по градуировочному графику.

Опыты были проведены с различными количествами плазмы и БП на различных образцах донорской крови. Полученные данные и результаты их математической обработки представлены в таблице.

Таблица

Статистическая обработка результатов $n = 5$; $t_{\alpha} = 2,87$; $P = 0,95$

Добавлено БП, мг	Найдено БП, мг	$\bar{x}$, мг	$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$	$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%$
0,0625	0,0640 0,0640 0,0625 0,0668 0,0643	$6,43 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	2,80
0,1250	0,1297 0,1263 0,1220 0,1263 0,1260	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	1,35
0,1812	0,1830 0,1812 0,1848 0,1881 0,1840	$1,84 \cdot 10^{-1}$	$3,07 \cdot 10^{-3}$	1,61

Как видно из таблицы, относительное стандартное отклонение (S_r) не превышает 2,8 отн.%, что находится в пределах допустимых погрешностей.

Разработанная методика предлагается для экспрессного точного определения БП в крови человека.

ԱՎԴԻԴԻՆԱՅԻՆ ՆԱԴԱՋԱԳՈՒՅՆ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՈՎ ԱՐՅԱՆ ՊԼԱՋՄԱՅԻՆ ԲԵՆԶՈԼՊԵՆԻՑԻԼԻՆԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՍՊԵԿՏՐԱԼ ՈՒՍԱԶՄՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ԳԱԼՈՅԱՆ, Պ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱԶՍՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ակրիդինային նարնջագույն հիմնային օրգանական ներկանյութով բենզիլպենիցիլինի որոշման նախկինում մեր կողմից մշակված էքստրակցիոն-սպեկտրալուսաչափական եղանակի կիրառման հնարավորությունը արյան անալիզի նպատակներով: Փորձերը կատարվել են դոնորային արյան նմուշների վրա՝ ավելացման եղանակով: Արյան ընդհանուր զանգվածից ցենտրիֆուգման միջոցով առանձնացվել է պլազման, որն էլ

օգտագործվել է հետագա ուսումնասիրությունների համար: Քանի որ պլազմայի ներկայությամբ մեծանում է ներկանյութի պարզ աղի լուծառիանումը, համեմատման լուծույթները պատրաստելիս դրանց մեջ ներմուծվել է նույնքան պլազմա, որքան հետազոտվող լուծույթներում է պարունակվում:

Հաստատվել են որոշման օպտիմալ պայմանները: Ստացված արդյունքների մաթեմատիկական մշակումը ցույց է տվել, որ հարաբերական ստանդարտ շեղման մեծությունը չի գերազանցում 2,8%:

Մշակված մեթոդիկան կարելի է առաջարկել արյան մեջ բենզիլպենիցիլինի միկրոքանակների որոշման համար որպես պարզ, արագ, հուսալի և ճշգրիտ եղանակ:

EXTRACTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BENZYL PENICILLINUM IN DONOR BLOOD BY MEANS OF ACRIDINE ORANGE ORGANIC BASIC DYE

S. V. VARDANYAN, K. A. GALOYAN, P. A. GHAZARYAN and H. G. KHACHATRYAN

A possibility of the use of the extraction-spectrophotometric method worked out by us previously for the determination of benzylpenicillinum by means of Acridine Orange organic basic dye for the analysis of blood samples has been studied. The experiments were carried on the donor blood samples by means of the additions method. Blood plasma was separated from the blood main mass by means of centrifugation and used for further studies. Inasmuch the extraction of the dye simple salt increases in the presence of the plasma the “comparative” solutions were prepared adding to them the same amount of the plasma as the investigated samples contain.

The optimal conditions of determination process have been estimated. Mathematical treatment of the obtained data shows that the relative standard deviation values do not exceed 2,8%.

The technique elaborated may be suggested as a simple, rapid, reliable and accurate method to determine benzylpenicillinum micro-amounts in the blood samples.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Навашин И.П., Фомина И.П.* Рациональная антибиотикотерапия. М., Медицина, 1982, с.57.
- [2] *Шведене Н.В., Боровская С.В.* // ЖАХ, 2003, т. 58, №11, с.1208.
- [3] *Fong G.W.K., Martin D.T., Johnson R.N., Kio B.T.* // J. Chromatogr., 1984, v.298, №3, p.351.
- [4] *Forsman U.* // Anal. Chim. Acta, 1983, v.146, p.71.
- [5] *Mioscu M., Haiduc J., Cormos D.C.* // Rev. Roum. Chim., 1998, v.33, №5, p.455.
- [6] *Coss Q.B., Pedrazzoli J.* // J. Chromatogr. A, 2003, v.987, №1-2, p.235.
- [7] *Wibawa J., Fowkes D.* // J. Chromatogr. B, 2002, v.774, №2, p.141.
- [8] *Кулагина Е.Г., Баринова О.В.* // Всероссийская конференция «Химический анализ веществ и материалов», тезисы докладов. М., 2000, с.64.
- [9] *Соколова Л.И., Черняев А.Л.* // ЖАХ, 2001, т. 56, №7, с.1177.
- [10] *Вартанян С.В., Хачатрян А.Г.* // Информационные технологии и управление, Ереван, Энциклопедия-Армения, 2001, т.3-2, с.86.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №1, 2008 Химический журнал Армении

542.61+546.562+549.6+543.3

**ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ
МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В ПРИРОДНЫХ
И СТОЧНЫХ ВОДАХ**

Ж. М. АРСТАМЯН и С. Г. МАНГАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 IX 2007

Исследовано взаимодействие хлоридного анионного комплекса меди (I) с основным красителем трифенилметанового ряда – метиловым зеленым. Образующийся ионный ассоциат извлекается этилацетатом. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата и т.д. Для восстановления меди (II) применяется аскорбиновая кислота.

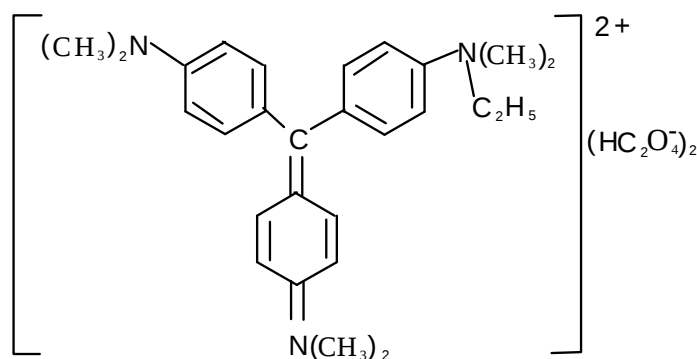
Разработанная методика применена для определения меди в промстоках металлургического производства и в природных водах.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Медь является необходимым элементом, участвующим в работе ряда гормонов и ферментов, однако при повышенных содержаниях она токсична [1]. В природных водах медь встречается как в ионной форме, так и в виде комплексных соединений и не превышает несколько *мкг/мл*. Более высокие концентрации меди встречаются в промстоках и в других загрязненных водах [2]. Охрана окружающей среды требует систематического контроля за содержанием меди в различных объектах. С этой целью приведенные в литературе методы немногочисленны. Ранее для определения микрограммовых количеств меди нами был применен экстракционно-абсорбциометрический метод с применением основных красителей трифенилметанового (ТФМ) ряда – кристаллического фиолетового (КФ) [3], малахитового зеленого (МЗ) [4] и бриллиантового зеленого (БЗ) [5]. Методы отличаются чувствительностью и избирательностью. Установлено, что реакционноспособной формой для определения меди является хлоридный комплекс меди (I). Для восстановления меди (II) применена аскорбиновая кислота в среде уксуснокислого буфера.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения другого представителя ТФМ ряда – метилового зеленого (МЗ). В отличие от других красителей МЗ имеет двухзарядный катион.

Формула метилового зеленого:



Согласно литературным данным, такие красители малореакционноспособны и образуют неэкстрагирующиеся ИА. С этой точки зрения взаимодействие меди (II) с МЗ представляет большой интерес и никем не изучено.

Экспериментальная часть

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

Навески препаратов МЗ марки «Reanal» и аскорбиновой кислоты (лекарственный препарат – витамин С) растворяли в воде и отфильтровывали. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16", а pH растворов – на потенциометре "ЛПУ-01" со стеклянным электродом.

Предварительными опытами установлено, что реакционноспособной формой является хлоридный анионный комплекс меди (I). В качестве восстановителя применена аскорбиновая кислота [3] в среде уксуснокислого буфера (pH ~5,5).

С целью установления оптимальных условий определения меди экстракцию проводили в зависимости от основных факторов. Так, для извлечения ионного ассоциата меди с МЗ в качестве экстрагентов испытаны хлорпроизводные предельных углеводородов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Опыты показали, что лучшим экстрагентом оказался этилацетат. Привлекает внимание тот факт, что ОП "холостого опыта" Ахол = 0. Максимальное светопоглощение экстрактов ИА наблюдается при длине волны $\lambda = 625-630 \text{ нм}$. Далее измерения проводили при $\lambda = 626 \text{ нм}$. Медь практически полностью извлекается из 1-2 N солянокислых растворов. Применение соляной кислоты одновременно

обеспечивает концентрацию хлор-иона для образования хлоридного анионного комплекса меди(I). Поэтому далее опыты проводили без добавления хлорида калия.

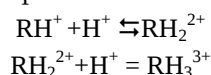
Оптимальная концентрация красителя составляет $1,72 \cdot 10^{-4}$ – $9,56 \cdot 10^{-4}$ М, а аскорбиновой кислоты – $2,5 \cdot 10^{-2}$ – $4,0 \cdot 10^{-2}$ М. Экстракционное равновесие создается за 0,5 мин. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R=0,98$. Медь (I) практически полностью извлекается из водных растворов однократной экстракцией.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации меди 0,156–2,5 мкг/мл, что составляет $1,2 \cdot 10^{-6}$ – $1,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент погашения:

$$\bar{\epsilon} = 1,09 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Исследовано влияние ионов, сопутствующих меди, в объектах окружающей среды, в частности, природных и сточных водах. Определению 2 мкг меди не мешают $3,6 \cdot 10^4$ -кратные количества Ca, Mg; $3,2 \cdot 10^4$ -кратные Al, Zn; $6,4 \cdot 10^3$ -кратные Ni, Co; $2 \cdot 10^2$ -кратные Mn. Мешают: Fe, Cd.

Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение меди (I) к катиону красителя в ИА равно 1:1. Несмотря на то, что исходные формы катиона МЗ и аниона меди (II) двухзарядные, в состав ИА входят однозарядные ионы. Это объясняется тем, что экстракция осуществляется при низкой кислотности водной фазы, где краситель переходит в реакционноспособную однозарядную форму. Известно, что ТФМ красители в той или иной степени подвергаются протонизации в более кислых растворах, т.е. при увеличении кислотности среды возможно образование двух или более протонизированных форм красителей.



При восстановлении меди(II) образуется CuCl_2^- однозарядная форма. Таким образом, состав ИА можно представить в виде: $[\text{RH}]^+[\text{CuCl}_2]^-$.

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

Определение меди в промстоках и в речной воде

После отстаивания и отфильтрования пробу воды¹ (25 мл) выпаривают досуха в корундовой чашке. Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе, и в 25 мл мерной колбе доливают до метки тем же буферным раствором.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 1,0 мл уксуснокислого буфера, 0,5 мл 0,05 М раствора аскорбиновой кислоты, через 2–3 мин приливают 1 мл 1 Н HCl, 0,5 мл 0,025% раствора МЗ, 4 мл этилацетата. После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта на спектрофотометре "СФ-16" при длине волны $\lambda=626 \text{ нм}$, $b=0,1 \text{ см}$.

Математическая обработка результатов приведена в таблице.

Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок
(P=0,95; n=6, $t_{\alpha} = 2,57$)

Объект	Cu, мкг		$\Delta \overline{C}_x$	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\Delta \overline{C}_x \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
	введено	найденно			
промстоки (фильтрат)	-	2,8			
	5,0	7,86	5,06	1,25	5,06±0,175 (5,235 - 4,885)
	10,0	12,75	9,95	1,35	9,95±0,14 (10,09 - 9,81)
речная вода (фильтрат)	-	0,9			
	5,0	6,0	5,10	1,10	5,1±0,1 (5,2-5,0)
	10,0	11,10	10,2	1,40	10,2±0,16 (10,36-10,04)

Разработанный нами метод более чувствителен, чем методы с КФ и МЗ, а также более чувствителен и избирателен, чем известные в литературе методы определения микрограммовых количеств меди.

**ՊՂՆՁԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱՉՈՎ
ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՀՈՍՔԱԶՐԵՐՈՒՄ**

Ժ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է պղնձի (I) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ՝ մեթիլային կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է էթիլացետատով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ ջրային միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը, լուծահանման ընտրողականությունը և այլն: Որպես պղնձի (II) վերականգնիչ կիրառվել է ասկորբինաթթուն:

Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է մետալուրգիական արտադրամասի հոսքաջրերում և գետի աղտոտված ջրում պղնձի որոշման համար:

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

Zh. M. ARSTAMYAN and S. H. MANGASARYAN

In interaction of cupric chloride anionic complex with threephenylmethane basic dye – methyl green has been studied. The colored ionic associate could be extracted by ethyl acetate in 1,0-2,0 *N* hydrochloric acid solution. The method is based on the reduction of copper (II) to copper (I) with ascorbic acid. The calibration graph obeyed Beer's law over the range 0,156-2,5 *mk*g/ml copper and the apparent molar absorptivity of the extract at 626 *nm* was $1.09 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The molar ratio between copper (I) chloride complex and methylgreen in ionic associate has been determined by Asmuse straight line and shifts of equilibrium methods, which (1:1). The influence of interfering elements on the determination of copper has been studied.

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

The proposed method is very sensitive and simple than those reported earlier.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1988, с.245.
- [2] Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М., Гостехиздат, 1963, с. 249.
- [3] Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г. // Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №2, с.48.
- [4] Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г. // Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №4, с.82
- [5] Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г. // Хим.ж.Армении, 2007, т.60, №3, с.471.
- [6] Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970, с.34.

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ КАК РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-
АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ**

Ж. М. АРСТАМЯН и С. Г. МАНГАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 IX 2007

Спектрофотометрически изучено взаимодействие и экстракция меди (II) с трифенилметановыми красителями: кристаллическим фиолетовым, малахитовым зеленым, бриллиантовым зеленым, метиловым зеленым и фуксином. Изучено влияние природы реагента, кислоты, органического растворителя. Найдены спектрофотометрические характеристики окрашенных экстрактов. Показаны возможности применения двухзарядного малореакционноспособного красителя метилового зеленого и фуксина (содержащего несколько гидрофильных $-NH_2$ -групп) для экстракционно-абсорбциометрического определения меди.

Табл. 1, библиограф. ссылок 13.

В аналитической практике трифенилметановые красители (ТФМК) занимают все большее место благодаря их высокой чувствительности и селективности.

Ранее нами были установлены оптимальные условия экстракционно-абсорбциометрического (ЭА) определения меди ТФМ красителями: кристаллическим фиолетовым [КФ] [1], малахитовым зеленым [МЗ] [2], бриллиантовым зеленым [БЗ] [3,4], метиловым зеленым [МеЗ] и фуксином [Ф]. Эти реагенты образуют с хлоридным анионным комплексом меди (I) ионные ассоциаты (ИА), но имеют структурные различия и отличаются по общей основности. МеЗ является двухзарядным, остальные – однозарядные, а Ф содержит несколько гидрофильных $-NH_2$ -групп.

Противоречивость литературных сведений об экстракционной способности этих красителей и отсутствие единых критериев оценки реагентов не дают возможности для их объективного сравнения и выбора лучших. С этой точки зрения важными

критериями могут быть интервал кислотности водной фазы, концентрация красителя, при которой оптическая плотность (ОП) экстрактов постоянная, относительная разница между ОП экстрактов ИА и простой соли красителя («холостого опыта») при λ_{max} ИА, коэффициент экстракции, молярный коэффициент погашения ИА в экстракте, число экстракции, время встряхивания и др.

Экспериментальная часть

Раствор меди (II) готовили растворением навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки "ч.д.а." в дистиллированной воде, добавляя по каплям разбавленный раствор H_2SO_4 для подавления гидролиза ($\text{pH} \sim 1,0$). Титр запасного раствора устанавливали комплексонометрическим методом. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой.

Растворы красителей марки "для микроскопии" (КФ), "ч.д.а." (МЗ, БЗ, Ф), "Reanal" (МеЗ) и аскорбиновой кислоты (медицинский препарат – витамин С) растворяли в воде и отфильтровывали. Уксуснокислый буфер готовили из CH_3COOH и CH_3COONa .

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

В качестве растворителей были испытаны продажные марки «х.ч.» и «ч.», хлорпроизводные предельных углеводов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты, а также бинарные смеси.

Выбор анионного комплекса меди (II). Известно, что при взаимодействии меди (II) и хлора образуется комплекс состава CuCl_n^{2-n} , где n может принимать значения от 1 до 4 [5]. Однако хлоридный анионный комплекс меди (II) оказался нереакционноспособным. Для изучения возможности применения хлоридного анионного комплекса меди (I) в качестве восстановителя была применена аскорбиновая кислота. Опыты показали, что восстановление меди (II) протекает в уксуснокислом буферном растворе ($\text{pH} \sim 5$). Однако уксуснокислая среда оказалась недостаточной для образования и экстракции ИА меди(I). Поэтому экстракцию проводили в присутствии HCl или H_2SO_4 (в присутствии KCl).

Методика работы

В делительной воронке к буферному раствору, содержащему медь (II), приливали аскорбиновую кислоту. Через 1-2 мин приливали HCl или H₂SO₄ (также KCl), краситель, растворитель, после минутного встряхивания разделяли и измеряли ОП органической фазы на спектрофотометре "СФ-16". Оптимальные условия образования и экстракции хлоридного анионного комплекса меди (I) с ТФМК приведены в таблице.

Обсуждение результатов

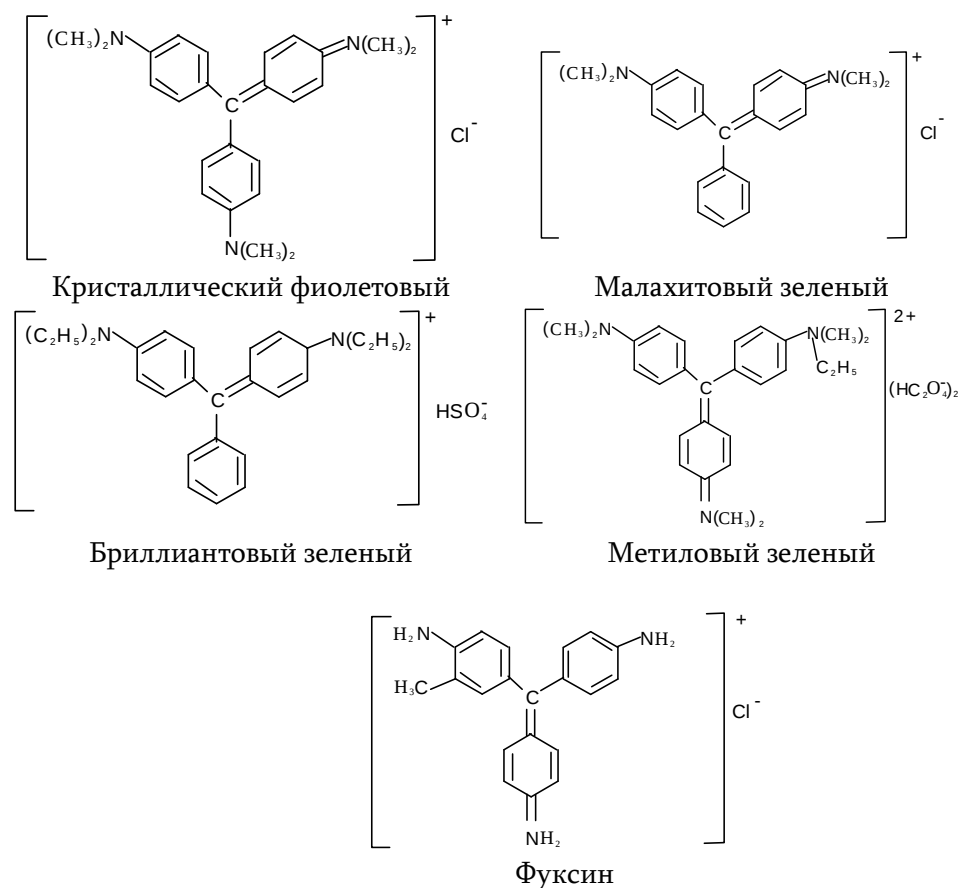
Изученные красители относятся к одному классу ТФМ – однозарядные, имеющие в своем составе электронодонорные (ЭД) заместители: -NH₂ (Ф), -N(CH₃)₂, (КФ, МЗ), -N(C₂H₅)₂ (БЗ), двухзарядный -N(CH₃)₂(C₂H₅) (МеЗ). Изучение образования и экстрагируемости ИА этих красителей с галогенидным комплексом меди (I) выявило неодинаковую склонность ТФМК к реакции с Cu (I). Одна из причин в составе и структуре красителей, в частности, в наличии и природе ЭД заместителей [6]. Известно, что ЭД заместители, обладающие неодинаковой силой электронодонорности, оказывают различное поляризующее действие на молекулы красителей с сопряженными двойными связями, вызывая различное смещение π-электронов [7]. Так, Ф, обладающий тремя ЭД аминогруппами, не образует экстрагируемого толуолом или бензолом ИА, по-видимому, из-за недостаточно сильной поляризации молекул с сопряженными двойными связями.

Алкирование аминогрупп ароматических колец красителя усиливает их электронодонорность и перемещение электронов по цепи сопряженных связей. Поэтому катионы ТФМК образуют экстрагируемые ИА с CuCl₂⁻. Те красители, которые имеют в составе два ЭД заместителя (-N(CH₃)₂) (МЗ) или более основной (БЗ), обладают большей склонностью к взаимодействию с CuCl₂⁻. Дальнейшее алкирование диметиламиногруппы (-N(CH₃)₂) красителя КФ до триметиламиногруппы (-N(CH₃)₃) выводит третье ароматическое кольцо из сопряжения цепи двойных связей с остальными кольцами, т. к. триметиламиногруппа теряет свою электронодонорность. В результате этого двухзарядный катион МеЗ не образует экстрагируемого толуолом ИА с CuCl₂⁻.

В основе взаимодействия CuCl₂⁻ с катионами красителей лежит образование ИА. Это подтверждается тем, что спектры поглощения водных растворов красителей практически идентичны спектрам экстрактов образуемых ими соединений, т.е. смещение электрона не наблюдается.

Способность ТФМК экстрагировать медь (I) хорошо объясняется предложенным Ломоносовым [8] механизмом ассоциации и экстракции.

Образование ассоциата происходит по участку катиона красителя, имеющему наибольшую плотность положительного заряда (на центральном атоме углерода катиона ТФМК). Критерием экстракционной способности красителей может служить суммарный заряд на участке ассоциации, который определяется двумя наиболее основными группами [9]. Величина зарядов на граничных группах, несущих максимальный положительный заряд, возрастает в ряду КФ–МЗ–БЗ [10]. В этом же ряду растет их способность экстрагировать медь (II).



Согласно [11], замена однозарядного катиона двухзарядным приводит к резкому уменьшению коэффициента распределения ассоциата.

Таблица

Реагент	Экстрагент	λ экстракта, <i>нм</i>	Оптимальная кислотность	Концентрация красителя, М	Подчиняе мость закону Бера, <i>мкг/мл</i>	Молярный коэффициент свопоглощения	Коэффициент экстракции
КФ	толуол	600-610	1,0-2,0 М НСl	$1,22 \cdot 10^{-3}$ - $1,96 \cdot 10^{-3}$	0,125-5,0	$8,4 \cdot 10^4 \cdot 500$	0,98
МЗ	бензол	620-630	1,0 М НСl	$1,37 \cdot 10^{-3}$ - $2,19 \cdot 10^{-3}$	0,125-5,0	$8,7 \cdot 10^4$	0,97
БЗ	дихлорэтан CCl ₄ (1:2)	625-630	0,5-1,0 М НСl	$4,16 \cdot 10^{-4}$ - $8,32 \cdot 10^{-4}$	0,0125-5,0	$1,01 \cdot 10^5$	0,97
БЗ	бензол	620-640	0,5-1,0н H ₂ SO ₄ (0,36-0,48 М KCl)	$1,04 \cdot 10^{-3}$ - $1,45 \cdot 10^{-3}$	0,20-6,25	$8,2 \cdot 10^4$	0,965
МеЗ	этилацетат	625-630	1,0-2,0 М НСl	$1,72 \cdot 10^{-4}$ - $2,58 \cdot 10^{-4}$	0,156-2,5	$1,09 \cdot 10^5$	0,98
Ф	дихлорэтан	535-545	pH= 2,0 H ₂ SO ₄ (0,36-0,48 М KCl)	$1,184 \cdot 10^{-3}$ - $2,072 \cdot 10^{-3}$	0,625-2,5	$6,1 \cdot 10^4 \cdot 700$	0,945

Однако экстракционная способность зависит также от склонности красителя к протонизации, т.е. при увеличении кислотности среды возможно образование двух или более протонизированных форм реагентов. Опыты показали, что извлечение меди бензолом или толуолом для реагентов КФ, МЗ протекает соответственно при 1,0-2,0 и 1,0 М HCl, т.е. реагенты по склонности к протонизации различаются незначительно. Двухзарядный реагент MeЗ с медью (I) не извлекается бензолом. Для количественного извлечения меди необходимо использовать более полярные растворители. Таким оказался этилацетат. Однако кислотность водной фазы также составляет 1,0-2,0 М HCl ($\epsilon=1,09 \cdot 10^5$). При применении более полярной смеси дихлорэтана с CCl₄, (1:2) для извлечения меди с БЗ также протекает при 0,5-1,0 М HCl, т.е. интервал кислотности не расширяется, но повышается чувствительность реакции ($\epsilon=1,01 \cdot 10^5$). Замена HCl на H₂SO₄ не влияет на степень протонизации. Лишь при БЗ лучшим экстрагентом является бензол, при котором извлечение меди протекает при 0,5-1,0 М H₂SO₄ в присутствии KCl ($A_{хол} = 0$), однако уменьшается чувствительность реакции ($\epsilon= 8,2 \cdot 10^4 \pm 700$).

В отличие от других красителей фуксин содержит несколько гидрофильных групп (-NH₂), которые сильно взаимодействуют с молекулами воды и ухудшают экстракцию ионов малополярными растворителями [12]. Опыты показали, что извлечение меди можно осуществить более полярным растворителем – дихлорэтаном, из pH 2 по H₂SO₄ растворов (в присутствии 0,36-0,48 М KCl). Образование соединения при более низкой кислотности характеризует сравнительно малую прочность связи R⁺-CuCl₂⁻. Метод также малочувствителен $\epsilon= 6,1 \cdot 10^4 \pm 700$).

В образовании ионных ассоциатов во всех случаях принимает участие однозарядная форма красителей. Это хорошо согласуется с теорией экстракционных процессов, поскольку мольное отношение катионов красителей к аниону меди(I) составляет 1:1, что было установлено методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия. Одновременно подтверждается и тот факт, что медь(I) также образует однозарядный анионный комплекс состава CuCl₂⁻. Таким образом, состав ИА можно представить так: [R⁺] [CuCl₂⁻].

Методом повторной экстракции [13] найдены коэффициенты экстракции, т.е. однократного извлечения (R). Из таблицы следует, что во всех случаях R = 0,97-0,98, лишь при фуксине R = 0,945.

Экстракция – динамичный процесс, протекающий с различной скоростью. В момент установления равновесия в системе "водный раствор – органический растворитель" скорости процессов экстракции и реэкстракции становятся равными. Опыты показали, что во всех случаях экстракционное равновесие достигается за 0,5-1,0 мин. Согласно [6], увеличение концентрации красителей уменьшает реэкстракцию ИА. Из таблицы следует, что концентрация красителей при применении бензола или толуола составляет $\sim 10^{-3}$ М, а при применении более полярных

растворителей (дихлорэтан, CCl_4 , этилацетат) составляет $\sim 10^{-4}\text{M}$. Применение полярного растворителя связано с дезагрегацией красителя, входящего в состав ИА, и образованием мономерных форм, имеющих высокий молярный коэффициент погашения. В случае Me_3OP экстрактов растет одновременно и за счет увеличения коэффициента экстракции.

Разработанные методы обладают сравнительно высокой селективностью, т. к. определению меди не мешают $\sim 10^4$ -кратные по сравнению с Cu(II) количества многих сопутствующих меди ионов в природных объектах.

Во всех случаях замечена прямолинейная зависимость ОП экстрактов от концентрации меди, т.е. подчиняемость основному закону фотометрии, что позволяет применить разработанные методы для определения меди в природных и сточных водах.

ՏՐԻՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ՝ ՈՐՊԵՍ ԱԶԴԱՆՅՈՒԹԵՐ ՊՂՆՁԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է պղնձի (II) փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկա-
նյութեր՝ բյուրեղային մանուշակագույնի (ԲՄ), մալաքիտային կանաչի (ՄԿ), շողակնյա
կանաչի (ՇԿ), մեթիլկանաչի (ՄԵԿ), ֆուքսինի (Ֆ) հետ: Ցույց է տրված ներկանյութի և թթվի
բնույթի, միջավայրի թթվության, օրգանական լուծիչի ազդեցությունը իոնական
ասոցիատների լուծահանման ընթացքի վրա: Ցույց է տրված նաև երկլիցք մեթիլկանաչի և
մի քանի ջրասեր $-\text{NH}_2$ խմբեր պարունակող ֆուքսինի կիրառման հնարավորությունը
պղնձի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշման համար: Ըստ մեթոդի զգայունության
աճման հաստատված է հետևյալ շարքը. ՄԵԿ>ՇԿ>ՄԿ>ԲՄ>Ֆ:

COMPARATIVE CHARACTER OF BASIC TRIPHENYLMETHANE DYES AS REAGENT FOR EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF COPPER

Zh. M. ARSTAMYAN and S. H. MANGASARYAN

The interaction and solvent extraction of copper(I) with 5 triphenylmethane dyes (TPMD) have
been studied spectrophotometrically. The effect of the nature of the reagent, acid and organic solvent
and the medium acidity on the extraction has been studied. Spectrophotometric characteristics of the

coloured compounds have been determined. The extractability of TPMD explain well by mechanism of association and extraction which were developed Lomonosov.

The value of the effective positive charge in the section of association of the organic cation has been considered to be the extractability criterion. The cation section limited by the two most basic groups of the dye is responsible for the association.

Quantitative extraction of copper by methylgreen (which cation have a two positive charge) carry out more polar organic solvent ethyl acetate. Unlike other dyes fuchsine content hydrofill -NH₂ groups and extracted by dichlorethane from pH~2 H₂SO₄ aqueous phase because stability of ion associate with fuchsine is small.

The sensitivity of TPMD with regard copper follows the order: methylgreen >brilliant green> malachite green> crystal violet> fuchsine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №2, с. 48.
- [2] *Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 82.
- [3] *Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.* // Хим.ж.Армении, 2007, т. 60, №3, с. 471.
- [4] *Мангасарян С.Г., Мкртчян Ш.В., Арстамян Ж.М.* // Ученые записки ЕГУ, 2007, №3, с. 103.
- [5] *Кирпичникова И.П., Налбандян Р.М.* // Журнал физической химии, 1969, т. 43, №9, с. 2256.
- [6] *Бабянскас А.А., Раманаускас Э.И., Буникене Л.В., Сапрагонене М.С.* // Научные труды вузов Литовской ССР. Химия и хим.технология, 1982, т. 24, с. 9.
- [7] *Степанов Б.И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М., Химия, 1971, с. 32.
- [8] *Ломоносов С.А., Николаев А.В.* // ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 354.
- [9] *Ломоносов С.А.* // Журнал аналитической химии, 1967, т.22, №8, с.1125.
- [10] *Ломоносов С.А., Звездин И.К., Инишев В.Д.* // Журнал аналитической химии, 1969, т. 24, №7, с. 1115.
- [11] *Яцимирский К.В.* // Изв. вузов. Химия и хим.технология, 1960, т. 3, с. 823.
- [12] *Щербов Д.П.* // Заводская лаборатория, 1952, т. 18, №11, с. 1310.
- [13] *Киш П.П., Букович А.М.* // Укр.хим.ж., 1969, т. 35, с. 1290.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.493

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ N-АЛКИЛИРОВАНИЯ
2,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 5-ИМИДАЗОЛОНОВ

В. О. ТОПУЗЯН, М. М. КАЗАНДЖЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

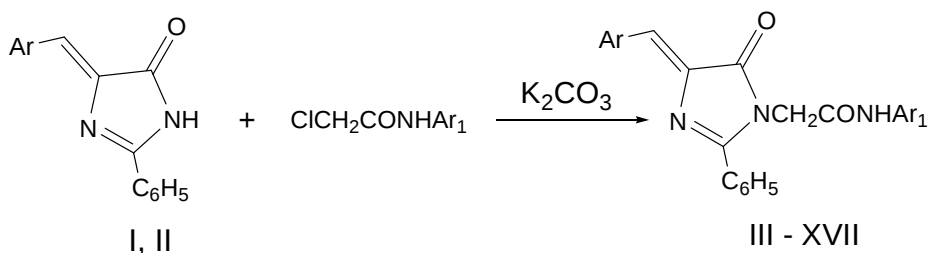
Институт тонкой органической химии им. А.Л. Мнджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 16 VII 2007

С целью синтеза новых производных 1,2-дизамещенных 4-арилиден-5-имидазолонов изучено взаимодействие 2,4-дизамещенных 5-имидазолонов с анилидами хлоруксусной кислоты и найдены оптимальные условия N-алкилирования указанных гетероциклических систем.

Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

Известно, что 2,4-дизамещенные 5-имидазолы представляют интерес как физиологически активные вещества. Согласно литературным данным, они проявляют противосудорожную [1], антибактериальную [2], противоопухолевую [3] и противовоспалительную [4] активность. 4-Арилиден-5-имидазолы также проявляют ингибирующую активность по отношению к моноаминооксидазе [1]. С целью синтеза новых физиологически активных производных 5-имидазольного ряда нами изучено алкилирование 2-фенил-4-арилиден-5-имидазолонов (I и II). В качестве акцептора хлористого водорода использовали K_2CO_3 .



I Ar = C₆H₅; II Ar = 3,4-CH₂O₂C₆H₃; III Ar = C₆H₅, Ar₁ = C₆H₅; IV Ar = C₆H₅, Ar₁ = C₆H₄COCH₃-4; V Ar = C₆H₅, Ar₁ = C₆H₄CH₃-2; VI Ar = C₆H₅, Ar₁ = C₆H₄CH₃-3; VII) Ar = C₆H₅, Ar₁ = C₆H₄CH₃-4; VIII Ar = C₆H₅, Ar₁ = C₆H₄OCH₃-4; IX Ar = C₆H₅, Ar₁ = C₆H₄OC₂H₅-4; X Ar = C₆H₅, Ar₁ = C₆H₄COOC₂H₅-4; XI Ar = C₆H₅, Ar₁ = C₆H₄Cl-3; XII Ar = C₆H₅, Ar₁ = C₆H₄Cl-4; XIII Ar = C₆H₅, Ar₁ = CH₂C₆H₅; XIV Ar = 3,4-CH₂O₂C₆H₃; Ar₁ = C₆H₅; XV Ar = 3,4-CH₂O₂C₆H₃, Ar₁ = C₆H₄OCH₃-4; XVI Ar = 3,4-CH₂O₂C₆H₃; Ar₁ = C₆H₄CH₃-4; XVII Ar = 3,4-CH₂O₂C₆H₃; Ar₁ = C₆H₄OCH₃-4;

Оптимальные условия проведения реакции выявлены на примере синтеза 1-(2-фенил-4-бензилиден-5-имидазолон)ацетанилида (III), 1-(2-фенил-4-бензилиден-5-имидазолон)ацеттолуида (VII) и 1-[2-фенил-4-(3,4-диоксиметиленбензилиден)]-5-имидазолон)ацетанилида (XIV). Из полученных данных, приведенных в табл. 1, можно заключить, что реакция N-алкилирования 5-имидазолон амидами хлоруксусной кислоты лучше протекает в среде ацетонитрила при кипячении реакционной смеси в течение 0,5-2 ч (табл. 1, оп. 6 и 9).

Таблица 1

**Влияние растворителя, температуры и времени проведения реакции
на выход соединений III (1-7), VII (8,9) и XIV (10,11)**

№	Растворитель	Температура	Время, ч	Выход, %
1	Ацетон	темп.кипения	3	28
2	ДМФА	темп.комн.	48	40
3	ДМФА	темп.кипения	0,25	72
4	ДМФА	- " -	1	41
5	Ацетонитрил	- " -	2	40
6	Ацетонитрил*	- " -	3	78
7	Ацетонитрил	- " -	4	66
8	Ацетонитрил	темп.комн.	48	32
9	Ацетонитрил	темп.кипения	0,5	91
10	ДМФА	- " -	1	63
11	Ацетон	- " -	5,5	42

* При использовании в качестве основания Li₂CO₃, а также в отсутствие основания реакция не идет.

Таблица 2

Время проведения реакции и физико-химические данные соединений
III-XVII, синтезированных кипячением реакционной смеси в среде ацетонитрила (А), ДМФА
(Б) или ацетона (В)

Соединение	Время проведения реакции, ч	Растворитель	Выход, %	Т.пл., °С	R _f	Найдено, % N	Брутто-формула	Вычислено, % N
III	3	А	78,6	252-255	0,50	10,87	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₂	11,01
IV	3	-“-	59,5	253-256	0,46	10,21	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₃	9,93
V	1	-“-	94,9	241-244	0,76	10,39	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₂	10,63
VI	3	-“-	82,3	238-240	0,49	10,43	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₂	10,63
VII	0,5	-“-	91,1	268-270	0,72	10,38	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₂	10,63
VIII	1	-“-	85,1	234-236	0,69	10,43	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₃	10,21
IX	3	-“-	61,2	228-231	0,70	9,80	C ₂₆ H ₂₃ N ₃ O ₃	9,87
X	2,5	-“-	33	208-210	0,74	8,99	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₄	9,26
XI	3	-“-	36,1	221-223	0,72	10,33	C ₂₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	10,10
XII	3	-“-	30,0	239-242	0,68	10,07	C ₂₄ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	10,10
XIII	1	-“-	65,5	223-226	0,67	10,50	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₂	10,62
XIV	2,5	Б	63,4	299-303	0,42	10,11	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₄	9,88
XV	2,5	-“-	66,2	297-300	0,62	9,05	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₅	9,22
XVI	2,5	-“-	58,9	313-315	0,50	9,81	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₄	9,56
XVII	8,5*	В	46,4	253-256	0,68	9,14	C ₂₇ H ₂₁ N ₃ O ₅	8,99

* Через 2,5 ч к реакционной смеси добавлен ДМФА.

Таблица 3

Данные ^1H ЯМР спектров некоторых синтезированных соединений

Соединение	C=CH (с)	NCH ₂ (с)	NH (с)	Ароматические протоны	Другие протоны
III	7,15	4,52	10,09	7,03 _T (1H, j 7,3); 7,24 _M (2H); 7,31-7,45 _M (3H);	–
IV	7,14	4,55	10,43	7,34-7,45 _M (3H); 7,49-7,55 _M (3H); 7,66 _M (2H); 7,83-7,88 (4H); 8,26 _M (2H)	2,50 _C (3H, CH ₃)
VII	7,14	4,49	9,98	7,03 _M (2H); 7,35-7,45 _M (5H); 7,49-7,58 _M (3H); 7,87 _M (2H); 8,26 _M (2H).	2,30 _C (3H, CH ₃)
VIII	7,14	4,48	9,94	6,78 _M (2H); 7,37-7,45 _M (5H); 7,49-7,57 _M (3H); 7,88 _M (2H); 8,26 _M (2H).	3,75 _C (3H, OCH ₃)
X	7,15	4,55	10,41	7,34-7,46 _M (3H); 7,50-7,57 _M (3H); 7,65 _M (2H); 7,85-7,91 _M (4H); 8,27 _M (2H).	1,38 _T (3H, J 7.1, CH ₃); 4,29 _K (2H, J 7.1, OCH ₂)
XII	7,14	4,51	10,23	7,22 _M (2H); 7,34-7,46 _M (3H); 7,49-7,58 _M (5H); 7,87 _M (2H); 8,26 _M (2H).	–
XIII	7,13	4,35	8,59	7,16-7,31 _M (5H); 7,36-7,60 _M (6H); 7,83 _M (2H); 8,25 _M (2H).	4,31 _D (2H, J=5,9, NHCH ₂)
XIV	7,08	4,15	10,09	6,87 _D (1H J=8,1); 7,00 _{TT} (1H J=7.4); 7,24 _M (2H); 7,49-7,58 _M (6H); 7,86 _M (2H); 8,14 _D (1H J=1,5).	6,07 _C (2H OCH ₂ O)
XVI	7,07	4,48	9,98	6,87 _D (1H J=8,1); 7,03 _M (2H); 7,41 _M (2H); 7,50-7,55 _M (3H); 7,56 _{ДД} (1H J=8,1, J=1,3); 8,13 _D (1H J=1,7); 7,86 _M (2H).	2,30 _C (3H CH ₃); 6,07 _C (2H OCH ₂ O)
XVII	7,07	4,46	9,94	6,87 _D (1H J=8,1); 6,78 _M (2H); 7,44 _M (2H); 7,50-7,55 _M (3H); 7,56 _{ДД} (1H J=8,1, J=1,7); 8,13 _D (1H J=17,86 _M (2H).	2,75 _C (3H OCH ₃); 6,07 _C (2H OCH ₂ O)

В связи с этим алкилирование 2-фенил-4-бензилиден- (I) и 2-фенил-4-(3,4-диоксиметилбензилиден)-5-имидазолонов (II) ариламидами хлоруксусной кислоты проводили в среде ацетонитрила в условиях кипячения реакционной смеси (табл. 2).

В спектрах ЯМР ^1H некоторых синтезированных соединений синглетный сигнал протона экзоциклической винильной группы $\text{CH}=\text{C}$ проявляется при 6,93-7,17 м.д., что свидетельствует о Z-конфигурации этих соединений (табл. 3).

Исследованы антибактериальные свойства соединений III-XVII. В опытах использовались грамположительные стафилококки 209р и 93, а также грамотрицательные палочки – кишечная, дизентерийная. Биологические исследования показали, что исследованные соединения не проявляют антибактериальной активности.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре “Specord M-80”. Спектры ЯМР получены на приборе “Varian Mercury 300”. Чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254” в системе толуол – гексан – этанол, 1:1:1, обнаружение проводили при УФ облучении и парами йода. Ненасыщенные 5-имидазолы I и II получены по методике [5]. Ариламида хлоруксусной кислоты синтезированы по методу [6].

Алкилирование 2-арил-4-арилиден-5-имидазолонов аниламидами хлоруксусной кислоты. К раствору 0,002 моля 5-имидазолона I или II в 25 мл ацетонитрила или ДМФА добавляли 0,002 моля анилида хлоруксусной кислоты и 0,006 моля карбоната калия. Смесь кипятили от 0,25 – 3 ч (табл. 1 и 2), после чего добавляли 100 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола. Результаты опытов и физико-химические данные синтезированных соединений приведены в табл. 1 и 2, данные ЯМР ^1H спектров – в табл. 3.

2,4-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 5-ԻՄԻԴԱԶՈԼՈՆՆԵՐԻ N-ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ, Մ. Մ. ՂԱԶԱՆՋՅԱՆ և Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Նպատակ ունենալով սինթեզել 1,2-երկտեղակալված 4-արիլիդեն-5-իմիդազոլոնների նոր ածանցյալներ՝ հետազոտել ենք 2,4-երկտեղակալված 5-իմիդազոլոնների փոխազդեցությունը քլորքացախաթթվի անիլիդների հետ: Փորձերն իրականացվել են տարբեր լուծիչներում և ջերմաստիճաններում: Հետազոտված է նաև ռեակցիայի տեևողությունից կախված նպատակային միացության գոյացման քանակը: Որպես քլորաջրածնի ակցեպտոր կիրառվել են կալիումի և լիթիումի կարբոնատները: Արդյունքում մշակված են նշված հետերոցիկլիկ համակարգերի N-ալկիլման ռեակցիայի բարենպաստ պայմաններ:

Վերջինները կիրառվել են 15 եռտեղակալված իմիդազոլոնների սինթեզելու համար: Ուսումնասիրված է սինթեզված միացությունների հակաբակտերիալ ազդեցությունը մի շարք գրամդրական և գրամբացասական շտամների վրա: Կենսաբանական հետազոտությունները ցույց են տվել, որ փորձարկված միացությունները զուրկ են հակամանրէային ակտիվությունից:

INVESTIGATION OF THE N-ALKYLATION REACTION OF 2,4-DISUBSTITUTED 5-IMIDAZOLONES

V. O. TOPUZYAN, M. M. GHAZANJYAN and R. V. PARONIKYAN

In connection with synthesis of new derivatives of the 1,2-disubstituted 4-arylidene-5-imidazolones the interaction of 2,4-disubstituted 5-imidazolones with anilides of chloroacetic acid has been studied. Based on the obtained results developed synthetic method of alkylation of the mentioned heterocyclic systems. The experiments have done in different solvents and temperatures. It was studied the quantity of formation of purposeful compound depended on reaction period. As hydrochloric acid acceptor agent, it were used potassium and lithium carbonates. As a result were adapted the favourable conditions for N-alkylation reaction of the mentioned heterocyclic systems. There were used for synthesizing 15 three-substituted imidazolones. It was studied the antibacterial activity of synthesized compounds of some gram-negative and gram-positive cultures. The experimental compounds had not antibacterial activity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Verma M., Chaturvedi A.K., Chaudnari A., Parmar S.S.* // J. Pharm. Sci., 1974, v.63, 111, p.1741.
- [2] *El-Mariah F., Allimony H.-S., H.,* // Ind. J. Chem., 2000, v.39B, p.36.
- [3] *Mansour A.K., Eid M.M., Khalil N.S.A.M.* // Molecules, 2003, v.8, p.744.
- [4] *Pande K., Kalsi R., Ghalla T.N., Barthwal J.P.* // Pharmazie, 1987, v.42, №4, p. 269
- [5] *Badz M.Z.A., El-Sherief H.A.H., Tadros M.E.* // Ind. J.Chem., 1979, v.18B, №3, p.240.
- [6] *Dalglish Ch.E., Mann F.G.* // J. Chem. Soc., 1947, p. 559.

**ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЙ АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
(S)-О-МЕТИЛСЕРИНА**

А. С. САГИЯН, А. С. БАГДАСАРЯН и Л. Л. МАНАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 VI 2007

Синтезированны новые комплексы иона Ni^{II} оснований Шиффа дегидроаланина с модифицированными хиральными вспомогательными реагентами – (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-диметилбензил)пирролидин-2-карбоксамидом [(S)-3,4-DMBPB] и (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(2-хлорбензил)пирролидин-2-карбоксамидом [(S)-2-CBPB], и исследовано асимметрическое присоединение метанола к их C=C связи. Разработан высокоселективный метод асимметрического синтеза важной небелковой аминокислоты (S)-О-метилсерина ($ee > 99\%$).

Табл. 1, библиограф. ссылок 14.

Энантиомерно чистые небелковые α -аминокислоты являются важными компонентами многих физиологически активных пептидов, антибиотиков и других лекарственных препаратов [1-3]. К числу таких соединений относятся также О-алкилзамещенные β -окси- α -аминокислоты [4]. В последнее время существенно возрос интерес к оптически активным изотопно-меченым аналогам небелковых аминокислот, успешно применяемым в позитронной эмиссионной томографии в качестве радиофармпрепаратов для эффективной диагностики онкологических заболеваний на ранней стадии развития [5].

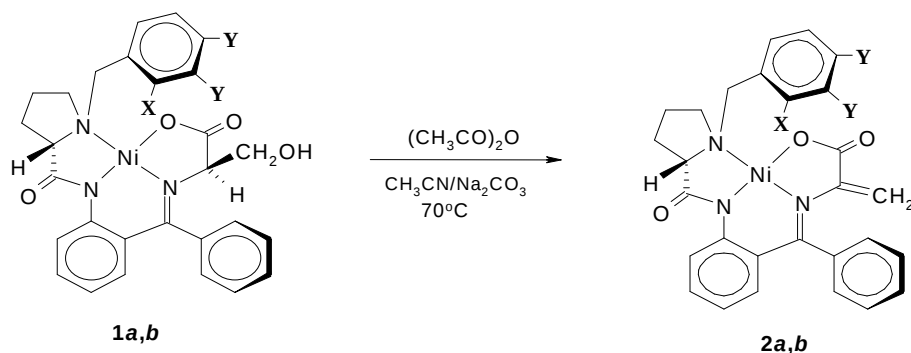
Ранее были разработаны методы асимметрического синтеза α - и β -замещенных α -аминокислот, основанные на асимметрическом С-алкилировании аминокислотных и нуклеофильном присоединении дегидроаминокислотных остатков в Ni^{II} комплексах их оснований Шиффа с хиральными вспомогательными реагентами – (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-бензилпирролидин-2-карбоксамидом [(S)-BPB] и (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)пирролидин-2-карбоксамидом

[(*S*)-3,4-DCBPB] [6-9]. Недавно были синтезированы и исследованы новые модифицированные комплексы аминокислот на основе хиральных реагентов – (*S*)-*N*-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-диметилбензил)пирролидин-2-карбоксамид [(*S*)-3,4-DMBPB] и (*S*)-*N*-(2-бензоилфенил)-1-(2-хлорбензил)пирролидин-2-карбоксамид [(*S*)-2-CBPB] [10,11]. При этом на примере реакции *C*-алкилирования показано увеличение стереоселективности и сокращение продолжительности синтезов в ряду комплексов хиральных реагентов (*S*)-BPB, (*S*)-3,4-DCBPB, (*S*)-3,4-DMBPB и (*S*)-2-CBPB. Следовательно, можно ожидать увеличения диастереоселективности и сокращения продолжительности синтезов в реакциях нуклеофильного присоединения при использовании модифицированных комплексов дегидроаланина на основе (*S*)-3,4-DMBPB и (*S*)-2-CBPB, что приведет к высокоселективному и скоротечному синтезу (*S*)- β -замещенных α -аминокислот.

В настоящей работе была исследована возможность высокоселективного и скоротечного асимметрического синтеза важной небелковой аминокислоты (*S*)-*O*-метилсерина с применением нуклеофильных комплексов дегидроаланина хиральных вспомогательных реагентов (*S*)-3,4-DMBPB и (*S*)-2-CBPB.

Модифицированные комплексы дегидроаланина (**2a,b**) были получены из соответствующих комплексов (*R*)-серина **1a,b** последовательным *O*-ацетилированием и элиминированием остатка уксусной кислоты. Исходные комплексы (*R*)-серина (**1a,b**) были синтезированы согласно [11]. *O*-ацетилирование комплексов **1a,b** и деацетоксилирование осуществляли в среде $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Полное деацетоксилирование наблюдается при нагревании реакционной смеси до 70°C в течение 2 ч с образованием модифицированных комплексов дегидроаланина – $\text{Ni}^{\text{II}}-(S)\text{-2-CBPB-}\Delta\text{-Ala}$ (**2a**) и $\text{Ni}^{\text{II}}-(S)\text{-3,4-DMBPB-}\Delta\text{-Ala}$ (**2b**) (схема 1).

Схема 1

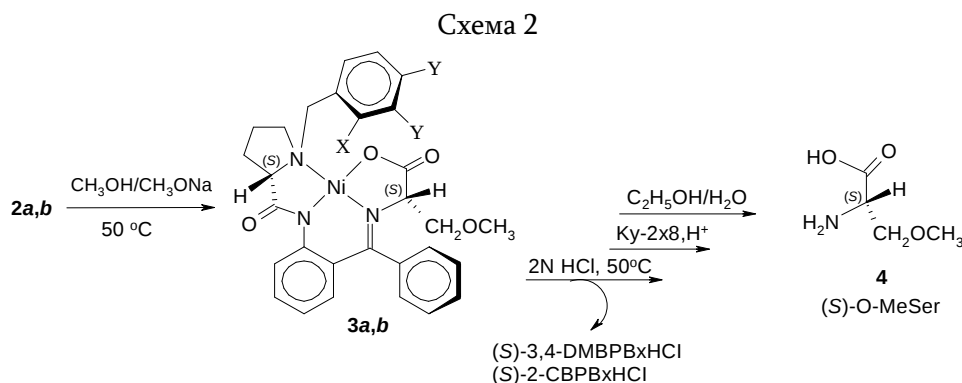


$\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{H}$; $\text{Ni}^{\text{II}}-(S)\text{-2-CBPB-}(R)\text{-Ser}$ (**1a**); $\text{Ni}^{\text{II}}-(S)\text{-2-CBPB-}\Delta\text{-Ala}$ (**2a**)

$\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{CH}_3$; $\text{Ni}^{\text{II}}-(S)\text{-3,4-DMBPB-}(R)\text{-Ser}$ (**1b**); $\text{Ni}^{\text{II}}-(S)\text{-3,4-DMBPB-}\Delta\text{-Ala}$ (**2b**)

Продукты деацетоксилирования были выделены из реакционной смеси хроматографированием на SiO_2 [30x3 см, $\text{CHCl}_3\text{--CH}_3\text{COCH}_3$ (5:1)] и установлены их структуры спектральными методами (см. экспер. часть). Выходы комплексов $\text{Ni(II)-(S)-2-CBPB-}\Delta\text{-Ala}$ (**2a**) и $\text{Ni(II)-(S)-3,4-DMBPB-}\Delta\text{-Ala}$ (**2b**) составляют 76 и 75%, соответственно.

Синтезированные модифицированные комплексы дегидроаланина (**2a,b**) далее исследовались в асимметрических реакциях нуклеофильного присоединения метанола к $\text{C}=\text{C}$ связи дегидроаланина. Присоединение осуществляли в среде CH_3ONa при нагревании до 50°C (схема 2).



$\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{H}$; $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-2-CBPB-(S)-O-MeSer}$ (**3a**)

$\text{X}=\text{H}$, $\text{Y}=\text{CH}_3$; $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-3,4-DMBPB-(S)-O-MeSer}$ (**3b**)

По данным ТСХ, в результате нуклеофильного присоединения образуется смесь (*S,S*) и (*S,R*)-диастереомерных комплексов О-метилсерина с большим избытком диастереомера с (*S,S*)-абсолютной конфигурацией. Стереоселективность синтеза (*ee*) была определена методом хирального ГЖХ-анализа смеси аминокислот, полученной после кислотного разложения смеси диастереомерных комплексов и ионообменного выделения аминокислоты. Результаты асимметрического присоединения приведены в таблице.

Для сравнения в таблице приведены также данные, полученные ранее с использованием комплексов дегидроаланина на основе хиральных реагентов (*S*)-BPB (оп. 4) и (*S*)-3,4-DCBPB (оп. 3). Сравнение показывает, что при переходе от комплекса дегидроаланина с незамещенным хиральным реагентом (*S*)-BPB к комплексам на основе модифицированных хиральных вспомогательных реагентов (*S*)-3,4-DCBPB, (*S*)-3,4-DMBPB, (*S*)-2-CBPB наблюдается увеличение диастереоселективности синтеза и уменьшение продолжительности асимметрической реакции нуклеофильного присоединения. Причем наиболее высокие по стереоселективности результаты были зафиксированы в случае использования модифицированного комплекса дегидроаланина $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-2-CBPB-}\Delta\text{-Ala}$ (**2a**). Основные диастереомерные комплексы **3a** и **3b** были выделены методом

препаративной ТСХ и установлены их структуры и абсолютные конфигурации спектральными методами анализа.

Таблица

Результаты присоединения метанола к комплексам **2a** и **2b** при 50 °С

Опыт	Исходный комплекс	Время, мин	е _е , % **	Хим. выход, % ***
1	Ni ^{II} -(S)-2-CBPB-Δ-Ala (2a)	30	99,04	76
2	Ni ^{II} -(S)-3,4-DMBPB-Δ-Ala (2b)	30	96,68	75
3 *	Ni ^{II} -(S)-3,4-DCBPB-Δ-Ala	180	93,40	80
4 *	Ni ^{II} -(S)-BPB-Δ-Ala	60	~90	90

* – литературные данные [6,12];

** – *е_е* (энантиомерный избыток) определен методом хирального ГЖХ;

*** – химический выход на стадии нуклеофильного присоединения.

После кислотного разложения смеси диастереомерных комплексов продуктов нуклеофильного присоединения (до хроматографирования) была выделена целевая аминокислота (S)-O-метилсерин (**4**) ионообменным методом и кристаллизацией из смеси C₂H₅ОН/Н₂O (1/1). Спектральные данные синтезированной аминокислоты **4** однозначно совпадают с литературными данными [6].

Экспериментальная часть

Спектры ¹H-ЯМР регистрировались на приборе «Varian Mercury 300VX». Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin-Elmer 341». В работе использовались аминокислоты и другие реагенты фирмы «Aldrich». Энантиомерный ГЖХ-анализ аминокислоты в виде N-трифторацетильных производных изопропиловых эфиров проводили на хиральной фазе типа "ChirasilVal" [13,14].

Исходные комплексы Ni(II)-(S)-2-CBPB-(R)-Ser (**1a**) и Ni(II)-(S)-3,4-DMBPB-(R)-Ser (**1b**) синтезировали согласно [11].

Синтез комплексов Ni(II)-(S)-2-CBPB-Δ-Ala (2a**) и Ni(II)-(S)-3,4-DMBPB-Δ-Ala (**2b**).** К раствору 15,7 г (0,028 моля) комплекса **1a** [или 14,4 г (0,025 моля) комплекса **1b**] в 45,5 мл CH₃CN добавляют 14,1 г (0,136 моля) Na₂CO₃ и 4,3 мл (0,045 моля) уксусного ангидрида и перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем температуру реакционной смеси поднимают до 70 °С и продолжают перемешивание еще 1 ч. За ходом реакции O-ацетилирования и

деацетоксилирования следили методом ТСХ [SiO₂, CHCl₃/CH₃COCH₃ (5:1)] по исчезновению следов исходного комплекса **1a** (или **1b**) и промежуточных комплексов О-ацетилсерина. Реакционную смесь фильтруют, осадок промывают хлороформом, органический слой упаривают досуха. Получают 9,3 г (0,017 моля) (61%) Ni(II)-(S)-2-СВРВ-Δ-Ala (**2a**) и 8,38 г (0,0145 моля) (60%) Ni(II)-(S)-3,4-DMBPВ-Δ-Ala (**2b**).

Ni^{II}-(S)-2-СВРВ-Δ-Ala (2a): T_{пл}=235-237°C: [α]_D²⁰ = +4221,15° (с 0,052, CHCl₃). Найдено, %: С 61,72; Н 4,39; N 8,93. C₂₈H₂₄O₃N₃NiCl. Вычислено, %: С 61,74; Н 4,41; N 8,82. Спектр ЯМР ¹H (DMSO, δ м.д.): 2,12-2,31 м (2H, β-H Pro), 2,61 м (1H, γ-H Pro), 2,80 м (1H, γ-H Pro), 3,81 и 4,22 (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB}= 12,7), 3,31 м (1H, δ-H Pro), 3,56 м (1H, α-H Pro), 3,62 м (1H, δ-H Pro), 4,09 с (1H, =CH₂), 5,33 с (1H, =CH₂), 6,66-8,18 м (13H, Ar).

Ni^{II}-(S)-3,4-DMBPВ-Δ-Ala (2b): T_{пл}=257-259°C: [α]_D²⁰ = +244,23° (с=0,052, CHCl₃). Найдено, %: С 66,72; Н 5,39; N 7,93. C₃₀H₂₉O₃N₃Ni: Вычислено, %: С 66,83; Н 5,38; N 7,80: Спектр ЯМР ¹H (DMSO, δ м.д.): 1,89 с (3H, Me), 2,15 с (3H, Me); 2,18-2,36 м (2H, β-H Pro), 2,60 м (1H, γ-H Pro), 2,78 м (1H, γ-H Pro), 3,38 и 4,12 (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB}= 12,5), 3,41 м (1H, δ-H Pro), 3,52 м (1H, α-H Pro), 3,58 м (1H, δ-H Pro), 4,06 с (1H, =CH₂), 5,38 с (1H, =CH₂), 6,60-8,56 м (12H, Ar).

Асимметрическое присоединение метанола к комплексам 2a и 2b. К раствору 9,3 г (0,017 моля) комплекса **2a** [или 9,05 г (0,0168 моля) комплекса **2b**] в 1 мл CH₃OH добавляют 17 мл 0,8N CH₃ONa и перемешивают при 50-55°C 15-30 мин. За ходом реакции присоединения следили методом ТСХ [SiO₂, CHCl₃/CH₃COCH₃ (3:1)] по исчезновению следов исходного комплекса **2a** (или **2b**) и установлению термодинамического равновесия между диастереомерными комплексами продуктов присоединения. После завершения реакции смесь нейтрализуют уксусной кислотой, добавляют 10 мл CH₂Cl₂ и 10 мл H₂O, органический слой отделяют, промывают водой и концентрируют под вакуумом. Основные диастереомеры продуктов присоединения метанола выделяют методом препаративной ТСХ [SiO₂, 30x3 см, CHCl₃/(CH₃)₂CO (7:1)]. Получают 7,5 г (0,013 моля) комплекса Ni^{II}-(S)-2-СВРВ-(S)-О-MeSer (**3a**) и 7,19 г (0,0126 моля) Ni^{II}-(S)-3,4-DMBPВ-(S)-О-MeSer (**3b**), что соответствует 76 и 75% химическим выходам, соответственно.

Ni^{II}-(S)-2-СВРВ-(S)-О-MeSer (3a). T_{пл}=245-247°C: [α]_D²⁰ = +2284° (с=0,046, CHCl₃). Найдено, %: С 59,75; Н 4,49; N 7,68: C₂₉H₂₈O₄N₃ClNi: Вычислено, %: С 59,81; Н 4,81; N 7,90: Спектр ЯМР ¹H (DMSO, δ м.д.): 1,89 м (1H, γ-H Pro), 2,17 м (1H, β-H Pro), 2,57 м (1H, β-H Pro), 2,76 м (1H, γ-H Pro), 3,24 м (1H, δ-H Pro), 3,24; 4,23 (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB}=11,52), 3,35 м (1H, δ-H Pro), 3,49 м (3H, OCH₃), 3,50; 4,03 (AB часть ABX системы, 2H, CHCH₂OCH₃), 3,67 м (1H, α-H Pro), 3,94 (X часть ABX системы, 1H, CHCH₂OCH₃), 6,64-8,83 м (13H, Ar).

Ni^{II}-(S)-3,4-DMBPB-(S)-O-MeSer (3b). T_{пл}=265-267°C: [α]_D²⁰ = +2084° (c=0,046, CHCl₃). Найдено, %: С 65,65; Н 5,74; N 7,58: C₃₁H₃₃O₄N₃Ni: Вычислено, %: С 65,4; Н 5,80; N 7,38: Спектр ЯМР ¹H (DMSO, δ м.д.): 1,89 с (3H, Me), 1,98 м (1H, γ-H Pro), 2,15 с (3H, Me); 2,19 м (1H, β-H Pro), 2,67 м (1H, β-H Pro), 2,79 м (1H, γ-H Pro), 3,28 м (1H, δ-H Pro), 3,32; 4,27 (AB, 2H, NCH₂Ph, J_{AB}=11,92), 3,39 м (1H, δ-H Pro), 3,52 м (3H, OCH₃), 3,58; 4,23 (AB часть ABX системы, 2H, CHCH₂OCH₃), 3,69 м (1H, α-H Pro), 3,98 (X часть ABX системы, 1H, CHCH₂OCH₃), 6,59-8,88 м (12H, Ar).

Разложение комплексов **3a** и **3b** и выделение целевой аминокислоты проводили по стандартной методике [6,12]. Получили 1,2 г (80%) и 1 г (66%) (S)-O-метилсерина **4**, соответственно. Структуру и абсолютную конфигурацию выделенной аминокислоты **4** подтвердили физико-химическими методами анализа. Данные однозначно совпадают с литературными данными: [α]_D²⁵ = +13,87° (c=1, 6N HCl); [α]_D²⁵ (лит)= +13,85° (c=1, 6N HCl) [6].

Энантиомерная чистота полученной аминокислоты, по данным хирального ГЖХ анализа, >99%.

(S)-O-ՄԵԹԻԼՍԵՐԻՆԻ ԲԱՐՁՐ ՍԵԼԵԿՏԻՎ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՍԱԳԻՅԱՆ, Ա. Ս. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Լ. Լ. ՄԱՆԱՍՅԱՆ

Մինթեզվել են նոր մոդիֆիկացված (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(3,4-դիմեթիլբենզիլ)-պիրոլիդիլ-2-կարբոքսամիդի [(S)-3,4-DMBPB] և (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(2-քլորբենզիլ)-պիրոլիդիլ-2-կարբոքսամիդի [(S)-2-CBPB] քիրալային օժանդակ ռեագենտների և դեհիդրոալանինի Շիֆի հիմքի հետ Ni^{II}-իոնի առաջացրած հարթ քառակուսային կոմպլեքսները: Ուսումնասիրվել է վերջիններիս դեհիդրոամինաթթվային մնացորդի C=C կրկնակի կապին մեթանոլի ասիմետրիկ միացման ռեակցիան: Արդյունքում մշակվել է կարևոր ոչ սպիտակուցային ամինաթթու՝ (S)-O-մեթիլսերինի բարձր սելեկտիվ ասիմետրիկ սինթեզի մեթոդ (ee>99%):

HIGH SELECTIVE ASYMETRIC SYNTHESIS OF (S)-O-METHYL SERINE

A. S. SAGHIYAN, A. S. BAGHDASARYAN and L. L. MANASYAN

New Ni^{II} complexes of Schiff's base of dehydroalanine with modified chiral auxiliaries (S)-N-(2-benzoylphenyl)-1-(3,4-dimethylbenzyl)pyrrolidine-2-carboxamid [(S)-3,4-DMBPB] and (S)-N-(2-benzoylphenyl)-1-(2-chlorobenzyl)pyrrolidine-2-carboxamid [(S)-CBPB] were synthesized. These complexes were investigated in asymmetric addition reaction of methanol to C=C bond of dehydroamino acid moiety. As result high selective method of asymmetric synthesis of important non-proteinogenic amino acid (S)-O-methylserine (ee>99%) was elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Садовникова М.С., Беликов В.М. // Успехи химии, 1977, т. 47, с. 357
- [2] Adamczyk M., Srinivasa R.A., Rajarathnam E.R. // Tetrahedron, 2002, v. 58, p. 6951.
- [3] Hegedus, L. // Acc. Chem. Res., 1995, v. 28, p. 299.
- [4] Lambertine J.B., Coulier A.W., Talalay P. // Mol. Pharmacol., 1970, v. 6, p. 481.
- [5] Fasth K.J., Langstrom B. // Acta Chimica Scandinavica, 1990, v. 44, p. 720.
- [6] Belokon' Yu.N., Saghiyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakmutov B.I., Belikov V.M. // Tetrahedron, 1988, v.44, №17, p. 5507.
- [7] Belokon' Yu.N., Ikonnikov N.S., Moskalenko M. A., Nort M., Orlova S., Tararov V., Yashkina L. // Tetrahedron Asymmetry, 1996, v. 7, p. 851.
- [8] Сагиян А.С., Амбарцумян А.А., Дадаян С.А., Арутюнян С.Р., Оганисян А.Х., Оганисян А.М., Аветисян А.А., Тараров Б.И., Малеев В.И., Белоконов Ю.Н., Норт М. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №1-2, с. 73.
- [9] Сагиян А.С., Петросян А.А., Амбарцумян А.А., Малеев В.И., Белоконов Ю.Н. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №3, с. 150.
- [10] Сагиян А.С., Манасян Л.Л., Дадаян С.А., Петросян С.Г., Петросян А.А., Малеев В.И., Хрусталева В.Н. // Изв. РАН, Сер. хим., 2006, № 3, с. 428.
- [11] Saghiyan A.S., Dadayan S.A., Petrosyan S.G., Manasyan L.L., Geolchanyan A.V., Djamgaryan S.M., Andreasyan S.A., Maleev V.I., Khrustalev V.N. // Tetrahedron: Asymmetry, 2006, v. 17, p. 455.
- [12] Сагиян А.С., Амбарцумян А.А., Петросян А.А., Манасян Л.Л., Мкртчян Г.М., Аветисян А.А., Малеев В.И., Белоконов Ю.Н. // Хим. ж. Армении, 2004, т.57, №1-2, с. 93.
- [13] Сапоровская М.Б., Волкова Л.М., Павлов В.А. // Журнал аналитической химии, 1989, т. 44, с. 425
- [14] Nicholson G.J., Frank H., Bayer E. // J. High Resolut. Chromat. Commun., 1979, v. 28, p. 411.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
2,3-ДИГИДРОТИОПИРАНО[3,2-b]ИНДОЛА**

В. В. ДАБАЕВА, С. Г. ПИЛОСЯН, А. С. НОРАВЯН и М. Р. БАГДАСАРЯН

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

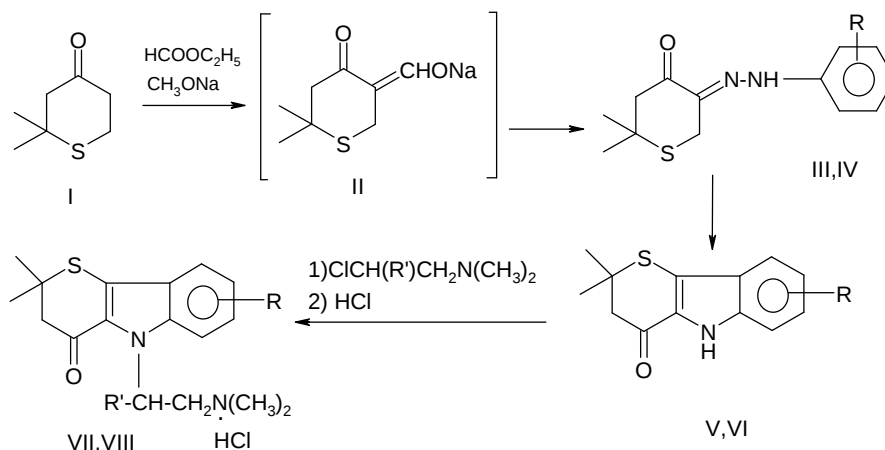
Поступило 4 VI 2007

На основе 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-она разработаны методы синтеза новых производных 2,3-дигидротиопирано[3,2-d]индола.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Тиопирано[3,2-b]индолы и их соли обладают широким спектром биологического действия [1,2]. Целью настоящего исследования является поиск фармакологически активных соединений в ряду 5-замещенных 2,2,6(7)-триметил-4-оксо-2,3-дигидротиопирано[3,2-b]индолов. С этой целью 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-он I [3] был формилирован в присутствии алкоголята натрия в натриевое производное 5-гидроксиметиленпроизводного II, из которого после обработки водой и хлористым арилдиазонием получены соответствующие 5-толилгидразоны III, IV. Последние при нагревании с 10% спиртовым раствором хлористого водорода вступают в реакцию индолизации по Фишеру с образованием 2,2,6(7)-триметил-4-оксо-2,3-дигидротиопирано[3,2-b]индолов V, VI по нижеприведенной схеме.

Алкилированием последних диметиламиноалкилхлоридами и последующей обработкой эфирным раствором хлористого водорода получены гидрохлориды производных тиопираноиндолов VII, VIII.



III: R=о-CH₃; IV: R= м-CH₃; V: R=6-CH₃; VI: R=7-CH₃; VII: R=6-CH₃,
 R'=CH₃; VIII: R=7-CH₃, R'=H;

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H – на приборе «Mercury 300» в ДМСО-d₆, масс-спектры – на приборе "MX-1320" с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проведена на пластинках «Silufol-254», проявитель – пары йода.

5-(о-,м)-Толилгидразоны 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-она (III,IV). К смеси 1,42 г (0,01 моля) I и 1,13 г (0,015 моля) этилового эфира муравьиной кислоты, охлажденной до 0-(5)°С, прибавляют метанольный раствор метилата натрия, приготовленный из 0,23 г (0,01 моля) металлического натрия и 2,3 мл абсолютного метилового спирта. Выпавший осадок оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем к осадку, охлажденному до 0-(5)°С, прибавляют 5 мл холодной воды. Готовят раствор хлористого о-, (м-)-толилдиазония из 1,11 г (0,01 моля) о-, (м-)-толуидина, 3 мл концентрированной соляной кислоты и 0,72 г (0,01 моля) нитрита натрия и доводят рН раствора до 5-6 прибавлением ацетата натрия. Затем раствор хлористого о-, (м-)-толилдиазония добавляют при перемешивании к водному раствору 2,2-диметил-5-гидроксиметилтетрагидротиопиран-4-она. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, высушивают. Перекристаллизовывают из этанола. Константы соединений III, IV приведены в таблице. В ИК спектрах имеются следующие полосы поглощения: ν, см⁻¹: 1600 (аром.), 1630 (C=N), 1680 (C=O). Спектры ЯМР ¹H III (CCl₄), δ, м. д.: 13,80 (с, 1Н, NH), 7,55-6,66 (м, 4Н, C₆H₄), 3,66 (с, 2Н, 6-CH₂), 2,60 (с, 2Н, 3-CH₂), 2,26 (с, 3Н, 6-CH₃), 1,40 [с, 6Н, 2-(CH₃)₂].

Таблица

Толилгидразоны III, IV, -[3,2-b]индолы V, VI и гидрохлориды аминоалкил-[3,2-b]индолов VII, VIII

Соединение	Выход, %	Т _{пл.} , °C	Найдено, %				Брутто-формула	Вычислено, %				R _f (система)
			C	H	N	S		C	H	N	S	
III	80,0	44-45	64,42	7,35	10,43	12,51	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ OS	64,09	6,91	10,68	12,22	0,74
IV	81,8	66-67	64,51	7,28	10,51	12,52	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ OS	64,09	6,91	10,68	12,22	0,76
V	65,22	224-225	68,82	5,95	5,73	13,22	C ₁₄ H ₁₅ NOS	68,54	6,16	5,74	13,07	0,50
VI	80,03	254-255	68,70	6,02	5,81	13,25	C ₁₄ H ₁₅ NOS	68,54	6,16	5,71	13,07	0,55
VII	62,31	166-168	–	–	7,85	10,12	C ₁₈ H ₂₅ N ₂ SOCl	–	–	7,94	10,05	0,56
VIII	60,22	272-276	–	–	7,73	10,40	C ₁₈ H ₂₅ N ₂ SOCl	–	–	7,94	10,05	0,50

Система: III-VI (этилацет-гептан), III 3:5; IV,V-4:5; VI 3:5; VII,VIII (этилацет- петр. эфир), 1:3; 2:3).

2,2,6(7)Триметил-4-оксо-2,3-дигидротиопирано[3,2-б]индолы (V,VI). Смесь 2,59 г (0,01 моля) III, IV и 20 мл 10% спиртового раствора хлористого водорода кипятят в течение 2 ч. Отгоняют спирт, к остатку добавляют воду и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Перекристаллизовывают из этанола. Константы приведены в таблице. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600-1620 (аром.), 1635 ($\text{C}=\text{O}$, сопр.), 3280 (NH). Спектры ЯМР ^1H V (CDCl_3), δ , м. д.: 9,86 (с, 1H, 5-NH), 7,33-7,16 (м, 3H, C_6H_3), 2,86 (с, 2H, 3- CH_2), 2,40 (с, 3H, CH_3 - C_6H_4), 1,53 [с, 6H, 2-(CH_3)₂].

Гидрохлориды N-диметиламиноалкил-2,2,6(7)-триметил-4-оксо-2,3-дигидротиопирано[3,2-б]индолов (VII, VIII). К суспензии 2,50 г (0,01 моля) V, VI в 5 мл абсолютного диоксана прибавляют метанольный раствор метилата натрия, приготовленный из 0,23 г (0,01 моля) металлического натрия и 2,3 мл абсолютного метилового спирта. Растворитель отгоняют, к остатку добавляют 0,01 моля диметиламиноалкилхлорида в 10 мл абсолютного диметилформамида и нагревают 1 ч при 130-140°C. Образовавшуюся массу обрабатывают водой, затем экстрагируют бензолом. После удаления бензола остаток растворяют в абсолютном эфире. К охлажденному эфирному раствору прибавляют эфирный раствор хлористого водорода до кислой реакции. Выделившийся осадок гидрохлорида отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром. Перекристаллизовывают из смеси спирт-эфир. Константы соединений приведены в таблице.

ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600-1620 (аром.), 1635 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$, сопр.). Спектры ЯМР ^1H VII (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 7,68-6,80 (м, 3H, C_6H_3), 3,40 (м, 1H, 5-N-CH), 2,80 (д, 2H, 5-N-CH- CH_2), 2,60 (с, 2H, 3- CH_2), 2,26 (с, 3H, 6- CH_3), 2,00 [с, 6H, 5-N-(3'-N(CH_3)₂)], 1,40 [с, 6H, 2-(CH_3)₂], 1,20 (д, 3H, 5-N-CH- CH_3). Масс-спектр, VII, m/z (%): 316 (M) (53), 272 (29), 258 (8), 245 (32), 230 (18), 216 (8), 115 (21), 72 (50), 58 (100).

2,3-ԴԻՄԵԹԻԼԱՆՈՒԹԻՆՈՒԴԻՐԱՆՈ[3,2-Ե]ԻՆԴՈԼՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Վ. Վ. ԴԱԲԱԵՎԱՆ, Ս. Գ. ՓԻԼՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ և Մ. Ռ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ

2,2-Դիմեթիլտետրահիդրոթիոպիրան-4-օնի բազայի վրա մշակվել են կոնդենսված N-դիմեթիլամինոալկիլ-2,2,6(7)-տրիմեթիլ-4-օքսո-2,3-դիհիդրոթիոպիրանո[3,2-բ]ինդոլների նոր ածանցյալների ստացման եղանակներ:

**SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES
OF 2,3-DIHYDROTHIOPYRANO-[3,2-b]INDOLES**

W. W. DABAEVA, S. G. PILOSAN, A. S. NORAVYAN and M. P. BAGDASARYAN

Methods of synthesis of new derivatives of N-dimethylaminoalkyl-2,2,6(7)-trimethyl-4-oxo-2,3-dihydrothiopyrano[3,2-b]indoles are elaborated on the basis of 2,2-dimethyltetrahydrothiopyrano-4-ones.

It is shown that with the formation 2,2-dimethyltetrahydropyran-4-one it is formed 5-hydroxymethylen derivative. By the interaction of it with chloride aryldiazonium is obtained appropriate 5-tolilhydrazones. Heating by the alcoholic solution of hydrogen chloride the latters entered into the reaction of hydrolysatation according to Fischer with formation 2,2,6(7)- trimethyl-4-oxo-2,3- dihydrothiopyran [3,2- b]indoles.

By the alkylation of the latters by dimethylaminoalkyl chlorides is obtained the hydrochlorides of derived thiopyranindoles.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. США 3,971,806 (1976) // С.А., 86, 5436 g (1977).
- [2] Европ. пат. 0,035,259 (1981) // С.А., 96, 199658 f (1982).
- [3] *Вартанян С.А., Норавян А.С., Жамагорцян В.Н.* // Изв. АН Арм. ССР, 1965, №18, с.124.

**СИНТЕЗ 1,4-БИСАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ БУТИН-2- ИЛИ 2,3-
ДИБРОМБУТЕН-2-ИЛЬНУЮ ОБЩУЮ ГРУППУ,
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ**

**С. А. ОВАКИМЯН, А. В. БАБАХАНИЯН, М. О. МАНУКЯН, Т. А. СААКЯН,
А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН и Ж. Р. БАБАЯН**

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 20 VII 2007

На основе 1,4-бисдиметиламинобутина-2 и 1,4-бисдиметиламино-2,3-дибромбутена-2 синтезированы два ряда 1,4-бисаммониевых солей, содержащих наряду с обеспечивающим поверхностную активность длинноцепочечным гидрофобным алкилоксикарбонилметильным радикалом бутин-2-ильную или 2,3-дибромбутен-2-ильную общую группу. Изучена антимикробная активность синтезированных аммониевых солей в отношении золотистого стафилококка и кишечной палочки.

Табл. 3, библиограф. ссылок 9.

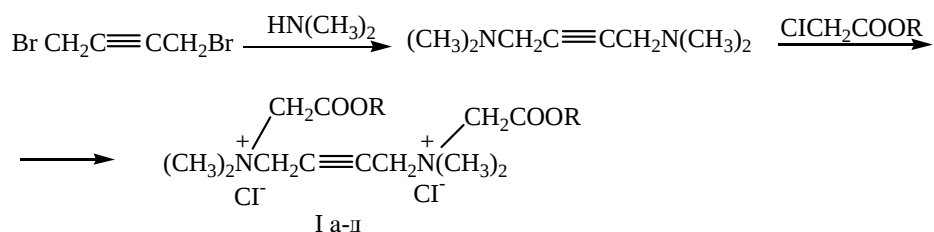
Практическая значимость ненасыщенных поверхностно-активных моно- и бисаммониевых солей обусловлена проявлением, в первую очередь, ряда таких ценных свойств, как эмульгирующие, антикоррозионные, вирулицидные, бактерицидные и т.д. Выраженная антимикробная активность ненасыщенных четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) предопределяет обоснованность синтеза и изучения их свойств, что позволит расширить масштабы практического применения таких соединений.

Исследование функционально замещенных ЧАС подтвердило зависимость бактерицидного действия от химического строения. Как известно, ЧАС, содержащие 5-метил-2,4-гексадиенильную [1], 4-пентен-2-инильную [2], бутин-2-ильную [3], пропен-2-ильную группы, а также их галогенпроизводные [4] проявляют выраженную антимикробную активность.

Изучение антимикробной активности синтезированных нами ранее поверхностно-активных N,N'-(2-бутилен)бис[N-(алкилоксикарбонилметил)диметиламмоний хлоридов] [5] показало, что водные растворы исследованных солей проявляют бактерицидное действие в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов [6]. Была выявлена зависимость бактерицидной активности указанных солей от длины гидрофобного алкильного радикала.

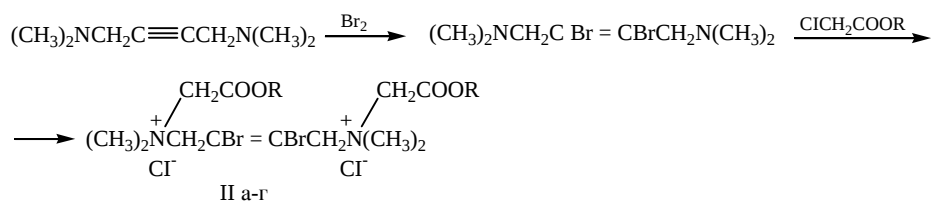
В продолжение исследований по синтезу и изучению антимикробных свойств ЧАС с целью выявления наиболее эффективных из них нами на основе 1,4-бисдиметиламинобутена-2 [7] и 1,4-бисдиметиламино-2,3-дибромбутена-2 [8] получены 1,4-бисаммониевые соли Ia-д, IIa-г, содержащие наряду с обеспечивающим поверхностную активность гидрофобным алкилоксикарбонилметильным радикалом бутин-2-ильную или 2,3-дибромбутен-2-ильную общую группу.

Взаимодействием 1,4-бисдиметиламинобутена-2, полученного на основе 1,4-дибромбутена-2, с алкиловыми эфирами хлоруксусной кислоты синтезированы соответствующие 1,4-бисаммониевые соли Ia-д (табл. 1).



I a-д R = C₈H₁₇ (а), R = C₉H₁₉ (б), C₁₀H₂₁ (в), C₁₁H₂₃ (г), C₁₂H₂₅ (д).

Синтез 1,4-бисаммониевых солей IIa-г с 2,3-дибромбутен-2-ильной общей группой (табл. 2) осуществлен по схеме:



II а-г R = C₉H₁₉ (а), C₁₀H₂₁ (б), C₁₁H₂₃ (в), C₁₂H₂₅ (г).

Таблица 1

Выходы, константы и данные элементного анализа ЧАС I а-д

Соединение	R	Выход, %	Т пл, °C	R _f	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %		М (титрометр)	
					Cl ⁻	N		Cl ⁻	N	найденно	вычислено
I а	C ₈ H ₁₇	90	122- 123	0,52	12,49	4,83	C ₂₈ H ₅₄ Cl ₂ N ₂ O ₄	12,80	5,05	558	553
I б	C ₉ H ₁₉	92	Гигр.	0,45	12,00	4,35	C ₃₀ H ₅₈ Cl ₂ N ₂ O ₄	12,20	4,81	576	581
I в	C ₁₀ H ₂₁	89	103- 104	0,37	11,79	4,83	C ₃₂ H ₆₂ Cl ₂ N ₂ O ₄	11,64	4,59	603	609
I г	C ₁₁ H ₂₃	85	84- 85	0,52	11,27	4,52	C ₃₄ H ₆₆ Cl ₂ N ₂ O ₄	11,13	4,39	639	637
I д	C ₁₂ H ₂₅	88	75- 76	0,33	11,00	4,47	C ₃₆ H ₇₀ Cl ₂ N ₂ O ₄	10,66	4,20	661	665

Таблица 2

Выходы, константы и данные элементного анализа ЧАС II а-г

Соединение	R	Выход, %	Т пл, °C	R _f	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %		М (титрометр)	
					Cl ⁻	N		Cl ⁻	N	найдено	вычислено
II а	C ₉ H ₁₉	95	126- 127	0,45	9,61	3,85	C ₃₀ H ₅₈ N ₂ Br ₂ Cl ₂ O ₄	9,58	3,78	738	741
II б	C ₁₀ H ₂₁	97	134- 135	0,42	9,42	3,78	C ₃₂ H ₆₂ N ₂ Br ₂ Cl ₂ O ₄	9,23	3,65	765	769
II в	C ₁₁ H ₂₃	96	127- 128	0,47	8,74	3,42	C ₃₄ H ₆₆ N ₂ Br ₂ Cl ₂ O ₄	8,91	3,51	802	797
II г	C ₁₂ H ₂₅	98	144- 145	0,50	8,63	4,52	C ₃₆ H ₇₀ N ₂ Br ₂ Cl ₂ O ₄	8,66	3,39	825	825

Изучение антимикробных свойств синтезированных ЧАС согласно общепринятой методике [9] показало, что их 0,05-1% водные растворы обладают бактерицидным действием в отношении эталонных штаммов золотистого

стафилококка (штамм 906) и кишечной палочки (штамм 1257). Полученные результаты свидетельствуют о том, что антимикробная активность исследованных солей находится в зависимости от длины алкильного радикала в сложноэфирной группе и строения общей группы.

Таблица 3

**Результаты антимикробной активности четвертичных
аммониевых солей Ia-д, IIa-г**

Соединение	R	Концентрация, %	Время гибели микроорганизмов, мин	
			кишечная палочка (штамм 1257)	золотистый стафилококк (штамм 906)
Ia	C ₈ H ₁₇	1,0	15	10
		0,5	25	20
Iб	C ₉ H ₁₉	1,0	5	5
		0,5	20	15
Iв	C ₁₀ H ₂₁	0,5	5	5
		0,1	15	10
		0,05	20	15
Iг	C ₁₁ H ₂₃	0,5	10	5
		0,1	20	15
		0,05	25	20
Id	C ₁₂ H ₂₅	0,5	15	15
		0,1	25	20
		0,05	30	30
IIa	C ₉ H ₁₉	1,0	5	5
		0,5	15	10
IIб	C ₁₀ H ₂₁	0,5	5	5
		0,1	10	5
		0,05	15	10
IIв	C ₁₁ H ₂₃	0,5	5	5
		0,1	15	5
		0,05	20	15
IIг	C ₁₂ H ₂₅	0,5	10	5
		0,1	15	10
		0,05	20	20

Из данных табл. 3 видно, что наличие атомов брома в непредельной общей группе приводит к некоторому усилению антимикробного действия.

Наибольшей бактерицидной активностью обладает ЧАС IIб, содержащее децилоксикарбонилметильный радикал, 0,1% водный раствор которого обеспечивает гибель золотистого стафилококка и кишечной палочки в течение 10 и 5 мин, соответственно.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре "Varian-Mercury-300" с рабочей частотой 300,077 МГц в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта — ТМС. Анализ методом ТСХ осуществлен на пластинках "Silufol UV-254" в системе растворителей *n*-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:7:6:4. Проявитель — пары йода.

Температуры плавления измерены на микронагревательном столике "Boetius" с наблюдательным устройством "РНМК-0,5".

1,4-Бисдиметиламинобутин-2 и 1,4-бисдиметиламино-2,3-дибромбутен-2 синтезированы согласно [7, 8].

Синтез аммониевых солей I а-д и II а-г. К 0,05 моля соответствующего диамина в абсолютном этаноле прибавляли двукратное мольное количество алкилового эфира хлоруксусной кислоты ($\text{R}=\text{C}_6\div\text{C}_{12}$) и выдерживали при комнатной температуре до образования соли. Полученную соль фильтровали, несколько раз промывали абсолютным эфиром и высушивали (табл. 1,2).

В спектрах ЯМР ^1H солей I а-д и II а-г, кроме сигналов, характерных для карбалкоксиметильной группы, имеются сигналы в виде синглетов при 3,25 (NCH_3) и 4,70 ($\text{NCH}_2\text{C}=\text{O}$) м.д. I а-д, 3,38 (NCH_3) и 4,86 ($\text{NCH}_2\text{C}=\text{O}$) м.д. II а-г.

ԲՈՒՏԻՆ-2- ԿԱՍ 2,3-ԴԻԲՐՈՍԲՈՒՏԵՆ-2-ԻԼ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 1,4-ԲԻՍԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԱՎԱՄԱՆՐԷԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Մ. Օ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Տ. Ա.
ՍԱՀԱԿՅԱՆ,
Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ժ. Ռ. ԲԱԲԱՅԱՆ

1,4-Բիսդիմեթիլամինոբուտին-2-ի և 1,4- բիսդիմեթիլամինո-2,3-դիբրոմբուտեն-2-ի հիման վրա սինթեզվել է մակերևութային ակտիվությունը ապահովող հիդրոֆոբ ակտիվոբսիկարբոնիլմեթիլ ռադիկալի հետ մեկտեղ բուտին-2-ի կամ 2,3-դիբրոմբուտեն-2-ի ընդհանուր խումբ պարունակող 1,4-բիսամոնիումային աղերի երկու շարք: Ադիքային ցուպիկի և ոսկեգույն ստաֆիլակոկկի էտալոնային շտամների նկատմամբ ուսումնասիրվել է սինթեզված աղերի հակամանրէային ակտիվությունը:

**SYNTHESIS 1,4-BISAMMONIUM SALTS CONTAINING BUTIN-2-
OR 2,3-DIBROMBUTEN-2-IL GENERAL GROUP AND STUDYING
THEIR ANTIMIKROBIC ACTIVITY**

**S. A. HOVAKIMYAN, A. V. BABAKHANYAN, M. O. MANUKYAN, T. A.
SAHAKYAN,
A. Kh. GYULNAZARYAN and Zh. R. BABAYAN**

Two series of 1,4-bisammonium salts containing butin-2-yl or 2,3-dibrombuten-2-yl common group side by side with longchained hydrophobic alkyloxycarbonylmethyl radical providing surface activity have been synthesized on the base of 1,4-bisdimethylaminobutin and 1,4-bisdimethylamino-2,3-dibrombuten-2.

Antimicrobial activity of synthesized ammonium salts has been studied in relation to *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабаханян А.В., Григорян Л.Г., Бабаян Ж.Р., Акопян Г.С. // Биол. ж. Армении, 1990, т. 43, №2, с. 148.
- [2] Бабаханян А.В., Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Овакимян С.А., Бабаян Ж.Р. // ЖПХ, Санкт-Петербург, 2001, т. 74, вып. 11, с. 1904.
- [3] Овакимян С.А., Бабаханян А.В., Бабаян Ж.Р., Арутюнян Р.С., Кочарян С.Т. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с. 97.
- [4] Шахбазян Л.Г., Бабаханян А.В., Григорян Дж.В., Казарян А.Э., Бабаян Ж.Р., Кочарян С.Т. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №3-4, с. 65.
- [5] Бабаханян А.В., Кауас Х., Арутюнян Р.С. // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №9-10, с. 544.
- [6] Бабаханян А.В., Бабаян Ж.Р., Акопян Г.С. // Биол. ж. Армении, 1990, т. 43, №2, с. 150.
- [7] Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Кочарян С.Т., Маркарян Н.О., Паносян Г.А., Карапетян А.А. // ЖОХ, Санкт-Петербург, 2005, т. 75, вып. 5, с. 768.
- [8] Wille P., Dizz K., Helbert H. // Ann., 1955, B.591, S. 177 // С.А. 1956, v. 50, p. 2551.
- [9] Лярский П.П., Соколова Н.Ф. // Проблемы дезинфекции и стерилизации. Сб. научн. тр. ВНИИ дезинфекции и стерилизации. М., 1971, вып. 21, т. 2, с. 186.s

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ 2-КАРБОКСИМЕТИЛ-4-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-ПЕНТАНОЛИДОВ**

**Т. В. КОЧИКЯН, Э. В. АРУТЮНЯН, В. С. АРУТЮНЯН, А. А. АВЕТИСЯН,
Р. В. ПАРОНИКЯН и Г. М. СТЕПАНЯН**

Ереванский государственный университет

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

Поступило 5 XI 2007

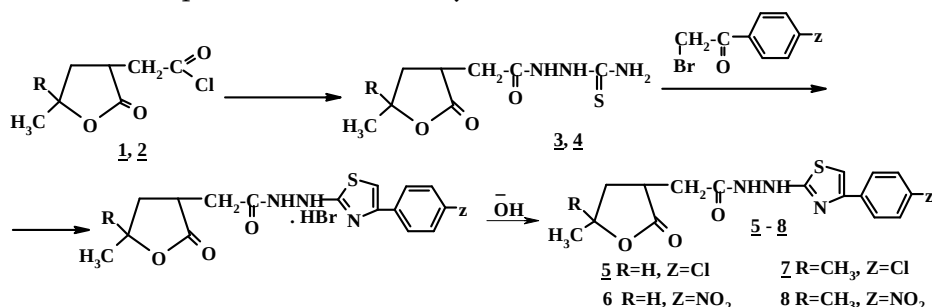
Синтезированы новые производные 2-карбоксиметил-4-замещенных-4-пентанолидов и исследованы их биологические свойства. Установлено, что полученные соединения проявляют антибактериальные свойства, ранее не наблюдавшиеся в ряду производных насыщенных бутанолидов.

Табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Известны производные карбоксилактонов, которые обладают широким спектром полезных свойств. В частности, сложные эфиры карбоксилактонов различного строения применяются в качестве добавок к реактивному топливу [1], являются исходными соединениями для синтеза гетероциклических соединений [2]. Некоторые амиды карбоксилактонов проявляют противоопухолевую активность, гипотензивный эффект [3] и оказывают тормозящий эффект в отношении асцитной опухоли Эрлиха и меланомы В-16[4]. Описанные в литературе немногочисленные представители лактонсодержащих ацилтиомочевин проявляют противовоспалительную, противосудорожную активность и мышечно-расслабляющее действие [3].

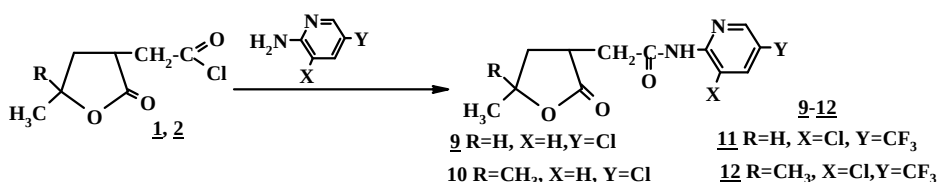
Вышеизложенное подтверждает актуальность исследований в области карбоксилактонов и изучения их биологических свойств. С целью получения новых лактонсодержащих гетероциклических соединений нами исследовано взаимодействие тиосемикарбазидов 2-карбоксиметил-4-замещенных-4-

пентанолидов(3,4) с 4- замещенными бромацетофенонами. Установлено, что в результате замещения и дальнейшей гетероциклизации образуются гидробромиды 4-арилтиазол-2-илгидразидов 2-карбоксиметил-4-пентанолидов, обработка которых водным аммиаком приводит к соответствующим свободным основаниям 5-8.



Показано, что при проведении реакции в среде абсолютного ацетона и кратковременном нагревании реакционной смеси с высокими выходами образуются конечные продукты.

С целью поиска новых потенциально биологически активных соединений синтезированы также некоторые амиды карбоксилактонов взаимодействием соединений 1,2 с α-аминопиридинами различного строения.



Изучена антибактериальная активность соединений 5-12.

Исследования антибактериальной активности проводили чашечным методом – метод диффузии в агаре при микробной нагрузке 2×10^6 микробных тел на 1 мл среды[6]. В опытах использовали грамположительные стафилакокки (209р, 93) и грамотрицательные палочки (Sh.Flexneri 6858, E.Coli 0-55). На чашки Петри с посевами штаммов микроорганизмов наносили соединения по 0,1 мл из разведения 1:10, 1:20 и 1:40.

Учет результатов производили по величине диаметра зон отсутствия роста микроорганизмов на месте нанесения веществ (d – в мм) после суточного выращивания в термостате при 37°C. В качестве положительного контроля использовали известный препарат фуразолидон в тех же разведениях.

Исследования показали, что соединения в разведении 1:10 проявляют умеренную антибактериальную активность в отношении использованных штаммов, а при низких концентрациях – при разведении 1:20, 1:40, акт, вность соедин, нен, й знач, тельно уменьшается. Данные об, олог, ческ, х, следован, й пр, ведены в табл, цех

Таблица

Соединение	Stafilacoccus areus 209 p			Stafilacoccus areus 93			Sh.Flexneri 6858			E.Coli 0-55		
	1:10	1:20	1:40	1:10	1:20	1:40	1:10	1:20	1:40	1:10	1:20	1:40
5	18	12	6	16	10	6	15	9	6	15	10	6
8	15	8	–	14	8	–	16	6	–	14	9	6
9	16	10	7	16	8	–	16	6	–	14	6	–
10	15	10	6	14	8	–	16	6	–	14	9	6
11	16	10	7	13	8	–	16	6	–	15	8	–
12	17	12	6	15	10	6	15	10	6	15	10	6
фуразо-лидон	24	15	22	17	14	20	20	16	12	22	12	10

На основании полученных результатов можно заключить, что представленные вещества обладают умеренной антибактериальной активностью, ранее не наблюдавшуюся в ряду производных насыщенных бутанолидов. Приведенные данные указывает на целесообразность поиска новых, более эффективных соединений в этом ряду.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений 5-12 в тонком слое или в суспензии вазелина получали на приборе “Nicolet FTIR Nexus”. Спектры ЯМР ^1H растворов веществ в CDCl_3 получали на спектрометре “Varian Model Mercury-300” (300 МГц). Для ТСХ применяли пластины “Silufol UV-254”. Проявление – парами йода.

Исходные хлорангидриды 2-карбоксиметил-4-замещенных-4-пентанолидов и соответствующие тиосемикарбазиды получали по [5].

Гидробромид 4-(4'-хлорфенилтиазол-2-ил)гидразида 2-карбоксиметил-4-пентанолида. В сухую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещают 4,0 г (0,015 моля) тиосемикарбазид 2-карбоксиметил-4-пентанолида, 3,1 г (0,015 моля) 4-хлорбромацетофенона и приливают 20 мл абсолютного ацетона. Смесь перемешивают 0,5 ч при 20-25°C и 0,5 ч при слабом кипении ацетона. После охлаждения смесь разбавляют 40 мл эфиром, фильтруют, промывают эфиром и сушат. Выход 6,4 г (95%), т.пл. 246-248°C. Найдено, %: С 42,90; Н 3,95. N 9,55; S 7,25; Br 18,05. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{SClBr}$. Вычислено, %: С 43,00; Н 3,81; N 9,41; S 7,17; Br 17,92.

Аналогично выделены гидробромиды остальных 4-арилтиазол-2-илгидразидов 2-карбоксиметил-4-замещенных 4-пентанолидов.

4-(4'-Хлорфенилтиазол-2-ил)гидразид 2-карбоксиметил-4-пентанолида(5).

а). Опыт проводят аналогично предыдущему с той разницей, что после удаления растворителя и охлаждения к смеси добавляют воду и подщелачивают водным аммиаком до pH 9-10. Выпавшие кристаллы фильтруют и сушат. Выход 88%, т.пл. 189-191°C (водный спирт, 1:1). R_f 0,54 (этанол: бензол, 1:5). Найдено, %: C 52,65; H 4,25; N 11,59; S 8,99; Cl 9,85. $C_{16}H_{16}N_3O_3SCl$. Вычислено, %: C 52,53; H 4,38; N 11,49; S 8,75; Cl 9,71. ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 1,38 д (3H, CH_3), 1,63 кв (1H, $CHCH_2$), 2,35 д и 2,70 д (2H, CH_2 в цикле), 2,55 д и 3,05 д (2H, CH_2 вне цикла), 4,50 м (1H, CHO), 7,00 с (1H, SCH), 7,30 м (2H, C_6H_4), 7,80 м (2H, C_6H_4), 9,30 с (1H, NH), 10,10 с (1H, NH).

б). К 2 г (0,005 моля) гидробромида 4-(4'-хлорфенилтиазол-2-ил)гидразида 2-карбоксиметил-4-пентанолида добавляют воду и подщелачивают водным аммиаком до pH 9-10. Кристаллы фильтруют и сушат. Выход 1,7 г (94%), т.пл. 189-191°C (водный спирт 1:1). R_f 0,54 (этанол: бензол, 1:5).

По способу а) получены:

4-(4'-Нитрофенилтиазол-2-ил)гидразид 2-карбоксиметил-4-пентанолида(6).

Выход 91%, т.пл. 195-197°C (водный спирт, 1:1). R_f 0,48 (этанол: бензол, 1:5). Найдено, %: C 51,15; H 4,15; N 14,95; S 8,60. $C_{16}H_{16}N_4O_5S$. Вычислено, %: C 51,06; H 4,26; N 14,89; S 8,51. Т.пл. гидробромида 218-220°C. ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 1,35 д (3H, CH_3), 1,65 кв (1H, $CHCH_2$), 2,40 д и 2,60 д (2H, CH_2 в цикле), 2,85 д и 3,20 д (2H, CH_2 вне цикла), 4,60 м (1H, CHO), 7,15 с (1H, SCH), 8,10 м (2H, C_6H_4), 8,25 м (2H, C_6H_4), 9,40 с (1H, NH), 10,10 с (1H, NH).

4-(4'-Хлорфенилтиазол-2-ил)гидразид 2-карбоксиметил-4,4-диметилбутанолида(7). Выход 76%, т.пл. 192-194°C (водный спирт 1:1). R_f 0,55 (этанол: бензол, 1:5). Найдено, %: C 53,90; H 4,65; N 10,82; S 8,60; Cl 9,45. $C_{17}H_{18}N_3O_3SCl$. Вычислено, %: C 53,76; H 4,74; N 11,07; S 8,43; Cl 9,35. Т.пл. гидробромида 223-225°C. ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 1,38 д (3H, CH_3), 1,45 с (3H, CH_3), 1,63 кв (1H, CH), 2,40 д и 2,70 д (2H, CH_2 в цикле), 2,90 д и 3,10 д (2H, CH_2 вне цикла), 7,00 с (1H, SCH), 7,30 м (2H, C_6H_4), 7,80 м (2H, C_6H_4), 9,30 с (1H, NH), 10,10 с (1H, NH).

4-(4'-Нитрофенилтиазол-2-ил)гидразид 2-карбоксиметил-4,4-диметилбутанолида(8). Выход 88%, т.пл. 182-184°C (водный спирт, 1:1). R_f 0,53 (этанол: бензол, 1:5). Найдено, %: C 52,40; H 4,50; N 14,45; S 8,30. $C_{17}H_{18}N_4O_5S$. Вычислено, %: C 52,31; H 4,62; N 14,36; S 8,21. Т.пл. гидробромида 212-214°C. ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 1,40 с и 1,50 с (6H, 2 CH_3), 1,90 кв (1H, $CHCH_2$), 2,35 д и 2,65 д (2H, CH_2 в цикле), 3,00 д и 3,20 д (2H, CH_2 вне цикла), 7,20 с (1H, SCH), 8,05 д (2H, C_6H_4), 8,25 д (2H, C_6H_4), 9,45 с (1H, NH), 10,50 с (1H, NH).

ИК спектры соединений 5-8, ν , cm^{-1} : 1750 (C=O, лактон), 1150, 1210 (C-O-C), 1680 (C=O амид), 1590 (C=N), 1610 (C=Car.), 3070 (=CH), 3280 (NH).

Амиды 2-карбоксиметил-4-замещенных-4-пентанолидов 9-12. К 0,05 моля соответствующего амина в 40 мл абсолютного ацетона при перемешивании прикапывают 0,025 моля хлорангидрида соответствующего 2-карбоксиметил-4-замещенного-4-

пентанолида в 20 мл абсолютного ацетона. Перемешивание продолжают 2 ч при 20–25 °С и 1 ч при кипении ацетона. После отгонки ацетона и охлаждения к остатку добавляют воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают подкисленной (HCl) водой, затем водой и сушат. Перекристаллизовывают из водного спирта.

5-Хлорпиридиламид 2-карбоксиметил-4-пентанолида(9). Выход 86%, т.пл. 149–150 °С (водный спирт, 1:1). R_f 0,47 (этанол:бензол, 1:3). Найдено, %: С 53,55; Н 4,95; N 10,62; Cl 13,37. $C_{12}H_{13}N_2O_3Cl$. Вычислено, %: С 53,63; Н 4,84; N 10,43; Cl 13,22. ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 1,40 д (3H, CH_3), 1,65 дд (1H, $CHCH_2$), 2,20 д (1H, CH_2 в цикле), 2,60 д (1H, CH_2 в цикле), 2,95 д (1CH, CH_2 вне цикла), 3,05 д (1H, CH_2 вне цикла), 4,50 м (1H, CHO), 7,65 м (1H, C_5H_3N), 8,10 м (2H, C_5H_3N), 10,60 с (1H, NH).

5-Хлорпиридиламид 2-карбоксиметил-4,4-диметилбутанолида(10). Выход 85%, т.пл. 197–199 °С (водный спирт, 1:1). R_f 0,49 (этанол:бензол, 1:3). Найдено, %: С 55,30; Н 5,25; N 9,80; Cl 12,65. $C_{13}H_{15}N_2O_3Cl$. Вычислено, %: С 55,22; Н 5,31; N 9,91; Cl 12,56. ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 1,40 с (3H, CH_3), 1,48 с (3H, CH_3), 1,95 т (1H, CH), 2,25 д (1H, CH_2 в цикле), 2,60 д (1H, CH_2 в цикле), 2,85 д (1CH, CH_2 вне цикла), 3,20 д (1H, CH_2 вне цикла), 7,65 м (1H, C_5H_2N), 8,10 м (2H, C_5H_3N), 10,60 с (1H, NH).

3-Хлор-5-трифторметилпиридиламид 2-карбоксиметил-4-пентанолида(11). Выход 95%, т.пл. 155–157 °С (водный спирт, 1:1). R_f 0,46 (этанол:бензол, 1:3). Найдено, %: С 46,45; Н 3,65; N 8,49; Cl 10,72. $C_{13}H_{12}N_2O_3F_3Cl$. Вычислено, %: С 46,36; Н 3,57; N 8,32; Cl 10,55. ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 1,40 д (3H, CH_3), 1,82 т (1H, $CHCH_2$), 2,35 д (1H, CH_2 в цикле), 2,65 д (1H, CH_2 в цикле), 2,95 д (1CH, CH_2 вне цикла), 3,10 д (1H, CH_2 вне цикла), 4,55 м (1H, CHO), 8,05 с (1H, C_5H_2N), 8,50 с (1H, C_5H_2N), 10,40 с (1H, NH).

3-Хлор-5-трифторметилпиридиламид 2-карбоксиметил-4,4-диметилбутанолида(12). Выход 82%, т.пл. 180–182 °С (водный спирт, 1:1). R_f 0,48 (этанол:бензол, 1:3). Найдено, %: С 47,85; Н 4,10; N 8,10; Cl 10,27. $C_{14}H_{14}N_2O_3F_3Cl$. Вычислено, %: С 47,93; Н 3,99; N 7,99; Cl 10,13. ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 1,40 с (3H, CH_3), 1,45 с (3H, CH_3), 1,95 т (1H, CH), 2,40 д (1H, CH_2 в цикле), 2,70 д (1H, CH_2 в цикле), 3,00 д (1CH, CH_2 вне цикла), 3,20 д (1H, CH_2 вне цикла), 8,10 с (1H, C_5H_2N), 8,60 с (1H, C_5H_2N), 10,40 с (1H, NH).

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750(C=O лактон); 1680 (C=O амид); 1130,1200 (C-O-C); 1580 (C=N); 1600(ar); 3080(=CH ar.); 3250. 3400 (NH).

**2-ԷԹՕՔՄԻԿԱՐԲՈՆԻԼ-4-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ-4-ՊԵՆՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՆՈՐ
ԱԾԱՆՅՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԱԿԱԲԱԿՏԵՐԻԱԼ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

**Տ. Վ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ, Է. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ և Հ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ**

Մինթեզված են 2-էթօքսիկարբոնիլ-4-տեղակալված-4-պենտանոլիդների նոր ածանցյալներ և ուսումնասիրված են նրանց կենսաբանական հատկությունները: Հաստատված է, որ ստացված միացությունները ցուցաբերում են հակաբակտերիալ հատկություն, ինչը չի դիտվել հազեցած բուտանոլիդների ածանցյալների շարքում:

THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE ANTI-BACTERIAL PROPERTIES OF 2-CARBOXYMETHYL-4-SUBSTITUTED-4-PENTANOLIDS NEW DERIVATIVES

T. V. KOCHIKYAN, E. V. HAROUTYNYAN, V. S. HAROUTYNYAN, A. A. AVETISYAN, R. V. PARONIKYAN and H. M. STEPANYAN

New derivatives of 2-carboxymethyl-4-substituted-r-pentanolids have been synthe-sized and their biological properties have been investigated. It has been established that the compounds obtained develop anti-bacterial properties, do not observed earlier in the satu-rated butanolids derivatives row.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sicman D.V., Kamlet M.J., Rich R.D., Heller H., Kaplan L.A.* // US Pat. 3745076; Chem. Abstr., 79, 94198b (1973).
- [2] *Brois S.J., Gutierrez A.* // US Pat. 4062786; Chem. Abst., 89, 27341m (1978).
- [3] *Кочикян Т.В.* Автореф. дисс. “Новые синтезы на базе 2-ацетил-5-алкокси-4-пентанолидов” канд. хим. наук. Ереван, 1985.
- [4] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Аветисян А.А., Кинзирский А.С.* // Сб. статей республиканского гематологического центра, Ереван, 1998, 409.
- [5] *Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 2002, т.38, вып. 3, с.411.
- [6] *Герольд М.* Антибиотики. М., Медицина, 1966.

**СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ
6-СТИРИЛПРОИЗВОДНЫХ ПИРИМИДИНОВ**

А. А. АРУТЮНЯН, А. Г. СААКЯН, С. С. МАМЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНИЯ

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

Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 XII 2006

Осуществлена конденсация 6-метил-5-формилурацила и 5-замещенных 4-гидрокси-2,6-диметилпиримидинов с ароматическими альдегидами в присутствии катализаторов в 6-стирилпроизводные 5-формилурацила и 5-замещенные 4-гидрокси-2-метил-6-стирилпроизводные пиримидинов, соответственно.

Изучены противоопухолевые свойства некоторых синтезированных соединений.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Известно, что аналоги стильбена проявляют противоопухолевые свойства [1], которые еще более выражены в ряду замещенных трифенилэтиленов, из которых препарат тамоксифен широко используется в клинической практике при адьювантной терапии РМЖ. Противоопухолевые свойства трифенилэтиленов обусловлены их способностью конкурировать с рецепторами эстрогенов на клеточной мембране, что приводит к блокированию роста эстрогензависимых злокачественных опухолей молочной железы [2].

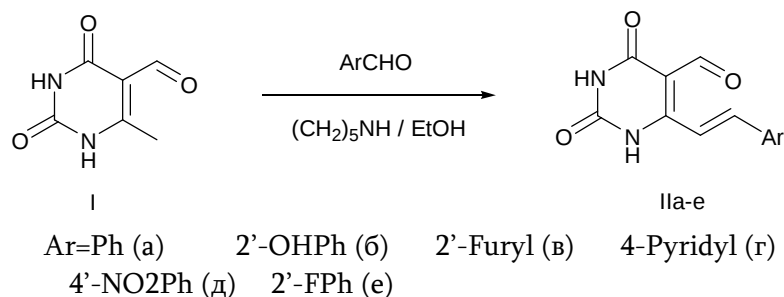
В связи с этим представляло интерес получить гетероциклические аналоги стильбенов и трифенилэтилена с заменой арильного остатка на пиримидиновый, т. е. осуществить синтез стирилпроизводных пиримидинов.

Ранее были описаны синтезы некоторых стирилпроизводных пиримидинов реакцией Клайзена метилпиримидинов с ароматическими альдегидами в присутствии катализаторов ($ZnCl_2$, анилин). При этом было установлено, что наличие в пиримидиновом ядре двух электронодонорных групп препятствует протеканию

конденсации, в то время как присутствие одной электронодонорной группы или введение в ядро электроноакцепторной нитрогруппы делает конденсацию Клайзена возможной [3].

В соответствии со сказанным нами установлено, что метильная группа 2,4-диоксо-6-метил-5-формилпиримидина I, активированная электроноакцепторной формильной группой, легко конденсируется в мягких условиях с рядом ароматических альдегидов (но не с бензофеноном) с образованием E-изомеров 6-стирилпроизводных-5-формулацила IIa-e по схеме 1.

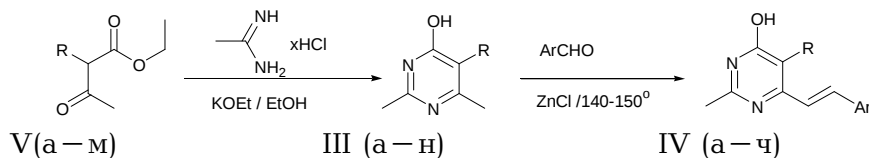
Схема 1



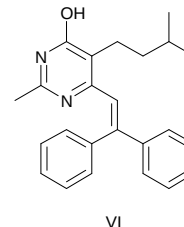
Синтез соединений II a-e осуществлен взаимодействием 2,4-дигидрокси-6-метил-5-формилпиримидина I с избытком соответствующего ароматического альдегида в спирте в присутствии каталитического количества пиперидина. Необходимо отметить, что в данных условиях не происходит самоконденсации альдегида I, в спектрах ЯМР ¹H соединений II a-e наблюдаются исчезновение синглета в области 2,54 м.д. (6-CH₃) и появление сигналов в области 6,6-8,3 м.д., характерных для ароматических и винильных протонов.

Показано также, что 2,6-диметил-4-гидрокси-5-замещенные пиримидины III a-м конденсируются с ароматическими альдегидами в присутствии ZnCl₂ в E-изомеры 6-стирилпроизводных IVa-ч (табл. 1) по схеме 2. Исходные соединения IIIa-м (в том числе ранее не описанные IIIa-г) получены циклизацией замещенных ацетоуксусных эфиров Va-м с гидрохлоридом ацетамида в присутствии этилата калия в абсолютном спирте по схеме 2.

Схема 2



III, V: R=CH₂C₆H₃(2',4'-(CH₃)₂) (â), CH₂C₆H₃(2',5'-(CH₃)₂) (ã),
 CH₂C₆H₄(2'-Cl) (ä), CH₂C₆H₄(4'-Cl) (å), CH₂C₆H₅ (ä),
 (CH₂)₂CH₃ (â), (CH₂)₃CH₃ (æ), (CH₂)₄CH₃ (ç),
 CH₂CH₂CH(CH₃)₂ (è), CH₂C(CH₃)CH₂ (ê), CH₃COOC₂H₅ (ë),
 CH₂CH₂COOC₂H₅ (i), III(i): R=CH₂CH₂COOCH₂CH(CH₃)₂



IV: R=, Ar=(CH₂)₂CH₃, C₆H₄(4'-Br) (a); (CH₂)₂CH₃, C₆H₄(4'-NMe₂) (б);
 (CH₂)₃CH₃, C₆H₄(4'-Br) (в); (CH₂)₃CH₃, C₆H₄(4'-NO₂) (г);
 CH₂C(CH₃)CH₂, C₆H₄(4'-NMe₂) (д); (CH₂)₄CH₃, C₆H₄(4'-NO₂) (е);
 (CH₂)₄CH₃, C₆H₄(4'-Br) (ж); (CH₂)₄CH₃, C₆H₄(4'-NMe₂) (з);
 (CH₂)₂CH(CH₃)₂, C₆H₄(4'-NMe₂) (и); (CH₂)₂CH(CH₃)₂, C₆H₄(4'-NO₂) (к);
 (CH₂)₂CH(CH₃)₂, C₁₀H₆(2'-OH) (л); (CH₂)₂CH(CH₃)₂, C₆H₄(4'-Br) (м);
 CH₂C₆H₅, C₆H₄(4'-Br) (н); CH₂C₆H₅, C₆H₄(2'-F) (о); CH₂C₆H₃(2',5'-Me₂), C₆H₄(4'-NMe₂) (п);
 CH₂C₆H₃(2',4'-Me₂), C₆H₄(4'-NO₂) (р); CH₂C₆H₄(2'-Cl), C₆H₄(4'-NO₂) (с);
 CH₂C₆H₄(2'-Cl), C₆H₄(4'-NMe₂) (т); CH₂CH₂COOCH₂CH(CH₃)₂, C₆H₄(4'-Br) (у);
 CH₂CH₂COOCH₂CH(CH₃)₂, C₆H₄(4'-NMe₂) (ф);
 CH₂CH₂COOCH₂CH(CH₃)₂, C₆H₄(4'-NO₂) (х); CH₂COOC₂H₅, C₆H₄(4'-Br) (и);
 CH₂COOC₂H₅, C₆H₄(4'-NO₂) (ч)

Следует отметить, что конденсация 4-гидрокси-2,6-диметил-5-изоамил-пиримидина IIIи с бензофеноном протекает в жестких условиях и целевой продукт VI получается с низким выходом.

В спектрах ЯМР¹H стирилпроизводных характерны исчезновение синглета 6-метильной группы в области 2,20 м.д. и появление мультиплетов в области 6,5-8,0 м.д., присущих ароматическим и виниловым протонам стирильной группы.

В предварительных экспериментах по изучению противоопухолевой активности соединения IVи, IVк и IVм в дозе 30 мг/кг угнетали рост саркомы 45 крыс на 49,47 и 30%, соответственно.

Таблица 1

**Выходы, т. пл., данные элементного анализа и Rf
стирилпроизводных IV а-ч**

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Rf*	Найдено	Брутто-формула	Вычислено
				N		N
а)	55,0	250-252	0,65	8,52	C ₁₆ H ₁₇ BrN ₂ O	8,41
б)	48,0	272-274	0,29	14,42	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O	14,13
в)	51,9	240-241	0,64	8,38	C ₁₇ H ₁₉ BrN ₂ O	8,07
г)	51,3	260-262	0,43	13,33	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₃	13,41
д)	35,5	220-222	0,52	13,48	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O	13,58
е)	46,0	270-272	0,54	12,96	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₃	12,84
ж)	44,4	212-214	0,84	7,89	C ₁₈ H ₂₁ BrN ₂ O	7,75
з)	46,0	231-232	0,33	12,67	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O	12,91
и)	36,8	238-240	0,37	13,01	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O	12,91
к)	63,2	264-266	0,64	12,95	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₃	12,84
л)	57,5	288-289	0,31	8,02	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂	8,04
м)	65,3	230-232	0,74	7,68	C ₁₈ H ₂₁ BrN ₂ O	7,75
н)	64,8	278-280	0,80	7,22	C ₂₀ H ₁₇ BrN ₂ O	7,35
о)	68,3	222-224	0,49	8,80	C ₂₀ H ₁₇ FN ₂ O	8,74
п)	52,1	266-268	0,72	11,26	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O	11,25
р)	68,5	297-298	0,71	11,82	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O ₃	11,19
с)	62,2	317-318	0,73	11,26	C ₂₀ H ₁₆ ClN ₃ O ₃	11,01
т)	57,3	268-270	0,65	10,91	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O	11,06
у)	63,5	220-222	0,33	6,42	C ₂₀ H ₂₃ BrN ₂ O ₃	6,68
ф)	50,4	258-260	0,20	11,09	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O ₃	10,96
х)	68,3	263-264	0,28	11,10	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₅	10,90
ц)	59,3	250-252	0,51	7,61	C ₁₇ H ₁₇ BrN ₂ O ₃	7,43
ч)	53,6	288-290	0,44	12,53	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₅	12,24

* Система: IV а-м,п,у-ч (эфир-бензол, 1/2), IV н,о,р-т (изопропанол-дихлорэтан, 1/9).

Таблица 2

Спектры ЯМР¹H соединений IV и-л,о,ф-ч.

Соединение	Сигналы протонов,σ, м.д.
4-гидрокси-6-(Е)-[2-((4-диметиламино)фенил)]-винил-5-изоамил-2-метилпиримидин (IVи)	0,97д(6H, J6,6,C(CH ₃) ₂), 1,30м (2H, <u>CH</u> ₂ CH), 1,62н (1H, J6,6, CH), 2,23с (3H,2CH ₃), 2,39м (2H, <u>CH</u> ₂ CH ₂), 3,02с (6H,N(CH ₃) ₂), 6,49д (1H, J 15,9, E =CH), 6,66м (2H,3',5'-H, Ar), 7,37м (2H,2',6'-H, Ar), 7,67д (1H, J 15,9, E=CH), 11,92ш (1H,OH).
4-гидрокси-5-изоамил-2-метил-6-(Е)-[2-((4-нитро)фенил)]винилпиримидин (IVк)	0,98д(6H, J 6,6 (CH ₃) ₂), 1,32м (2H, <u>CH</u> ₂ CH), 1,63н (1H, J 6,6,CH), 2,27с (3H, 2-CH ₃), 2,42м (2H, <u>CH</u> ₂ CH ₂), 6,97д (1H, J 16,1, E=CH), 7,78м (2H, 2,6-H,Ar), 7,87д (1H, J 16,1, E= CH), 8,24м (2H, 3,5-H, Ar), 12,29ш (1H,OH).
4-гидрокси-6-(Е)-[2-(1-(2-гидрокси)нафтил)]-винил-5-изоамил-2-метилпиримидин (IVл)	0,99д (6H, J 6,6, (CH ₃) ₂), 1,34м (2H,CH ₂), 1,64н (1H, J 6,6,CH), 2,31с (3H,CH ₃), 2,43м (2H,CH ₂), 7,20-7,26м (2H,H-Ar), 7,26д (1H, J16,1, E=CH), 7,44м (1H, H-Ar), 7,64д (1H, J8,8,H-Ar), 7,70уш.д(1H, J 8,0, H-Ar), 8,25д (1H, J 8,8,H-Ar), 8,38д (1H, J 16,1, E=CH), 10,15ш (1H,OH), 12,18ш (1H,OH).
5-бензил-4-гидрокси-2-метил-6-(Е)-[2-((2-фтор)фенил)]винилпиримидин (IVо)	2,27с (3H,2-CH ₃), 3,82с (2H,CH ₂), 6,91д (1H, J 16,1, E=CH), 7,07-7,17м (2H, H-Ar),7,18-7,22м (5H,H-Ar), 7,34м (1H, H-Ar), 7,62тд (1H, J 7,7 и 1,9, H-Ar), 7,94д (1H, J 16,1, E=CH), 12,43ш (1H, OH).
4-гидрокси-6-(Е)-[2-(4-диметиламино)фенил]винил-5-(2-изобутоксикарбонил)этил-2-метилпиримидин (IVф)	0,93д (6H, J 6,7 (CH ₃) ₂), 1,91н (1H, J 6,7,CH), 2,32с (3H,2-CH ₃), 2,48м (2H,CH ₂), 2,69м (2H,CH ₂), 3,04с (6H,N(CH ₃) ₂), 3,80д (2H, J 6,7,ОСН ₂), 6,58д (1H, J 16,1, E=CH), 6,68м (2H, 3,5-H,Ar), 7,40м (2H, 2,6-H,Ar), 7,83д (1H, J 16,1,E=CH), 12,00ш (1H,OH).
4-гидрокси-5-(2-изобутоксикарбонил)этил-2-метил-6-(Е)-[2-((4-нитро)фенил)]винилпиримидин (IVх)	0,93д (6H, J 6,7, (CH ₃) ₂), 1,91н (1H, J 6,7, CH), 2,32с (3H,2-CH ₃), 2,49м (2H,CH ₂), 2,72м (2H,CH ₂), 3,80д (2H, J 6,7 ОСН ₂), 6,98д (1H, J 16,1, E=CH), 7,78м (2H,2,6- Ar), 7,89д (1H, J 16,1, E=CH), 8,24м (2H,3,5-H,Ar), 12,40ш (1H,OH).
4-(Е)-[2-((4-бром)фенил)винил]-6-гидрокси-2-метил-5-(этоксикарбонил)метилпиримидин (IVц)	1,27т (3H, J 7,1 CH ₂ CH ₃), 2,24с (3H, 2-CH ₃), 3,44с (2H,CH ₂), 4,11кв (2H, J 7,1, ОСН ₂), 6,82д (1H, J 16,0, E=CH), 7,47м и 7,53м (2H,C ₆ H ₄), 7,80д (1H, J 16,0, E=CH), 12,38ш (1H,OH)
4-гидрокси-2-метил-6-(Е)-[-((4-нитро)фенил)]винил-5-(этоксикарбонил)метилпиримидин (IVч)	1,28т (3H, J 7,1,CH ₂ CH ₃), 2,26с (3H,2-CH ₃), 3,46с (2H, CH ₂), 4,12кв (2H, J 7,1, ОСН ₂), 7,01д (1H, J 16,1, E=CH), 7,80м (2H,2,6-H, Ar),7,93д (1H, J16,1, E=CH),8,25м (2H,3,5-H,Ar), 12,51ш (1H,OH).

Экспериментальная часть

ЯМР ^1H спектры сняты на приборе “Mercury 300 Varian” в $\text{DMCO-d}_6/\text{CCl}_4$. ТСХ проведена на пластинках “Silufol” с проявлением в УФ-свете.

2,4-Диоксо-6-стирил-5-формилпиримидины IIa-e. Раствор 1,56 г (0,01 моля) 6-метил-5-формулирацила [4], 0,02 моля соответствующего ароматического альдегида и 0,5 мл пиперидина в 40 мл этанола кипятят 8 ч с обратным холодильником. Выпавшие кристаллы фильтруют, перекристаллизовывают из смеси ДМФА-вода и сушат. 2,4-Диоксо-6-(Е)-(2-фенил)винил-5-формилпиримидин (IIa), выход 66,1%, т.пл. >300°C, R_f 0,57 (10% NH_4OH), спектр ЯМР ^1H , σ , 7,38-7,45 м (3H) и 7,60 м (2H, C_6H_5), 7,91д (1H J16 Гц, (E) =CH), 8,15д (1H, J 16,7 Гц, (E)=CH), 10,10с (1H, CHO), 11,36ш (1H, NH), 11,43ш (1H, NH); 6-(Е)-[2-(2-гидрокси)фенил]винил-2,4-диоксо-5-формилпиримидин (IIб), выход 46,5%, т.пл. 268-270°C, R_f 0,70(10% NH_4OH), спектр ЯМР ^1H , σ , 6,82 т (1H, J 7,5, 5-H, Ar), 6,89д (1H, J 8,2, 3-H, Ar), 7,17т (1H, J 7,7, 4-Ar), 7,47д (1H, J 7,9, 6-H, Ar), 8,01д (1H, J16,7, E=CH), 8,23д (1H, J 16,7, E=CH), 10,06ш (1H, OH), 10,09с (1H, CHO), 11,23ш (1H, NH), 11,35ш (1H, NH); 2,4-диоксо-5-формил-6-(Е)-[2-(2-фурил)]винилпиримидин (IIв), выход 64,6%, т.пл. >300°C, R_f 0,77(10% NH_4OH), спектр ЯМР ^1H , σ , 6,69дд (1H, J 3,5, 1,8 4-H, фурил), 6,91д (1H, J3,5, 3-H, фурил), 7,78д (1H, J16,3, E=CH), 7,92д (1H, J16,3, E=CH), 7,95д (1H, J 1,8, 5-H, фурил), 10,06с (1H, CHO), 11,48м (1H, NH), 11,49ш (1H, NH); 2,4-диоксо-6-[2-(пиридил-4)]винил-5-формилпиримидин (IIг), выход 53,5%, т.пл. >300°C, R_f 0,84 (10% NH_4OH); 2,4-диоксо-6-[2-(4-нитрофенил)]винил-5-формилпиримидин (IIд), выход 34,8%, т.пл. >300°C, R_f 0,80; 2,4-диоксо-5-формил-6-[2-(2-фторфенил)]винилпиримидин (IIе), выход 30,8%, т.пл. >300°C, R_f 0,76 (10% NH_4OH).

6-Стирилпиримидины IVa-ч. Смесь 0,01 моля 4-гидрокси-2,6-диметил-5-Р-пиримидина IIIa-н, 0,01 моля ароматического альдегида и 100 мг безводного ZnCl_2 нагревают при 140-150°C на бане Вуда 1 ч. После охлаждения остаток растирают со спиртом, фильтруют и сушат. Полученные соединения далее очищают перекристаллизацией из спирта или горячим фильтрованием суспензии вещества в спирте (табл. 1). Спектры ЯМР ^1H некоторых синтезированных соединений IV приведены в табл. 2.

4-Гидрокси-6-(2,2-дифенил)винил-5-изоамил-2-метилпиримидин (VI). Смесь 0,92 г (0,005 моля) 4-гидрокси-2,6-диметил-5-изоамилпиримидина (IIIи), 1,27 г (0,007 моля) бензофенона и 0,68 г (0,005 моля) безводного ZnCl_2 нагревают 4 ч при 280°C, охлаждают и обрабатывают эфиром. Полученный осадок перекристаллизовывают из спирта. Выход 0,4 г (23,5%), т.пл. 212-214°C, R_f 0,74 (изопропанол-дихлорэтан, 1/9). Спектр ЯМР ^1H , σ , м.д.: 0,93д (6H, J 6,6 (CH_3) $_2$), 1,24м (2H, CH_2), 1,57н (1H, J 6,6, CH),

1,88с (3H,2-CH₃), 2,30м (2H,CH₂), 6,64 (1H, =CH), 7,13-7,17м (2H) и 7,28-7,32м (8H,H-Ar), 11,51ш (1H, OH). Найдено %, N: 7,73. Вычислено, %: 7,81, C₂₄H₂₆N₂O.

Замещенные ацетоуксусные эфиры V а-г. К раствору этилата калия, приготовленному из 1,95 г (0,05 г-ат) металлического калия в 50 мл абсолютного этанола, добавляют 6,5 г (0,05 моля) замещенного ацетоуксусного эфира и 0,05 моля соответствующего бензилхлорида. Смесь кипятят с обратным холодильником 5 ч, отгоняют спирт, к остатку приливают 70 мл бензола и 20 мл воды. Бензольный слой отделяют, сушат над Na₂SO₄, упаривают растворитель и остаток перегоняют в вакууме: (2'-хлор)бензилацетоуксусный эфир (Va), выход 69,4%, т.кип. 170-180°С/15 мм, R_f 0,62(дихлорэтан-нонан, 1-1); (4'-хлор) бензилацетоуксусный эфир Vб, выход 75,0%, т.кип. 170-180°/15 мм, R_f 0,58(дихлорэтан-нонан, 1-1); (2,4-диметил)бензил-ацетоуксусный эфир Vв, выход 66,8%, т.кип. 160-170°/25мм, R_f 0,63(дихлорэтан-нонан, 1-1); (2,5-диметил)бензилацетоуксусный эфир (Vг), выход 70,8%, т.кип. 160-170°/25мм, R_f 0,57(дихлорэтан-нонан, 1-1).

2,6-Диметил-4-гидрокси-5-замещенные пириидины IIIа-г. К раствору этилата калия, приготовленному из 0,78 г (0,02 г-ат) металлического калия) в 40 мл абсолютного этанола, добавляют 0,95 г (0,01 моля) предварительно высушенного гидрохлорида ацетамидина и 0,01 моля соответствующего ацетоуксусного эфира. Смесь кипятят с обратным холодильником 6 ч, отгоняют досуха спирт, к остатку приливают 10 мл воды и подкисляют АсОН до pH5. После охлаждения выпавшие кристаллы фильтруют и сушат, перекристаллизовывают из водного спирта: 4-гидрокси-2,6-диметил-5-(2хлор)бензилпиридин (IIIа), выход 63,2%, т. пл. 158-160°С, R_f 0,47(изопропанол-дихлорэтан, 1-9); 4-гидрокси-2,6-диметил-5-(4-хлор)-бензилпиридин (IIIб), выход 70,6%, т. пл. 204-205°С, R_f 0,43 (изопропанол-дихлорэтан, 1-9); 4-гидрокси-2,6-диметил-5-(2,4-диметил) бензилпиридин IIIв, выход 69,3%, т.пл. 197-198°С, R_f 0,37(изопропанол-дихлорэтан, 1-9); 4-гидрокси-2,6-диметил-5-(2,5-диметил)бензилпиридин (IIIг), выход 58,8%, т.пл. 225-226°С, R_f 0,27(изопропанол-дихлорэтан, 1-9).

Изобутиловый эфир 4-гидрокси-2,6-диметилпиридинил-5-пропионовой кислоты (IIIн). Раствор 1,96 г (0,01 моля) 4-гидрокси-2,6-диметилпиридинил-5-пропионовой кислоты и 0,5 мл Н₂SO₄ в 50 мл изобутилового спирта кипятят с обратным холодильником 10 ч. Спирт отгоняют досуха, приливают 50 мл дихлорэтана и обрабатывают насыщенным раствором NaHCO₃. Органический слой отделяют, сушат над Na₂SO₄ и упаривают досуха. Выпавшие кристаллы растирают с небольшим количеством холодного эфира, фильтруют и сушат. Выход 1,9 г (75,4%), т.пл. 112-114°С, R_f 0,18 (изопропанол-дихлорэтан, 1-9).

ՆՈՐ 6-ՍԹԻՐԻԼ ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՀԱԿԱՌԻՌՈՒՑՔԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
Ա. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ,
Ս. Ս. ՄԱՄՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕՀԱՆՋԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 6-մեթիլ-5-ֆորմիլուրացիլի մեթիլ խումբը ցուցաբերում է C-թթվային հատկություններ և հեշտ կոնդենսացվում է մի շարք արոմատիկ ալդեհիդների հետ պիպերիդինի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ, առաջացնելով 5-ֆորմիլ ուրացիլի 6-սթիրիլածանցյալներ: Նման կոնդենսացիա տարբեր 5-տեղակալված 4-հիդրոքսի-2,6-դիմեթիլպիրիմիդինների և մի շարք արոմատիկ ալդեհիդների միջև իրականացված է ցինկի քլորիդի ներկայությամբ ելանյութերի համաձուլման միջոցով, որի արդյունքում ստացվում են 5-տեղակալված 4-հիդրոքսի-2-մեթիլ-6-սթիրիլպիրիմիդինների ածանցյալներ:

Ուսումնասիրված են որոշ նյութերի ՄՄՌ-սպեկտրները և հակաուռուցքային հատկությունները:

SYNTHESIS AND ANTITUMOR PROPERTIES OF THE NOVEL
6-STYRYLPYRIMIDINES DERIVATIVES

A. A. HARUTYUNYAN, A. G. SAHAKYAN,
S. S. MAMYAN and R. G. MELIK-OHANJANYAN

It is shown, that the methyl group of the 6-methyl-5-formyluracil reveals the C-acid properties and easily condensed in the presence of piperidine with aromatic aldehydes in the formation of the 6-styryl derivatives of the 5-formyluracil. The same condensation between various 5-substituted 4-hydroxy-2,6-dimethylpyrimidines and number of aromatic aldehydes and benzophenone has been performed by fusion together the starting substances in the presence of $ZnCl_2$ followed by isolation of the corresponding 4-hydroxy-2-methyl-6-styrylpyrimidines. The antitumor properties of the novel 6-styryl pyrimidine derivatives have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ross W.C.J.* // J.Chem.Soc., 1948, №8, p.1128.
- [2] *Weinstein I.B.* // Cancer Research, 1988, v.48, №15, p.4135.
- [3] *Brown D.J.* The Pyrimidines. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Interscience Publishers, New York, London, 1962, p.125.
- [4] *Արутյան Ա.Ա.* // Автореф.дисс. "Синтез новых производных природного антибиотика спарсомицина" канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1994.

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 678.02:66.095 (678.046.3

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В. Г. ТОВМАСЯН, А. С. БАБАНОВА, С. М. МИРЗОЯН,
Г. Г. БАЛАЯН и С. М. АЙРАПЕТЯН

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

Поступило 20 IV 2007

Разработаны методы синтеза полимерных нанокомпози́тов с использованием различных по химической природе изоразмерных нанонаполнителей в условиях водо-дисперсионной полимеризации и полимеризации в среде органического растворителя. Показано, что для обеспечения равномерного распределения нанонаполнителей в полимерной матрице необходимо применение поверхностно-активных веществ. При этом выбор поверхностно-активных веществ зависит от природы нанонаполнителя и типа реакционной среды. Предварительные результаты свидетельствуют о том, что разработанные методы синтеза позволяют получать материалы как с нано-, так и с мезоструктурой.

Библ. ссылок 19.

Одной из наиболее бурно развивающихся областей наноинженерных материалов являются полимерные нанокомпози́ты (ПНК). ПНК – это двух- или мультифазные системы, где по крайней мере одно измерение одной из фаз наноразмерно. Большой интерес к получению полимерных нанокомпози́тов обусловлен их особыми свойствами, такими, как высокая прочность, теплостойкость, специфические электрофизические, оптические свойства и т. Д. [1-4], которые обусловлены их уникальной фазовой морфологией и межфазными свойствами. Существует достаточно много методов получения ПНК, в частности, различные варианты *in situ* полимеризации [5-7], совмещение расплавов полимеров с нанонаполнителями и др. [8-10].

Известно, что с уменьшением размера частиц возрастает их поверхностная энергия, способствующая агломерации и агрегированию как сухих, так и диспергированных (в различных средах) частиц, существенно затрудняющая их равномерное распределение в полимерной матрице. Для успешного решения данной проблемы необходима пассивация поверхности изоразмерных наночастиц. Есть различные методы решения данной задачи, в частности, одним из эффективных путей снижения поверхностной энергии наночастиц является модификация их поверхности поверхностно-активными веществами [11]. Методы, способствующие дезагломерации наночастиц и их равномерному распределению в объеме полимерного связующего, тесно смыкаются с методами, применяемыми при синтезе изоразмерных наночастиц. В литературе имеются данные о том, что молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности наночастиц или взаимодействуя с ними, ингибируют их агломерацию или координацию на границе раздела фаз [12-16]. В частности показано, что в водных средах ПАВ могут образовывать мицеллы после добавок соединений определенных металлов, что играет решающую роль в стабилизации наночастиц [17]. Более того, можно синтезировать изоразмерные наночастицы в шаровых мельницах, если помол осуществлять в среде органического растворителя, содержащего ПАВ [18].

Поэтому при разработке полимеризационных методов получения полимерных нанокомпозитов в различных средах нами также были использованы ПАВ. В качестве изоразмерных нанонаполнителей были использованы как стабильные, коллоидные водные дисперсии SiO_2 , так и сухие порошки наноразмерных диоксида кремния, титана и окиси железа, а в качестве мономеров были использованы метилметакрилат, бутилакрилат и стирол.

Экспериментальная часть

В работе были использованы стабильные коллоидные суспензии SiO_2 (со средним размером частиц 10 и 30 нм) с содержанием основного вещества примерно 30 масс.%. Для полимеризации использовали разбавленные суспензии, содержащие 7-11 масс.% SiO_2 . В качестве катионоактивных эмульгаторов использовали четвертичные аммониевые соли общей формулы $[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+\text{X}^-$ (где R – насыщенный углеводородный радикал, содержащий 10-15 атомов C, а X – Br или Cl) в строго определенных количествах так, что в реакционной системе их концентрация примерно на 1-2 порядка была ниже критической концентрации мицеллообразования (концентрация эмульгаторов варьировалась в пределах от $5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ масс.%). При применении анионоактивных эмульгаторов (олеат натрия, Е-30) использовали обычные для эмульсионной полимеризации концентрации ПАВ (от $5,6 \cdot 10^{-1}$ до 1,7 масс.% от воды). Сама водо-дисперсионная полимеризация осуществлялась по стандартным для эмульсионной полимеризации

методикам, с использованием в качестве водорастворимого инициатора персульфата калия, концентрация которого составляла $1,1-1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при температуре 70 °С. В результате образовывались стабильные наполненные полимерные дисперсии, которые выделялись из реакционной системы этиловым спиртом. Осадитель добавляли до полного просветления дисперсионной среды.

Для получения органоzeлей SiO₂ к его водной суспензии добавляли диметилформамид (отношение органической фазы к водной составляло 2:1) с последующей отгонкой воды. Полимеризацию в среде органоzeля проводили при концентрации мономеров в пределах от 1,1 до 4,5 моль/л с использованием инициатора динитрила азобисизомасляной кислоты ($3,5 \cdot 10^{-3}$ – $3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при 70 °С. До полимеризации к исходному органоzeлю добавляли также указанные выше катионоактивные ПАВ в количестве 1-2 масс.% от диметилформамида. В среде диметилформамида повышенные концентрации катионоактивных ПАВ не сказываются на стабильности коллоидной системы.

Водо-дисперсионную полимеризацию мономеров в случае использования сухих порошков наночастиц проводили следующим образом: к водному раствору, содержащему 0,7-1,9 масс.% ионогенного эмульгатора (Е-30, олеат натрия, алкилбензолсульфоновая кислота) и $1,1-1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л инициатора (персульфат калия), при интенсивном перемешивании добавляли нанонаполнитель (0,06-0,5 масс.% от воды) и лишь после полного его диспергирования добавляли мономер (массовое соотношение мономера к водной фазе – 0,04-0,1) и осуществляли полимеризацию при 70 °С. Полноту диспергирования нанонаполнителя контролировали по седиментационной устойчивости полученной суспензии.

Аналогично осуществляли полимеризационное наполнение в среде органического растворителя, с той лишь разницей, что использовали эмульгаторы с повышенной липофильностью (Span 60) в количестве 0,5-0,9 масс.% от растворителя и динитрил азобисизомасляной кислоты в качестве инициатора. Исходное содержание нанонаполнителя в органическом растворителе составляло 0,3-1,5 масс.%.

Результаты и их обсуждение

При гомо- и сополимеризации указанных выше мономеров в водо-дисперсионной среде в присутствии стабильной коллоидной суспензии SiO₂ были использованы как анионоактивные (олеат натрия, Е-30), так и катионоактивные (алкил аммоний галогениды) эмульгаторы. Частицы SiO₂ в использованных коллоидных дисперсиях стабилизированы ионами натрия, которые легко обмениваются на ионы аммония [19]. При этом заряд на поверхности наночастиц понижается, поэтому для сохранения стабильности коллоидной системы концентрация катионоактивного ПАВ должна быть строго определенной. Таким

образом использованные катионоактивные ПАВ образуют гидрофобную оболочку вокруг неорганического ядра, что способствует локализации процесса полимеризации на поверхности частиц наполнителя, образуя структуры типа ядро-оболочка, где ядром является неорганическая наночастица, а оболочкой – образующийся полимер. Указанным методом водо-дисперсионной полимеризации можно получать нанокомпозиты, в которых содержание SiO_2 варьируется в пределах от 2 до 50 масс. %.

Исследовали также возможность синтеза нанокомпозитов на основе стабильных, коллоидных дисперсий SiO_2 методом радикальной полимеризации соответствующих мономеров в среде органического растворителя. С этой целью из стабильных коллоидных дисперсий SiO_2 в воде (средний размер частиц 30 нм) были получены соответствующие органозоли в диметилформамиде. Полученные органозоли (содержание нанонаполнителя 10-22 масс. %) также стабильны – не наблюдается агломерация и высаждение частиц SiO_2 . Для осуществления полимеризации в данной среде, так же, как и в случае водо-дисперсионной системы, необходимо применение ПАВ, в частности, четвертичных аммониевых солей. В отсутствие ПАВ после добавки мономера в системе наблюдается желатинизация реакционной среды, приводящая к неравномерному распределению частиц нанонаполнителя в полимерной матрице. Желатинизация реакционной среды, по-видимому, обусловлена агрегированием наночастиц, возможно, с образованием жидких мостиков между индивидуальными частицами. В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что не только ПАВ, но и разбавление реакционной среды (т.е. снижение начальной концентрации SiO_2 в органозоле) предотвращает указанное явление. Процесс радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола осуществляли как в статических, так и в условиях перемешивания реакционной среды, степень наполнения нанокомпозитов варьировалась от 1 до 20 масс. %. Данные микроскопических исследований свидетельствуют о том, что независимо от условий проведения процесса частицы SiO_2 равномерно распределены в полимерной матрице.

Очевидно, что сухие порошки наноразмерных наполнителей в реальности представляют собой агломераты наночастиц. Поэтому необходимо изначально дезагломерировать их в реакционной среде. Так, при осуществлении синтеза нанокомпозитов в условиях водо-дисперсионной полимеризации для этой цели использовались обычные ионогенные ПАВ, а при проведении процесса в среде органического растворителя необходимо было использовать неионогенные эмульгаторы с повышенной липофильностью. При этом, если для SiO_2 тип ионогенного ПАВ не очень существенен в плане его влияния на структуру конечного продукта, то для титана и окиси железа выбор эмульгатора имел решающее влияние на агломерацию и соответственно на распределение наночастиц в полимере.

Полученные предварительные результаты свидетельствуют о том, что разработанные методы синтеза обеспечивают равномерное распределение наночастиц в полимерной матрице, при этом образуются материалы как с нано-, так и мезоструктурой.

Наряду с полимеризационными методами для получения полимерных нанокомпозитов широко используется также метод экструзии, т.е. совмещение расплавов полимеров с нанонаполнителями [8]. Этот метод используется в основном для получения слоистых полимер-силикатных нанокомпозитов, где наполнитель лишь в одном направлении наноразмерен. Однако методом трансмиссионной электронной микроскопии нами на примере гибридного нанокомпозита на основе поли-*м*-ксиленадипамида, наполненного одновременно модифицированным монтмориллонитом, имеющим слоистую структуру, и обработанным гексаметилдисилазаном SiO_2 с размером частиц 20 нм, показано, что методом экструзии также можно добиться хорошей дисперсии изоразмерного нанонаполнителя в полимерной матрице. Обработка поверхности SiO_2 гексаметилдисилазаном, по аналогии с эффектом ПАВ, снижает поверхностное натяжение на границе раздела фаз полимер-наполнитель, что способствует равномерному распределению последнего в матрице.

Более детальное исследование процессов получения полимерных нанокомпозитов является предметом наших дальнейших исследований.

ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Վ. Գ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԲԱԲԱՆՈՎԱ, Ս. Մ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ,
Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ և Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Հետազոտությունների նպատակն է ստանալ կոմպոզիտներ, որոնց մեջ հավասարաչափ կերպով բաշխված են լցոնի մասնիկներ, որոնք բոլոր երեք ուղղություններով նանոչափ են (իզոչափ մասնիկներ): Մասնավորապես մշակվել են պոլիմերային նանոկոմպոզիտների ստացման պոլիմերիզացիոն եղանակներ: Որպես լցոններ օգտագործվել են սիլիցիումի դիօքսիդի, տիտանի և երկաթի օքսիդի նանոչափ չոր փոշիները և SiO_2 -ի կայուն կոլոիդային սուսպենզիան, իսկ որպես մոնոմերներ՝ մեթիլմետակրիլատը, բուտիլակրիլատը և ստիրոլը: SiO_2 -ի կայուն կոլոիդային սուսպենզիաների դեպքում իրականացվել է վերը նշված ակրիլային և վինիլային մոնոմերների հոմո- և համապոլիմերիզացիան ջրա-դիսպերսիոն պոլիմերիզացիայի համակարգում: Ուսումնասիրվել է տարբեր տեսակի անիոնա- և կատիոնաակտիվ մակերևույթային ակտիվ նյութերի (ՄԱՆ) ազդեցությունը պոլիմերման պրոցեսների և ստացված նյութերի կառուցվածքների վրա: Կատիոնաակտիվ ՄԱՆ-ը պետք է ոչ միայն կանխեն լցոնի նանոմասնիկների ագլոմերացիան պոլիմերիզացիայի ընթացքում, այլ նաև լոկալացնեն պոլիմերման պրոցեսը լցոնի մասնիկների մակերեսին: Եթե նանոկոմպոզիտների սինթեզը իրականացվում է պոլիմերման ջրա-դիսպերսիոն համակարգում, ապա այդ նպատակի համար կարելի է օգտագործել սովորական իոնոգեն ՄԱՆ-եր, իսկ պոլիմերումը օրգանական լուծիչի

միջավայրում իրականացնելիս պետք է օգտագործել բարձր լիպոֆիլությամբ, ոչ իոնոգեն էմուլգատորներ:

Ստացված նախնական արդյունքները վկայում են այն մասին, որ մշակված սինթետիկ եղանակները ապահովում են լցոնի մասնիկների հավասարաչափ բաշխումը պոլիմերում, առաջացնելով նանո- և մեզոկառուցվածքով նյութեր:

SYNTHESIS OF POLYMER NANOCOMPOSITES

V. G. TOVMASYAN, A. S. BABANOVA, S. M. MIRZOYAN,
H. G. BALAYAN and S. M. HAYRAPETYAN

Our investigation has been aimed at obtaining polymer nanocomposites based on isodimensional nanoparticles by different polymerization methods. The nanosized powders of silica, titanium, iron oxide and stable, colloidal suspensions of SiO₂ and the methylmetacrylate, butylacrylate, styrene have been used as monomers and nanofillers correspondingly. Particularly the water-dispersion polymerization of mentioned above vinyl and acrylic monomers has been carried out in the presence of the stable colloidal suspension of silica. The effect of different cationic and anionic surfactants on the polymerization process and structures of the obtained materials has been studied. The surfactants have been added to prevent the agglomeration of nanoparticles during polymerization and provide their uniform distribution in the polymer matrix. The cationic surfactants additionally must localize the polymerization process at the surface of filler thus forming the core-shell type structures where the core is inorganic nanoparticle. The possibility of polymer nanocomposites synthesis based on silica colloidal suspensions in the organic solvent medium has been investigated as well. With this purpose the corresponding stable organosols in dimethylformamide have been prepared from the colloidal water-dispersions of silica. In this medium the application of surfactants is necessary as well as in the case of water-dispersion system. Otherwise the gel formation has been observed after adding of the monomer to reaction medium resulting in non-uniform distribution of nanoparticles in the polymer matrix.

The nature of surfactants using for deagglomeration of powdered nanoparticles depends on type of reaction medium. The common ionic and high lipophil surfactants have been used in the water and organic solvent respectively.

The elaborated methods provide the uniform distribution of nanoparticles in the polymer matrix resulting in nano- and meso-structured composites formation as the preliminary data evidence.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Giannelis E.P.* // Applied Organometallic Chemistry. 1998, v. 12, p. 675.
- [2] *Carotenuto G.* // Polymer News, 2000, v.25, №8, p. 265.
- [3] *Sanchez C., Lebeau B.* MRS Bulletin. May, 2001, p. 377.
- [4] *Xie X.-L., Liu Q.-X., Li R. K.-Y., Zhou X.-P., Zhang Q.-X., Yu Z.-Z., Mai Y.-W.* // Polymer, 2004, v. 45, №19, p. 6665.
- [5] *Zhang K., Chen H., Chen X., Chen Z., Cui Z., Yang B.* // Macromolecular Materials and Engineering, 2003, v. 288, №4, p.380.
- [6] *Qi D.-M., Bao Y.-Z., Huang Z.-M., Weng Z.-X.* // J. Appl. Polymer Sci., 2006, v. 99, №6, p. 3425.
- [7] *Shi J.-M., Bao Y.-Z., Huang Z.-M., Weng Z.-X.* // J. Zhejiang Univ. Sci., 2004, v. 5, №6, p. 709.

- [8] *Costache M.C., Heidecker M. J., Manias E., Wilkie C. A.* // Polym. Adv. Technol., 2006, v. 17, p. 764.
- [9] *Wagener R., Reisinger T. J.G.* // Polymer, 2003, v. 44, p. 7513.
- [10] *Vaia R.A., Giannelis E.P.* // Macromolecules, 1998, v. 30, p. 800.
- [11] *Kurth D.G., Lehmann P., Lesser C.* // Chem. Commun., 2000, p. 949.
- [12] *Huang W., Yu W.L., Pei J., Zhao G.X.* // Materials Chemistry and Physics, 1997, v.49, №1, p.87.
- [13] *Wang Y.-D. et al.* // Nanotechnology, 2002, v. 13, p. 565.
- [14] *Zhang H., Li H., Li.D., Meng S.* // J. Colloid Interface Sci., 2006, v. 302, №2, p. 509.
- [15] *Uota M., Arakawa H., Kitamura N., Yoshimura T., Tanaka J., Kijima T.* // Langmuir, 2005, v. 21, №10, p. 4724.
- [16] *Wu Z., Guo L., Li H., Benfiel R.E., Yang Q., Grandjean D., Li Q., Zhu H.* // J. Phys.: Condens. Matter., 2001, v. 13, p. 5269.
- [17] *Sidorov S.N., Bronstein L.M., Valetsky P.M., hartmann J., Culfen H., Schnablegger H., Antonietti M.* // J. Colloid Interface Sci., 1999, v. 212, №2, p. 197.
- [18] *Chakka V.M., Altuncevahir B., Jin Z.Q., Li Y., Liua J.P.* // J. of Applied Physics, 2006, v. 99, p. 08E912.
- [19] *Айлер P.* Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Мир, 1959, с.112.

**ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ
И РАЗВЕТВЛЕНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИАНИЛИНА
И ФОРМИРОВАНИИ ПЛЕНОК**

**А. А. МАТНИШЯН, А. О. ВАРДАНЫАН, Т. Л. АХНАЗАРЯН, С. Д. ХАЧАТРЯН,
Г. В. АРЦРУНИ, Р. С. АМИРДЖАНЫАН, Г. В. АБАГЯН,
С. И. ПЕТРОСЯН и Г. В. АМБАРЦУМЯН**

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений
Институт физических исследований НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 XI 2006

Исследованы закономерности синтеза полианилина в воде и муравьиной кислоте. Кинетику окисления анилина бисульфатом аммония измеряли потенциометрическим и термодимическим методами. Процесс синтеза контролировался по выходу и изменению электропроводности полимера.

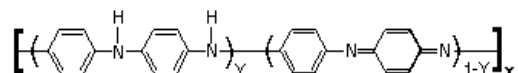
Установлены три основные стадии процесса – накопление олигомерных хинониминных групп, затем рост цепи, который осуществляется присоединением анилина к хинониминным группам, и постполимеризация. Выделены олигомерные промежуточные продукты – замещенные хинонимины. На основании анализа ИК и ЯМР спектров выявлены три- и тетразамещенные ароматические группы и феназиновые структурные фрагменты в цепи, предлагается разветвленная структура полианилина.

Исследованы структурные особенности тонких пленок (100-800 нм) полианилина, полученных синтезом и вакуум-напылением на подложках. Показано, что при 250-350°C испаряются в основном олигомерные продукты синтеза и в спектрах присутствуют полизамещенные ароматические феназиновые структурные фрагменты. При более высоких температурах вакуумного напыления полимер становится практически нерастворимым, появляются сшивки и увеличивается количество гетероароматических структур, три- и тетразамещенных ароматических ядер.

Рис. 5, библиографических ссылок 21.

Полианилин (PANi) в качестве дешевого полупроводникового материала нашел применение в электротехнике, электронике, оптике и других областях [1,2]. Однако полимеры анилина, полученные различными группами исследователей, значительно отличаются электропроводностью, растворимостью, структурной неоднородностью, молекулярно-массовым распределением, конформацией,

термостабильностью и целым рядом других характеристик [3-5]. С химической точки зрения такие различия в свойствах полианилина можно понять, если учесть, что даже в мягких условиях при окислении анилина и других ароматических аминов протекает более десятка реакций [6-8]. Получающиеся при этом побочные продукты активны в процессах дальнейшей поликонденсации и, как правило, встраиваются в полимерную цепь, образуя множество структурных неоднородностей (дефектов), которые трудно поддаются количественной оценке и сильно влияют на свойства конечного продукта [4, 7]. Микроструктурные особенности ароматических полиаминов практически не исследованы. Еще более неблагоприятно обстоят дела в случае пленок полианилина, полученных химическим, электрохимическим осаждением или вакуумным напылением. Принятая в настоящее время линейная структура полианилина



не отражает все те неоднородности, которые влияют на его свойства.

В этом сообщении мы обсуждаем возможные пути образования структурных неоднородностей и разветвлений при синтезе полианилина и приготовлении пленок.

Экспериментальная часть

Перед синтезом анилин марки "х.ч." перегоняли под вакуумом, бисульфат аммония марки "х.ч." использовали без дополнительной очистки. Синтез полианилина проводили при концентрации анилина $[Ca] = 0,13 \text{ моль/л}$ и бисульфата аммония $[Cr] = 0,08 \text{ моль/л}$ в 0,1 и 0,05 М соляной кислоте или в муравьиной кислоте при температуре 5°C по методике [7].

Потенциометрические измерения в воде проводили с использованием платинового индикаторного электрода в сочетании с каломельным электродом сравнения. В муравьиной кислоте кинетические измерения проводили на платиновом электроде с использованием стеклянного электрода сравнения в буферном растворе, содержащем 10 г/л муравьинокислого лития на приборе «Иономер ФТ-74». Кинетические исследования проводили также на модифицированном приборе ЭПР (Институт химической физики РАН, Москва) с рабочей частотой 9,4 ГГц, с частотой модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции составляла 0,3 Гц. Охлажденные до 0°C равные объемы свежих растворов (0,3 моль/л) анилина и (0,3 моль/л) персульфата аммония в муравьиной кислоте смешивали в кварцевой ампуле в течение 10-15 с, помещали в резонатор ЭПР и выполняли измерения при 25°C .

Температурные профили процесса получали измерением температуры реакционной среды. Полианилин после реакции фильтровали, промывали метанолом, водой, обрабатывали 0,5 М раствором аммиака в течение 10 ч, промывали водой и сушили 7 ч при 50°C . Для получения лейкоэмеральдиновой формы полимера образцы дополнительно обрабатывали 1 М раствором гидразина в

воде в течение 24 ч, промывали водой и сушили в инертной атмосфере. Выход рассчитывали как отношение полученного полианилина к количеству взятого анилина.

Образцы для измерения относительного сопротивления полимера по ходу синтеза готовили нанесением 0,5 мл реакционной суспензии на медные электроды, нанесенные на полиэтилен, и сушили при 25 °С 24 ч и далее при 50 °С 4 ч.

Тонкослойную хроматографию реакционных продуктов проводили на пластинах силуфол. Для препаративных целей олигомерные продукты разделяли хроматографически на стеклянной колонке с носителем (силикагель или окись алюминия) смесью растворителей хлороформ-метанол или ацетон-толуол, 1:1.

ИК спектры продуктов окислительной поликонденсации снимались в таблетках KBr, а для пленок – на подложках KBr или KRS стекла на Фурье-спектрометре «Perkin Elmer 1600», методом нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом ZnSe (ATR-FTIR) на приборе «Nicolet/NEXUS». Пленки получали осаждением полимера на KRS стекла в процессе химического синтеза или из раствора очищенной эмеральдиновой формы полимера в N-метилпирролидоне, а также термическим вакуумным напылением на кристаллы KBr или кварцевые пластинки в интервале температур 200-450 °С при начальном вакууме порядка 10^{-5} мм рт ст.

Напыление производилось сублимацией порошка из вольфрамовой лодочки. Контроль температуры испарителя осуществлялся с помощью хромель-копелевой термопары, закрепленной на лодочке. Напыление проводили в три этапа, перекрывающих разные температурные интервалы, с получением трех фракций пленок: 210-270 °С с предварительным прогревом лодочки до 210 °С при закрытой заслонке в течение 10 мин для очистки порошка; 270-350 и 350-450 °С. Толщину пленок измеряли профилометром "Ambios XP-1".

Обсуждение результатов

Исследование кинетики окислительной поликонденсации анилина в воде и муравьиной кислоте потенциометрическими, термохимическими методами позволило установить три основные стадии реакции (рис. 1-4).

На первой стадии процесса до образования нерастворимых продуктов индукционный период, потенциал среды медленно увеличивается, а pH быстро падает (рис. 1,2). На этой стадии в водной среде хроматографически зафиксировано образование более 6 продуктов, из которых нам удалось выделить и идентифицировать, кроме обнаруженного ранее N-фенил-1,4-бензохинондиимина [8], и другие промежуточные продукты с соответствующими температурами плавления: 2,5-дианилино-N-фенилбензохинондиимин (тетрамер) с $t_{пл} = 162^{\circ}\text{C}$, 2,5-дианилино-N,N-дифенилбензохинондиимин (пентамер) с $t_{пл} = 238^{\circ}\text{C}$ [6] и в муравьиной кислоте 2-аминодифениламин с $t_{пл} = 78^{\circ}\text{C}$. Скорость выделения протонов падает в конце этого процесса (рис. 2) и происходит увеличение молекулярной массы олигомерных продуктов. В конце первой стадии наблюдается

появление и резкий рост сигнала ЭПР до максимального значения, который по времени совпадает с максимумом окислительного потенциала (рис. 1). На этой слабоэндотермической стадии происходит образование полизамещенных производных хинониминов, что сопровождается появлением в УФ спектрах характерного поглощения в области 420 нм [9]. Полизамещенные хинонимины, по-видимому, получают и на начальной стадии электрохимического окисления анилина. Этим можно объяснить экспериментальные результаты работы [10], где показано, что на начальной стадии синтеза полианилина на электроде расходуется порядка 8 электронов на моль осаждаемого продукта, вместо двух, как следует из уравнения реакции.

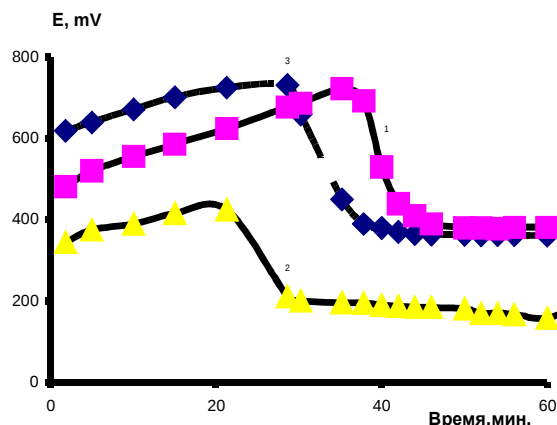


Рис. 1. Изменение окислительного потенциала реакционной среды от времени. $[Ca] = 0,13$ моль/л, $[Cr] = 0,08$ моль/л; 1 – в воде, $[HCL] = 0,05$ моль/л, 2 – в муравьиной кислоте, 3 – в воде, в присутствии полианилина, 0,2 г/л.

Полученные хинонимины, а также эмеральдин и пернигранилин реагируют с анилином в кислых средах с выделением тепла и уменьшением ОВ потенциала образующихся продуктов. Скорость этого процесса сравнима со скоростью поликонденсации анилина под действием персульфатов и увеличивается с повышением концентрации протонов. Исходя из приведенных результатов можно предположить, что рост цепи происходит присоединением анилина к хинониминным группам, сопровождаемым экзотермическим эффектом (рис. 3). На этой стадии выход полимера растет (рис. 4), а окислительный потенциал реакционной среды слабо меняется до полного расходования окислителя, затем резко падает при избытке анилина (рис. 1). С ростом цепи сопряжения электропроводность полимера увеличивается и достигает своего максимального значения в конце второй стадии (рис. 5).

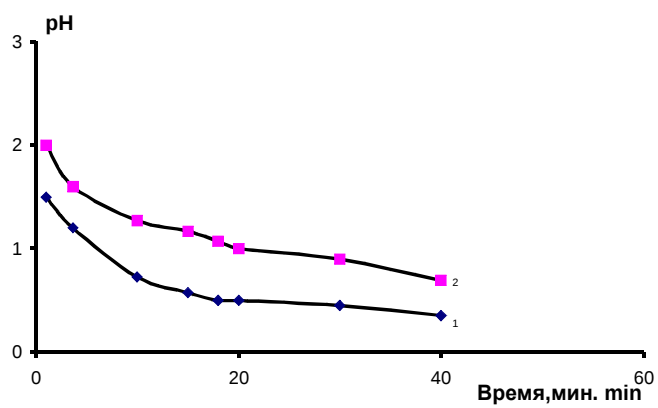


Рис. 2. Кинетика изменение pH реакционной среды. $[Ca] = 0,13$ моль/л, $[Cr] = 0,08$ моль/л, в водном 0,05-0,1 HCL.

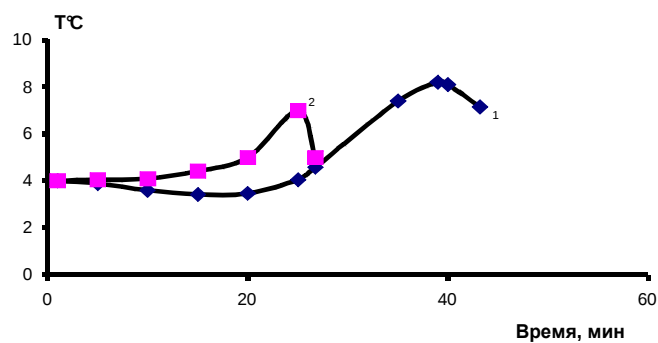


Рис. 3. Температурный профиль реакции. $[Ca] = 0,13$ моль/л, $[Cr] = 0,08$ моль/л; 1 – в воде $[HCL] = 0,05$ моль/л, 2 – в муравьиной кислоте.

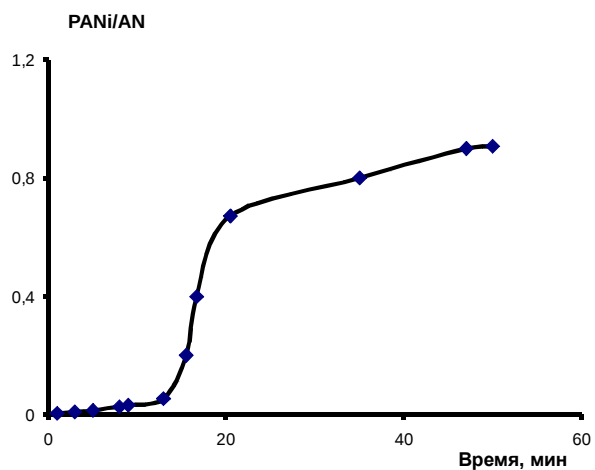


Рис. 4. Зависимость выхода полианилина от времени реакции. $[Ca] = 0,13$ моль/л, $[Cr] = 0,08$ моль/л.

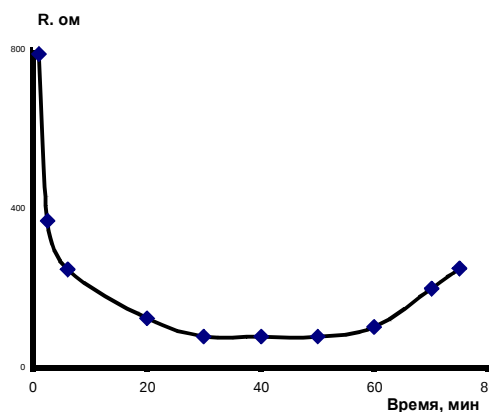


Рис. 5. Изменение электропроводности полимера в процессе синтеза. $[Ca] = 0,13$ моль/л, $[Cr] = 0,08$ моль/л.

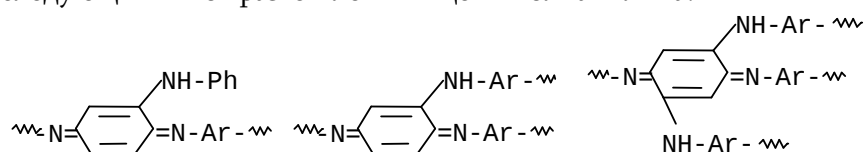
Далее начинается процесс постполимеризации с медленным увеличением выхода, уменьшением ОБ потенциала реакционной среды и электропроводности (рис. 1,4 и 5). Литературные данные NMR и ИК-спектров полианилина неоднозначны и не позволяют судить о характере структурных неоднородностей [11-14]. Практически все поглощения ароматических протонов в основном сосредоточены в узкой области 6,8-7,2 *ppm*. В растворе DMSO, по данным 1H NMR, зарегистрирован широкий синглет ароматических протонов в области 7,4-6,7 *ppm* [13], а в метансульфокислоте в этой области обнаружено более 6 групп пиков и широкий синглет аминных протонов в области 3,4-4,4 *ppm* [14]. Следует отметить, что в *o*-замещенных диаминах и хинониминах поглощение протонов N-H-группы смещается в область 6,8-6,9 *ppm* [12]. Еще более неопределенны ЯМР спектры гетероароматических систем и полизамещенных ароматических структур в сопряженных макромолекулах. Судить о структуре пленок, полученных при термических воздействиях на полимеры, синтезированные в мягких условиях, из-за их нерастворимости практически невозможно. Поэтому мы в данной работе в основном основывались на данных ИК спектроскопии.

Исследования ИК спектров полимеров показали, что, наряду с поглощением внеплоскостных деформационных колебаний C-H *p*-замещенного ароматического ядра в области 830 cm^{-1} , в спектрах наблюдаются поглощения в областях 790 и 880 cm^{-1} в сочетании с поглощением 1111-1117 cm^{-1} , что характерно для три- и тетразамещенных ароматических групп [11-12].

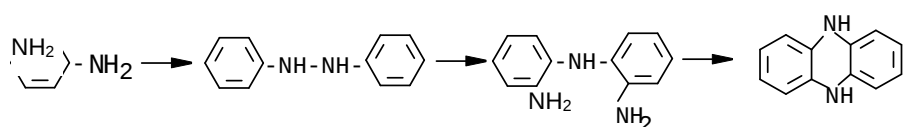
Это подтверждается также поглощением валентных колебаний C-C связей в области 1630 cm^{-1} . Двойной пик поглощения C-N связи в областях 615 и 1232 cm^{-1} и поглощение C=N связи в области 1340-1350 cm^{-1} также характерны и для 1,2,4- и 1,2,4,5-замещенных ароматических производных. Надо отметить, что поглощения в областях 1620, 1345, 1115 и 850 cm^{-1} характерны и для феназиновых циклов [12]. Эти результаты подтверждаются данными термогравиметрического анализа, где показано, что в продуктах термического распада PANi находится большое количество феназина и карбазола. Интенсивность пиков полизамещенных

ароматических колец увеличивается для полимеров, полученных при более высоких значениях pH, в то время как интенсивность поглощения, характерная для *p*-замещенного ароматического ядра в области 830 см^{-1} , в тех же условиях падает. Такая же закономерность наблюдается при повышении температуры синтеза в пределах от 0 до 45°C. Более того, при высоких значениях молекулярной массы полианилина доля концевых монозамещенных ароматических ядер сильно уменьшается, однако поглощения в областях 740 и 690 см^{-1} проявляются даже в высокомолекулярных фракциях. Молекулярная масса, рассчитанная по соотношению интенсивностей J_{820}/J_{690} , на порядок ниже истинных значений ($3 \cdot 10^4$) [4], что свидетельствует о наличии в макромолекуле дополнительных концевых фенильных ядер. Косвенным подтверждением разветвленности полианилина может служить широкое молекулярно-массовое распределение в полимерах, полученных в водных средах. Mw/Mn достигают значения 4-7.

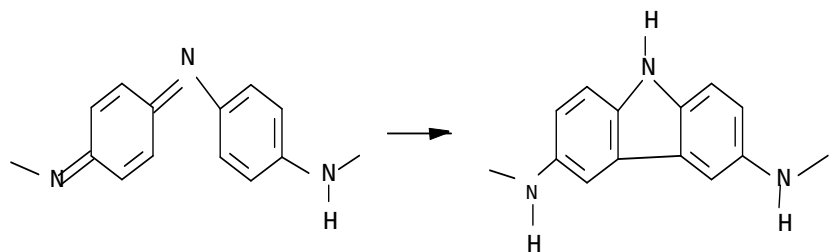
Исходя из полученных результатов и анализа литературы можно предложить наличие следующих типов разветвлений в цепи полианилина:



Наличие различных полизамещенных ароматических ядер в полимерной цепи не исключается, по данным ^1H , ^{13}C и ^{14}N ЯМР спектров, приведенных в работах [15-16]. Убедительные подтверждения наших результатов мы нашли в работе [15], где показана возможность присоединения пирролидина и N-метилпирролидона к хинониминной группе полимерной цепи в процессе растворения и обнаружены феназиновые структуры при нагревании полианилина [16]. Образование феназинов легко происходит при окислении *o*-диаминов [12]

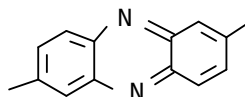


откуда можно предположить, что феназиновые группы изначально присутствуют в структуре полимера и образуются при окислении *o*-замещенных аминов в процессе синтеза. При термообработке полианилина их количество увеличивается. Подтверждением этого является то, что на начальной стадии поликонденсации из реакционного раствора муравьиной кислоты нам удалось выделить до 12% *o*-аминодифениламина – продукта семидиновой перегруппировки гидразобензола. В процессе синтеза полимера и особенно термовоздействии при выделении и сушке возможно образование и карбазольных структурных фрагментов в цепи



при этом так же, как при образовании феназиновых структур, происходит восстановление хинониминных фрагментов. Это подтверждается данными термического разрушения полианилина, при температуре термоллиза до 550°C хроматографически идентифицировано образование большого количества карбазола и феназина [17]. Наличие циклических структур в полианилине, в том числе феназиновых групп, предполагалось и ранее [18,19]. Образование сшитых структур и разветвлений при синтезе, переработке растворов PANi или их термообработке отмечалось неоднократно [4,20,21]. Дополнительные подтверждения этих предположений дают исследования структуры пленок, полученных методом термического напыления в вакууме эмеральдиновой формы полианилина при различных температурах. Было показано, что при температуре до 450°C возгоняется без разложения до 25% исходного образца. В спектрах напыленных образцов полианилина отсутствует широкая полоса поглощения в области валентных колебаний OH, характерных для химического синтеза, которая, как уже было показано, образуется присоединением воды к хинониминам. Учитывая, что XSP анализ образцов, полученных химическим синтезом, показывает наличие до 10% кислорода ($C-O/C = 0,09$ $C-O/C = 0,02$) [20], можно заключить, что гидроксильные группы так же, как и хлористый водород, отщепляются при нагревании полимера до 250°C. По данным ИК спектров, пленки в основном состоят из растворимых олигомерных хинониминных продуктов, в которых практически отсутствует поглощения *p*-замещенных фенильных групп в области 830 cm^{-1} . ИК спектры пленок схожи со спектрами PANi, имеют характерные поглощения ароматических и хиноидных групп 1500 и 1595 cm^{-1} и только один пик валентных поглощений N-H групп в области 3230 cm^{-1} .

Пленки, полученные в интервале температур 250-350°C, окрашены в более интенсивный коричневый цвет. В области валентных колебаний N-H 3390 cm^{-1} наблюдается поглощение, соответствующее вторичному амину, находящемуся в цепи сопряжения. Отсутствие поглощения в области 1365 cm^{-1} и уменьшение интенсивности хиноидного пика свидетельствует о сшивке полимера за счет раскрытия связи N-H. Для пленок, полученных при этих и более высоких температурах, появление мультиплета в области 1620-1700 cm^{-1} свидетельствует об образовании феназиновых структурных фрагментов.



Продукты, полученные термообработкой PANi выше 370°C, практически полностью нерастворимы, слабо допируются, в спектрах появляются фрагменты, характерные для гетероароматических структур, три- и тетразамещенных ароматических ядер.

Таким образом, нуклеофильная атака анилина хинониминными группами приводит к росту как линейной, так и разветвленной цепи полианилина и появлению циклических структурных дефектов феназинового типа. Пленки, полученные при термическом воздействии на исходный полианилин, содержат сшитые структуры, три- и тетразамещенные ароматические группы и гетероароматические (феназиновые и карбазольные) фрагменты в основной цепи полимера.

Мы благодарим профессора Ш. Маркаряна за помощь в проведении спектральных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект А-1571).

**ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՆՄԻՍԱՐՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԵՎ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՄԻՆԹԵԶԻ
ԵՎ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՁԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

**Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Ա. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԽԱԶՆԱՏՐՅԱՆ,
Գ. Վ. ԱՐՇՐՈՒՆԻ, Ռ. Ս. ԱՄԻՐԶԱՆՅԱՆ, Հ. Վ. ԱԲԱԴՅԱՆ,
Ս. Ի. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄՅԱՆ**

Հետազոտված են պոլիանիլինի սինթեզի օրինաչափությունները ջրում և միջնաթթվում: Պոտենցիոմետրիկ և թերմոքիմիական մեթոդներով կատարվել է ամոնիումի բիսուլֆատի ազդեցությամբ անիլինի օքսիդացման կինետիկայի չափումներ: Սինթեզի ընթացքի հսկողությունը իրականացվել է ըստ պոլիմերի ելքի և էլեկտրոհադորդականության փոփոխության: Սահմանված են պրոցեսի երեք հիմնական փուլերը՝ օլիգոմեր խինոնիմինների կուտակումներ, որից հետո շղթայի աճ, որն իրականացվում է խինոնիմինային խմբերին անիլինի կցմամբ, և պոստպոլիմերիզացիա: Առանձնացվել են միջանկյալ օլիգոմեր արգասիքներ՝ տեղակալված խինոնիմիններ: ԻԿ և ՄՄՌ սպեկտրների վերլուծության հիման վրա ի հայտ են բերված պոլիանիլինի շղթայում երեք և քառատեղակալված արոմատիկ խմբերը և ֆենազինային կառուցվածքի միավորները: Առաջարկվում է պոլիանիլինի ճյուղավորված կառուցվածքը:

Հետազոտված են պոլիանիլինային բարակ թաղանթները (100-800 նմ): Ցույց է տրված, որ 250-350°C ջերմաստիճանում ի հայտ են գալիս միջմոլեկուլային միացումներ և առաջանում ֆենազինային կառուցվածքի ֆրագմենտներ: Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում վակուումային փոշիացման մեթոդով ստացվող պոլիմերը գործնականորեն անլուծելի է: Այս պայմաններում առաջանում են երեք և քառատեղակալված արոմատիկ միջուկներով նոր հետերոարոմատիկ կառուցվածքի ֆրագմենտներ:

**FORMATION OF STRUCTURAL INHOMOGENITIES AND BRANCHINGS
AT SYNTHESIS OF POLYANILINE AND FILM CREATION**

**H. A. MATNISHYAN, A. O. VARDANYAN, T. L. HAKHNAZARYAN,
S. D. KHACHATRYAN, G. V. ARTSRUNI, R. S. AMIRGANYAN,
G. V. ABAGHYAN, S. I. PETROSYAN and G. Y. HAMBARTSUMYAN**

Conformities of synthesis of polyaniline in water and formic acid are investigation. Kinetics of an oxidizing of aniline by disulphate of ammonium are measured by potentiometric and thermochemical methods. The process of synthesis was controlled both by output and change of conductance of the polymer.

Three main stages of the process are established: at first accumulation of oligomeric quinonimides, then the growth of chain take place, which is carried out by addition of aniline to quinonimines groups, the third stage is postpolymerization. The oligomeric intermediate products: the substituted quinonimines are separated. On the basis of the analysis IR and NMR spectra both three- and tetra- substituted aromatic groups and fenazine structural units in a chain of polyaniline are detected. The branching structure of polyaniline is proposed.

Thin films (100-800 nm) of polyaniline are investigated. It was shown that at temperatures 250-350°C sewing appears and formation of fenazine structural fragments takes place. At higher temperatures of vacuum evaporation, the polymer practically is nonsoluble and there are new fragments of heteroaromatic structures: three- and tetra- substituted aromatic cores.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Saxena V., Malhotra B.D.* // Current Applied Physics, 2003, v. 3, p. 293.
- [2] *Wessling B., Skotheim I.*, (Ed), Handbook of Conducting Polymers, Edited by; Marcel Dekker, New York, 1998.
- [3] *MacDiarmid A.G., Zhou Y., Feng J.* // Synthetic Metals, 1999, v. 100, №1, p.131.
- [4] *Neoh K.G., Kang E.T.* // J.Phys.chem., 1992, v. 96, p. 6777.
- [5] *Stejskal J., Gilbert R.G.* // Pure Appl.Chem., 2002, v. 74, №5, p. 857.
- [6] *Goldschmidt S., Strohmenger* // Ber., 1922, v. 55B, p. 3216.
- [7] *Matnishyan A.A. Akhnazaryan T.L.* // Polymer Science. Ser. A, 2004, v. 46, №12, p.1320.
- [8] *Yen Wei, Xun Tag, Yan Sun*, // J. of Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, 1989, v. 27, p. 2385.
- [9] *Gospodinova N., Terlemezyan L.* // Prog.Polym.Sci., 1998, v. 23, p.1443.
- [10] *Sheng-Yun Cui, Su-Moon Park* // Synthetic Metals, 1999, v. 105, №2, p. 91.
- [11] *Dyer J.R.* Applications of absorption spectroscopy // INC NY, 1969.
- [12] *Xin-Gui Li, Mei-Rong Huang, Yuliang Yang* // Polymer, 2001, v. 42, №9, p. 4099.
- [13] *Yen Wei, Ramakrishnan Hariharan, Sandeep A. Patel* // Macromolecules, 1990, v. 23, p. 158.
- [14] *Wijayan M., Triweddi D.C.* // Synthetic Metals, 1999, v. 107, №1, p. 57.
- [15] *Tanya L. Young, Matthew P. Espe* // Macromolecules, 2002, v. 35, p. 5565.
- [16] *Raji Mathew, Dali Yang, Benjamin R. Mattes, Matthew P. Espe* // Macromolecules, 2002, v. 35, p. 7575.
- [17] *Traore M.K, Stevenson W.T K., McCormick B.J., Dorey R. C., Shao Wen, Mayers D.* // Synthetic Metals, 1991, v. 40, p. 137.
- [18] *Jozefowicz M., Belogrey G., Buvet R.* // C.r. Acad. Sci., 1965, v. 260, p. 2037.
- [19] *Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Зеленецкий А.Н.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 225.
- [20] *Liu F.T., Neoh K.G., Kang E.T., Li S., Han H. S., Tan K.L.* // Polymer 1999, v. 40, №19, p.5285.
- [21] *Матнишян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №3, с. 114.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541,64

О КИНЕТИКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАВНОВЕСНОЙ СТАТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЕ МОНОМЕР- ВОДНЫЙ РАСТВОР ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Полимеризация в статической системе мономер – вода является одним из немногих способов получения монодисперсных иммунодиагностических латексов[1-4].

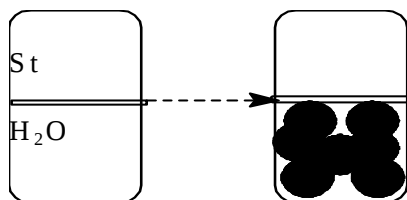


Рис. 1. Схематическое изображение превращения водной фазы в латекс в статической двухфазной системе мономер-вода.

Механизм полимеризации в статической системе мономер– вода исследовался многими авторами [4,5], однако вопросы, связанные с формальной кинетикой полимеризации в этой системе, до сих пор остаются открытыми. В частности, пока нет ясности относительно определения конверсии мономера и времени завершения полимеризации. Для выяснения этих вопросов в настоящей работе по ходу статической безэмульгаторной полимеризации стирола измеряли вязкость мономерной фазы и сухой остаток полученного латекса. Выяснилось, что за более, чем двое суток выдерживания двухфазной системы стирол–водный раствор $K_2S_2O_8$ при $50^\circ C$ вязкость мономерной фазы не меняется. За это же время сухой остаток водной фазы при концентрации $K_2S_2O_8$, равной 0,2%, достигает 2% (рис. 2).

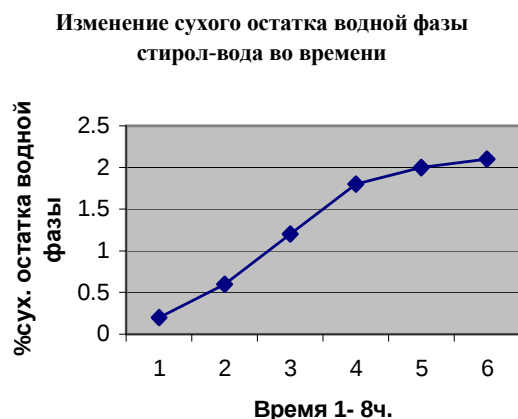


Рис. 2. Изменение сухого остатка водной фазы во времени при полимеризации стирола в статической системе стирол-вода.

При более длительном выдерживании системы сухой остаток водной фазы практически не увеличивается, а мономерная фаза медленно превращается в полимер (после пяти суток выдерживания системы обнаруживается незначительное увеличение вязкости мономерной фазы). По всей вероятности, полимеризация на межфазной границе исследуемой системы на какой-то стадии процесса приводит к образованию тонкой полимерной пленки и массообмен между фазами приостанавливается. Из приведенных результатов следует, что установление времени завершения полимеризации в статической двухфазной системе фактически сводится к установлению времени завершения роста размера и числа латексных частиц в водной фазе.

Размеры латексных частиц и их изменение во времени исследовались с помощью электронного микроскопа (рис. 3).

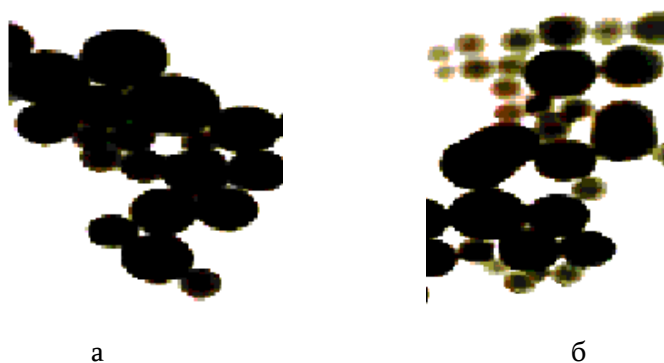


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки безэмульгаторных латексов, полученных: 1а – после 5,5 и 1б – после 100 ч полимеризации стирола в статической системе стирол- вода.

Снимки соответствуют латексам, полученным в двухфазной статической системе стирол–водный раствор $K_2S_2O_8$ при $50^\circ C$ после 5,5 ч полимеризации (рис. 3а) и после 100 ч выдерживания системы (рис. 3б).

За первые 5-6 ч полимеризации средний размер частиц увеличивается и достигает до 300 нм (рис. 3а). При более длительном выдерживании системы размеры частиц почти не увеличиваются, но в системе появляются мелкие частицы, и распределение частиц по размерам претерпевает существенное изменение (рис. 3б). Появление мелких частиц, возможно, связано с фазовыделением из продуктов радикальных реакций стирола в водном растворе $K_2S_2O_8$ [6].

Результаты настоящей работы позволяют сделать следующие предположения.

1. О кинетике безмульгаторной полимеризации, по всей вероятности, можно говорить тогда, когда система перемешивается и соотношение фаз в какой-то мере характеризует начальное и конечное состояния системы. В статической системе более разумно говорить о кинетике роста латексных частиц и изменении их распределения по размерам.

2. Получение концентрированных латексов в безмульгаторном статическом режиме полимеризации, по всей вероятности, невозможно. Однако из-за очень хорошей воспроизводимости полимеризацию в двухфазной системе можно успешно применять для синтеза монодисперсных латексов, и варьированием времени выдержки системы можно получать различные наборы латексных частиц.

ՄՈՆՈՄԵՐ–ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒ ՆԱԿԱՍԱՐԱԿՇՈՎԱԾ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Գ.Մ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ջուր-մոնոմեր հավասարակշռված ստատիկ համակարգում կալիումի պերսուլֆատով հարուցված պոլիմերման ժամանակ մոնոմեր ֆազում մածուցիկության փոփոխությունն աննշան է և պոլիմերման արագության մասին կարելի է դատողություններ անել միայն ելնելով ջրային ֆազում առաջացած լատեքսային մասնիկների քանակության փոփոխությունից:

ABOUT KINETIC POLYMERIZATIONS IN EQUILIBRIUM STATIC SYSTEM MONOMER - WATER SOLUTION POTASSIUM PERSULFATE

G. M. MURADYAN

On the basis of the lead experiences it is possible to conclude, that about kinetic polymerizations in equilibrium system monomer - water solution potassium persulfate most likely, can be spoken when the system mixes up also a parity of phases in what that to a measure characterizes an initial and final condition of system. In static system it is more reasonable to speak about kinetic growth latex particles and change of their distribution in the sizes.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Оганесян А.А., Мелконян Л.Г., Грицкова И.А., Багдасарян Р.В.* // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №3, с. 284.
- [2] *Оганесян А.А., Бояджян В.Г., Гукасян А.В., Грицкова И.А., Праведников А.Н.* // ДАН СССР, 1985, т. 281, №5, с. 1145.
- [3] *Оганесян А.А., Григорян Г.К.* // Хим.ж. Армении, 2003, т. 56, №4, с.121.
- [4] *Елисеева В.И.* Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980, с.294.
- [5] *Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е.* // Успехи химии, 1996, т.65, с.178
- [6] *Оганесян А.А., Гукасян А.В., Киноян Ф.С.* // ДАН Арм ССР, 1986, т.82, №3, с.134.

Институт органической химии НТЦ ОФХ
НАН Республики Армения, Ереван

Г. М. МУРАДЯН

Поступило 29 I 2008

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. "Химический журнал Армении" публикует на русском, армянском и английском языках оригинальные статьи, письма в редакцию, а также обзорные статьи по специальному заказу редакции. В журнале публикуются статьи, посвященные вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии элементоорганических, высокомолекулярных, природных, биологически активных соединений, а также химической технологии.

2. Объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 10-12 страниц, обзорной – 25 страниц машинописного текста.

3. Письма в редакцию должны содержать существенно новые результаты, требующие закрепление приоритета. Объем не должен превышать 2-х страниц.

Необоснованное разделение материала по одному вопросу на несколько статей не рекомендуется. Редакция сохраняет за собой право принимать решение о сокращении и объединении материалов.

4. Текст статьи должен быть напечатан через 2 интервала, заголовки не подчеркиваются. Формулы и буквенные обозначения следует четко вписывать черными чернилами.

5. Авторы должны снабжать статьи индексом Универсальной десятичной классификации (УДК).

6. В статьях должно быть принято в основном следующее расположение материала:

а) Заглавие статьи, инициалы и фамилии авторов, полное название учреждения и города.

б) Краткое резюме (500-600 знаков), содержащее изложение основных результатов исследования. Использование сокращений и условных обозначений в резюме недопустимо. К статьям, написанным на русском языке, дополнительно следует представить резюме на армянском и английском языках. Английское резюме рекомендуется представить объемом в одну полную страницу в тщательно отредактированном виде.

в) Вводная часть, содержащая краткое критическое рассмотрение ранее опубликованных работ в данной области и цель работы.

г) После вводной части следуют разделы: 1) "Методика эксперимента"; 2) "Результаты экспериментов"; 3) "Обсуждение результатов"; 4) "Выводы" (при необходимости). По усмотрению авторов разделы 2 и 3 можно объединить в раздел "Результаты и их обсуждение". Соблюдение данной структуры статьи преследует цель четко выделить в разделе "Методика эксперимента" методы и технику эксперимента, использованные реагенты и аппаратуру, условия проведения эксперимента (состав реагирующей системы, давление, концентрация, диапазон температур и т.п.). В разделе "Результаты эксперимента" приводятся основные экспериментальные данные, включая таблицы, графики. Обсуждение результатов содержит интерпретации экспериментальных зависимостей и фактов, выявление новых характеристик и закономерностей на их основе, а также обобщение и выводы.

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

Примерные образцы библиографических описаний

Книги, монографии

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

Статьи из журналов

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

Авторские свидетельства и патенты

[1] Лукьянова Р.С., Панасевич-Коляда В.И., А.с. 371220 (1972) //Б.И. 1973, №11.

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

Авторефераты диссертаций

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

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

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

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

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

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

12. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в Редакцию вместе с исправленным текстом. При задержке статьи автором более чем на 1 месяц без уважительных причин первоначальная дата поступления не сохраняется.

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

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

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

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Արսենտոն Ս.Դ. Էթիլենի օքսիդացումը ջրային լուծույթներում կավիտացիայի պայմաններում.....	3
Դավթյան Դ.Ս., Փիրումյան Պ.Հ., Տոնոյան Ա.Օ., Դավթյան Ս.Պ. Ջերմակորուստների առկայության պայմաններում էպօքսիդային օլիգոմերների ֆրոնտալ պնդեցումը հոսքային խողովակային ռեակտորներում.....	8
Մխիթարյան Ա.Վ., Պապոյան Ռ.Ֆ., Ավետիսյան Ա.Ա. Տեղակալիչների ազդեցությունը 2-հիդրօքսիպիրազինների տաուտոմերային հավասարակշռության դիրքի և հարաբերական ռեակցիոնունակության վրա.....	17
Բեյլերյան Ն.Մ., Մինասյան Փ.Գ., Ճշմարիտյան Ջ.Հ. Ջրային լուծույթներում կալիումի պերսուլֆատով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերացման արագության վրա Շ վիտամինի ազդեցության ուսումնասիրությունը.....	28

Անօրգանական քիմիա

Խանամիրովա Ա.Ա., Ապրեայան Լ.Պ., Հադիմոյան Հ.Ռ. Սակավահիմնային գերդիսպերս կորունդի ստացումը արգնահողային փոշուց.....	37
Ենգիբարյան Ս.Ն. Լուծույթից պոտաշի բյուրեղացման պրոցեսի ուսումնասիրություն փրփրաշերտային բյուրեղացուցիչում.....	45

Անալիտիկ քիմիա

Վարդանյան Ս.Վ., Գալոյան Կ.Ա., Ղազարյան Պ.Ա., Խաչատրյան Հ.Գ. Ակրիդինային նարնջագույն հիմնային օրգանական ներկանյութով արյան պլազմայում բենզիլպենիցիլինի էքստրակցիոն-սպեկտրալուգաչափական որոշումը.....	55
Առստամյան Ժ.Մ., Մանգասարյան Ս.Հ. Պղնձի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը մեթիլային կանաչով բնական և հոսքաջրերում.....	60
Առստամյան Ժ.Մ., Մանգասարյան Ս.Հ. Տրիֆենիլմեթանային շորքի ներկանյութերի համեմատական բնութագիրը՝ որպես ազդանյութեր պղնձի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշման համար.....	65

Օրգանական քիմիա

Թովուդյան Վ.Օ., Ղազանջյան Մ.Ս., Պարոնիկյան Ռ.Վ. 2,4-Երկտեղակալված 5-իմիդագոլոնների N-ալկիլման ռեակցիայի ուսումնասիրումը.....	73
Սաղիյան Ա.Ս., Բաղդասարյան Ա.Ս., Մանասյան Լ.Լ. (S)-O-մեթիլսերինի բարձր սելեկտիվ ասիմետրիկ սինթեզը.....	79
Դաբանա Վ.Վ., Փիլոյան Ս.Գ., Նորավյան Ա.Ս., Բաղդասարյան Մ.Ռ. 2,3-Դիհիդրոթիոպիրանո[3,2-b]ինդոլների նոր ածանցյալների սինթեզ.....	86
Հովակիմյան Ա.Ա., Բաբախանյան Ա.Վ., Մանուկյան Մ.Օ., Սահակյան Տ.Ա., Գյուլնազարյան Ա.Խ., Բաբայան Ժ.Ռ. Բուտին-2- կամ 2,3-դիբրոմբուտեն-2-իլ ընդհանուր խումբ պարունակող 1,4-բիսամոնիումային աղերի սինթեզը և նրանց հակամանրեային հատկությունների ուսումնասիրումը....	91
Ղոչիկյան Տ.Վ., Հարությունյան Է.Վ., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա., Պարոնիկյան Ռ.Վ., Ստեփանյան Հ.Մ. 2-Էթօքսիկարբոնիլ-4-տեղակալված-4-պենտանոլիդների նոր ածանցյալների սինթեզ և հակաբակտերիալ հատկությունների ուսումնասիրություն.....	98

Հարությունյան Ա.Ա., Սահակյան Ա.Գ., Մամյան Ս.Ս., Մելիք-Օհանջանյան Ռ.Գ. Նոր 6-սթիբիլ պիրիմիդինների ածանցյալների սինթեզը և հակաուռուցքային հատկությունները.....	104
--	-----

Պոլիմերների քիմիա

Թովմասյան Վ.Գ., Բաբանովա Ա.Ս., Միրզոյան Ս.Ս., Բալայան Հ.Գ., Հայրապետյան Ս.Ս. Պոլիմերային նանոկոմպոզիտների սինթեզ.....	112
Մատնիշյան Հ.Ա., Վարդանյան Ա.Օ., Հախնազարյան Տ.Լ., Խաչատրյան Ս.Դ., Արծրունի Գ.Վ., Ամիրջանյան Ռ.Ս., Աբաղյան Հ.Վ., Պետրոսյան Ս.Ի., Համբարձումյան Գ.Վ. Կառուցվածքային անմիատարրությունների և ճյուղավորումների առաջացումը պոլիանիլինի սինթեզի և թաղանթների ձևավորման պայմաններում.....	119

Նամակներ խմբագրությանը

Մուրադյան Գ.Ս. Մոնոմեր-կոլիոմի պերսուլֆատի ջրային լուծույթ հավասարակշռված համակարգում պոլիմերման կինետիկայի վերաբերյալ	129
--	-----

Կանոններ հեղինակների համար	133
---	------------

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

<i>Арсентьев С.Д.</i> Окисление этилена в водных растворах в условиях кавитации	3
<i>Давтян Д.С., Пирумян П.А., Тоноян А.О., Давтян С.П.</i> Фронтальное отверждение эпоксидных олигомеров в проточных трубчатых реакторах при наличии теплопотерь	8
<i>Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А.</i> Влияние заместителей на положение таутомерного равновесия и относительную реакционную способность 2-гидроксипиразинов	17
<i>Бейлерян Н.М., Минасян П.Г., Чшмаритян Дж.Г.</i> Влияние витамина С на кинетику полимеризации акриламида, инициированной персульфатом калия, в водных растворах	28

Неорганическая химия

<i>Ханамирова А.А., Апресян Л.П., Адимосян А.Р.</i> Получение малощелочного высокодисперсного корунда из глиноземной пыли	37
<i>Енгибарян С.Н.</i> Исследование процесса кристаллизации поташа в пенном кристаллизаторе	45

Аналитическая химия

<i>Вартанян С.В., Галоян К.А., Казарян П.А., Хачатрян А.Г.</i> Экстракционно-спектрофотометрическое определение бензилпенициллина в плазме крови основным красителем акридиновым оранжевым	55
<i>Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.</i> Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди метиловым зеленым в природных и сточных водах	60
<i>Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.</i> Сравнительная характеристика трифенилметановых красителей как реагентов для экстракционно-абсорбциометрического определения меди	65

Органическая химия

<i>Топузян В.О., Казанджян М.М., Пароникян Р.В.</i> Исследование реакции N-алкилирования 2,4-дизамещенных 5-имидазолонов	73
<i>Сагиян А.С., Багдасарян А.С., Манасян Л.Л.</i> Высокоселективный асимметрический синтез (S)-О-метилсерина	79
<i>Дабаева В.В., Пилюсян С.Г., Нораян А.С., Багдасарян М.Р.</i> Синтез новых производных 2,3-дигидротиопирано[3,2-b]индола	86
<i>Овакимян С.А., Бабаханян А.В., Манукян М.О., Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Бабаян Ж.Р.</i> Синтез 1,4-бисаммониевых солей, содержащих бутин-2- или 2,3-дибромбутен-2-ильную общую группу, и изучение их антимикробной активности	91

<i>Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А., Пароникян Р.В., Степанян Г.М.</i> Синтез и исследование антибактериальных свойств новых производных 2-карбоксиметил-4-замещенных-4-пентанолидов.....	98
<i>Арутюнян А.А., Саакян А.Г., Мамян С.С., Мелик-Оганджян Р.Г.</i> Синтез и противоопухолевые свойства новых 6-стирилпроизводных пиримидинов	104

Химия полимеров

<i>Товмасян В.Г., Бабанова А.С., Мирзоян С.М., Балаян Г.Г., Айрапетян С.М.</i> Синтез полимерных нанокомпозитов.....	112
<i>Матнишян А.А., Варданян А.О., Ахназарян Т.Л., Хачатрян С.Д., Арцруни Г.В., Амирджанян Р.С., Абагян Г.В., Петросян С.И., Амбарцумян Г.В.</i> Образование структурных неоднородностей и разветвлений при синтезе полианилина и формировании пленок.....	119

Письма в редакцию

<i>Мурадян Г.М.</i> О кинетике полимеризации в равновесной статической системе мономер–водный раствор персульфата калия.....	129
--	-----

Правила для авторов.....	133
---------------------------------	------------

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Arsentiev S.D.</i> Oxidation of ethylene in water solution under the effect of cavitation	3
<i>Davtyan D.S., Pirumyan P.H., Tonoyan A.O., Davtyan S.P.</i> Frontal hardening of epoxy oligomers in tubular flowing reactors at presence of heat losses	8
<i>Mkhitaryan A.V., Papoyan R.F., Avetissyan A.A.</i> The influence of substituents on the tautomerism equilibrium state and the relative reaction ability of 2-hydroxypyrazines	17
<i>Beyleryan N.M., Minassyan P.G., Chshmarityan J.H.</i> Study of vitamin C action on the acrylamide polymerization rate in aqueous solutions initiated by potassium persulfate	28

Anorganic Chemistry

<i>Khanamirova A.A., Apresyan L.P., Hadimosyan H.R.</i> Preparation of low-alkali high-dispersity corundum from the alumina dust	37
<i>Yengibaryan S.N.</i> Investigation of the process of potash from the foam crystallizer solution	45

Analytic Chemistry

<i>Vardanyan S.V., Galoyan K.A., Ghazaryan P.A., Khachatryan H.G.</i> Extraction-spectrophotometric determination of benzylpenicillin in donor blood by means of acridine orange organic basic dye	55
<i>Arstamyan Zh.M., Mangasaryan S.H.</i> Extraction-absorptiometric determination of copper by methylgreen in natural and waste waters	60
<i>Arstamyan Zh.M., Mangasaryan S.H.</i> Comparative character of basic triphenylmethane dyes as reagent for extraction-absorptiometric determination of copper	65

Organic Chemistry

<i>Topuzyan V.O., Ghazanjyan M.M., Paronikyan R.V.</i> Investigation of the N-alkylation reaction of 2,4-disubstituted 5-imidazolones	73
<i>Saghiyan A.S., Baghdasaryan A.S., Manasyan L.L.</i> High selective asymmetric synthesis of (S)-O-methylserine	79
<i>Dabaeva W.W., Pilosyan S.G., Noravyan A.S., Baghdasaryan M.P.</i> Synthesis of new derivatives of 2,3-dihydrotiopyrano-[3,2-b]indoles	86
<i>Hovakimyan S.A., Babakhanyan A.V., Manukyan M.O., Sahakyan T.A., Gyulnazaryan A.Kh., Babayan Zh.R.</i> Synthesis 1,4-bisammonium salts containing butin-2- or 2,3-dibrombuten-2-yl general group and studying their antimicrobial activity	91
<i>Kochikyan T.V., Haroutyunyan E.V., Haroutyunyan V.S., Avetissyan A.A., Paronikyan R.V., Stepanyan H.M.</i> The synthesis and investigation of the anti-bacterial properties of 2-carboxymethyl-4-substituted-4-pentanolids new derivatives	98

<i>Harutyunyan A.A., Sahakyan A.G., Mamyas S.S., Melik-Ohanjanyan R.G.</i> Synthesis and antitumor properties of the novel 6-styrylpyrimidines derivatives	104
--	-----

Polymeric Chemistry

<i>Tovmasyan V.G., Babanova A.S., Mirzoyan S.M., Balayan H.G., Hayrapetyan S.M.</i> Synthesis of polymer nanocomposites	112
<i>Matnishyan H.A., Vardanyan A.O., Hakhnazaryan T.L., Khachatryan S.D., Artsruni G.V., Amirganyan R.S., Abaghyan G.V., Petrosyan S.L., Hambartsumyan G.Y.</i> Formation of structural inhomogenities and branchings at synthesis of polyaniline and film creation	119

Letters to Editors

<i>Muradyan G.M.</i> About kinetic polymerizations in equilibrium static system monomer–water solution potassium persulfate	129
---	-----

Rules for Authors	133
--------------------------	-----