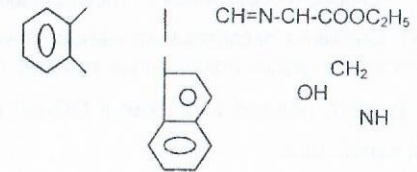


## ИНГИБИРОВАНИЕ ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ $\alpha$ -N-САЛИЦИЛИДЕН- $\beta$ -ИНДОЛИЛ АМИНОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ХЕЛАТАМИ

Р. Варданян, А. Варданян, А. Атабемян, С. Казарян  
/Горис/

Фенолы, алифатические амины, соединения металлов переменной валентности ингибируют реакции окисления углеводов [1]. Этиловый эфир  $\alpha$ -N-салицилиден- $\beta$ -индолил аминокпропионовой кислоты (ЭЭСИАПК)



и его металлокомплексы [Zn, Co(II), Mn(II)] являются соединениями, комбинируемыми из вышеперечисленных фрагментов. Поэтому можно ожидать их высокоэффективного действия на процесс окисления. Ингибирующую способность ЭЭСИАПК и его металлокомплексов изучали в реакциях окисления полиоксиэтилированного гексадеканола (ОС-20) и кумола. ЭЭСИАПК вводили в реакционную смесь, предварительно растворяя в третбутаноле (в случае ЭЭСИАПК) или в диметилсульфоксиде (для металлокомплексов). Исследования показали, что как ЭЭСИАПК, так и его хелаты, в отличие от типичных ингибиторов, действуют на процесс окисления ОС-20 и кумола как замедлители. В присутствии ЭЭСИАПК на кинетических кривых не обнаруживается периодов индукции. По сравнению с безингибированным окислением, кислород поглощается с меньшей скоростью довольно долго, и в течение нескольких часов не обнаруживается ее ускорения, что связано с расходом ЭЭСИАПК.

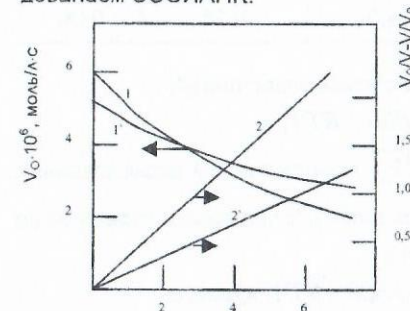
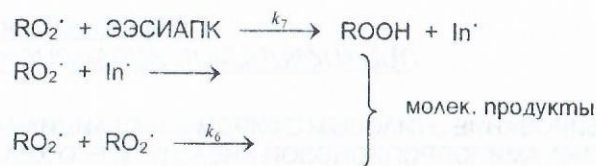


Рис. Зависимость скорости инцидированного окисления кумола (1,  $V_0 = 0,85 \cdot 10^6$  моль/л·с) (1',  $V_0 = 1,82 \cdot 10^6$  моль/л·с) и параметра  $V_O/V_0 - V/V_0$  (2 и 2') от концентрации ЭЭСИАПК, T=348K

На рис. представлены зависимости скорости окисления ОС-20 от начальной концентрации ЭЭСИАПК (кривые 1, 1').

Видно, что с увеличением концентрации ЭЭСИАПК скорость окисления, уменьшаясь, стремится к постоянной величине. Подобное действие ЭЭСИАПК объясняется тем, что гибель пероксидных радикалов одновременно осуществляется как на молекулах ЭЭСИАПК, так и квадратичным обрывом цепей [2].



В этих условиях [3]

$$\frac{V_0}{V} - \frac{V}{V_0} = \frac{2k_7[\text{InH}]_0}{\sqrt{k_6}V_i} \quad (1)$$

где  $V$  и  $V_0$  - скорости окисления в отсутствие и в присутствии ингибитора (ЭЭСИАПК). Спрямляя экспериментальные данные в координатах уравнения (1), из тангенсов углов полученных прямых были определены отношения  $k_7/\sqrt{k_6}$  (рис. 1, прямые 2, 2') как в ОС-20, так и в кумоле. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Значения  $k_7/\sqrt{k_6}$  для ЭЭСИАПК и его хелатов в реакциях окисления ОС-20 и кумола при 348 К

Ингибитор	Растворитель	Кумол		
		ОС-20	$k_7/\sqrt{k_6}$	$k_7 \cdot 10^{-2}$
		$(\text{л/моль.с})^{1/2}$	$(\text{л/моль.с})^{1/2}$	л/моль.с
ЭЭСИАПК	Трет. бутанол	18,0	0,45	0,17
(ЭЭСИАПК)Zn 2H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	15,5	0,17	0,06
(ЭЭСИАПК) <sub>2</sub> Mn 2H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	19,6	0,27	0,10
(ЭЭСИАПК) <sub>2</sub> Co 2H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	24,0	0,25	0,09

Для кумола константа скорости обрыва известна [4]

$$k_6 = 4,74 \cdot 10^5 \exp(-1800 / RT),$$

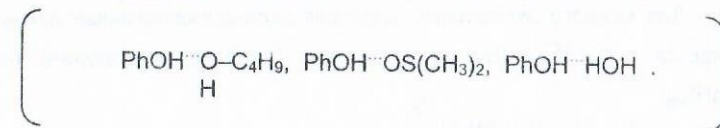
что позволило нам из отношения  $k_7/\sqrt{k_6}$  вычислить для исследованных ингибиторов абсолютные величины  $k_7$  (см. табл.). В интервале температур 328-348 К для ЭЭСИАПК установлено, что

$$k_7 = 8,72 \cdot 10^5 \exp(-7500 / RT), \text{ л/моль.с.}$$

Необходимо отметить, что приведенные в таблице значения  $k_7/\sqrt{k_6}$  для исследованных ингибиторов в ОС-20 и кумоле являются эффективными,

поскольку в реакциях обрыва цепей, помимо  $\text{RO}_2\cdot$  радикалов, участвуют комплексные радикалы  $\text{ROO}\cdots\text{HR}$  [5].

Таким образом, сравнивая ингибирующую активность ( $k_7$ ) для исследованных продуктов с таковыми для классических ингибиторов (например, для  $\alpha$ -нафтола при 348 К  $k_7 = 3,6 \cdot 10^5$ ), следует, что они несколько уступают им. Это объясняется тем, что молекулы исследованных ингибиторов находятся в виде комплексов с растворителями (вода, трет. бутанол, диметилсульфоксид) [5, 6],



#### Литература

1. Денисов Е. Т., Азатян В. Б. Ингибирование цепных реакций. -Черноголовка, 1997.
2. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
3. Александров А. Л. Отрицательный катализ в радикально-цепных процессах окисления азот- и кислородсодержащих веществ: Дисс. ... докт. хим. наук. - Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1982.
4. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. -М.: Наука, 1971.-С.241,
5. Варданян Р. Л. Окисление и стабилизация холестериновых эфиров: Кинетика, механизм, физические свойства. Дисс. ... докт. хим. наук. - Черноголовка, 1986.
6. Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Аветисян А.А., Кинзирский А.С. Актуальные проблемы экспериментальной и клинической медицины.- Ереван:Изд. Минздрав РА, 1998. – 409с.

### ИНГИБИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭКСТРАКТАМИ ИЗ СЕМЯН ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Р. Варданян, Л. Варданян, Л. Атабемян, А. Акопян  
/Горис/

Выпускаемые промышленностью антиоксиданты (фенолы, ароматические амины и т.д.) в большинстве случаев являются токсичными продуктами [1]. По этой причине они не могут быть использованы для стабилизации пищевых продуктов и лекарственных препаратов. В этом отношении преимущество нетоксичных антиоксидантов очевидно. Источниками нетоксичных антиоксидантов могут служить экстракты из семян различных ягод, фруктов и лекарственных растений [2-4]

Ниже приведены результаты изучения ингибирующего действия экстрактов косточек винограда и тыквы на процесс иницированного

окисления кумола в хлорбензоле. Использованные экстракты были получены методом, описанным в работах [2, 3].

Выяснилось, что окисление кумола в присутствии исследованных экстрактов протекает с периодами индукции, что свидетельствует о наличии антиоксидантов в исследованных экстрактах. Обнаруженные периоды индукции описываются уравнением

$$\tau = f[\text{InH}] / V_i \quad (1)$$

где вместо концентраций ингибитора ([InH]) использовали навеску экстракта в единице объема реакционной смеси (мг/мл).

Для каждого экстракта, спрямляя экспериментальные данные в координатах  $\tau - V_i^{-1}$  (см. рис., прямая 1), были определены параметры  $f[\text{InH}]_{\text{эф.}}$ .

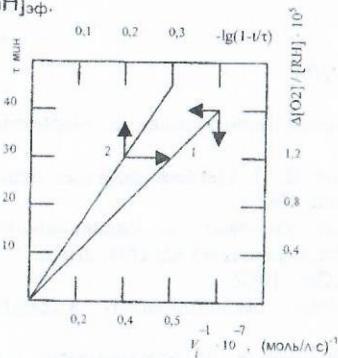


Рис. Зависимость периодов индукции окисления кумола от скорости иницирования (1) и параметра  $\Delta[\text{O}_2] / [\text{RH}]$  от  $\lg(1-t/\tau)$  (2). Содержание виноградного экстракта 20мг/мл,  $T=348 \text{ K}$

Учитывая, что для большинства ингибиторов, в том числе и для токоферолов [5], содержащихся в растительных маслах (коэффициенты  $f=2$ , число радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора- стехиометрический коэффициент ингибирования) из произведения  $f[\text{InH}]_{\text{эф}}$  были оценены суммарная концентрация ингибиторов в растворах и, следовательно, их суммарное содержание в исследованных экстрактах. Результаты этих измерений приведены в табл.

Таблица

Значения  $(k_2 / k_7)_{\text{эф.}}$  в окисляющемся кумоле и количество содержания ингибиторов в экстрактах семян.  $[\text{Кумол}] = 3,8 \text{ моль/л}$ ,  $V_i = 1,7 \cdot 10^7 \text{ моль/л·с}$ ,  $T = 348 \text{ K}$

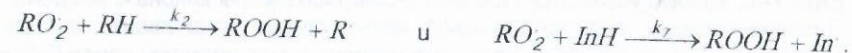
Экстракт	Навеска экстракта в реакционной смеси, мг/мл	$\tau$ , мин.	$[\text{InH}]_0 \cdot 10^4$ , моль/л	$(k_2 / k_7)_{\text{эф.}} \cdot 10^5$
Виноград	2,0	32	1,65	2,82
Тыква	2,0	24	1,25	3,31
$\alpha$ -нафтол	$2,55 \cdot 10^{-4}$ моль/л	50	2,55	2,47

Спрямяя кинетические кривые (см. рис.1, прямая 2) поглощения кислорода в координатах уравнения (2) [6], вычисляем отношение

$(k_2 / k_7)_{\text{эф.}}$  характеризующее активность ингибитора:

$$\frac{\Delta[\text{O}_2]}{[\text{RH}]} = -2,3 \frac{k_2}{k_7} \lg\left(1 - \frac{t}{\tau}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta[\text{O}_2]$  – концентрация поглощенного ингибитора за время  $t < \tau$ ;  $\tau$  – период индукции, который определяется из кинетических кривых поглощения кислорода по координате точки пересечения двух прямых, для которых тангенсы углов наклона связаны соотношением  $\text{tg}\alpha_1 = 2\text{tg}\alpha_2$  [7], или  $V_0 = 2V$ , где  $V_0$  – скорость поглощения кислорода после выхода из периода индукции,  $V$  – в присутствии ингибитора  $k_2$  и  $k_7$  являются константы скоростей реакций



Результаты этих расчетов для исследованных всех экстрактов приведены в таблице. Здесь же для сравнения приведено значение  $k_2 / k_7$  для классического ингибитора  $\alpha$ -нафтола. Видно, что по активности исследованные экстракты, как ингибиторы окисления, не уступают  $\alpha$ -нафтолу.

Таким образом, исследованные экстракты содержат ингибиторы окисления, что соответствует количеству ингибиторов, содержащихся в экстрактах ореха, шиповника, фундука и желудя [3], а также в таких растительных маслах, как кукурузное и подсолнечное [5].

#### Литература

1. Tavadyan L. A., Tonikyan H. G., Minasyan S. H., Arutyunyan L. A., Greenaway F. T., Gray-Kaufman A.R., Sorenson J.R. Anti-tert-Butylperoxyl Radical Reactivities of Copper (II), Manganese(II) and Iron (III) 3,5- Diisopropylsalicylate Chelates. Inorgld. Chim. Acta, v. 328, p.1,2002.
2. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в промышленности. -Л.: Химия, 1976.
3. Варданян Р. Л., Ванесян А. Г., Варданян Л. Р. Пищевые стабилизаторы из семян ягод и фруктов //Арм. хим. ж., 1998.-Т.51, N 2. -С.116.
4. Варданян Л. Р., Варданян Р. Л., Хачатрян А. Г. Определение содержания природных антиоксидантов в маслах ягод и фруктов// Хим. Ж. Армении, 2001.-Т.54, N 1-2. -С.85.
5. Закарян А. Е., Сукиасян А. Р. Действие экстрактов некоторых лекарственных растений на свободнорадикальное окисление липидов //Уч. записки ЕГУ. 2001.-N 1. -С.95.
6. Денисов Е. Т. Сб. Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. -М.: ВИНТИ. -1981.-Т.9. -С.12.
7. Цепалов В. Ф., Харитоновна А. А., Гладышев Г. П., Эмануэль Н. М. Определение констант скорости и коэффициентов ингибирования фенолов-антиоксидантов с помощью модельной цепной реакции// Кинетика и катализ, 1977.- Т.18, № 5.-С. 1261.

# ОСОБЕННОСТИ ПРОНИКНОВЕНИЯ И УСВОЕНИЯ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ (D - и L -) И РАЦЕМАТОВ ВАЛИНА И АЛАНИНА У ГОЛОДАЮЩИХ И НЕГОЛОДАЮЩИХ ПО АЗОТУ ДРОЖЖЕЙ *CANDIDA GUILLIERMONDII* ВКМ У-42

А. Сафарян  
/Горис/

Дрожжи являются удобным объектом для изучения закономерностей роста и развития организмов. Дрожжи быстро адаптируются во внешней среде, так как у них образуются индуктивные ферменты.

В предыдущих исследованиях [1,2] доказано, что дрожжи *C. guilliermondii* ВКМ У-42 хорошо усваивают только L-стереоизомеры валина и лейцина, а D-стереоизомеры этих аминокислот исследуемыми организмами не усваиваются (1). Там же доказано, что присутствие в питательной среде D-формы валина и лейцина угнетающе действует на усвоение L-формы этих аминокислот. Можно было предположить, что угнетающее действие D-стереоизомеров на L-формы этих аминокислот связано с их проникновением в дрожжевую клетку.

В представленной работе мы изучали два вопроса:

1) проникновение D- и L-стереоизомеров через клеточную мембрану в пул аминокислот; 2) устранение отрицательного действия D-энантиомера на L-формы изучаемых аминокислот с применением разных факторов в питательной среде.

### Объект и методы исследования

Объектом исследования служила культура *C. guilliermondii* ВКМ У-42, полученная из отдела типовых культур Института микробиологии АН СССР еще в 1957 году.

Дрожжевую культуру сохраняли (с 2% -ы м агаром) в холодильнике. Все исследования проводили в жидкой питательной синтетической основной среде (ОС) следующего состава: на литр водопроводной воды глюкоза-10г,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  -1.23г,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -0.625г,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -0.125г,  $\text{NaCl}$ -0.125г и биотин-8мкг в синтетической среде, предложенной Давтяном и Багдасаряном [2]. Для устранения отрицательного влияния D-стереоизомера на усвоение L-стереоизомера и рацемических смесей аминокислот применяли дрожжевой автолизат, приготовленный по методу Омелянского [3].

Получение голодающих по азоту культур проводили по способу Тер-Карапетяна и др. [4].

Посевной материал, рассчитанный на сухой вес дрожжей, высевался количеством 1-3мг в каждую литровую колбу Эрленмейера в условиях аэрирования в течение 18-32ч на круговой качалке при  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ .

В качестве субстрата применяли L-, D-стереоизомеры и рацемические смеси (DL-формы) валина и аланина. Глюкозу определяли микрометодом феррицианида по Хагедорн-Иенсену [5], количество биомассы взвешиванием ее до получения постоянного сухого веса или нефелометрированием дрожжевой суспензии на ФЭК М-57.

Количество аминокислот определяли по методу бумажной хроматографии [5].

## Результаты и обсуждения

Как было отмечено, такое усвоение стереоизомеров валина и аланина можно объяснить плохим проникновением этих аминокислот. Однако полученные нами результаты (табл. 1 и 2) не говорят в пользу этого предположения.

Таблица 1

*Проникновение и накопление стереоизомеров (L- и D-) и рацемата валина в клетку C. guilliermondii ВКМ У-42 (на 1 мл спиртового экстракта)*

Варианты опыта	Продолжительность инкубации (в мин)		
	5	30	60
L-валин	35,1 $\pm$ 1,85	85,7 $\pm$ 5,25	90,1 $\pm$ 10,39
D-валин	24,9 $\pm$ 1,29	68,2 $\pm$ 9,46	94,9 $\pm$ 5,55
DL-валин	53,5 $\pm$ 5,01	105,7 $\pm$ 4,87	112,2 $\pm$ 8,16

Приведенные данные показывают, что стереоизомеры (L- и D-) валина проникают и накапливаются в клетке дрожжей почти в одинаковом количестве. В начальной стадии L-валин проникает и накапливается в большем количестве, чем D-валин, но в последующие 30мин и 60мин эти процессы сглаживаются.

Таблица 2

*Проникновение и накопление стереоизомеров (L- и D-) и DL-формы аланина в клетку C. guilliermondii ВКМ У-42 (в мг на 100 мг сухой биомассы)*

Варианты опыта	Продолжительность инкубации (в мин)		
	5	30	60
L-аланин	2,16 $\pm$ 0,025	2,20 $\pm$ 0,03	2,35 $\pm$ 0,03
D-аланин	1,87 $\pm$ 0,025	2,00 $\pm$ 0,03	2,14 $\pm$ 0,03
DL-аланин	2,62 $\pm$ 0,030	2,54 $\pm$ 0,03	2,50 $\pm$ 0,03

При сравнении данных табл. 1 и 2 устанавливаем такую же закономерность проникновения и накопления стереоизомеров (L- и D-) и рацемата валина, что и в вариантах со стереоизомерами и рацематами аланина.

Нами изучалось влияние автолизата дрожжей на проникновение и накопление стереоизомеров (L- и D-) и рацематов аланина и валина. В данной работе приводятся результаты, относящиеся к стереоизомерам и рацематам аланина (табл. 3).

Таблица 3

*Влияние автолизата дрожжей на проникновение стереоизомеров (L- и D-) и рацемата аланина на голодающей по азоту культур C. guilliermondii ВКМ У-42 (в мг на 100 мг сухих дрожжей)*

Варианты опыта	Продолжительность инкубации (в мин)		
	15	30	60
L-аланин	1,90 $\pm$ 0,08	2,16 $\pm$ 0,053	2,31 $\pm$ 0,033
D-аланин	1,55 $\pm$ 0,027	1,88 $\pm$ 0,020	2,15 $\pm$ 0,022
DL-аланин	1,85 $\pm$ 0,06	2,25 $\pm$ 0,042	2,74 $\pm$ 0,057
L-алан. + автолиз	2,30 $\pm$ 0,05	3,35 $\pm$ 0,076	2,02 $\pm$ 0,036
D-алан. + автолиз	2,04 $\pm$ 0,06	3,07 $\pm$ 0,032	2,08 $\pm$ 0,025
DL-алан. + автол.	2,34 $\pm$ 0,018	3,49 $\pm$ 0,043	1,92 $\pm$ 0,091
L-ала. + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,00 $\pm$ 0,026	1,41 $\pm$ 0,040	1,23 $\pm$ 0,023
D-ала. + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,92 $\pm$ 0,025	1,27 $\pm$ 0,037	1,17 $\pm$ 0,020
DL-ала. + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,32 $\pm$ 0,045	1,66 $\pm$ 0,036	1,22 $\pm$ 0,047

Полученные данные интересны тем, что дрожжевые автолизаты положительно действуют на проникновение стереоизомеров (L- и D-) аланина и рацемата аланина. Это особенно наглядно видно на 30-й минуте инкубации дрожжей *S. guilliermondii* ВКМ У-42. На 60-й минуте инкубации количество стереоизомеров (L- и D-) и рацемата аланина значительно уменьшается. Это можно объяснить тем, что в присутствии автолизата стереоизомеры включаются в обменные процессы. Такое предположение подтверждается также данными по биосинтезу биомассы дрожжей, приведенные в графике (рис.).

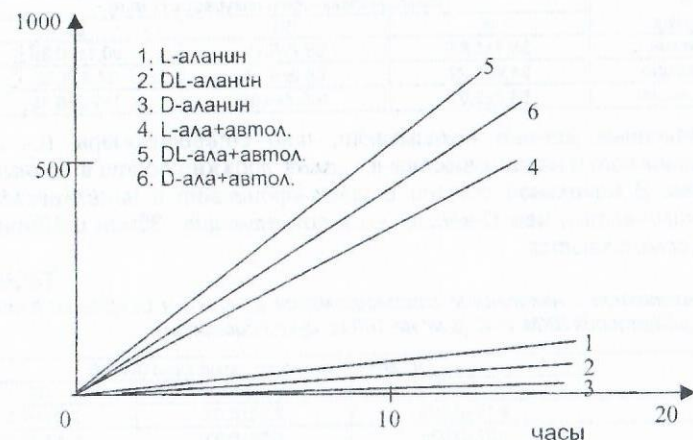


Рис. Влияние автолизата на биосинтез биомассы у дрожжей *S. guilliermondii* ВКМ У-42

Анализируя все приведенные данные, приходим к следующим выводам:

1. Природные изомеры (L-формы) валина и аланина проникают и накапливаются в дрожжевой клетке наравне с D- и DL- формами данных аминокислот.
2. Причины такого усвоения D-стереоизомеров и рацемических смесей аминокислот (аланина и валина) следует искать не на уровне проникновения, а очевидно, в внутриклеточных этапах их обмена.

#### Литература

1. Багдасарян Е. Г. и Давтян М.А. Взаимотношение D- и L-стереоизомеров валина и аланина при их усвоении дрожжами *S. guilliermondii* ВКМ У-42.
2. Давтян М. А. и Багдасарян Е. Г. Способ выращивания дрожжей. Авторское свидетельство СССР N: 780533. -М., 1979.
3. Омелянский В. А. Практическое руководство по микробиологии.- М. ,Л., 1940.
4. Тер-Карапетян М. А., Макарова Е. Н., Цатурян С. С. Обмен аминокислот у дрожжей рода *Candida*. 2. Аминокислотный состав запасного фонда и суммарных белков в зависимости от условий азотного питания// Биолог. Ж. Армении.- 1968. -21(9).- 3-13.
5. Хайс Ж. Н., Мацек К. Хроматография на бумаге.- М., 1962.

## ИНДУКЦИЯ ОКСИДАЗЫ L-АМИНОКИСЛОТ [ЕС 1.4.3.2] ДРОЖЖАМИ *Candida tropicalis* DH-3

Е. Багдасарян, А. Сафарян  
/Горис/

Регуляция клеточного обмена путем изменения химического состава питательной среды дает возможность получить большое количество ферментативных препаратов. Дрожжевые организмы обладают механизмом синтеза индуктивных ферментов.

Целью настоящего исследования является изменение химического состава и ускорения роста дрожжевой культуры *Candida tropicalis* DH-3 для получения оксидазы L-аминокислот.

#### Объект и методы исследования

Объектом исследования служила дрожжевая культура *Candida tropicalis* DH-3, полученная в Институте микробиологии АН СССР.

Для поддержания культуры дрожжей применяли 2% агаровую твердую среду. Исследования проводили на жидкой синтетической питательной среде следующего состава: на литр водопроводной воде: глюкоза-10г,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  -3.1г,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  -1.23г,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -0.625г,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -0.125г,  $\text{NaCl}$ -0.125г и биотин-8мкг. В ходе исследования изменяли количество и качество химического состава, в частности источника азота: вместо сульфата аммония в синтетическую среду вносили стереоизомеры (D- и L-) и рацемическую смесь (DL-формы) валина и аланина [1]. pH среды 5,5.

Глюкозу определяли микрометодом феррицианида Хагердон-Иенсен [2], количество биомассы взвешиванием ее до получения постоянного сухого веса или нефелометрированием дрожжевой суспензии на ФЭК М-57.

Общий азот определяли по микрометоду Кельдаля, аминный азот - по методу Силаковой и др. [3]. Количество аминокислот определяли по методу Лисицкой и Лоран [4], количество белка - методом Лоури и др. [5]. Для ускорения роста дрожжей в питательную среду добавляли соответствующее количество дрожжевого автолизата, приготовленного по методу Омелянского [5]. Голодающую по азоту культуру получали по способу Тер-Карапетяна и др. [6].

#### Результаты и обсуждение

Исследования показали, что дрожжевые организмы при росте на обычной синтетической питательной среде не образуют оксидазы L-аминокислот, следовое количество оксидазы L-аминокислот обнаруживалось только в варианте с гомогенатом голодающих по азоту культур. Результаты опыта сведены в табл. 1.

Таблица 1

Индукция оксидазы L-аминокислот в гомогенате голодающих по азоту культур *Candida tropicalis* DH-3 в питательной среде с различными источниками азота

N	Варианты опыта	Время роста (ч)	Активность фермента в моль на мг белка
Опыты с не голодающей по азоту культурой <i>Candida tropicalis</i> DH-3			
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1n)	24	0
2	L-аланин	24	0
3	D-аланин	36	0
4	DL-аланин	32	0
5	L-ала+1/10n(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	0
6	D-ала+1/10n(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	0
7	DL-ала+1/10n(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	0
8	D-ала+дрож. автолизат (осадох)	14	3,920
9	DL-ала+дрож. автолизат (осадох)	14	4,670
Опыты в голодающей по азоту культурой <i>Candida tropicalis</i> DH-3			
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1n)	24	Следы
2	L-аланин	24	Следы
3	D-аланин	36	Следы
4	DL-аланин	32	Следы
5	L-ала+1/10n(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	следы
6	D-ала+1/10n(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22	0,012
7	DL-ала+1/10n(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22	0,015
8	D-ала+дрож. автолизат (осадох)	16	2,760
9	DL-ала+дрож. автолизат (осадох)	16	3,820

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что в не голодающих по азоту культурах *Candida tropicalis* DH-3 оксидазы L-аминокислот не образуются, за исключением вариантов D- и DL ала+дрож. автолизат. Индукция оксидазы L-аминокислот в последних вариантах, связана, по-видимому с бурным ростом испытуемых дрожжей.

Более подробные данные о влиянии дрожжевого автолизата на образование оксидазы L-аминокислот приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Образование оксидазы L-аминокислот дрожжами *Candida tropicalis* DH-3 при выращивании на синтетической среде с источником азота стереоизомеров (D-) и рацематов валлина и аланина в сочетании с автолизатом дрожжей

Источник азота в среде	Время инкубации (часы)	Количество азота в виде		Количество дрожжевого автолизата			Соотношение азота автолизата к азоту изомеров аминокислот			Биомасса	Удельная активность оксидазы	Выход фермента
		Валлин	Аланин	мг/л питательной среды	Общий азот, г/л	Аминокислот азот, г/л	общего азота	аминокислот азота	г/л			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24	3,10	0,057	-	-	-	-	-	3,08	36,8	0	0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12	2,59	0,570	20	0,088	0,015	1,650	1,38	3,65	38,5	0	0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12	2,63	0,508	23	0,099	0,017	1,950	1,33	3,72	37,2	0	0
DL-вал	36	4,20	0,657	-	-	-	-	-	2,39	25,6	следы	0
DL-ала	12	3,63	0,570	20	0,088	0,015	1,650	1,38	3,50	35,0	22,5	36,0
DL-ала	12	3,55	0,558	23	0,099	0,017	1,950	1,33	3,75	37,5	21,7	27,15
DL-ала	12	3,63	0,570	20	0,088	0,015	1,650	1,38	3,60	36,0	18,6	20,2
DL-вала	40	5,50	0,660	-	-	-	-	-	0,21	2,10	следы	-
DL-вала	12	4,77	0,571	20	0,088	0,015	1,650	1,38	2,90	29,0	16,50	29,60
DL-вала	12	4,68	0,558	23	0,099	0,017	1,950	1,33	3,10	31,0	16,00	22,19
DL-вала	12	4,77	0,571	20	0,088	0,015	1,650	1,38	2,95	30,1	14,2	20,6

Приведенные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Дрожжевой автолизат стимулирует рост дрожжей культуры *Candida tropicalis* и способствует индукции оксидазы L-аминокислот
2. Сульфат аммония также активизирует индукцию оксидазы L-аминокислот, но значительно хуже, чем дрожжевой автолизат, что связано, с тем, что в дрожжевом автолизате, кроме аммиака и стимулирующих организмов, присутствуют другие факторы.
3. Оксидазы L-аминокислот на 30% связаны с мембранами клетки, а остальная часть (70%), находится в свободном виде в цитоплазме.

Литература

1. Багдасарян Е. Г., Багдасарян Г. Е., Атанесян М. Б., Давтян М. А. Способ получения оксидазы L-аминокислот. Патент СССР, N:1182818, М., 1985.
2. Белозерский А. Н., Проскуряков Н. Н. Практическое руководство по биохимии растений.- М.-1951.
3. Сулакова Я. И., Труси Г. П., Явилякова А. Микрометод определения аммиака и глутамина в тканевых трихлоруксусных экстрактах //Вопросы мед. химии.-1962.-8.-С. 538-544.
4. Lowry O. H., Rosenbrough N. T., Farr A. L., Randal R. T. Protein measurement with the folin phenol reagent// i. Biol Chem.-1951.-193.
5. Омелянский В. А. Практическое руководство по микробиологии.- М; Л., 1940.
6. Тер-Каралетян М. А., Макарова Е. Н., Цатурян С. С. Обмен аминокислот у дрожжей рода *Candida*. 2 Аминокислотный состав запасного фонда и суммарных белков в зависимости от условий азотного питания// Биолог. Ж. Армении.-1968.- 21(9).

ԱՐԻԱՐԱՏԻԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ Ե-ԿԱՊՐՈՒԿՏԱՄԻ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԸ

Ա. Վարդերեսյան, Յ. Պարիկյան, Պ. Փիրումյան, Զ. Սկրտչյան

**Նեղածություն.** Լակտամների անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման պրոցեսը տարբեր ոլորտներում արտադրական բազմաբնույթ հնարավորություններ է ստեղծում: Սակայն բուն պրոցեսի ընթացքը բավականին պրոբլեմային է. պոլիմերացման բարդ պրոցեսը միանշանակ բնութագրող հավասարումներ այսօր գոյություն չունեն, և, բացի այդ, էկզոթերմիկ պրոցեսի հետևանքով գոյացող ջերմությունն ու առաջացած պոլիմերի բյուրեղացումը իրենց հերթին դժվարություններ են ստեղծում:

Այս աշխատանքի նպատակը ադիաբատիկ պայմաններում Ե-կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման փորձնական տվյալների հիման վրա պոլիմերացման պրոցեսը նկարագրող կինետիկ հավասարումների ստացումն է:

**Պոլիմերացման և բյուրեղացման պրոցեսների բաժանում.** Ադիաբատիկ պայմաններում Ե-կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման ընթացքում ջերմաստիճանի բարձրացման գումարային արագությունը կլինի.

$$c\rho \frac{dT}{dt} = Q_{\text{պ}} \frac{dn}{dt} + Q_{\text{բ}} \frac{dn_{\text{բ}}}{dt} \quad (1)$$

որտեղ  $c, \rho$  -ն ռեակցիոն խառնուրդի ջերմունակությունը և խտությունն են,  $T$  -ն ռեակցիոն խառնուրդի ընթացիկ ջերմաստիճանն է,  $n, n_{\text{բ}}$  - ն առաջացած և բյուրեղացած պոլիմերի քանակներն են,  $Q_{\text{պ}}, Q_{\text{բ}}$  -ը պոլիմերացման և բյուրեղացման ջերմային էֆեկտներն են,  $t$  -ն ժամանակն է: Սկզբնական տվյալներն են՝  $t = 0, T = T_0, n = n_{\text{բ}} = 0$ :

Ենթադրելով, որ  $c, \rho, Q_{\text{պ}}$  և  $Q_{\text{բ}}$  կախված չեն ջերմաստիճանից և փոխարկման աստիճանից, (1) - ն ինտեգրելով կստանանք.

$$T - T_0 = \frac{Q_{\text{պ}}}{c\rho} n + \frac{Q_{\text{բ}}}{c\rho} n_{\text{բ}} \quad (2)$$

Փոխարկման և բյուրեղացման աստիճանները որոշվում են ըստ.

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{n}{M_0}, \beta = \frac{n_{\text{բ}}}{M_0}; \quad (3)$$

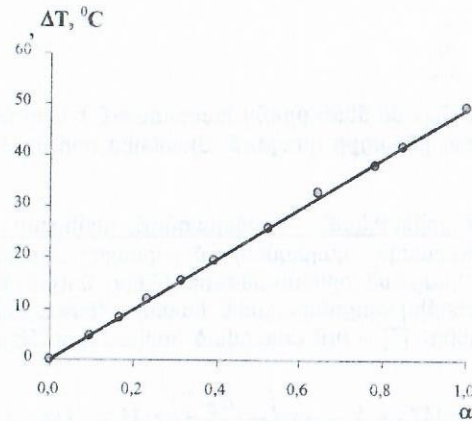
հավասարումների, որտեղ  $M_0, M$  -ն մոնոմերի սկզբնական և ընթացիկ կոնցենտրացիաներն են: Հաշվի առնելով (3) - ը (2) - ի մեջ կստանանք.

$$T - T_0 = \frac{Q_{\text{պ}}}{c\rho} \alpha M_0 + \frac{Q_{\text{բ}}}{c\rho} \beta M_0 \quad (4)$$

որտեղ  $T = T_{\text{պ}} + T_{\text{բ}}$ , ընդ որում  $T_{\text{պ}}$  և  $T_{\text{բ}}$  - ն պոլիմերացման և բյուրեղացման հաշվին ադիաբատիկ տաքացումներն են:

Երբ  $\beta = 0$  ունենք.

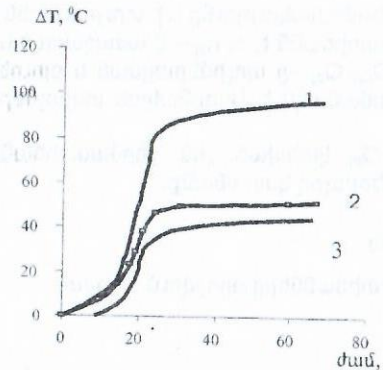
$$T = T_{\text{պ}} - T_0 = \frac{Q_{\text{պ}} M_0}{c\rho} \alpha \quad (4')$$



Նկ. 1.  $\Delta T_{\text{պ}}$  - ի կախվածությունը փոխարկման աստիճանից,  $T_0 = 150^\circ\text{C}$  Կատալիզատորի և ակտիվատորի սկզբնական կոնցենտրացիաներն են.  $C_0 = A_0 = 3,35 \times 10^{-2}$  մոլ.լ<sup>-1</sup>,  $M_0 = 9,543$  մոլ.լ<sup>-1</sup>

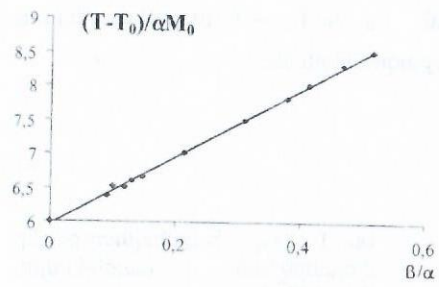
Հաշվի առնելով գծային կախվածության անկյան տանգենսը կարող ենք գրել.  $T_{\text{պ}} - T_0 = 52\alpha$ , այստեղից՝  $Q_{\text{պ}} = 13,6$  կՋ.մոլ<sup>-1</sup>:

Ենթադրելով, որ  $Q_{\text{պ}} / c\rho$  հարաբերությունը պոլիմերացման և բյուրեղացման և՛ զուգահեռ և՛ հաջորդաբար ընթացքի ժամանակ հաստատուն է,  $T_{\text{պ}} - T_0 = 52\alpha$  արտահայտությունը օգտագործվել է  $\alpha$  - ն հաշվելու նպատակով: Իրականացվել է պոլիմերացման և բյուրեղացման պրոցեսների առանձնացումը [3]:



Նկ.2. Ջերմաստիճանի բարձրացման կինետիկան  
 1 - ը զուժարային, 2-ը պոլիմերացման հաշվին, 3 -ը բյուրեղացման հաշվին:  
 $T_0=125^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0=A_0=3,35$  մոլ $\cdot$ լ $^{-1}$

(4) հավասարման համադրումը նկ. 2 - ի կինետիկ կորերի հետ ցույց է տալիս, որ  $\beta/\alpha$  - նկատմամբ  $(T-T_0)/\alpha M_0$  կորդիմատներում (4) գծային կախվածությունը պահպանվում է (նկ. 3):



Նկ. 3. (4) հավասարման կորդիմատներով ստացված կախվածությունը:  
 $T_0=125^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0=A_0=3,35$  մոլ $\cdot$ լ $^{-1}$

Նկ. 3. - ը ապացուցում է, որ  $Q_{պ} / c_p$  մեծությունը հաստատուն է պոլիմերացման և բյուրեղացման զուգահեռ ընթացքի դեպքում: Այստեղից որոշվում է  $Q_{բ} = 25,642$  մոլ $^{-1}$ :

Պոլիմերացման և բյուրեղացման կինետիկան: Պոլիմերացման կինետիկայի բանական վերլուծություն: Աղիարատիկ պայմաններում  $\epsilon$ -կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման օրինաչափությունները նույնն են, ինչ [7] - ում նկարագրված իզոթերմիկ պոլիմերացման համար: Հետևաբար, կարող ենք օգտագործել մեր կողմից [7] - ում ստացված հավասարումները, այն է.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (1-\alpha)M_0 + k_{20} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot \alpha \cdot (1-\alpha)M_0 \quad (5)$$

որտեղ  $k_1 = k_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$ ,  $k_2 = k_{20} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$  - ոչ կատալիտիկ և

կատալիտիկ փոխարկումների արագության հաստատուններն են: Քանի որ  $k_2 \gg k_1$ , ստանում ենք.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot \alpha \cdot (1-\alpha) \quad (6)$$

որն էլ կարող ենք ներկայացնել հետևյալ տեսքով.

$$\lg \frac{d\alpha/dt}{\alpha(1-\alpha)} = \lg k_{20} - \frac{E_2}{RT} \quad (6')$$

Եզրակացություն: Ստացված (6) կամ (6') հավասարման միջոցով հնարավոր է բավարար բնութագրել աղիարատիկ պայմաններում  $\epsilon$ -կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման պրոցեսը:

Գրականություն

- 1.Тоноян А.О., Леукин А.Д., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. //Высокомолек. соед., 1973. -Т.15А, N 8.- С. 1847.
- 2.Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П., Бегушев В.П. //Физика горения и взрыва, 1985, N 4. -С. 46.
- 3.Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Давтян С.П., Курашев В.В., Волкова Т.В., Котельникова В.А., Шлеуфман Р.Б. //Высокомолек. соед., 1979. -Т. 21А, N 9, -С. 1960.
- 4.Малкин А.Я., Иванова С.Л., Карчагина М.А. //Высокомолек. соед. 1977. -Т. А19, N 10. -С. 2224.
- 5.Rigo A., Fabbri G., Talamini G. //J.Poim.Sci.: Polymer Letters, 1975. -V.13. - P.409.
- 6.Бегушев В.П., Боглов С.А., Малкин А.Я., Субботина Н.И., Фролов В.Г. //Высокомолек. соед., 1980, Т. 22Б, N 2. -С. 124.
- 7.Тоноян А.О., Парикян Э.К., Куракосян Н.Н., Мкртчян З. С., Давтян С.П., // Хим. ж. Армении. 2005 (в печати)

**Ե-ԿԱՊՐՈԼԱԿՏԱՄԻ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ**

Յ. Պարիկյան, Ռ. Ղևոնդյան, Ա. Բաղդասարյան, Ա. Տոնոյան

Ներածություն: Լակտամների անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման պրոցեսը (ԼԱԱՊ) բավականին ուսումնասիրված է: Այն ներառում է որոշակի պրոբլեմներ, որոնցից է կողմնակի ռեակցիաների առկայությունը: Տվյալ խնդրից խուսափելու համար պրոցեսը տարվում է ջերմաստիճանային ցածր պայմաններում [3 - 5]:

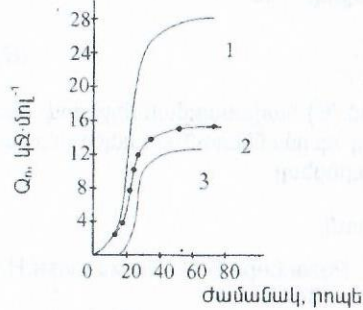
Պոլիամիդների սինթեզը բնութագրվում է ֆիզիկա - քիմիական մի շարք առանձնահատկություններով, որոնք դժվարեցնում են ԼԱԱՊ կինետիկայի հետազոտումը: Դրանցից է պոլիմերացման պրոցեսի արագ ընթացքը [6, 7]:

ԼԱԱՊ էկզոթերմ պրոցես է՝ զուգահեռ ընթացող առաջացած պոլիմերի բյուրեղացմամբ: Բյուրեղացումը սկսվում է, արդեն իսկ, փոքր փոխարկումների դեպքում:

Այս աշխատանքի նպատակն է  $\epsilon$ -կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման կինետիկայի, առաջացող պոլիմերի բյուրեղացման մանր-

ամասն փորձնական հետազոտումը և պոլիմերացման կինետիկայի քանակական նկարագրումը:

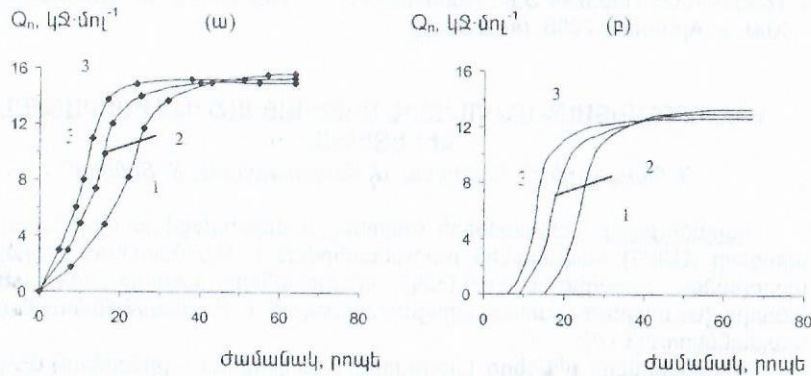
Պոլիմերացման և բյուրեղացման պրոցեսների տարանջատում:



Նկ. 1. Ջերմանջատման կինետիկ կորեր 1-ը գումարային, 2-ը՝ պոլիմերացման, 3-ը՝ բյուրեղացման

Պոլիմերացման և բյուրեղացման կորերի բաժանումը կատարվել է ըստ [1] – ի: Արդյունքների քննարկում: Ինչպես տեսնում ենք նկար 2 – ից, կատալիզատորի և ակտիվատորի սկզբնական կոնցենտրացիաների մեծացումը բերում է պոլիմերացման սկզբնական և ընթացիկ արագությունների աճին: Սակայն փոխարկման առավելագույն արժեքը կախված չէ կատալիզատորի սկզբնական կոնցենտրացիայից, բայց ակտիվատորի սկզբնական կոնցենտրացիայի մեծացումը բերում է նրա փոքրացմանը: Սա բացատրվում է կինետիկականից դիֆուզիոն տիրույթ ռեակցիայի անցումով:

Իզոթերմ պայմաններում ընթացող ԼԱԱՊ վառ արտահայտված ինքնակատալիտիկ բնույթ ունի: Դրա պատճառ կարող են լինել. դանդաղ հարուցումը, պոլիմերացման պրոցեսի վրա առաջացող պոլիմերի կատալիտիկ



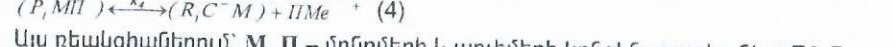
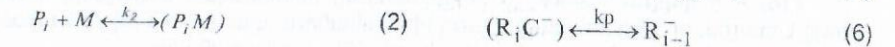
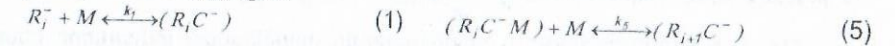
Նկ. 2. կինետիկ կորեր (ա) – պոլիմերացման և (բ) – բյուրեղացման պրոցեսների.  $A_0=1,91q \cdot 10^2$  մոլ/լ և  $C_0q \cdot 10^2$  մոլ/լ: 1,91(1); 3,82(2); 5,73(3);  $T_0=150^\circ C$

ազդեցությունը, տոպոքիմիական էֆեկտը: Այս դեպքում տոպոքիմիական էֆեկտը ազդեցություն չի ունենում պոլիմերացման պրոցեսի արագության վրա: Պոլիմերի առկայությունը ռեակցիոն պրոցեսում բերում է ռեակցիայի արագության մեծացման, իսկ դանդաղ հարուցման ազդեցությունը շատ փոքր է [8]: Քանակական

վերլուծությամբ փորձենք հիմնավորել ԼԱԱՊ վրա առաջացած պոլիմերի և դանդաղ հարուցման ազդեցության մեր տեսակետը:

ԼԱԱՊ կինետիկական սխեման և քանակական վերլուծություն:

Է-կատալիզատորի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման կինետիկական սխեման հետևյալն է.



Այս ռեակցիաներում՝  $M$ ,  $\Pi$  – մոնոմերի և պոլիմերի կոնցենտրացիաներ,  $R_i^-$ ,  $P_j$  – մակրոնուկլեուլյար իոններ, իոնային զույգեր, փակագծերի ներսի արտահայտությունները համապատասխան կոմպլեքսներն են:

Համաձայն այս կինետիկ սխեմայի պոլիմերացման արագությունը կլինի.

$$\frac{dI}{dt} = W_i + K_p \sum_{i=1}^{\infty} (R_i C^-) \quad (8)$$

որտեղ՝  $W_i = K_d(CA)e^{-K_d t}$  – հարուցման արագությունն է [1]:

$$\frac{d \sum_{\alpha=0}^{\infty} (R_{\alpha} C^-)}{dt} = K_5 \sum_{\alpha=0}^{\infty} (P_{\alpha} C^- M) + K_1 \sum_{\alpha=0}^{\infty} R_{\alpha}^- \cdot M - K_2 \sum_{\alpha=0}^{\infty} (R_{\alpha} C^-) - K_p \sum_{\alpha=0}^{\infty} (R_{\alpha} C^-) \quad (9)$$

$$\frac{d \sum_{\alpha=0}^{\infty} (P_{\alpha} C^- M)}{dt} = K_4 \sum_{\alpha=0}^{\infty} (P_{\alpha} M \Pi) - K_5 \sum_{\alpha=0}^{\infty} (R_{\alpha} C^- M) - M \quad (10)$$

Քվադրատացիոնար կոնցենտրացիաների մեթոդի կիրառումով կստանանք.

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} (R_{\alpha} C^-) = \frac{K_1 \sum_{\alpha=0}^{\infty} R_{\alpha}^- \cdot M + K_5 \sum_{\alpha=0}^{\infty} (R_{\alpha} C^- M)}{K_2 + K_p} \quad (11)$$

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} (R_{\alpha} C^- M) = \frac{K_4}{K_5} \sum_{\alpha=0}^{\infty} (P_{\alpha} M \Pi) \quad (12)$$

Ըստ (2) և (3) ռեակցիաների միջև հավասարակշռության սկզբունքի ունենք.

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} (P_{\alpha} M \Pi) = K_3 \Pi \sum_{\alpha=0}^{\infty} (P_{\alpha} M) = K_3 K_4 \cdot \Pi \cdot M \sum_{\alpha=0}^{\infty} P_{\alpha} \quad (13)$$

(8) – ի մեջ հաշվի առնելով (11) – ը, (12) – ը, (13) – ը և,  $\sum_{\alpha=0}^{\infty} R_{\alpha}^- = (CA)_p (1 - e^{-K_d t})$ ,

$\sum_{\alpha=0}^{\infty} R_{\alpha} = (CA)_p (1 - e^{-K_d t})$ , արտահայտությունները կստանանք (14) հավասարումը

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{K_d (CA)_p e^{-K_d t}}{M_0} + K_p \frac{K_1 (CA)_p (1 - e^{-K_d t})(1 - \alpha) + K_2 K_3 K_4 (CA)_p M_0 \alpha (1 - \alpha)(1 - e^{-K_d t})}{K_2 + K_p} \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{\Pi}{M_0}, \quad M_0 - \text{մոնոմերի սկզբնական կոնցենտրացիան է,} \quad (C^-$$

$A)_p, (CA)_p$  – հարուցման փուլում ակտիվ կենտրոնների կոնցենտրացիան է:

Արդեն փոխարկման փոքր արժեքների դեպքում ունենք.  $e^{-K_1 t}$  և  $e^{-K_2 t} \ll 1$ , հետևաբար.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 e^{-K_1 t} + K_2(1-\alpha) + K_3\alpha(1-\alpha)M_0 \quad (15)$$

երբ.  $K_3\alpha(1-\alpha)M_0=0$ , կունենանք.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 e^{-K_1 t} + K_2(1-\alpha) \quad (16)$$

(16) – ի վերլուծությունը և համեմատումը փորձնական տվյալների հետ ցույց է տալիս, որ ինքնատարաբացումը հիմնականում պայմանավորված է առաջացած պոլիմերի ազդեցությամբ: Այսպիսով (15) – ից կստանանք.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha)(K_2 + K_3\alpha M_0) \quad (17)$$

(17) –ը համեմատելով փորձնական տվյալների հետ կունենանք.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_3 M_0 \alpha(1-\alpha) \quad (18)$$

Կամ՝

$$\alpha = K_3 M_0 \int_0^t \alpha(1-\alpha) dt \quad (18')$$

Մինչև խորը փոխարկման աստիճաններ պոլիմերացման պրոցեսը նկարագրվում է (18) արտահայտությամբ:

(17) – ից գտնենք պոլիմերացման պրոցեսի առավելագույն արագությունը

$$\alpha = \frac{C \cdot e^{M_0 K_3 t}}{1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t}} \quad (19)$$

Այստեղ՝  $C$  – ինտեգրման հաստատուն:

Ածանցենք.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{C \cdot K_3 M_0 e^{M_0 K_3 t}}{(1 + C \cdot e^{M_0 K_3 t})^2} \quad (20)$$

Պոլիմերացման առավելագույն արագությանը հասնելու ժամանակը նշանակենք  $t_m$ : Երկրորդ կարգի ածանցյալը կլինի 0, որից կստանանք.

$$C \cdot e^{M_0 K_3 t_m} = 1 \quad (21)$$

Տեղադրենք (19) և (20) հավասարումների մեջ.

$$\alpha_M = \frac{\alpha}{t=t_M} = \frac{1}{2}; \quad V_m = \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{t=t_m} = \frac{K_3 M_0}{4} \quad (22)$$

Ապացուցվեց, որ արագության առավելագույն արժեք ստանում ենք փոխարկման աստիճանի 0,5 արժեքի դեպքում:

Ինդուկցիոն շրջանի արժեքը կլինի.

$$\alpha = \frac{1}{2} = \frac{M_0 K_3}{4} (t - t_M) \quad (23)$$

Երբ  $\alpha \rightarrow 0$ , կստանանք.

$$t_u = t_M - \frac{2}{M_0 K_3} \quad (24)$$

Այս հավասարումը նույնպես համընկնում է փորձնական տվյալների հետ: **Եզրակացություն:** Ստացված կինետիկ հավասարումները օպտիմալ կերպով բավարարում են ԼԱԱՊ բնութագրելու համար, 1 – 7 հավասարումները ճշտորեն նկարագրում են պոլիմերացման պրոցեսը, (17) կամ (18) հավասարմամբ կարելի է իրականացնել ԼԱԱՊ բանակական որոշում:

1. Волкова Т. В. Кинетические особенности анионной активированной полимеризации ε-капролактама: Кандидатская диссертация /Москва, ИНЭОС, 1982.
2. Давтян С. П. // Хим. журнал Армении .-1999.-Т.52, N3. -С.72.
3. Šebenda Y., Masař B., Bucac Z. Alkaline polymerization of caprolactam. XX. Changes in catalytic activated alkaline polymerization of caprolactam // J. Polym. Sci.: Polym. Symposia, 1967. -V.16, N1. -P.339-350.
4. Bukač Z., Šebenda Y. Anionic polymerization of caprolactam. XLV. Decay and regeneration of catalytic activity in anionic polycaprolactam via 3-oxoamides // I. Polym. Sci., Polym. Symposia, 1973. -V.42, N1. -P.345-352.
5. Šebenda Y., Kouřil Y. Alkaline polymerization of caprolactam. XI. Estimation of content of active base from the rate of polymerization and from the increase of the number of polymer molecules in activated polymerization // Europ. Polym. J., 1972.-V.8, N3.-P.437-447.
6. Wittmer P., Gerrens H. Über die anionische Schnellpolymerization von Caprolactam // Makromol. Chem., 1965. -V.89. -P.27-43.
7. Малкин А. Я., Фролов В. Г., Иванова А. Н., Андрианова З. С. Неизотермическая анионная полимеризация капролактама // Высокомолек. соед., 1979.- Т. 21А, N3. -С.632-639.
8. Тоноян А.О., Парикян Э.К., Киракосян Н.Н., Мкртчян З. С., Давтян С.П. // Хим. ж. Армении. 2005 (в печати)

## ФРОНТАЛЬНОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ В ТРУБЧАТЫХ ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРАХ

П. Пирумян, А. Тоноян

### 1. Введение

В литературе достаточно много работ [1-5], посвященных исследованию процессов фронтальной полимеризации в трубчатых реакторах периодического действия. При фронтальной полимеризации трубчатых реакторах непрерывного действия возникает струйное течение непрореагировавшего мономера [6]. Поэтому фронтальная полимеризация метилметакрилата исследовалась в [7-9] в реакторах с радиально симметричными потоками. В то же время результаты численного счета двухмерной модели фронтальной полимеризации ε-капролактама с потоками показывают отсутствие струи в условиях параллельного протекания полимеризации и кристаллизации. Поэтому можно полагать, что при образовании твердофазных продуктов превращения в ходе фронтальной полимеризации наличие потоков не приведет к формированию струи. В подобных случаях принцип фронтальной полимеризации позволяет получать профилированные изделия в ходе превращения.

Цель данной работы исследование численными методами фронтального отверждения эпоксидных олигомеров под действием ароматических аминов в трубчатых реакторах с потоками, экспериментальная проверка результатов счета, определение физикомеханических свойств полученных образцов.

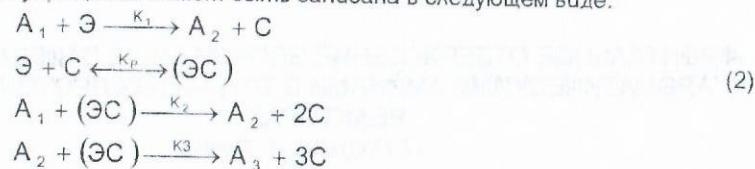
#### Постановка одномерной задачи

Реакционноспособная смесь исходных реагентов вводится между коаксиально расположенными цилиндрами. С одного из торцов подобного реактора инициируется фронт. Когда фронт отверждения достигает центральной части реактора, с другого торца включается подача исходных реагентов. Твердофазный продукт превращения выводится из реактора со скоростью равной скорости фронта.

Формирование фронтальных режимов экзотермической реакции отверждения эпоксидных олигомеров ароматическими аминами в проточном реакторе с адиабатическими стенками описывается уравнением теплопроводности

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

где  $V_p$  - скорость химического превращения, определяемая из кинетической схемы эпоксидно-аминного отверждения [10, 11], которая после незначительных упрощений может быть записана в следующем виде:



В уравнениях (1), (2)  $T$ -температура;  $t$ -время;  $x$ -координата;  $u = u'/c \cdot \rho$  - скорость потока;  $c, \rho$  - теплоемкость и плотность реакционной смеси;  $a$ -коэффициент температуропроводности;  $Q = Q'/c \cdot \rho$ ,  $Q$ -

тепловой эффект реакции;  $A_1, A_2, A_3$  - соответственно, первичные, вторичные и третичные амины;  $\Theta$  - эпоксид;  $(\Theta C)$  - промежуточный комплекс;  $C$  - продукт реакции. Эта схема реакций допускает следующие балансные соотношения (символы веществ и их концентрации в дальнейшем обозначаются одними и теми же буквами):

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 + A_3 &= A_1(0) - A_0 \\ \Theta + 2(\Theta C) + C &= \Theta(0) - \Theta_0 \\ 2A_1 + A_2 + C + (\Theta C) &= 2A_1(0) - 2A_0 \end{aligned} \quad (3)$$

где  $A_0, \Theta_0$  - начальные концентрации  $A_1$  и  $\Theta$ . Детальное равновесие для быстрой обратимой реакции:

$$(\Theta C) = K_p \Theta C \quad (4)$$

Равенства (3) выписаны при нулевых значениях начальных концентраций  $C, A_2, A_3$ . Обозначив  $S = \Theta + (\Theta C)$  из кинетической схемы (2) и балансных уравнений (3), можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_1}{\partial t} + u \frac{\partial A_1}{\partial x} &= -K_1 A_1 \Theta - K_2 A_1 (\Theta C), \\ \frac{\partial S}{\partial t} + u \frac{\partial S}{\partial x} &= -K_1 A_1 \Theta - K_2 A_1 (\Theta C) - K_3 A_2 (\Theta C), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} C + (\Theta C) &= \Theta_0 - S, \\ (\Theta C) &= K_p \Theta C, \\ 2A_1 + A_2 + (\Theta_0 - C) &= 2A_0 \end{aligned} \quad (6)$$

При выполнении условия  $0 \leq S \leq \Theta_0$ , можно показать, что алгебраическая часть системы имеет единственную положительную пару  $(\Theta; C)$  такую, что

$$\Theta = \frac{2S}{\{1 - K_p m\} + \sqrt{[(1 - K_p m) + 4K_p S]}}; \quad (m = 2S - \Theta_0)$$

$$C = \Theta - m$$

Зависимость констант скоростей реакций  $K_1, K_2, K_3, K_p$  от температуры предполагается, как обычно, аррениусовской.

Характерной особенностью распространения фронта химической реакции является то, что при заданной температуре ( $T_0$ ) потока исходного вещества скорость реакции ничтожно мала, и ею можно пренебречь. Обычно фронтальные режимы химического превращения формируются вследствие инициирования реакции с помощью внешнего источника тепла. Поэтому будем предполагать, что таким источником тепла является горячая стенка с температурой  $T_3$  ( $T_3 > T_0$ ), помещенная на расстоянии  $L$  от начала реактора. Предполагается также отсутствие теплопотерь как боковых поверхностей ( $r=r_0, r=r_1$ ), так и на входе в реактор ( $x=0$ ). В соответствии с указанными предположениями начальные и граничные условия для системы (4), (5) могут быть записаны следующим образом:

$$T=T_0; A_1=A_0; \Theta=\Theta_0; A_2=A_3=C=0 \text{ для } x < L, r_0 \leq r \leq r_1 \text{ и } t=0; T=T_3; \quad (7)$$

для  $x=L, r_0 \leq r \leq r_1$  и при любых  $t$

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

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_0} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_1} = 0;$$

$$\text{при любых } x \text{ и } t \quad u = \begin{cases} 0, \text{ при } x > L/2 \\ v, \text{ при } x = L/2 \end{cases} \quad (8)$$

В условиях (7), (8):  $T_0$ -температура потока;  $A_0, \Theta_0$ - начальные концентрации аминных и эпоксидных групп;  $L$ -длина реактора;  $r_0, r_1$ - радиальные

координаты внутренней и внешней поверхностей реактора;  $v$ -стационарная скорость фронта.

При численном решении уравнения теплопроводности (1) с кинетическими (5) и балансными уравнениями (6) особое внимание уделялось выбору величины переменного шага по пространству.

При решении задачи были введены безразмерные - время:

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

и координата:

$$D = X \sqrt{K_2(T^*) \Theta_0 / A},$$

где  $T^*$  - некоторая характерная для процесса фиксированная температура,

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

Концентрации были обезразмерены делением на  $\Theta_0$ . Режим работы реактора существенно зависит от скорости потока. При больших скоростях фронт может выноситься за предел реактора, а при малых может произойти закупорка реактора. Поэтому скорость потока нужно задавать таким образом, чтобы фронт стабилизировался в средней части реактора. За координату фронта принималась точка, где  $\Theta=0.5$ . За перемещением этой точки наблюдали по скорости и - потока подаваемых в реактор исходных веществ.

При численном решении уравнений теплопроводности с балансными и кинетическими уравнениями (5), (6) использованы температурные зависимости констант скоростей и значения теплофизических параметров, полученных в предыдущих работах. На основе результатов численного счета определены параметры лабораторного трубчатого непрерывного реактора. На лабораторной установке получен ряд образцов. Показано, что экспериментальные данные совпадают с результатами численного счета.

#### Литература

1. Чечило Н. М., Хвиливицкий Р. Я., Ениколопян Н. С. О явлении распространения реакции полимеризации // Докл. АН СССР, 1972. -Т.204, N5. -С. 1180-1181.
2. Ханукаев Б. Б., Кожушнер М. А., Ениколопян Н. С. Теория распространения фронта полимеризации // Физика горения и взрыва, 1974. - Т.10, N5. -С. 643-650.
3. Алексанян Г. Г., Арутюнян Х. А., Боднева В. Л., Давтян С. П. и др. // Высокомолек. соед. -1975.- Т.17А. - С. 913.
4. Давтян С. П., Сурков Н. Ф., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР, 1977. -Т.232.- С. 379.
5. Давтян С. П., Жирков П. В., Вольфсон С. А. Проблемы неизотермичности в полимеризационных процессах // Успехи химии, 1984.-Т.53, N2.-С. 251-272.
6. Бостанджян А. С., Боярченко В. И., Жирков П. В., Зиненко Ж. А. Низкотемпературные режимы полимеризации в проточном реакторе // Ж. Прикладн. механики и техн. физ., 1979, N1. -С. 130-139.

7. Бабаджанян А. С., Вольперт В. А., Вольперт Вл. А., Давтян С. П., Меграбова И. Н. Фронтальные режимы протекания экзотермической реакции при радикально-симметричной подаче реагентов // Физика горения и взрыва, 1988, N6. -С. 77-86.
8. Бабаджанян А. С., Вольперт В. А., Вольперт Вл. А., Давтян С. П., Меграбова И. Н. Устойчивость фронтальных режимов протекания при радикально-симметричной подаче реагентов // Физика горения и взрыва, 1989, N1.- С. 27-36.
9. Бостанджян С. А., Шуликовская М. В., Давтян С. П. Теорет. основы Хим. Технологии, 1989, Т.307, N4.- С. 340.
10. Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Кинетика отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 под действием м-фенилендиамина в адиабатическом режиме // Высокомолек. соед., 1974. -Т. 16А, N9.- С. 2115-2122.
11. Давтян С. П., Арутюнян Х. А., Шкадинский К. Г., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Закономерности отверждения эпоксидных олигомеров диаминами в условиях распространения фронта реакции // Высокомолек. соед., 1977, Т. 29А, N12.- С. 2726-2730.

#### ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ В УСЛОВИЯХ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, И ИХ СВОЙСТВА

Н. Киракосян, А. Вардересян, А. Закарян,  
А. Багдасарян, С. Давтян

Исследованы особенности фронтальной полимеризации акриламида в присутствии разных количеств мелкодисперсного сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Показано, что увеличение количества добавок полиэтилена приводит к снижению как скорости, так и предельных температур полимеризационных тепловых автоволн. Обнаружено, что порядок скорости фронта по инициатору в присутствии полиэтилена возрастает до 0,65. Исследованы термохимические свойства полиэтилен-полиакриламидных композиций и показано увеличение температуры термоокислительной деструкции по сравнению с полиакриламидом и полиэтиленом. Фронтальная полимеризация - особый случай полимеризации в неперемешиваемой среде, которая локализована в узкой реакционной зоне и распространяется по реакционному объёму с постоянной скоростью.

Цель данной работы - синтез полимер-полимерных композиций в условиях фронтальной полимеризации и изучение их термохимических свойств.

В работах, посвященных исследованию фронтальной полимеризации металлокомплексных мономеров ААм с нитратами переходных металлов, было показано, что при температурах их плавления сразу же начинается процесс полимеризации. Иная ситуация в условиях фронтальной полимеризации ААм. Термограммы ААм без и с инициатором, при температурах 70-75 °С начинается плавление ААм и лишь при температурах 130-140°С термическая полимеризация.

При наличии в исходной реакционной смеси ПБ, наподобие металло-комплексных мономеров, процесс иницированной полимеризации начинается в ходе плавления кристаллического ААм.

Попытки проведения фронтальной полимеризации ААм без инициаторов показывают, что, независимо от места подачи тепла на реакционную систему, формирование автоволновых режимов не наблюдается.

Если количество тепла, подаваемого на реакционную систему, содержащую инициатор, недостаточно для плавления ААм в верхней или нижней части реакционной ампулы, то формирование фронтальных стационарных режимов также не наблюдается. Необходимым условием для протекания фронтальной полимеризации является образование расплава мономера.

Таким образом, в выбранных условиях исследовалась фронтальная иницированная полимеризация ААм.

Добавки разных количеств инертного СВПЭ в массовых соотношениях до 30% от ААм при концентрациях инициатора 0,5(масс.%) не влияют на стационарное состояние, тогда как при 40(масс.%) полиэтилена стационарный фронт не наблюдается. Для осуществления фронтальной полимеризации с более высокими степенями добавок полиэтилена необходимо увеличить концентрацию инициатора. Увеличение количества добавок полиэтилена приводит к снижению как скорости, так и предельных температур полимеризационных тепловых автоволн.

Представляет интерес определение порядка по инициатору при фронтальной полимеризации ААм в присутствии СВПЭ. Влияние концентрации ПБ на стационарную скорость фронта представлено на рис. 1.

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации инициатора скорость фронта монотонно растет. Представленная на рис. 1 зависимость описывается выражением:  $U \sim [I_0]^{0,65}$ . Таким образом, порядок скорости фронта от концентрации инициатора в присутствии СВПЭ возрастает и становится равным 0,65.

U, см/мин

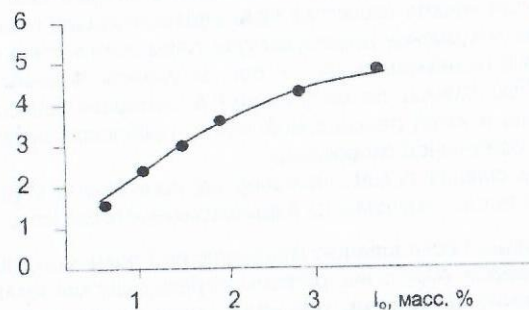


Рис.1. Влияние начальной концентрации инициатора на скорость фронта при  $\rho=0,95$  г/см<sup>3</sup>,  $T_0=210$ С и добавк СВПЭ 30 масс.% реакционной среды

Тот факт, что при фронтальной радикальной полимеризации ААм значение n не зависит от природы инициатора и близко к теоретическому, а в присутствии СВПЭ возрастает до 0,65, вносит неясность в понимание вопроса и требует дальнейших исследований в этом направлении.

Изучение влияния разных количеств добавок СВПЭ на фронтальную полимеризацию ААм показало, что с увеличением добавляемого количества полиэтилена скорость фронта уменьшается. Наблюдаемое линейное падение скорости фронта связано с потерей тепла в зоне фронта из-за разогрева инертного полиэтиленового наполнителя, приводящего к уменьшению предельных температур тепловых полимеризационных автоволн.

Наблюдается поведение термохимических свойств полиэтилен-полиакриламидовой композиции, синтезированной в условиях фронтальной полимеризации. Как видно из рис. 2, до температур 300<sup>0</sup>С в системе вообще не наблюдается потеря массы. Выше 300<sup>0</sup>С происходит скачкообразное термическое разложение полиакриламида, а затем при температуре 400<sup>0</sup>С - полное сгорание СВПЭ.

потеря массы, мг

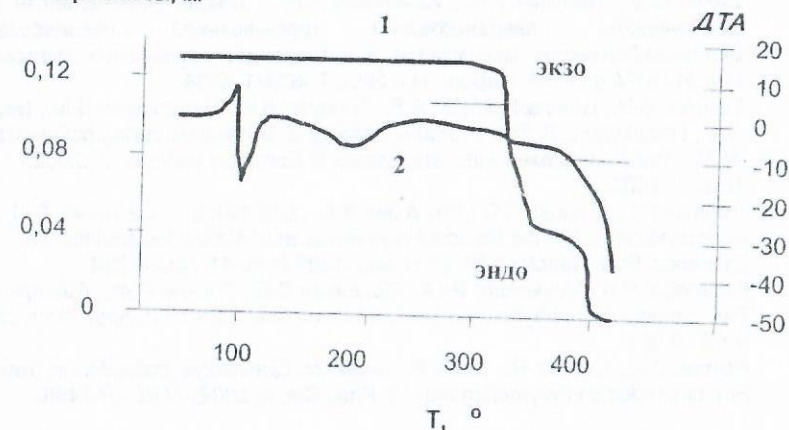


Рис.2. Потеря массы (кр.1) и дифференциально-термический анализ (кр.2) композиции полиакриламид (70 масс.%) - полиэтилен (30 масс.%), полученной фронтальной полимеризацией

Достаточно сильное отличие в термохимических свойствах полимер-полимерных композиций, полученных фронтальной полимеризацией и механическим перемешиванием, свидетельствует о разнохарактерных надмолекулярных строениях. Для полного понимания подобного отличия необходимо исследовать динамически-механические, физико-механические свойства полимер-полимерных композиций и их кристаллическую структуру, что и является целью дальнейших наших исследований.

В процессе фронтальной полимеризации ААм в присутствии добавок СВПЭ в зоне прогрева гранульные частички кристаллического полиэтилена проптываются смесью расплавленного ААм с инициатором. Далее, образованные в зоне реакции полиакриламидные цепочки на макромолекулярном уровне взаимодействуют с полиэтиленовыми, вплоть до образова-

ния взаимопроникающих цепей с многократно повторяющимися физическими узлами. При этом природа физических узлов между разнородными цепями, по всей вероятности, определяется окутыванием (скручиванием) полиакриламидных цепей вокруг полиэтиленовых. Подобное строение полимер-полимерных композиций по своим свойствам должно отличаться от подобных композиций, полученных механическим перемешиванием соответствующих гомополимеров.

#### Լիտերատուրա

1. Чечило Н.М.; Ениколопян Н.С. О структуре фронта полимеризационной волны и механизме распространения полимеризации // Докл. АН СССР, 1974. -Т.214, N5. -С.1131.
2. Багян С.Э., Манукян А.С., Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян С.П. Особенности твердофазной фронтальной полимеризации металлокомплексов акриламида с нитратами переходных металлов // Изв. НАН РА и ГИУА. Серия ТН.- 2002.Т.-55,N1.-С.38.
3. Davtyan S.P., Hambartzumyan A.F., Tonoyan A.H., Hajrapetyan S.M., Bagyan S.E., Manukyan L.S. The structure, stability of autowaves during polymerization of Co metal-complexes with acrylamide // European polymer J .2002.- V.38, N12.- P.2423.
4. Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С. Сазченко В.И., Абросимов А.Ф. Frontal Radical Polymerization of Methyl Metacrylate in a Cylindrical Flow Reactor // Polymer Sci. -1999 A. -V.41, N2.- P.232.
5. Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Соловьев С.Е., Сурков Н.Ф., Давтян С.П. Two-dimensional combytion modes condensed flow // SIAM. J. Appl. Math 1992.- V.52.- P.368.
6. Pojman J.A., Greven R., Khan A., West W. Convective instabilite in traveling Fronts of addition Polymerization // J. Phiz. Chem. 2002.- V.96.- P.7466.

### ՈՉ ԻՃՈՒԹԵՐՄ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ռ. Ղևոնդյան, Ն. Կիրակոսյան, Զ. Սկրտչյան, Ս. Ղավթյան

**Ներածություն:** Բյուրեղացման նկատմամբ գործնական հետաքրքրությունը կապված է բյուրեղացվող պոլիմերներից անթերի արտադրանքի ստացման համար ջերմային ռեժիմների որոշմամբ:

Բյուրեղացման պրոցեսին վերաբերվող հիմնական աշխատանքները իզոթերմ պայմաններում պոլիմերացման համար են կատարված [2-4] և բնութագրվում են Աբրահամի հավասարմամբ:

Այս աշխատանքի նպատակն է ոչ իզոթերմ պայմաններում պոլիմերացման բյուրեղացման որոշ տեսական մոդելների վերլուծությունը, ինչպես նաև ադիաբատ պայմաններում  $\epsilon$ -կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերաց-

ման ընթացքում առաջացած պոլիմերի բյուրեղացման կինետիկայի քանակական նկարագրությունը:

**Պոլիմերների ոչ իզոթերմ բյուրեղացման մի քանի մոդելների մասին:** Ոչ իզոթերմ բյուրեղացման կինետիկայի նկարագրության համար առաջարկվել է Աբրահամի հավասարումը [1].

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

որտեղ  $P$  –  $G$ ՝ բյուրեղացման աստիճան,  $t$  –  $G$ ՝ ժամանակ,  $k$ -ն և  $n$ -ն՝ հաստատուններ:

Այս դեպքում առաջարկվել է ոչ իզոթերմ պրոցեսը ներկայացնել որպես տարբեր ջերմաստիճաններում ընթացող իզոթերմ պրոցեսների համախումբ: Այստեղ թերի են հաստատունների սահմանային արժեքների նկարագրությունները, ջերմաստիճանային կախվածությունները:

Առաջարկվել է նաև բյուրեղացման պրոցեսի զույմարային արագությունը  $(d\eta/dt)$  որոշել 3 պրոցեսների համադրությամբ՝ սառնի գոյացման, ազատ ածող բյուրեղի ծավալի փոփոխության և ածող բյուրեղների փոխադարձ ճնշման [5]: Այս դեպքում.

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

որտեղ

$$K(T) = K_0 \exp[-(E/RT) - (\phi T_{h_{\text{ու}}}) (T_{h_{\text{ու}}} - T)] \quad (3)$$

$T_{h_{\text{ու}}}$  –  $\rho$  հալման հավասարակշռային ջերմաստիճանն է,  $K_0$  –  $G$ ՝ նախաբացարկունքի արտադրիչ,  $E$  –  $G$ ՝ ակտիվացման էներգիա,  $\phi$  –  $G$ ՝ հաստատուն:

Այնուամենայնիվ (2) –ը հնարավոր չի օգտագործել ոչ իզոթերմ պոլիմերացման ժամանակ, քանի որ այստեղ ստացվում է բյուրեղացման ավելի մեծ արժեք քան իրականում է, որովհետև իրականում բյուրեղացման սկզբնական արագությունը 0 է: (2) հավասարման մեջ հարկավոր է հաշվի առնել փոխարկման աստիճանը, այսինքն.

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

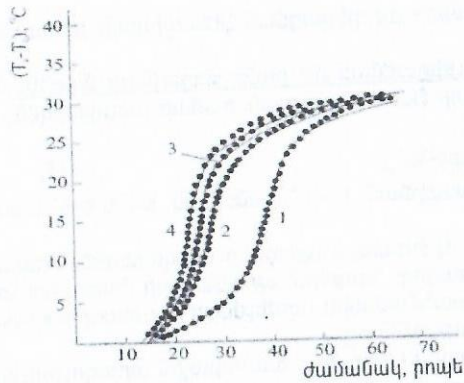
որի սկզբնական պայմաններն են.

$$T = 0; \quad \eta = 0; \quad \alpha = 0; \quad T = T_0; \quad (5)$$

Ադիաբատ պայմաններում  $\epsilon$ -կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված պոլիմերացման ընթացքում պոլիմերի բյուրեղացման կինետիկան:

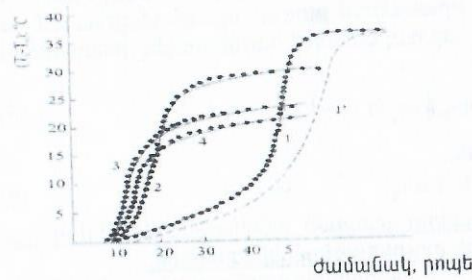
$\epsilon$ -կապրոլակտամի համար  $\eta_p$  – ի կախվածությունը ջերմաստիճանից, հաշվի առնելով [6] –  $\rho$  կարող ենք գրել.

$$\eta_p(T) = 0.52 \left[ 1 - (T/T_{\text{ու}})^4 \right]^{1/2} \quad (6)$$



Նկ. 1. Պոլի-ε-կապրոլակտամի բյուրեղացման կինետիկական կորեր.  $T_0=125^{\circ}\text{C}$ ;  $C_0=3.35 \times 10^{-2}$  մոլ $\cdot$ լ $^{-1}$  և  $A_0 \times 10^{-2}$ , մոլ $\cdot$ լ $^{-1}$ : 3.35(1), 4.78(2); 5.74(3); 6.70(4): Գծերը փորձնական տվյալներն են, կետերը հաշվարկված են ըստ (4) հավասարման, հաշվի առնելով նաև (6) - ը

Ամիոնային ակտիվացված պոլիմերացման ժամանակ բյուրեղացման աստիճանի վրա ակտիվատորի սկզբնական կոնցենտրացիայի փոփոխությունը չի ազդում. այն փոխում է միայն բյուրեղացման ընթացիկ արագությունը: Փոխարկման աստիճանը կախված է ռեակցիայի սկզբնական ջերմաստիճանից: Ադիաբատ պրոցեսի ընթացքում մինչև  $135^{\circ}\text{C}$  ջերմաստիճանի բարձրացումը բերում է բյուրեղացման աստիճանի մեծացման, իսկ ավելի բարձրացումը ընդհակառակը՝ փոքրացման:



Նկ. 2. Պոլի-ε-կապրոլակտամի բյուրեղացման կինետիկական կորեր.  $C_0=C_0=3.35 \times 10^{-2}$  մոլ $\cdot$ լ $^{-1}$ ,  $T_0, ^{\circ}\text{C}$ : 110(1); 125(2); 135(3); 140(4): Գծերը փորձնական տվյալներն են, կետերը հաշվարկված են ըստ (4) հավասարման, հաշվի առնելով նաև (6) - ը

Բոլոր դեպքերում նկատվում է ջերմաստիճանի բավականին ինտենսիվ բարձրացում, իսկ վերջին փուլերում ջերմաստիճանի բարձրացումը դանդաղում է: Դա կարելի է բացատրել երկակի բյուրեղացմամբ:

Ստացված օրինաչափությունները համադրվել են (4) հավասարման հետ՝ հաշվի առնելով (3) - ը, (5) - ը, (6) - ը: Այդ նպատակով (4) հավասարման

մեծությունները արտահայտվել են ջերմաստիճանի և պոլիմերացման ( $T_n$ ) և բյուրեղացման ( $T_k$ ) հաշվին ադիաբատ աճով:  
Ըստ [7] - ի ունենք.

$$\alpha = \frac{T_n - T_0}{T_n^{\infty} - T_0}; \quad \beta = \frac{T_k - T_0}{\frac{q_{\beta}}{q_{\alpha}} (T_n^{\infty} - T_0)}; \quad (7)$$

որտեղ  $T_0$  -ն ռեակցիայի սկզբնական ջերմաստիճանն է,  $T_n^{\infty}$  -ը՝ պոլիմերացման հաշվին ադիաբատ տաքացման սահմանային ջերմաստիճան, որը հաշվարկվել է մոնոմերի լրիվ փոխարկման պայմանի համար,  $q_{\alpha}$ ,  $q_{\beta}$  -ը՝ պոլիմերացման և բյուրեղացման ջերմային էֆեկտներ:

Հաշվարկային արդյունքները փորձնականի հետ համեմատելով նկատում ենք, որ տեսական կորերը հետ են մնում փորձնականից: Դա կարելի է բացատրել  $\frac{q_{\beta}}{q_{\alpha}}$  հարաբերության, ինչպես նաև  $a_0$  մեծության ոչ ճիշտ արժեքով: Այս

տեսակետը ստուգելու նպատակով իրականացվել է  $\frac{q_{\beta}}{q_{\alpha}}$  հարաբերության 1,79

արժեքով և տրված սկզբնական տվյալներով քանակական վերլուծություն: Ստացված արդյունքները բավականին լավ համընկնում են փորձնականի հետ:

**Եզրակացություն:** Քանի որ, ադիաբատ պայմաններում ε-կապրոլակտամի ամիոնային ակտիվացված պոլիմերացման արդյունքում առաջացող պոլի-ε-կապրոլակտամի բյուրեղացման կինետիկան բավարար կերպով բնութագրվում է (4) հավասարմամբ, կարելի է ասել, որ (4) հավասարման մեջ հաշվի են առնված բյուրեղացման պրոցեսի հիմնական դրույթները: (4) հավասարումը կարելի է օգտագործել բյուրեղացման մակրոկինետիկական տարրեր խնդիրների լուծման համար:

Գրականություն

1. Зеленов Ю. В., Кошелев А. В. //Высокомолек. соед., 1982. -Т.21.- N9. -С. 557.
2. Avrami M. Kinetics of phase change. I. General Theory // J. Chem. Phys. -1939, N7. -P. 1103.
3. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров //Под ред. С. Я. Френкеля. -М.: Химия, 1966. -С. 224.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. - М.: Мир, 1979. -Т.2. - С.173.
5. Бегушев Б. П., Кипин И. А., Малкин А. Я. //Высокомолек. соед., 1982. -Т.245, N9. - С. 656.
6. Kubota N., Nowell Y. B. // I. Appl. Polymer Sci., 1975. -V.19, N6. -P.1521.
7. Тоноян А. О., Парикян Э. К., Вардерсян А. З., Гевондян Р. В., Давтян С. П. Кинетика адиабатической анионной активированной полимеризации ε-капролактама. Описание процесса полимеризации. //Известия НАН РА и ГИУА (в печати).

**ՆԱՎԹԱՆՅՈՒԹԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀՈՍՔԱԶՐԵՐԻ ԽՈՐ ՄԱՔՐՈՒՄԸ  
ԴԻՍՏՐԻԲՈՎ ՍՈՂԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՓՊՈՒՆ ՊԵՌԼԻՏՈՎ**

Գ. Վարդերեսյան, Ա. Սուքիասյան, Ռ. Սայադյան, Է. Անտոնյան

Նավթանյութեր պարունակող հոսքաջրերի նուրբ մաքրման գործընթացում, խոստուննալից ուղիներից է անօրգանական սորբենտների մակերևույթի մոդիֆիկացումը, հիդրոֆոբացումը և օրգանոֆիլ միացություններով [1]:

Մեր կողմից, որպես օրգանոֆիլ մոդիֆիկացնող միացություն, ուսումնասիրվել է ՀՀ տարածքում առկա դիատոմիտի վերամշակված ֆիլտրափոշին, որի քիմիական բաղադրությունը և ֆիզիկոքիմիական հատկությունները բերված է ստորև՝

$SiO_2 \geq 90\%$ ,  $Fe_2O_3 \leq 1,35\%$ ,  $MgO \leq 0,25\%$ ,  $K_2O \leq 0,25\%$ ,  $Al_2O_3 \leq 2,7\%$ ,  $CaO \leq 0,85\%$ ,  $Na_2O \leq 3,60\%$

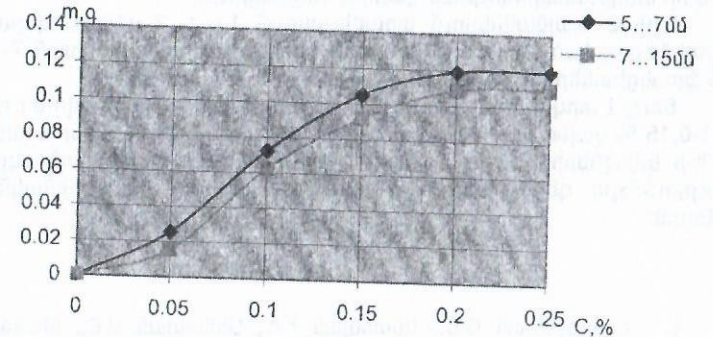
- թափանցելիությունը 0.09-0.35 դարսի
- խոնավությունը 0.5%-ից ոչ մեծ
- կորուստը շիկացումից հետո 0.1%
- ծավալափոքային զանգվածը  $160 կգ/մ^3$
- $P^H$  (10% սուսպենզիա)  $\leq 9.5$

Հայտնի է, որ դիատոմիտը օգտագործվում է որպես ֆիլտրող նյութ, ինչպես նաև նավթանյութեր և ռադիոակտիվ տարրեր կլանող սորբենտ [2]:

Հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ դիատոմիտի վերամշակված ֆիլտրափոշին հատիկավոր չլինելու պատճառով չի կարող օգտագործվել արդյունաբերական ֆիլտրերում որպես սորբենտ, պետք էր ենթադրել, որ ՓՊ մակերևույթին դիատոմիտի մատեցումը կրերի վերջինիս նավթակլանիչ հատկության լավացման:

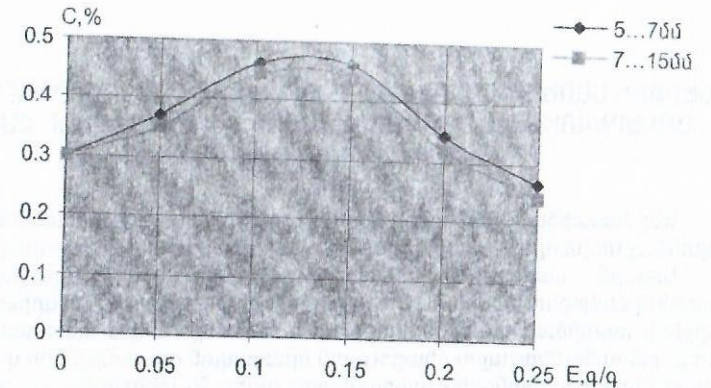
Սույն աշխատանքում մեր կողմից իրականացվել են ՀՀ Արագածի հանքավայրից ստացվող  $\gamma = 110 - 140 կգ/մ^3$  ծավալափոքային զանգված ունեցող փքեցված պեռլիտի ՓՊ 5-7մմ և 7-15մմ ֆրակցիայի մակերևույթի մոդիֆիկացում: Սոդիֆիկացումը իրականացվել է երեք փուլով՝ առաջին փուլում պատրաստվել են տարբեր կոնցենտրացիաներով 125-180մկմ չափի դիատոմիտի 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25% ջրային սուսպենզիաներ, այնուհետև ավելացվել է փքեցված պեռլիտ, երկրորդ փուլում կատարվում է չորացում, երրորդ փուլում ստացված նմուշները բարձր ջերմաստիճանում  $600-700^\circ C$  (6-7ժամ) ենթարկվում են ջերմային մշակման:

Կատարված փորձի արդյունքները բերված են նկարներ 1: Կորերից երևում է, որ ջրային սուսպենզիայում դիատոմիտի ելային կոնցենտրացիան մեծացնելիս ՓՊ-ի վրա ամրացված դիատոմիտի քանակը (m) մեծանում, հասնում է իր առավելագույն արժեքին, որից հետո համարյա մնում է հաստատուն: ՓՊ-ի տարբեր ֆրակցիաների վրա ամրացված դիատոմիտի քանակը ֆրակցիայի չափերի մեծացումից փոքրանում է: Դիատոմիտով մոդիֆիկացված ՓՊ-ի նավթակլանման հատկությունները ուսումնասիրվել են ընդհատ պայմաններում, օգտագործելով 10 գր/լ կոմպրեսորային, տրանսֆորմատորային և սուրբինային յուղեր պարունակող մոդելային ջրային լուծույթներ:



Նկ. 1: ՓՊ-ի մակերևույթին ամրացված դիատոմիտի քանակի կախվածությունը դիատոմիտի ջրային սուսպենզիայի ելային կոնցենտրացիայից

Կլանված նավթանյութի՝ յուղի քանակությունը որոշվել է կշռային եղանակով [3]: Արդյունքները բերված են նկ.2-ում:



Նկ. 2: Դիատոմիտով մոդիֆիկացված 5-7 և 7-15մմ ֆրակցիայի ՓՊ-ի նավթատարողության (E) կախվածությունը դիատոմիտի ջրային սուսպենզիայի ելային կոնցենտրացիայից (C)

Բերված կորերից երևում է, որ դիատոմիտով մոդիֆիկացված տարբեր ֆրակցիաների փքուն պեռլիտներն օժտված են նավթակլանիչ հատկությամբ և գերազանցում են չմոդիֆիկացված համապատասխան նմանօրինակին: Պարզվել է, որ ՓՊ-ի և 5-7մմ և 7-15 մմ ֆրակցիոն բաղադրությունների համար նավթատարողության առավելագույն արժեք դիտվում է այն նմուշների համար, որոնք մոդիֆիկացվել են 0.1-0.15% դիատոմիտի ջրային սուսպենզիա-

յով և, որ մոդիֆիկատորի կոնցենտրացիայի հետագա մեծացումը բերում է սորբենտի նավթատարողության կտրուկ փոքրացման:

Նշված պայմաններում առավելագույն 1.6 և 2 անգամ գերազանցում է չմոդիֆիկացված մնուշների ցուցանիշներին (համապատասխան 7-15 մմ և 5-7 մմ ֆրակցիաների համար):

Ցույց է տրվել, որ լավագույն նավթակլանումը ապահովվում է դիատոմիտի 0,1-0,15 % կախույթով մշակված թե 5-7մմ, և թե 7-15 մմ մանրահատիկությամբ ՓՊ-ի մնուշների դեպքում և մոդիֆիկացված սորբենտի նավթակլանիչ հատկությունները գերազանցում են չմոդիֆիկացված մնանօրինակներին 1,6-2 անգամ:

**Գրականություն**

1. Վարդերեսյան Գ.Տ., Անտոնյան Է.Է., Սինսայան Ա.Շ., Թահնազյան Կ.Ծ. Նավթանյութեր պարունակող հոսքաջրերի մաքրումը մոդիֆիկացված փրուլս պելլիտով //Տեղեկատվական տեխնոլոգիաներ և կառավարում: Հոդվածների ժողովածու.- Երևան.- 2005, N1.- էջ. 109-112:
2. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Науков думка, 1981.
3. Крупа А. А., Медведов М. И. и др. Применение гидрофобизованного перлита для очистки поверхности вод от нефти //Укр. хим. журн.-1980.

**ՆԵՐՔԻՆ ՍԱՌԵՑՄԱՄԲ ՌԵԱԿՏՈՐ-ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՏՈՐՆԵՐՈՒՄ ՊՏՏՎՈՂ ՍԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՈՒ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԶԱՓՈՒՄԸ**

*Ն.Անդրիասյան, Է.Խալաթյան, Բ.Թահնազյան*

Ջերմաստիճանային պարամետրի ճշգրիտ չափումը չափազանց կարևոր է օպտիմալ տեխնոլոգիական գործընթացների իրականացման համար:

Ներքին սառեցմամբ ռեակտոր-պոլիմերացման տեղակայանքներում պատվող մակերևույթների ու միջավայրերի ջերմաստիճանի ճշգրիտ չափումը և վերջինի օպտիմալ պարամետրերի պահպանումը էապես նպաստում է ստացվող բարձրամոլեկուլային միացության որակական ցուցանիշների վրա: Սակայն մշակված ջերմաստիճանային պարամետրի չափումը տեխնիկապես որոշակի դժվարություն է ներկայացնում:

Սույն աշխատանքում մեր կողմից ուսումնասիրվել է գործընթացի ջերմաստիճանային չափման իրականացումը թերմոզույգերի ու դիմադրության ջերմաչափի միջոցով:

Չափումների կատարման համար, որպես թերմոզույգեր, օգտագործվել են 0,25 մմ տրամագծով պղինձ-կոնստանտանային էլեկտրոդներ, որոնք առաջացնում են մինչև 42,5 մկՎ/աստ էլշու և տալիս են չափման սահմաններում ուղղագծին մոտ կախվածություն: Տարայավորումը կատարվել է պլատին-պլատինառողիում էտալոնային թերմոզույգով և ընտրվել են այնպիսիները, որոնք ենթարկվել են  $U = f(t)$  կախվածությանը  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  ճշտության սահմաններում:

Որպես չափիչ սարք ծառայել է P-330 մակնիշի պոտենցոմետրը M-17/5 հայելային գալվանոմետրի հետ միասին:

Պատվող միջավայրի ջերմաստիճանի չափման միջոց է ծառայել տարայավորված MMT-6 դիմադրության ջերմաչափը, որի չափման սարքն է P-303 մակնիշի դիմադրության կամրջակը:

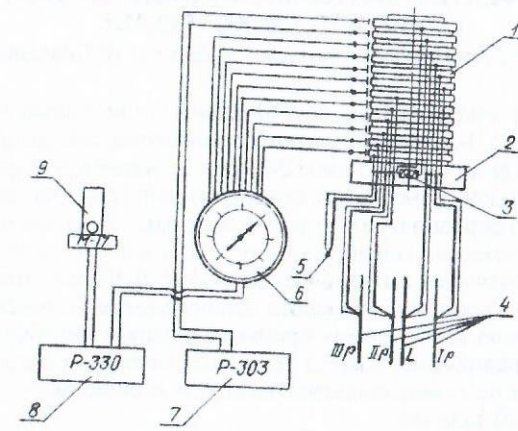
Ներքին սառեցմամբ խառնիչով ռեակտոր-պոլիմերիզատորների ջերմափոխանակման երևույթների ուսումնասիրման, չափանիշային հավասարումների դուրս բերման ու այլ նպատակների համար օգտագործվել է նկ.1-ում պատկերված ուրվագիծը:

Ինչպես երևում է ուրվագծից, պատվող մակերևույթի ջերմաստիճանի չափման օբյեկտ են խողովակային խառնիչի լիսեռի ու փակների մակերևույթները (4), որոնցով հոսում է սառեցնող հեղուկ ջերմակիրը: Դրանց վրա են տեղադրված պղինձ-կոնստանտանային թերմոզույգերի տաք զոդվածքները, որոնց էլեկտրոդները խառնիչի խողովակային տարածքով դուրս են բերված դեպի հոսանքահանիչ (1):

Հոսանքահանիչը չափման համար կարևոր օղակ է, որի կառուցվածքը մշակված է մեր կողմից:

Գործնականում հայտնի է թերմոէլեկտրոդների հոսանքահանիչին միացման երկու տարբերակ [1,2]:

Առաջին տարբերակում թերմոզույգի սառը ծայրը անշարժ է և հոսանքահանիչը գտնվում է տաք և սառը զոդվածքների միջև: Այս տարբերակում սառը զոդվածքի ջերմաստիճանը վերահսկվում է Դյուարի անոթում (0°C), որտեղից էլ պղնձալարերով ջերմաէլշուն փոխանցվում է չափիչ սարքին: Սակայն նման պարագայում թերմոզույգի էլեկտրոդները, ունենալով ընդհատում, առաջացնում են չվերահսկվող էլշու, որն ազդում է ջերմաստիճանի չափման ճշտության վրա:



Նկ.1. Պատվող թերմոզույգերի միացման ուրվագիծը:  
1-հոսանքահանիչ, 2-թերմիստոր, 3- դիմադրության ջերմաչափ, 4- խառնիչ, 5-վերահսկիչ թերմոզույգ, 6-փոխանջատիչ, 7-դիմադրությունների կամրջակ, 8-պոտենցոմետր, 9-հայելային գալվանոմետր:

Երկրորդ տարբերակում թերմոզույզի էլեկտրոդները չունեն ընդհատում և պտտվում են թե տաք, թե սառը ծայրերով: Հոսանքահանիչը տվյալ դեպքում ծառայում է որպես էլշուն չափիչ սարքին փոխանցման միջոց, որի հետևանքով նվազում են չվերահսկվող գործոնները: Սակայն այս դեպքում դժվարանում է թերմոզույզի սառը զոդվածքի ջերմաստիճանի վերահսկումը: Այն սովորաբար իրականացվում է հոսանքահանիչի պտտվող թերմոստատում թերմոզույզի սառը զոդվածքի հետ միասին տեղադրված դիմադրության ջերմաչափի միջոցով:

Աշխատանքում կիրառվել է երկրորդ տարբերակը: Պտտվող թերմոզույզերի ցուցմունքը վերահսկվել է պտտվող լրացուցիչ թերմոզույզով (5), որի ջերմաստիճանը անշարժ թերմոզույզով վերահսկվում է խառնիչ մտնող ջերմակրի միջոցով:

Եզրակացություն: Կատարվել է ներքին սառեցմամբ խառնիչով ռեակտոր-պոլիմերացման տեղակայանքում ընթացող պրոցեսն ապահովող ջերմաստիճանի ճշգրիտ չափման ուսումնասիրություն: Ուսումնասիրությունից ստացված տվյալներով ստացվել են չափանիշային հավասարումներ, որնց կիրառմամբ կարելի է ստեղծել օպտիմալ ռեժիմներով աշխատող ռեակտոր-պոլիմերիզատորներ:

#### Գրականություն

1. Зедгиндзе Г.П. Измерение температуры вращающихся деталей машин. - М., 1962. -272с.
2. Андриасян Н.В. Исследование гидродинамики и теплоотдачи вязких жидкостей в реакторах-полимеризаторах : Дис... к.т.н. -Киев, 1978.

### СИНТЕЗ ЭФФЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

*Н. Тагмазян, Н. Хачатурян, А. Балаян, К. Тагмазян*

Разработан эффективный композиционный ингибитор кислотной коррозии на основе 1,3-дихлор-2-бутена. Установлено, что ингибирующий состав из смеси N,N-ди и три-3-хлор-2-бутен-ил аминов, 3-хлор-2-бутен-1-ола и KI в результате синергизма обеспечивает степень защиты (99,7%) металлического образца сталь-3 в 14% -и соляной кислоте при 95°C.

Защита металлических конструкций от кислотной коррозии при высоких температурах является актуальной задачей [1,2]. Широко известны ингибиторы кислотной коррозии на основе азотсодержащих соединений [3]. Однако ассортимент выпускаемых промышленностью ингибиторов довольно ограничен, следовательно, синтез новых эффективных ингибиторов на основе доступных побочных веществ является, помимо экономической и экологически важной задачей.

Ранее нами было показано, что композиции, состоящие из смеси N,N-ди и три-3-хлор-2-бутен-ил аминов (AC) с 2-метил-3-бутин-2-олом и Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub> обладают хорошими защитными свойствами [4].

Представляет интерес изучение возможности замены труднодоступного 2-метил-3-бутин-2-ола с 3-хлор-2-бутен-1-ола (ХБО) в вышеуказанных композициях.

С этой целью нами был приготовлен композиционный ингибитор на основе AC, ХБО и KI (КИ), исследованы его ингибирующие свойства как электрохимическим, так и гравиметрическим методами на образцах стали марки-3. Электрохимические исследования проводились с целью выяснения влияния КИ на степень торможения катодного и анодного процессов. Были сняты поляризационные кривые в 14% -й соляной кислоте на потенциостате П-5827 при 20°C. При сравнении катодных и анодных поляризационных кривых следует, что катодный процесс тормозится в большей степени, т.е. КИ значительно повышает перенапряжение выделения водорода.

Изучение ингибирующих КИ-содержащей AC, ХБО и KI, проводилась также гравиметрическим путем при 95°C в 14%-й соляной кислоте на стали марки-3. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Растворимость стали-3 в 14% -й соляной кислоте при 95°C, модуль ванны 5мл/см<sup>2</sup>

N	Наименов. ингибитора	Конц. %	Результат исследований		
			$\rho, \text{г/м}^2\text{ч}$	$\gamma = \rho_0/\rho$	$Z = \rho_0 - \rho / \rho_0 * 100$
1	Неингиб. HCl		2212		
2	ХБО	0.5	200	11.1	90.96
3	ХБО	0.5	86	25.7	96.11
	KI	0.1			
4	AC	1	55	40.2	97.51
5	AC	1	21.4	103.4	99.03
	KI	0.1			
6	AC	1	7.2	307	99.68
	ХБО	1			
7	KI	0.1	2.5	884.8	99.89
	AC	1			
	DMЭК	0.5			
	KI	0.1			

Из приведенных в табл.1 данных очевидно, что ХБО как отдельно (2), так и в сочетании с KI (3) проявляют слабо выраженные защитные свойства ( $\rho=200; 86 \text{ г/м}^2\text{ч}$ ). Однако композиционный состав на основе AC, ХБО и KI (6) в результате синергизма обеспечивает высокую защиту ( $\rho=7.2 \text{ г/м}^2\text{ч}$ ,  $Z=99.68\%$ ) и вплотную приближается к степени защиты композиционного ингибитора на основе 2-метил-3-бутин-3-ола. С целью нахождения оптимального состава композиционного ингибитора на основе AC, ХБО и KI были проведены исследования в вышеприведенных условиях, результаты приведены в табл.2-4.

Таблица 2

Зависимость растворения стали-3 в 14%-й соляной кислоте от концентрации KI (при постоянстве AC и KI), модуль ванны 5мл/см<sup>2</sup>

N	Наименов. ингибитора	Конц. %	Результат исследований		
			$\rho, \text{гр/м}^2\text{ч}$	$\gamma = \rho_0/\rho$	$Z = \rho_0 - \rho / \rho_0 * 100$
1	AC	1	18	122.9	98.87
	XBO	0.1			
	KI	0.1			
2	AC	1	7.4	298.9	99.67
	XBO	0.5			
	KI	0.1			
3	AC	1	7.2	307	99.68
	XBO	1			
	KI	0.1			
4	AC	1	6.5	340.3	99.71
	XBO	1.5			
	KI	0.1			
5	AC	1	21.4	103.4	99.0
	XBO	0.1			

Таблица 3

Зависимость растворения стали-3 в 14%-й соляной кислоте при 95°C от концентрации KI (при постоянстве XBO и KI), модуль ванны 5мл/см<sup>2</sup>

N	Наименов. ингибитора	Конц. %	Результат исследований		
			$\rho, \text{гр/м}^2\text{ч}$	$\gamma = \rho_0/\rho$	$Z = \rho_0 - \rho / \rho_0 * 100$
1	AC	0.5	10.3	214.8	99.53
	XBO	0.5			
	KI	0.1			
2	AC	1	7.4	298.9	99.67
	XBO	0.5			
	KI	0.1			
3	AC	1.5	6.8	325.3	99.69
	XBO	0.5			
	KI	0.1			

Таблица 4

Зависимость растворения стали-3 в 14%-й соляной кислоте при 95°C от концентрации KI (при постоянстве AC и XBO), модуль ванны 5мл/см<sup>2</sup>

N	Наименов. ингибитора	Конц. %	Результат исследований		
			$\rho, \text{гр/м}^2\text{ч}$	$\gamma = \rho_0/\rho$	$Z = \rho_0 - \rho / \rho_0 * 100$
1	AC	1	22	100.5	99.01
	XBO	0.5			
	KI	0			
2	AC	1	14	158.0	99.37
	XBO	0.5			
	KI	0.05			
3	AC	1	7.4	298.9	99.67
	XBO	0.5			
	KI	0.1			
4	AC	1	7.0	316.0	99.68
	XBO	0.5			
	KI	0.15			

**Выводы**

На основании приведенных в табл. 2-4 данных приходим к заключению, что экономически оптимальной является композиция в составе :AC-10г/л, XBO-5г/л, KI-1г/л в 14%-й соляной кислоте. При этом ингибирующие параметры в исследуемых условиях составляют:  $\rho=7.4 \text{ гр/м}^2\text{ч}$ ,  $\gamma=298.9$ ,  $Z=99.67\%$ .

**Литература**

1. Розенфельд И.А. Ингибиторы коррозии.-М.:Химия, 1977.
2. Тагмазян К.Ц., Оганесян Г.П., Бахтамян В.Д. Ингибитор защиты металлов от коррозии. Патент РА N130A2, 20.06. 2003.
3. Григорьев В.П., Кузнецов В.В. Ингибирующие действия азотов на кислотную коррозию железа //Защита металлов.-1967.-Т.3.-С. 178-183.
4. Тагмазян Н.К., Рабаелян Д.С., Меликян Т.Р., Тагмазян К.Ц. Химия и хим.технология.- Ереван: Изд. Ереванского университета, 1982.-С.169-176.

**ԿԱՏԱՄԻՆ ԱՅ-18-ի եւ 1,3-դիքլոր-2-բուրենի հիման վրա բԱՂԱԴՐԱՄԱՍԱՅԻՆ ԻՆՀԻԲԻՏՈՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՄԻԱՓՈՒԼ ԵՂԱՆԱԿԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ**

*Մ. Խաչատրյան, Ֆ. Ռիշա, Բ. Թահմազյան, Գ. Հովհաննիսյան*

Նախկինում ցույց էր տրված, որ 1,3- դիքլոր-2-բուրենի հիդրոլիզն իրականացվում է SN1-պայմաններում, միջավայրը հոմոգենացնող քլորային N,N-(3-քլոր բենզիլ), օկտադեցիլ ամոնիումի քլորիդի ջրային լուծույթում, կատալիտիկ բանակությամբ KI-ի ներկայությամբ [1], հաստատվել էր, որ ստացված բաղադրամասային լուծույթը օժտված է թթվային կոռոզիան արգելակող հատկությամբ [2]:

Ներկայացվող աշխատանքի շրջանակներում 1,3- դիքլոր-2-բուրենի, քլորային N,N-դիմեթիլ, բենզիլ, օկտադեցիլ ամոնիումի քլորիդը (AB -18) և Cu<sub>2</sub>l<sub>2</sub>-ի ջրային միջավայրում մշակվել է արդյունավետ անթափոն բաղադրամասային ինհիբիտորի ստացումը: Բաղադրամասային ինհիբիտորի բաղադրիչների օպտիմալ կոնցենտրացիաները որոշվել են մաթեմատիկական պլանավորման լրիվ ֆակտորային էքսպերիմենտի (ԼՖԷ) և սիմպլեքս պլանավորման մեթոդներով [3]:

Նախնական ուսումնասիրությունների հիման վրա ընտրվել է բաղադրիչների փոփոխման միջակայքերը՝

1. AB-18 (X<sub>1</sub>) [0,5-1] գ/լ,
2. AB-31 (X<sub>2</sub>) [1-2] գ/լ,
3. Cu<sub>2</sub>l<sub>2</sub> (X<sub>3</sub>) [0,05-0,2] գ/լ:

Լրիվ ֆակտորային էքսպերիմենտ (ԼՖԷ) մեթոդով՝ դուրս է բերված բաղադրամասային ինհիբիտորի պաշտպանիչ ազդեցության և բաղադրիչների կոնցենտրացիաների միջև կախվածության ռեգրեսիոն հավասարումը՝

$$Y=12.397- 1.804X_1+X_2- 3.03X_3+ 2.399X_1 X_2+ 2.617X_1 X_3+ 6.61X_1 X_2 X_3$$

Յույց է տրված, որ ռեգրեսիոն հավասարումը աղեկվատ է նկարագրում էքսպերիմենտը, սակայն այն կիրառելի չէ, Բորսի արագ վերակլթի մեթոդով օպտիմալ բաղադրությունները որոշելու համար[3]:

Օպտիմալ բաղադրությունների որոշման համար իրականացվել է առաջին կարգի սիմպլեքս պլան: Սիմպլեքս պլանի գործոններն են՝ 1,3-դիբլոր-2-բութեն ( $X_1$ ), AB-18( $X_3$ ),  $Cu_2I_2$  ( $X_3$ ):

Հիմնական մակարդակներն են 0.75գ/լ  $X_1$  -ի համար, 0.5գ/լ  $X_2$ -ի համար, 0.275գ/լ  $X_3$ -ի համար:

Կոորդինատը տրվում է մատրիցով՝

$$X = \begin{vmatrix} 0.5 & 0.289 & 0.204 \\ -0.5 & 0.289 & 0.204 \\ 0 & -0.578 & 0.204 \\ 0 & 0 & -0.612 \end{vmatrix}$$

Էքսպերիմենտների արդյունքների մշակումից որոշվել է կոմպոզիցիոն ինհիբիտորի լավագույն բաղադրությունը՝

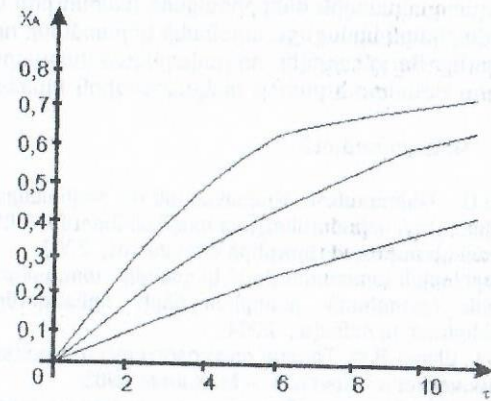
AB-18	-0.875գ/լ
3-բլոր-2բութեն -1օլ	-1.6644գ/լ
$Cu_2I_2$	-0.1403գ/լ

որը համապատասխանում է կոմպոնենտների մոլային հետևյալ հարաբերությանը՝ 1:3,0:0,2.

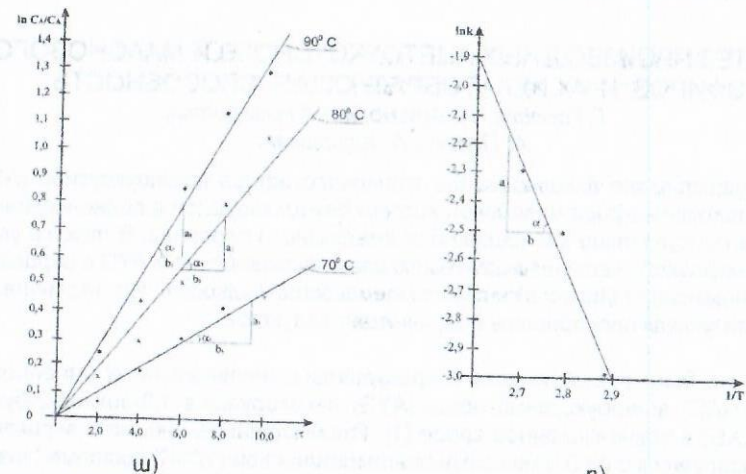
Հիդրոլիզն իրականացվել է  $Cu_2I_2$  և AB-18-ի ներկայությամբ, ջրի մեծ ավելցուկի և ինտենսիվ խառնման պայմաններում: 3-դիբլոր-2 բութենի հիդրոլիզն իրականացվել է, իրականացվում է մոնոմոլեկուլար պայմաններում [ 1]:

Գործընթացն իրականացվել է համապատասխանաբար 70°C, 80°C, 90°C ջերմաստիճաններում: 250մլ-անոց կլորհատակ, եռավզիկ կոլբայում տեղավորվել է հաշվարկային քանակներով ջուր 25մլ (1,2մոլ), AB-18-13.73գ (0.068 մոլ),  $CuSO_4$  1.2գ (0.0075մոլ ), KI 2.5գ (0.015մոլ ): Սինչև ռեակցիայի ջերմաստիճանը տաքացնելուց հետո 15 րոպեյի ընթացքում ավելացվել է 21.4գ (0.169մոլ ) 1,3-դիբլոր-2-բութեն:

Փորձերի ընթացքում որոշվել է 1,3-դիբլոր-2-բութենի փոխարկման աստիճանը՝ անալիտիկական մեթոդով Միոնի կոնցենտրացիայի որոշմամբ:



Նկ.1. 1,3-դիբլոր-2- բութենի փոխարկման աստիճանի կախումը հիդրոլիզի տևողությունից



Նկ. 2. ա) 1,3 -դիբլոր-2- բութենի հիդրոլիզի կինետիկական ուղղագծային գրաֆիկը, բ)  $\ln k$ -ի և  $T$ -ի միջև կախվածության գրաֆիկը  
Ըստ նկ 2 բ-ի, որոշվել է ակտիվացման էներգիայի և ռեակցիայի տևողությունը: Ակտիվացման էներգիան կազմում է  $E=28,08 \cdot 10^3$ Ջ/կգ.աստ , իսկ ռեակցիայի տևողությունը, 1,3-դիբլոր-2-բութեն-ի, 90% փոխարկման աստիճանի դեպքում 38 ժամ է:

Ըստ կինետիկական ուսումնասիրության արդյունքների իրականացվել է կոմպոզիցիոն ինհիբիտորի սինթեզը: Վերոհիշյալ բաղադրամասային ինհիբիտացնող խառնուրդի հատկությունները ուսումնասիրվել են 14% աղաթթվում, պողպատ-45 մմուշի վրա[4], 95°C ջերմաստիճանում: Կոռոզիայի արագությունը՝  $\rho = 8.6$ գ/մ<sup>2</sup>ժամ, պաշտպանության աստիճանը՝  $\gamma = 260.5\%$ :

Այսպիսով, մշակվել է բաղադրամասային ինհիբիրացնող խառնուրդի սինթեզման միափուլ եղանակ, լավարկման սիմպլեքս եղանակի կիրառմամբ որոշվել է ելանյութերի բաղադրությունը: Ցույց է տրվել, որ լավարկված բաղադրությամբ ինհիբիրացնող խառնուրդը օժտված է բարձր հակակոռոզիոն հատկություններով:

#### Գրականություն

1. Խաչատրյան Ս., Խաչիկյան Ս., Գևորգյան Գ., Բախտամյան Վ., Հովհաննիսյան Գ. 1,3-դիքլոր-2-բուտեն-ի հիդրոլիզմ մոնոմոլեկուլյար պայմաններում // ՀՊՆՀ-ի ուսանողական հոբելյանական գիտաժողով նյութերի ժողովածու, 2003.
2. Բախտամյան Վ. Գ. Զլորուպրենային արտադրության կողմնակի արգասիք 1,3-դիքլոր-2-բուտենից թթվային կոռոզիայի ինհիբիտորների սինթեզումը և տեխնոլոգիայի մշակումը: Թեքնած. ատենախ., 2004:
3. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория технологических процессов органического и нефтехимического синтеза. - М.:Химиа, 1983.
4. Бостанджян Р.Х., Тагмазян А.К. Межвуз. сборник научных трудов химии и химической технологии.- Ереван: изд. ЕГУ, -1983. -Т-1.-С.169-168.

### СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТОУКСУСНОГО И МАЛОНОВОГО ЭФИРОВ И ИХ ХЕЛАТОБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

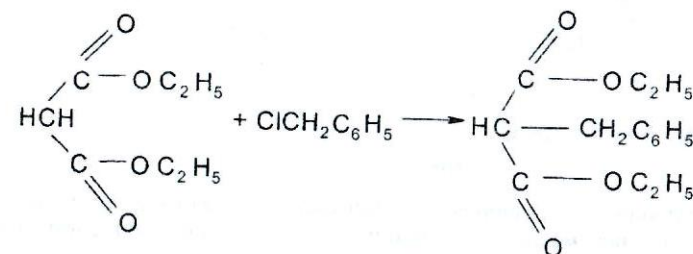
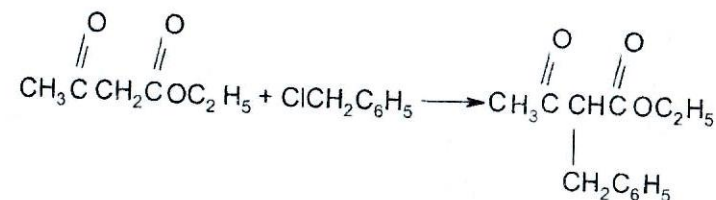
Г.Торосян, А.Арутюнян, А.Назаретян,  
А.Празян, Л.Арутюнян

Осуществлено алкилирование этилового эфира ацетоуксусной (АУЭ) и диэтилового эфира малоновой кислот бензилхлоридом в водно-щелочной среде в присутствии катализатора межфазного переноса. В тех же условиях межфазного катализа осуществлено взаимодействие АУЭ с акриламидом (конденсация Михаэля) в системе жидкость-жидкость. Исследована хелатобразующая способность полученных аддуктов.

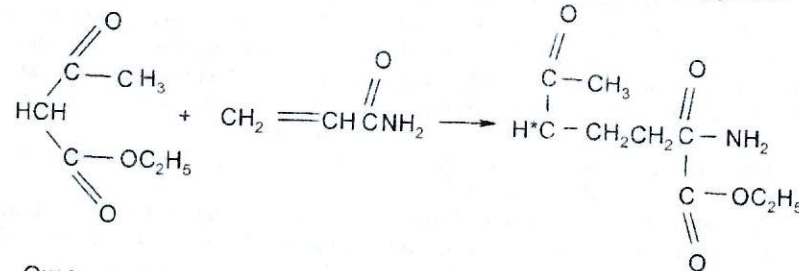
Ранее было показано, что в присутствии четвертичных аммониевых солей (ЧАС) ацетоуксусный эфир (АУЭ) алкилируется 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ) в водно-щелочной среде [1]. Также установлено, что акриламид конденсируется с АУЭ в межфазнокаталитической (МФК) системе "твердая фаза-жидкость" [2].

Настоящее сообщение посвящено исследованиям по реакциям АУЭ и диэтилмалонowego эфира с применением насыщенного водного раствора гидроксида калия (40% водный раствор) и в присутствии ЧАС.

Алкилирование органических кислот осуществлено хлористым бензолом. Показано, что в вышеуказанной системе образуется продукт монобензилирования. Необходимо отметить, что ранее при алкилировании АУЭ в присутствии ненасыщенного водного раствора щелочи образуется смесь продуктов моно- и диалкилирования с высоким общим выходом [1].

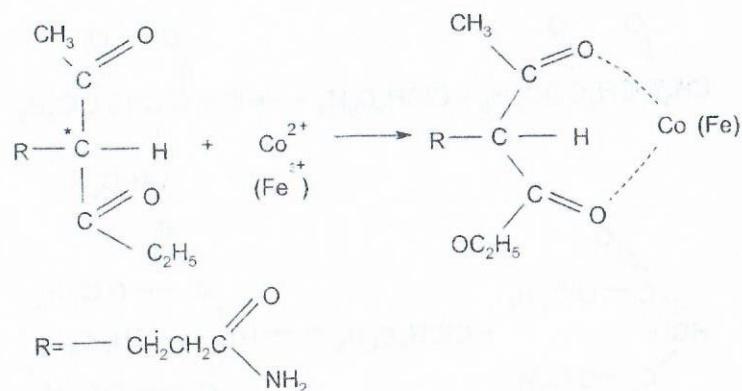


Осуществлено также взаимодействие акриламида с ацетоуксусным эфиром в вышеописанной системе. Ранее было показано, что в МФК системе "твердая фаза- жидкость" ( в качестве твердой фазы поташ, а жидкости -бензол) акриламид входит в конденсацию Михаэля с образованием принципиально нового производного АУЭ с 2-пропион -амидной группой.



Оказалось, что в изучаемой системе реакция проходит с высоким выходом. Побочные продукты полимеризации акриламида или превращений ацетоуксусного эфира получаются с незначительным выходом, что нами не рассматривается.

Далее исследована хелатобразующая способность полученных соединений. Изучены взаимодействия с хлоридами кобальта и железа. Во всех случаях образуются металлокомплексы с высоким выходом.



Полученные соединения отличаются интенсивным цветом, что меняется в зависимости от концентрации органического раствора производного АУЭ.

#### Экспериментальная часть

##### 1. Бензилирование ацетоуксусного и малонового эфиров

Опыты проводились при мольном соотношении АУЭ (или малонового эфира), БХ, щелочи и ЧАС 1:1,2:2:0,1. Смесь АУЭ (или малонового эфира), БХ, триэтилбензил аммоний хлорида (ТЭБАХ) интенсивно перемешивали в колбе на кипящей водяной бане, водный раствор щелочи прикапывали в течение 20 мин. (по возможности равномерно), нагревание продолжали еще 10 мин., реакционную смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили, эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме.

Получен 2-бензил-ацетоуксусный эфир, выход 75%, температура кипения  $T_{\text{кип}} = 120-125^\circ / 2 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,4932$  [3].

Аналогично осуществлено бензилирование диэтилмалонового эфира.

Получен диэтиловый эфир бензилмалоновой кислоты, выход 80%,  $T_{\text{кип}} = 295-298^\circ \text{C} / 680 \text{ мм}$ ,  $160-165^\circ \text{C} / 10 \text{ мм}$  [3].

##### 2. Взаимодействие ацетоуксусного эфира с акриламидом (конденсация Михаэля)

В колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, на водяной бане ( $20-30^\circ \text{C}$ ) в течение 20 минут перемешивали раствор 7,482 гр (0,0576 моль) ацетоуксусного эфира, 10N водного раствора KOH 4,8 мл (0,048 моль) и триэтилбензил аммоний хлорида 0,5 гр (0,0024 моль). В течение 20 мин равномерно прикапывали 3,405 г (0,048 моль) водного раствора акриламида (3,405 г акриламида в 25 мл воды).

Реакционную смесь перемешивали в течение двух часов. Полученную смесь экстрагировали бензолом, бензолный экстракт высушивали над  $\text{MgSO}_4$ , к ней добавляли бензолный экстракт, полученный вследствие подкисления (5,9 мл 30% раствора HCl) и дальнейшей экстракции водной фазы. Бензол отгоняли при нормальных условиях 30 мм ртутного столба.

За ходом реакции следили по данным тонкослойной хроматографии (пластины "Silufol UV-254"), смесь растворителей: бензол-этанол в соотношении 2:1, проявление на парах йода  $R_f=0,82$ .

Получено вязкое красноватое вещество 1-ацетил, 1-карбэтокси, 3-карбамоилпропан.

Найдено, % , C 53,43; H 7,81; N 7,12.

Вычислено, % , C 53,73; H 7,46; N 6,96.

ИК- спектры сняли на спектрофоскопе "UR-20".

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1080, 1140, 1190 (C-O-C), 1600, 1690 (CONH<sub>2</sub>), 1680 (COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1720 (COCH<sub>3</sub>), 3080, 3400-3500 (N-H).

##### 3. Исследование хелатобразующей способности производных АУЭ

###### Экстракция ионов кобальта

В делительной воронке помещали 0,01 М 10 мл бензольного раствора 1-ацетил-1-карбэтокси, 3-карбамоилпропана и водного раствора 0,001 М 1 мл  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1М 5 мл  $\text{KNO}_3$ , 4 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Смесь перемешивали в течение 30 минут, далее реакционная смесь отстаивалась 15 мин. В следствие перемешивания имело место изменение цвета водного раствора от темно-розового к светло-розовому.

Выделенный водный слой обрабатывали роданитом аммония и раствором амилового спирта с эфиром.

Водный слой последнего окрашивался в синий цвет, полученный цвет сравнивали с цветом начального раствора (водного раствора 0,001 М 1 мл  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 9 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) который аналогичным образом обрабатывали роданитом аммония и раствором амилового спирта с эфиром.

###### Экстракция ионов железа

В делительной воронке помещали 0,01 М 10 мл бензольного раствора 1-ацетил-1-карбэтокси, 3-карбамоилпропана и водного раствора 0,001 М 1 мл  $\text{FeCl}_3$ , 1М 5 мл  $\text{KNO}_3$ , 4 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Смесь перемешивали в течение 30 минут, далее реакционная смесь отстаивалась 15 мин. Вследствие перемешивания имело место изменение цвета водного раствора от светло-желтого к светло-сиреневому.

Выделенный водный слой обрабатывали роданитом аммония и раствором амилового спирта с эфиром.

Водный слой последнего окрашивался в кроваво-красный цвет, полученный цвет сравнивали с цветом начального раствора (водного раствора 0,001 М 1 мл  $\text{FeCl}_3$  и 9 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ), который аналогичным образом обрабатывали роданитом аммония и раствором амилового спирта с эфиром.

###### Литература

1. Акопян А.А. Применение межфазного катализа в процессах алкилирования акриловой кислоты и ее производных: Дис...канд. техн. наук.- Ереван, 2003.
2. Паравян С.А., Торосян Г.О. и Бабаян А.Т. Алкилирование в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей // Арм.Хим.ж.-Ереван.-1979.- Т.33, N 11.-С. 927-930,.

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ХЕЛАТОБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПРОИЗВОДНОГО ЦИАНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

А. Исакова

Ранее было показано, что акриламид вступает в конденсацию по Михаэлю с ацетоуксусным эфиром в условиях межфазного катализа (МФК) в системе "твердая фаза-жидкость" [1]. С целью дальнейшего изучения процесса осуществлено взаимодействие этилового эфира цианоуксусной кислоты с акриламидом в тех же условиях. Конденсация Михаэля в таких условиях протекает с использованием в качестве катализаторов четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Исследована хелатообразующая способность полученных аддуктов взаимодействием с кобальтом и железом.

### Методика эксперимента

ИК спектры получены на приборе "Specord IR-75" в тонком слое. Для хроматографии в тонком слое использовали пластинку "Silufol UV-254", бензол-этанол (2:1), проявили парами йода.

### Взаимодействие этилового эфира цианоуксусной кислоты с акриламидом

В колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, на водяной бане (25-30°C) в течение 2 ч перемешивали смесь 11,3 г (0,1 моль) этилового эфира цианоуксусной кислоты, 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 13,8 г поташа (0,1 моль) и 2,8 г (0,01 моль) триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ) и 20 мл бензола.

Далее реакционную смесь экстрагировали бензолом и высушивали над MgSO<sub>4</sub>. Бензол отгоняли при нормальных условиях.

Получено вязкое красноватое вещество 1-циано-1-карбэтокси-3-карбамоилпропан, выход 13,8 г (0,075 моль), 75%, R<sub>f</sub> 0,60. Найдено, %: С 54,61; Н 6,58; N 18,32. Вычислено, %: С 54,54; Н 6,49; N 18,18. ИК спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 1100, 1150 (валентные колебания С-О-С), 1600, 1670 (деформационные колебания CONH), 1700, 1720, 1740 (валентные колебания COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2230 (С≡N).

## Изучение хелатообразования

### 2а. Экстракция иона кобальта

В делительную воронку помещали 0,01 М 10мл бензольного раствора 1-циано-1-карбэтокси-3-карбамоилпропана и 1 мл 0,001 водного раствора CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 5 мл 1М раствора KNO<sub>3</sub>, 4 мл H<sub>2</sub>O. Смесь перемешивали в течение 30 мин, далее реакционная смесь отстаивалась 15 мин.

Имело место изменение цвета водного раствора от красного к светло-розовому.

Выделенный водный слой обрабатывали роданитом аммония и раствором амилового спирта с эфиром.

Эфирный слой окрашивался в синий цвет, полученный цвет сравнивали с цветом эфирного слоя, полученного при обработке роданитом начального раствора (1мл 0,001 М водного раствора CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и 9 мл H<sub>2</sub>O) в аналогичных условиях.

### 2б. Экстракция иона железа

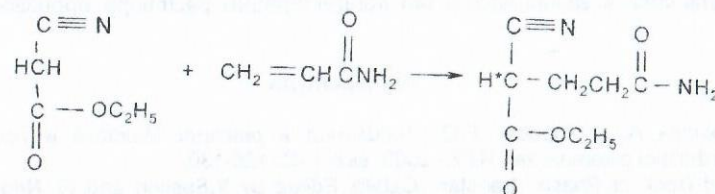
В делительную воронку помещали 10 мл 0,01М бензольного раствора 1-циано-1-карбэтокси-3-карбамоилпропана и 1 мл 0,001 М водного раствора FeCl<sub>3</sub>, 5 мл 1М раствора KNO<sub>3</sub>, 4 мл H<sub>2</sub>O. Смесь перемешивали в течение 30 минут, далее реакционная смесь отстаивалась 15 м. Наблюдалось изменение цвета водного раствора от темно-желтого к светло-сиреневому.

Выделенный водный слой обрабатывали роданитом аммония и смесью амилового спирта с эфиром.

Эфирный слой окрашивался в кроваво-красный цвет, полученный цвет сравнивали с цветом эфирного слоя, полученного при обработке в аналогичных условиях начального раствора (1 мл 0,001 водного раствора FeCl<sub>3</sub> и 9 мл H<sub>2</sub>O).

### Результаты и их обсуждение

Взаимодействие цианоуксусного эфира с акриламидом осуществлено при комнатной температуре - 25-30°C.



Было изучено влияние ЧАС на ход реакции, а также исследована хелатообразующая способность полученного соединения. Установлено, что вследствие взаимодействия этилового эфира цианоуксусной кислоты с акриламидом образуется производное с 2-пропионамидной группой. В присутствии

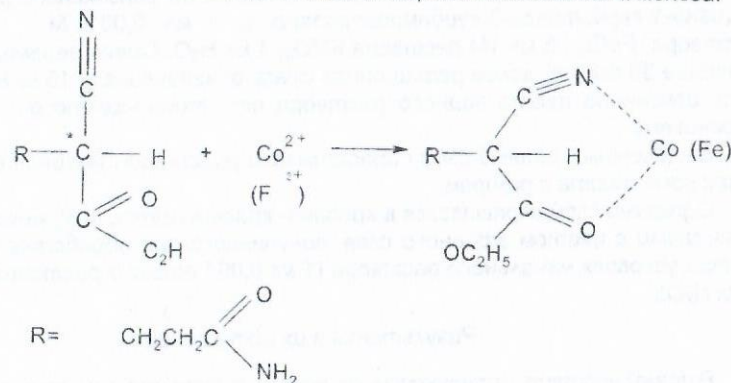
катионного ПАВ-триметилцетиламмоний хлорида (ТМЦАХ) выход продукта реакции повышается (табл.). По всей вероятности, увеличение поверхностной активности ЧАС способствует лучшему смешению реакционной смеси, соответственно образованию карбаниона из субстрата и его дальнейшему взаимодействию с акриламидом [2, 3].

Таблица  
Взаимодействие этилового эфира цианоуксусной кислоты с акриламидом в присутствии катализаторов межфазного переноса

N	Катализатор	Выход, %
1	-	3.0
2	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ (ТМАХ)	40.0
3	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}]\text{Cl}$ (ТМБАХ)	58.0
4	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}]\text{Cl}$ (ТМГАХ)	70.0
5	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}]\text{Cl}$ (ТЭБАХ)	75.0
6	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}]\text{Cl}$ (ТМЦАХ)	85.0

Легкость присоединения органических кислот к акриламиду открывает возможность синтеза множества полифункциональных соединений с первичной амидной группой.

Далее была исследована хелатобразующая способность полученного соединения. Изучены взаимодействия с хлоридами кобальта и железа:



Полученные соединения интенсивно окрашены; интенсивность окраски изменяется в зависимости от концентрации раствора производного ЦУЭ.

#### Литература

1. Аюпян А.А., Торосян Г.О. Акриламид в реакции Михаэля в условиях межфазного катализа // ИТУ. - 2000, вып.1.-С. 128-130.
2. Hand Book of Phase transfer Cataliz Edited by Y.Sasson and R. Neumann, Blackie academic and Professional, 1997. -P. 564.
3. Старкса Ч.М., Межфазный катализ. Химия, катализаторы и применение. -М.: Химия, 1991. -158с.

## АДСОРБЦИЯ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕОЛИТАМИ И ЕГО ДАЛЬНЕЙШЕЕ ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ

А. Исаков

В настоящее время проблема удаления углеводородов из сточных вод становится все более актуальной. Из-за индустриально-технологического прогресса концентрации углеводородов, особенно соединений ароматического ряда, в сточных водах резко возросли.

В производстве многих промышленных материалов на основе фенола образуются весьма токсичные отходы, которые не могут быть переработаны без предварительной очистки.

Фенол растворяется в воде, поэтому не может быть удален общепринятым гравитационным осаждением.

Одним из способов очистки сточных вод от органических загрязнителей является применение неорганических и органических адсорбентов, которые разделяются на два типа: способные и неспособные к регенерации.

Регенерируемые адсорбенты способны удалить из воды органические вещества с разными полярностями. Загрязненная углеводородами вода проходит через колонку, наполненную адсорбентом. Углеводороды извлекаются из воды и адсорбируются, оставаясь в пределах адсорбционной колонки. Очищенная вода выходит из колонки для непосредственного использования или дальнейшей очистки.

#### Методика эксперимента

УФ спектры сняты на спектрофотометре "Specord-50". Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 200-250 °С, длина колонки 2000 x3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0.20-0.25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

#### Подготовка цеолитов

Силикагель КСК и природный цеолит (клиноптилолит и морденит) были высушены в течение нескольких часов для удаления остатка воды. Н-морденит, Ва- клиноптилолит и ZSM-5 с солью аммония были приготовлены согласно методике [1].

#### Удаление фенола цеолитами

Точно взвешенные порции сорбентов вносили в определенные объемы фенола в воде, начальные концентрации которых варьировались. Смесь тщательно взбалтывали в течение 6 ч. Далее пробу оставляли стоять. Адсорбция практически завершалась в первые 48 ч. Количество осаденного фенола было определено УФ – спектрофотометрическим и рефрактометрическим анализом [1].

#### Преобразование фенола на цеолитах в присутствии спирта

Спирт (метанол или этанол) вместе с высушенным осадком фенола на цеолите нагревали до 250°С для метанола и до 350°С для этанола. Молярное соотношение фенол : спирт=1:1. Реакционную смесь после наг-

ревания охлаждали в течение 1 часа. Продукты реакции выделяли диэтиловым эфиром и высушивали на  $MgSO_4$ . Были получены смеси крезолов (в случае метанола с выходом 25-30%) и смеси этилфенолов (в случае этанола с выходом 15...18%). За ходом реакции следили ГЖХ.

А. Взаимодействие фенола с метанолом

Алкилирование фенола метанолом осуществляли согласно [ 2 ].

Б. Взаимодействие фенола с этанолом

Алкилирование фенола этанолом осуществляли согласно [ 2 ].

#### Результаты и их обсуждение

Вначале были исследованы адсорбционные свойства цеолитов при удалении фенола из раствора в тетрагидрометане. Оказалось, что фенол лучше всего поглощается Н-морденитом. Максимальные количества поглощенного цеолитами фенола представлены в табл. 1.

Измерения были выполнены также для водных растворов, содержащих фенол в концентрациях 0,1-0,45 моль/л. Ранее было установлено, что адсорбция в этих пределах возрастает и имеет линейную зависимость от коэффициента преломления [ 2 ]. Количество фенола было определено из графической зависимости коэффициент преломления – молярная концентрация и скорректировано данными УФ спектрального анализа для раствора фенола в  $CCl_4$ . Количество поглощенного фенола возрастает с увеличением концентрации растворов.

Наиболее активным сорбентом для поглощения фенола из водной фазы оказался Сорбент-3 – природный армянский цеолит – клиноптилолит. Морденит поглощает из раствора воду, что видно из сокращения объема раствора, а также увеличения коэффициента преломления. Силикагель КСК – активный адсорбент фенола, также оказался неэффективным вследствие поглощения большого количества воды.

Количество адсорбируемого фенола было определено УФ-спектрофотометрией. Количество адсорбированного загрязнителя рассчитывалось как разница между общим количеством загрязнителя, добавленного в изначальный раствор, и его остатком в конечном растворе.

Таблица 1

Поглощение фенола различными сорбентами из раствора  $CCl_4$  (1г фенола в 10мл  $CCl_4$ , при 20°C)

N/N	Сорбент	Максимальная поглощаемость, г фенол/1г сорбента
1	Сорбент-1 – натуральный армянский цеолит – морденит	0,16
2	Сорбент-2 – Н-форма морденита	0,39
3	Сорбент-3 – натуральный армянский цеолит – клиноптилолит	0,21
4	Сорбент-4 – клиноптилолит модифицированный солями Ва	0,27
5	Сорбент-5 – ZSM-5 - модифицированный $Et_4N+Br^-$	0,31
6	Силикагель КСК	0,23

цеолит семейства ZSM-5 с гидрофобными характеристиками

Как видно из табл.1 лучшим адсорбентом фенола из  $CCl_4$  раствора оказалась Н-форма морденита. Молекулы фенола не могут проникнуть в поры природных цеолитов, имеющих размеры меньше  $5 \text{ \AA}$ . По всей вероятности, адсорбция проходит на поверхности цеолита, где образуются водородные связи между гидроксильной группой фенола и Н-ником цеолита. В водных растворах активность сорбента-2 падает, возрастает активность клиноптилолита и сорбент-5 – ZSM-5. По всей вероятности, в случае Н-морденита образование водородных связей с водой мешает адсорбции фенола.

Таблица 2

Поглощение фенола сорбентами из водных растворов (продолжительность 48ч при температуре 20°C)

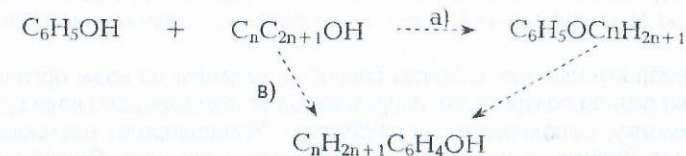
Концентрация фенола в растворе, моль/л	Сорбент-1	Сорбент-2	Сорбент-3	Сорбент-5
0,10	-	0,0752	0,0819	-
0,15	0,0019	0,0846	0,0970	0,1068
0,20	0,0047	0,1034	0,1310	-
0,30	0,0063	0,1175	0,1380	0,1450
0,45	0,0092	0,1350	0,1530	0,160

#### Алкилирование фенола

Далее было осуществлено алкилирование адсорбированного на цеолитах фенола спиртами – метанолом и этанолом.

Известно, что метилфенолы (крезолы) и этилфенолы являются промышленными полупродуктами. В промышленности основным источником получения является коксохимическое производство. Промышленный способ синтеза этилфенолов технологически сложен, так как проводится в среде серной кислоты. Такая агрессивная среда требует использования антикоррозийной дорогостоящей аппаратуры, а сам процесс создает возможность образования кислотных сточных вод.

Ранее нами предполагалось, что в описанном процессе имеет место либо О-алкилирование фенола с образованием алкилфеноловых эфиров (а), которые далее, например, в случае анизола при высоких температурах перегруппируются в крезол (реакция Курсанова), или происходит прямое высокотемпературное С-алкилирование в бензольное ядро фенола (в).



Нагревание анизола в условиях алкилирования заканчивается формированием р-крезола, правда с невысоким выходом. Нагревание этилфенолового эфира в тех же условиях не приводит к аналогичным результатам, т.е. этилфенол не образуется. Выход продуктов С-алкилирования фенола увеличивается в присутствии воды.

На основе этих наблюдений можно предположить, что имеет место С-алкилирование в ядро.

Изменение отношения фенол: этанол на 1:2 увеличивает выход продуктов алкилирования на 20-22%.

#### Литература

1. Sargsyan S.N., Grigoryan A.Sh., Harutjunyan S.A., Torosyan G.H., Phenol removal from wastewater//The Bulletin of Armenian Constructors. - 2000. - V.2. -18. -P.30-32.
2. Торосян Г., Галоян А., Саргсян А., Марухян В. Алкилирование адсорбированного на Н-мордените фенола алканами //Годичная научная конференция Государственного инженерного университета Армении: Сборник материалов, том 1.- Ереван,2001. -С.51.

### УДАЛЕНИЕ АНИЛИНА ИЗ РАСТВОРОВ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ И ЕГО ДАЛЬНЕЙШЕЕ ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ

*А.Александрян, М.Закарян, А.Назаретян, С.Айрапетян,  
А. Хачатрян, Г.Торосян*

Представлены результаты исследования в области очистки анилинсодержащих сточных вод алюмосиликатами и дальнейшего химического превращения адсорбированного анилина. Целью химического превращения анилина является регенерация адсорбента.

Проблема удаления углеводов из сточных вод становится все более актуальной [1]. Во многих производствах образуются анилин и его производные, которые являются токсичными веществами [2]. Например, анилин-сильное ядовитое вещество, предельно допустимая концентрация- $0,1 \text{ мг/м}^3$  [2].

Производные анилина – главным образом растворимые в воде соединения, поэтому они не могут быть удалены общепринятой технологией гравитационного осаждения.

Одним из наилучших методов очистки сточных вод от органических загрязнителей, в особенности от соединений ароматического ряда, является применение неорганических и органических адсорбентов [1,3].

Адсорбенты разделяются на: а) способные к регенерации (алюмосиликаты, модифицированные глины, древесина, волокна и т.д.), б) неспособные к регенерации (активированный уголь, макропористые полимерные материалы и т.д.).

Регенерируемые адсорбенты способны удалить из воды органические вещества разной полярности. Загрязненная углеводородами вода проходит через колонку, наполненную адсорбентом. Углеводороды извлекаются из воды, адсорбируясь в пределах адсорбционной колонки. Очищенная вода выходит из колонки для непосредственного использования или дальнейшей очистки.

Неорганические адсорбенты, например алюмосиликаты, цеолиты, силикагель и т.д., удаляют из сточных вод органические соединения посредством адсорбции и не разлагаются при дальнейшей обработке.

В настоящее время природные цеолиты применяются в области очистки сточных вод [4-7] в силу некоторых своих свойств. Это, во-первых, ионный обмен катионов и адсорбция органических веществ [1,2]. Необходимо отметить, что применение цеолитов для очистки сточных вод от органических примесей ограничено из-за их меньшей адсорбционной активности по отношению к органическим веществам [4,5]. Поэтому нахождение эффективных адсорбентов из широко распространенных цеолитов является актуальной задачей.

Цеолиты используются также в органическом синтезе в качестве катализаторов во многих химических преобразованиях, например, в реакциях алкилирования и окисления [6,7].

Для удаления анилина предложено применение ряда алюмосиликатов – монмориллонита, каолинита и др. [8].

В статье представлены результаты исследований в области применения природных и синтетических цеолитов в качестве сорбентов анилина.

#### Экспериментальная часть

Хроматографические исследования проводили на хроматографе ВЭЖХ / Высокоэффективная жидкостная хроматография/ системы (Waters 486 - detector, Waters 600S - controller, Waters 626 – Pump), на колонке 250x4 мм, наполненной Р – 150 Бар, скорость 1мл/м, мобильная фаза исследуемыми сорбентами, растворители, детектор UV-254.

**Подготовка алюмосиликатов.** Натуральный цеолит (клиноптилолит и морденит) был высушен в течение нескольких часов для удаления остатка воды. Н-морденит, Ва- клиноптилолит и ZSM-5 с солью аммония приготовлены согласно методике [9].

**Удаление анилина цеолитами.** Точно взвешенные порции сорбентов вносили в определенные объемы анилина в воде, начальные концентрации которых варьировались. Смесь тщательно взбалтывали в течение 6 ч. Далее пробу оставляли стоять. Адсорбция практически завершается в первые 48ч. Количество осажженного анилина определено УФ – спектрофотометрическим, а также рефрактометрическим анализами [9].

**Преобразование анилина на цеолитах в присутствии спирта.** Спирт (метанол или этанол) вместе с высушенным осадком анилина на цеолите нагревали до 200°C. Молярное соотношение анилин : спирт=1:1. Реакционную смесь после нагревания охлаждали в течение 1 часа. Продукты реакции выделяли диэтиловым эфиром и высушивали над  $\text{MgSO}_4$ . Получается N-метиланилин ( выход 35-40%) и N-этиланилин (выход 25-28%). За ходом реакции следили ГЖХ.

**Взаимодействие анилина с метанолом.** 4,21 г ( 0,13 моля) метанола вносим в колбу вакуумно осушенного комплекса анилин-сорбент-2, количество анилина 12,11г ( 0,13 моля). Температуру реакционной среды поднимали до

200°C. После 1ч нагревания реакционную смесь охлаждали. Продукты реакции выделяли диэтиловым эфиром и высушивали на MgSO<sub>4</sub>. После удаления эфира выделен N-метиланилин, T. кип. 188°C/ 680 мм рт.ст., 5,95г ( 0,056 моля), выход 37%.

Г/ Взаимодействие анилина с этанолом. 6,91 г ( 0,15 моля) этанола вносили в колбу вакуумно осушенного комплекса анилин-сорбент-2. количество анилина 13,97 г (0,15 моля). Температуру реакционной среды поднимали до 200°C. После 1ч нагревания реакционную смесь охлаждали. Продукты реакции выделяли диэтиловым эфиром и высушивали на MgSO<sub>4</sub>. После удаления эфира получен N-этиланилин, т. кип. 191°C/680 мм.рт.ст., 6,18 гр ( 0,051 моля), выход 26 %.

### Результаты и их обсуждение

Вначале были исследованы адсорбционные свойства цеолитов при удалении анилина из раствора в тетрахлорметане. Оказалось, что анилин лучше всего поглощается цеолитом ZSM-5. Довольно высокие результаты показывают природные цеолиты. Максимальные количества поглощенного цеолитами анилина представлены в таблице

Таблица  
Поглощение анилина различными сорбентами из 0,1 М раствора анилина в CCl<sub>4</sub> при 20°C

N/N	Сорбент	Максимальная поглощаемость, г /1г сорбента
1.	Сорбент-1 – натуральный армянский цеолит – морденит	0,037
2.	Сорбент-2 – Н-форма морденита	0,050
3.	Сорбент-3 - натуральный армянский цеолит – клиноптилолит	0,045
4.	Сорбент-4 – клиноптилолит, модифицированный солями Ва	0,054
5.	Сорбент-5 – ZSM-5, - модифицированный Et <sub>4</sub> N+Br <sup>a</sup>	0,067

<sup>a</sup>/ цеолит семейства ZSM-5 с гидрофобными характеристиками

Молекулы анилина не могут проникнуть в поры природных цеолитов, имеющих размеры меньше 5 Å<sup>0</sup>. По всей вероятности, адсорбция проходит на поверхности цеолита, где образуются водородные связи между аминными водородами анилина и Н-пиком цеолита в случае Сорбента-2.

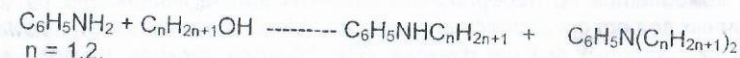
Проведены также измерения для водных растворов анилина в концентрациях 0,1-0,0001 моль/л. Ранее было установлено, что адсорбция в этих пределах возрастает и имеет линейную зависимость от коэффициента преломления [9]. Количество анилина было определено из графической зависимости коэффициент преломления – молярная концентрация, и было скорректировано данными жидкостной хроматографии.

Количество поглощенного анилина возрастает с увеличением концентрации растворов. Наиболее активным адсорбентом для водных растворов является Сорбент-3. Количество адсорбированного загрязнителя рассчитывалось, как разница между общим количеством загрязнителя, добавленного в изначальный раствор, и его остатком в конечном растворе.

### Алкилирование анилина

Далее было осуществлено алкилирование осажденного на сорбенте-2 анилина алканами- метанолом и этанолом.

Известно, что анилины являются промышленными полупродуктами в синтезе пестицидов, лекарственных препаратов и др. В промышленности основным источником получения является коксохимическое производство [2].



Следует указать, что в продуктах алкилирования алканами обнаружены продукты алкилирования анилина. Выход продуктов азот-алкилирования фенола увеличивается в присутствии воды.

### Литература

1. Materials of International Workshop // Management of hazardous substances & goods, September 6-17, 2004, Basel, FHBB.
2. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник.- Л.: Химия, Л.отделение, 1982. – 214с.
3. Kunin R. Polymeric adsorbents for treatment of water effluents// Polym. Eng. Sci., 1977.- 1.- P. 58-62.
4. Donald W.Breck, Zeolite molecular sieves, Structure, chemistry and use, A Wiley-interscience publication, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1974.
5. Collela C. Porous materials in environmentally friendly processes //In Studies in Surface Science and Catalysis.- 1999.-V. 125. -P.641-655.
6. Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21<sup>st</sup> century //Proceedings of the 13<sup>th</sup> IZC, Montpellier, France,8-13 July, 2001, Edited by A Galameau, F.Di Renzo, F.Fajula, J.Verdine. Series Studies in Surface Science and Catalysis, Adisory Editors: B.Delman and J.T.Jates, Vol.135.and Recent Research Repotrts for 13<sup>th</sup> IZC.
7. Liberti L., Lopez A., Amicarelli V. and Boghetich G. //In Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use, D.W. Ming and F.A. Mumpton (eds.), Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York, 1995.-P. 351.
8. Zh.Li, Todd B., Bowman R.S., Envir. Sci.Technology.- 2000.-V.34.-P. 3756-3760.
9. Sargsyan S.N., Grigoryan A.Sh., Harutjunyan S.A., Torosyan G.H. Phenol removal from wastewater //The Bulletin of Armenian Constructors, 2000.- V.2.- 18.-P.30-32.

## СИСТЕМНЫЕ ОПЕРАТОРЫ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

В. Давтян

С целью осуществления работы на предприятиях по переработке сточных вод должны проводиться следующие мероприятия:

1. Концентрирование общего внимания на сточных водах со стороны предприятий государственного и частного сектора.
2. Обеспечение степени партнерства между заинтересованными сторонами, создание современной автоматической системы управления процессом очистки сточных вод.

3. Обеспечение подготовки способных операторов по наблюдению за процессами очистки сточных вод.
4. Создание определенных перспектив работы для квалифицированных специалистов.

Данная статья посвящена современным требованиям, предъявляемым к операторам на предприятиях и на отдельных узлах крупных производственных комбинатов по переработке сточных вод, в частности по очистке сточных вод от органических примесей. Нами проводятся исследования по очистке сточных вод от фенола, БТК (бензол, толуол, ксилол), анилина, нитробензола, кислот и аминокислот. С целью автоматизации и контроля управления предлагаются экспресс-методы по определению вышеуказанных веществ в сточных водах, а также принципиально новые сорбенты на основе отечественных алюмосиликатов.

Сточные воды подводятся трубами к предприятиям переработки, где их подвергают обработке и возвращают к потокам, рекам, озерам или используют для ирригации и других целей. Операторы осуществляют контроль за удалением или уничтожением вредных химических соединений и микроорганизмов в воде.

Они также следят, интерпретируют данные и регулируют датчики, чтобы убедиться, что оборудование предприятия и процессы работают должным образом. Для этого используется ряд приборов с целью отбора и измерения качества воды. При этом для решения вопросов управления процессом все больше полагаются на компьютеры, делают запись действий для поддержания водного состава и готовят отчетную документацию.

Сильный ливень или наводнения, например, могут заставить большие количества сточных вод течь в коллекторы, превышая емкость предприятия. Критическое положение также может быть обусловлено условиями внутри предприятия, типом утечек газа хлора или других факторов. Чтобы обработать эти условия, операторов обучают методам проведения прорезывания неотложной терапии и подготовки аппаратуры, обеспечивающую безопасность работы в чрезвычайных ситуациях. В течение этих периодов операторы могут работать в критическом состоянии, чтобы исправить проблемы настолько быстро, насколько это возможно. Поскольку условия труда могут быть опасными, операторы должны быть очень осторожными.

Определенные режимы работы операторов предприятия зависят от типа и размера предприятия. В маленьких предприятиях один оператор может управлять всем оборудованием, в больших же есть необходимость большего числа операторов.

#### Объект автоматизации

Нами исследовались сточные воды, которые могут образоваться при работе на объединении "Наурит", а также в других промышленных химических предприятиях, создающих совместный промсток для Ереванской станции аэрации. В ходе исследования объекта автоматизации были выяв-

лены следующие особенности, оказавшие влияние на выбор технических средств:

- распределенность объектов на значительной территории;
- неоднородность состава сточных вод, что требует различных алгоритмов управления;
- объект можно отнести к типичным объектам автоматизации, так как он содержит аналоговые и дискретные сигналы;
- все оборудование комплекса очистных сооружений управляется дискретными сигналами. Объектом автоматизации является комплекс очистных сооружений, включающий:
  - узел нейтрализации;
  - насосные станции для откачки нейтрализованных сточных вод на следующие стадии очистки – адсорбционно-абсорбционные колонки; для сброса очищенных и нейтрализованных стоков, а также для ряда промежуточных целей;
  - систему анализа составляющих сточной воды как органического, так и неорганического происхождения;
  - узел адсорбции, в состав которого входят адсорбционно-абсорбционные установки, снабженные найденными нами сорбентами;
  - систему трубопроводного транспорта перекачки сточных и очищенных вод.

В ходе реализации задачи автоматизации возможно создание системы автоматизированного управления комплексом очистных сооружений.

#### Назначение и функции системы

Рекомендуемая нами система автоматизированного управления комплексом очистных сооружений (САУКОС) предназначена для реализации функций оперативного контроля, учета, анализа и управления объектами очистных сооружений химических комбинатов. Она обеспечивает автоматизированный и автоматический режимы работы оборудования, участвующих в технологической схеме очистки промышленных стоков предприятия, улучшает информационное обеспечение руководящего и оперативного персонала.

#### Формирование текущих и сменных значений показателей производства:

- сбор и первичная обработка текущих значений контролируемых показателей;
- ввод информации от датчиков;
- обработка сигналов;
- сведение всей поступившей и обработанной информации в единый интегрированный массив.

Оперативно-диспетчерский контроль производства:

- контроль расхода сырьевых ресурсов за прошедшую смену;
- контроль расхода сырьевых ресурсов за прошедшие сутки;
- контроль состояния запасов материальных ресурсов на начало текущей смены;
- контроль использования основного технологического оборудования за прошедшие сутки.

#### Ведение базы данных:

- ведение интегрированного массива показателей производств;
- ведение предельных допускаемых концентраций контролируемых соединений, технологических параметров и пределов отклонений производства;
- ведение расчета аналитических показателей по исследуемым соединениям.

#### Архитектура системы и реализация ее компонентов

САУКОС выполнена в виде трехуровневой распределенной модульной системы с жестким распределением выполняемых функций по уровням:

- уровень отображения информации, контроля и архивирования;
- уровень управления;
- уровень устройств связи с объектом (УСО).

Уровень отображения информации, контроля и архивирования включает в себя пульт оператора.

Пульт оператора (ПО) обеспечивает выполнение следующих функций:

- отображение и контроль текущего состояния технологического процесса;
  - задание параметров управления технологическим процессом и передача их на уровень управления;
  - предупредительная и аварийная сигнализация;
  - прием и отображение результатов экспресс-анализа;
  - регистрация и формирование отчетных документов;
  - архивирование и просмотр архивных трендов.
- Автоматизированное рабочее место (АРМ) обеспечивает ввод и передачу на пульт оператора результатов экспресс-анализа промышленных стоков.

Уровень управления выполняет функции сбора и обработки данных с уровня УСО и управления технологическим процессом. Реализация функций управления осуществляется автономно, то есть без участия уровня отображения информации.

Уровень устройств связи с объектом (уровень УСО) предназначается для сопряжения уровня управления датчиками и исполнительными устройствами объектов.

Каждый из уровней соединен в другом уровне информационными связями согласно иерархической структуре. Это означает, что верхний уровень может получать информацию от нижнего уровня только через средний и наоборот. Таким образом, достигается функциональная законченность уровней автоматизации, возможность их автономного функционирования снизу вверх.

Пульт оператора и локальный контроллер связаны посредством одноранговой локальной вычислительной сети Ethernet. Связь "уровень управления-уровень УСО" осуществляется посредством интерфейса RS-485. В качестве сетевой операционной системы выбрана Personal Net Ware, так как в этом случае проще осуществить переход на более крупную сеть с выделенным сервером на основе сетевой операционной системы Novell Netware v3.12 или выше.

#### Литература

1. Малыгин Е.Н., Попов Н.С., Немтинов В.А., Егоров С.Я., Однолько В.Г. Информационный анализ и автоматизированное проектирование станций биохимической очистки.-Тамбов: Изд. ТГТУ.-2004.-С.124.
2. Petrrson R.B., Denn M.M. Computer - aided Design and control of activated Sludge Process// Che. Ing. J. -1983, N 27.-P. 13-27.
3. Jorgensen S.E. Modeling Identification and Control in Environmental Systems.- North-Holland. Publ. Comp...-1978.-P. 473-500.

#### ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԿԱՐԲՈՑԻՎԼԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՖԻԶԻՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ԳՆԱՅԱՏՈՒՄ ԲՎԱՆՏԱՄԻՆԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՇՎԱՐԿՆԵՐՈՎ

Ա. Վարդանյան, Ա. Վարդանյան, Ա. Տեր-Հովհաննիսյան, Ա. Միքայելյան

Հաշվողական քիմիան ներառում է մի ոչ ավանդական ոլորտ, որը բաժանում է քիմիան ֆիզիկայից, կենսաբանությունից և տեղեկատվական տեխնոլոգիաներից: Այն հնարավորություն է տալիս ուսումնասիրել մոլեկուլները՝ օգտագործելով համակարգիչը, երբ փորձնական հետազոտությունները կարող են հանդիսանալ աճիմարին, դժվար իրագործելի և այլն: Որպես փորձնական քիմիայի հավելում, համակարգչային քիմիայի դերը անընդհատ աճում է՝ պայմանավորված, կիրառվող համակարգիչների արագագործության և հզորության մեծացման հետ:

Մոլեկուլային մոդելավորումը համակարգչային մեթոդներից ամենահաճախ օգտագործվողն է: Դա պայմանավորված է նրանով, որ հաշվողական մեթոդները կիրառելուց առաջ անհրաժեշտ է լինում պատկերել մոլեկուլի կառույցը՝ երկչափ կամ եռաչափ մոդելի տեսքով: Հաշվողական մեթոդները հնարավորութ-

յուն են տալիս հաշվարկել մոլեկուլի կառույցը և նրա հատկությունները յուրաքանչյուր առանձին մոդելի դեպքում:

Chem 3D համակարգչային մոդելավորման փաթեթը սպասարկված է հաշվողական քիմիայի մի շարք մեթոդներով և օժտված է տեսանելիոցման լայն հնարավորություններով:

**Աշխատանքի նպատակն է**

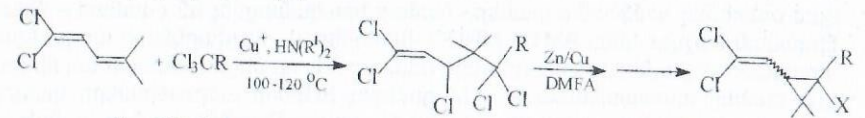
- Տեղակալված հայտնի ցիկլոպրոպանների և ցիկլոբութանների ռենտգեն -կառուցվածքային անալիզի տվյալների համադրման ծանապարհով ընտրել այս մոլեկուլների համար առավելագույն վերարտադրելիությունն ապահովող, Chem3D փաթեթում ներառված մոլեկուլային և հաշվողական մեթոդը ( MM2, MM3, AM1, MNDO և այլն):

- Ընտրված մեթոդով կատարել նոր սինթեզված պոտենցիալ ֆիզիոլոգիական ակտիվություն ունեցող միացությունների կառուցվածքային պարամետրերի հաշվարկ: Ստացված արդյունքների համադրմամբ, նման կառուցվածքի ակտիվ միացությունների պարամետրերի հետ, գտնել կառուցվածք - ակտիվության կախվածություն:

Ֆունկցիոնալ տեղակալված փոքր և միջին կարբոցիկլերը հաճախ հանդիպում են բնական միացություններում, որպես կառուցվածքային միավորներ [1]: Դրանց բազմաթիվ սինթետիկ նմանակներ ցուցաբերում են տարատեսակ ֆիզիոլոգիական ակտիվություն և կիրառություն են գտել զիտության և տնտեսության տարբեր ոլորտներում [2,3]: Շնորհիվ, օղակում առկա յուրահատուկ կապերի և լարվածությունների (27.5կկալ/մոլ, [4]) այս միացությունների կառուցվածքային առանձնահատկություններն ապահովում են յուրահատուկ գործոնների համախումբ (կապերի հեռավորություններ և անկյուններ, մոլեկուլում լիցքերի բաշխվածություն, գոմարային դիպոլ մոմենտ և այլ), որոնցով պայմանավորված է այս մոլեկուլների և կենդանի օրգանիզմներում առկա կենսակտիվ կենտրոնների փոխազդեցությունը: Համաձայն որոշ տվյալների՝ բնական պիրետրինի մոլեկուլյար կառուցվածքում ցիկլոպրոպանային օղակի առկայությունը առաջին անգամ հաստատվել է 1923թ-ին [5]: Հաջորդ տարում Շտաուդինգերը և Ռուժիկան առաջարկեցին կառուցվածքներ պիրետրին-I և II-ի համար, որոնք անջատված են բնական հումքից: Հետագայում պարզվեց, որ բնական պիրետրինները կազմված են 6 բաղադրիչներից՝ պիրետրին-I և -II, ցիներին -I և -II, ժամուխին-I և -II: Սակայն ֆոտոզգայունության և կեյսաքայքայման հետևանքով պիրետրինները միջատների օրգանիզմում ենթարկվում են արագ մետաբոլիզմի՝ արդյունքում լիովին չցուցաբերելով իրենց թունավոր ազդեցությունը: Բնական պիրետրինների ստերիոքիմիական կառուցվածքի լրիվ բացահայտումը ստեղծեց նախադրյալներ տարբեր տիպի սինթետիկ նմանակների ստացման եղանակների զարգացման համար: Հետագայում բոլոր բնական պիրետրինները և սինթետիկ ածանցյալները կոչվեցին պիրետրոիդներ [6]: Պիրետրոիդները, լինելով բազմաֆունկցիոնալ միացություններ ստացվում են բազմափուլ սինթեզների արդյունքում: Այս առումով նման կառուցվածքի միացությունների ստացման նոր մատչելի եղանակների մշակումը հանդիսանում է խիստ արդիական խնդիր:

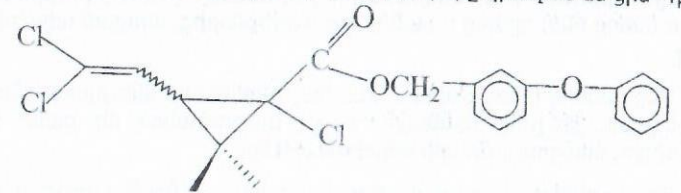
ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական քիմիայի ինստիտուտի բնական միությունների լաբորատորիայում կատարված հետազոտությունների արդյունքում ցույց է տրվել, որ պղնձի միարժեք աղերի ամինային կոմպլեքսների ներկայությամբ, 1,1-դիբր-լոր-5-մեթիլ-1,3-պենտադիենի տրիբրոբացալիսաթթվի ածանցյալների միացման

արգասիքներ են հանդիսանում պենտաբր-5-հեպտենաթթվի ածանցյալները, որոնք հաջողությամբ կիրառվել են ցիկլոպրոպանային կառուցվածքի պիրետրոիդների սինթեզներում [7]:



$R=COOMe, COOEt, CN;$   $R'=CH(CH_3)_2, C_4H_9, C_5H_{11};$   
 $X=H, Cl$

Այս եղանակով առաջին անգամ սինթեզվեց 1-բրոպերմետրինաթթուն, որի հիմքի վրա ստացված քլորպերմետրին (նոր պերմետրին) ակտիվ նյութը փորձարկվել է որպես միջատասպան միջոց ՀՀ Գյուղատնտեսության նախարարության Բույսերի պաշտպանության և Անասնաբուժության գիտական կենտրոններում: Փորձարկումների արդյունքում պարզվել է, որ 1-քլորպերմետրինը ցուցաբերում է էտալոնի՝ պերմետրինի ակտիվության մոտ 80%-ը: Նշենք, որ 2 միացությունների դեպքում էլ փորձարկման էին ներկայացվել այն տարածական իզոմերները, որոնցում դիբրոլիմիլ և էսթերային խմբերը գրավում են ցիս - դիրք:



1-քլորպերմետրին

Ընդունված է, որ պիրետրոիդների ինսեկտիցիդ ակտիվությունը պայմանավորված է ցիկլոպրոպանային օղակում հեմ-դիմեթիլ խմբերի առկայությամբ [8]: Շնորհիվ իրենց տարածական դասավորության, դրանք միջատների օրգանիզմի հատկություն: ԴՊՏ-ի մեկուկուլում այդ ֆունկցիան կատարում է տրիբրոմեթիլ խումբը: Մեր կարծիքով, հիմք ունենալով փորձարկման արդյունքները և իրականացնելով մոլեկուլների երկրաչափական օպտիմալացում Chem3D մոդելավորման փաթեթում ներառված հաշվողական ծրագրերով, կարելի է որոշել ցիկլոպրոպանային օղակին միացված հեմ-դիմեթիլ խմբերի կառուցվածքային պարամետրերը:

Այս նպատակով, մեր կողմից նախ և առաջ կատարվել է հաշվողական մեթոդի ընտրություն: Դրա համար՝ պիրետրոիդային կառույցի ցիկլոբութանային թթվի ռենտգեն կառուցվածքային անալիզի տվյալները [9] համեմատվել են Chem3D փաթեթում ներառված AM1 և MNDO մեթոդներով ստացված հաշվարկային արդյունքների հետ: Պարզվել է, որ MOPAC AM1 հաշվարկային մեթոդը ավելի ճշգրիտ է վերարտադրում ռենտգեն ստրուկտուր անալիզի տվյալները և հետագա հաշվարկների ժամանակ առաջնային են համարվել այս մեթոդով ստացված տվյալները:

Ընտրված պիրետրոինների (պերմետրին և 1-քլորպերմետրինի) մոլեկուլների համար նախ կառուցվել են մոլեկուլային մոդելները, որոնց կառույցը, այնուհետև, օպտիմալացվել է մոլեկուլային մեխանիկայի՝ MM2 մեթոդով և ստացված օպտիմալ կոմֆորմացիաների համար իրականացվել են քվանտո-մեխանիկական հաշվարկներ AM1 և MNDO մեթոդներով: Հաշվարկների արդյունքում ստացված տվյալների համադրումից ակնհայտ է, որ միջատասպան ակտիվության համար պատասխանատու հեմ-դիմեթիլ խմբերի ածխածինների կապերի հեռավորությունները ավելի քիչ ակտիվ 1-քլորպերմետրինի համար ավելի մեծ են ( $C(7)-C(2)=1.528$  ժ,  $C(7)-C(8)=1.526$  ժ) և ավելի մոտ են  $SP^3$  հիբրիդացված ածխածինների միջև կապի ստանդարտ երկարությանը (1.54 ժ) : Ավելի ակտիվ պերմետրինի մոտ այս հեռավորությունը ավելի փոքր է ( $C(1)-C(5)=1.524$  ժ,  $C(1)-C(3)=1.525$  ժ):

Հակառակը կարելի է ասել հեմ-դիմեթիլ խմբերի ածխածինների կապերի անկյան մասին: Ամեն դեպքում, ավելի ակտիվ միացության մոտ նկատվում է այս մեծությունների ավելի մեծ շեղում ստանդարտ արժեքներից:

Թեև հաշվարկներում ներառված էին միայն 2 միացություններ, կարելի է եզրահանգել հետևյալին - որքան մեծ է հեմիմալ դիմեթիլ խմբերի C-C կապերի հեռավորությունների և անկյունների շեղումները (հեռավորությունները փոքր, անկյունները մեծ) դրանց ստանդարտ արժեքներից, այնքան ակտիվ է միացությունը:

Մեր կողմից փորձ է արվել նաև հաշվարկների օգնությամբ գնահատել նոր սինթեզված, ցիկլոպրոպանային օդակ պարունակող մի քանի պոտենցիալ ֆունգիցիդ միացությունների ակտիվությունը:

Հաշվարկների ընթացակարգը կատարվել է նույն հաջորդականությամբ: Ընտրված MOPAC AM1 և MNDO մեթոդներով կատարվել են համեմատական հաշվարկներ օկտիցիլ (2-օկտիլ-1-ցիկլոպրոպանկարբոնաթթու) և նոր սինթեզված 2-հեքսիլ-1-քլորցիկլոպրոպանկարբոնաթթվի մոլեկուլների համար [10]: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ 2-հեքսիլ-1-քլորցիկլոպրոպանկարբոնաթթվի և Օկտիցիլի մոլեկուլներում, ցիկլոպրոպանային օդակների կառուցվածքային բաղադրիչները ունեն նույն արժեքները և 2-հեքսիլ-1-քլորցիկլոպրոպանկարբոնաթթուն հնարավոր է ցուցաբերի ֆունգիցիդ հատկություններ:

**Եզրակացություն:** Այսպիսով, կատարված հետազոտությունների հիման վրա կարելի է կատարել հետևյալ եզրակացությունները.

- AM1 քվանտո-մեխանիկական հաշվարկային մեթոդը ավելի ճշգրիտ է վերարտադրում փոքր կարբոցիկլերի (ցիկլոպրոպանների և ցիկլոբութանների) իրական կառուցվածքային պարամետրերի մեծությունները:
- Հաշվարկային արդյունքների համադրմամբ նման կառուցվածքի և ֆիզիկոլոգիական ակտիվություն ցուցաբերող միացությունների պարամետրերի հետ կարելի է գտնել կառուցվածք - ակտիվություն կախվածությունը և կատարել ընտրություն հետագա փորձարկումների համար:

Աշխատանքը կատարվել է ANSEF հիմնադրամի 2005 թ. դրամաշնորհի աջակցությամբ (Grant No. 05-PS-chemorg-814-116).

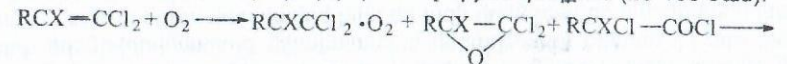
1. Suckling C.J. // *Angew. Chem.*, 1988, 100. -P. 555-570.
2. Машковский М. Д. // *Лекарственные средства.* -М., 2000. -Т.1,2.
3. Faust R. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, p. 2251-2252.
4. Salaun J. // *Top. Curr. Chem.* 1999, 207, p. 1-67.
5. Katsuda Y. // *Pestic Sci.* 1999, vol.55, pp.775-782.
6. Arlt D., Jautelat M., Lantsch R. // *Angew. Chem.*, 1981, 93, s. 719- 840.
7. Баданян Ш.О., Степанян А.Н., Микаелян А.Р., Овивян Э.М., Паносян Г.А. // *ЖОрХ.*-1997.-Т.33,-N1.-С.44-52.
8. Martinier-Torres D., Chevillon C., Brun-Barale A., Berge J.B., Pasteur N., Pauron D.// *Pestic Sci.*-1999.-Vol.55.-P.1012-1020.
9. Карапетян А.А., Микаелян А.Р., Григорян А.М., Баданян Ш.О. // *Журн. структур. химии* 2000. Т. 41, N1. -С. 201-206.
10. М. Погосян, А. Микаелян, В. Гогинян // *Сборник материалов год. научной конференции ГИУА*, 2004. -Т. 1. -С. 65-67.

**ՔԼՈՐԿԻՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՏՈՒԹՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԹԹՎԱԾՆՈՎ ՀԵՂՈՎԱՅԱԶ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՄԲ  $\alpha$ -ՔԼՈՐԿԱՐԲՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ**  
*Ս. Ակարմալյան, Ն. Ասատրյան, Ս. Ալիալյան, Ա. Միքայելյան*

Հալոգենիլիային միացությունների թթվածնով հեղուկաֆազ օքսիդացումը պատկանում է գործնականորեն շատ կարևոր գործընթացների շարքին, որը թույլ է տալիս ստանալ հալոգենօքսիդաներ և կարբոնաթթուների հալոգենանհիդրիդներ [1,2]: Վերջիններս լայնորեն կիրառվում են դեղանյութերի, ինսետիցիդների, ֆունգիցիդների, արժեքավոր մոնոմերների և այլ բանկարծեք նյութերի սինթեզներում:

Առաջին հաղորդաբությունները որոշ պարզագույն ֆունկցիոնալ տեղակալված հեմ-դիքլորվիմիլային միացությունների հեղուկաֆազ օքսիդացման վերաբերյալ արվել են դեռևս ակադեմիկոս Ա.Ն. Նեսմեյանովի և աշխատակիցների կողմից: Օքսիդացումն իրագործվել է բարձր ջերմաստիճանային կամ ճնշման (մինչև 20մթն.) պայմաններում: Սակայն, ինչպես նշվել է հետագա աշխատանքներում, նպատակային  $\alpha$ -քլորթթուների քլորանհիդրիդների ելքերը այս դեպքում չի գերազանցել 50%-ը [3]:

Տարբեր ֆունկցիոնալ խմբեր պարունակող հեմ-դիալոգենօլեֆինների թթվածնով և օդով հեղուկաֆազ ոչ կատալիտիկ օքսիդացման ռեակցիայի տեսական օրինակությունները և ստացված արգասիքների կիրառման սինթետիկ հնարավորությունները, ներկայացվել են իրապարակումների շարքում [4-6]: Ցույց էր տրվել, որ այդ միացությունների մեծամասնության համար, որպես հիմնական վերջնական արգասիք են հանդիսանում  $\alpha$ -հալոգենկարբոնաթթուների հալոգենանհիդրիդները (ելքերը կազմում են 70-90%): Սակայն պարզվել էր, որ նպատակային քլորանհիդրիդների բավարար ելքեր ապահովվում էին օքսիդացման համեմատաբար երկար տևողության դեպքում (25-160 ժամ):



Հայտնի է, որ փոփոխական վալենտականության մետաղների բազմաթիվ միացություններ կիրառվում են որպես կատալիզատորներ օքսիդացման գործընթացներում [7]: Դրանց դերը պարզելու և արդյունավետ կատալիտիկ համակարգեր նշակելու համար ուսումնասիրվել են մետաղ-օրգանական միացությունների օքսիդացումները: Առավել մանրամասն ներկայացված են տվյալներ տիտանի, վանադիումի, քրոմի և երկաթի  $\pi$ -ցենային և  $\pi$ -արենային միացությունների օրգանական պերօքսիդների և ջրածնի պերօքսիդի հետ ռեակցիաների վերաբերյալ [8]:

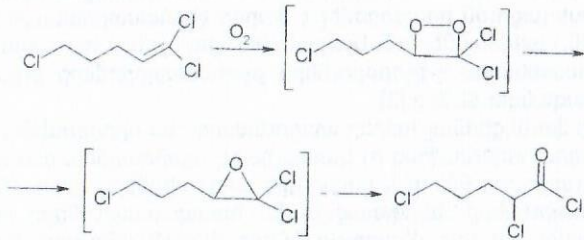
**Ներկայացվող աշխատանքի նպատակն է.**

- Ուսումնասիրել ֆունկցիոնալ տեղակալված հեմ-դիքլորօլեֆինների թթվածնով հեղուկաֆազ կատալիտիկ օքսիդացման ռեակցիայի օրինաչափությունները, փոփոխական վալենտականության մետաղների միացությունների ( $TiO_2$ ) ներկայությամբ:

- Մշակել ընտրված սուբստրատների սելեկտրոլային օքսիդացման ճանապարհով տեղակալված  $\alpha$ -քլորկարբոնաթթու քլորանհիդրիդների ստացման մատչելի եղանակ:

Հետազոտությունների համար, որպես մոդելային միացություն ընտրել ենք 1,1,5-տրիքլոր-1-պենտենը: Ընտրությունը պայմանավորված է նրանով, որ այս սուբստրատի օքսիդացումից, որպես հիմնական արգասիք ստացվող  $\alpha,\omega$ -դիքլորվալերիանաթթվի, քլորանհիդրիդը լայն կիրառություն է գտել դեղանյութերի սինթեզում (օրինակ՝ դիամինոկարբոնաթթուներ [9], ցիկլային ամինների ամիդներ [10]):

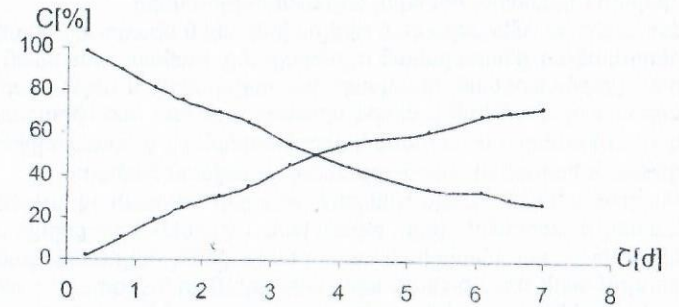
Հայտնի է, որ 1,1,5-տրիքլորպենտեն-1-ի թթվածնով հեղուկաֆազ ոչ կատալիտիկ օքսիդացման ռեակցիայի արագության բավարար արժեքներ ապահովվում է  $70^\circ C$ -ում ( $W_{opt} = 3.7 \times 10^{-5}$  մոլ/լ.վրկ) [5]: Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացումը թեև կրճատում է օքսիդացման ժամանակահատվածը, սակայն արդեն  $90^\circ C$ -ում նկատվում է կողմնակի արողուկոսների գոյացում և կորուստներ պայմանավորված գոլորշիացումով: Փոխազդեցությունը ընդհանուր առմամբ նկարագրվում է հետևյալ սխեմայով.



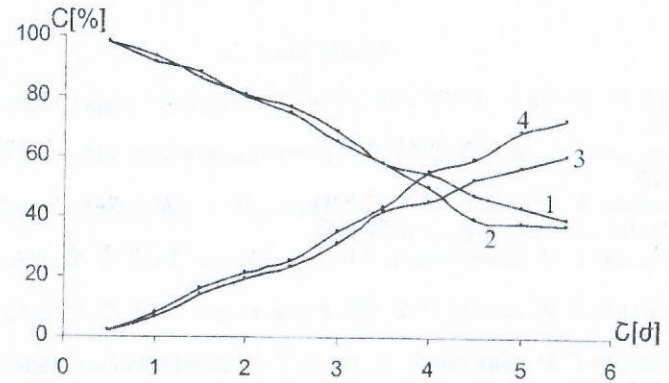
Թթվածնի և հեղուկ դիքլորվինիլային սուբստրատի շփման մակերեսը առավելագույնի հասցնելու նպատակով մեր կողմից առաջարկվել էր օգտագործել ապակե օղերի տեսքի լցվածք (3x3x1 մմ) ունեցող բարբոտաժային տիպի ռեակտոր [11]: Ակնհայտ է, որ հետերոգոն ռեակցիայի արագության բարձրացումը կրեթի ռեակցիոն արգասիքների վրա թերմիկ երկարատև ազդեցության կրճատմանը, որն իր հերթին կբարձրացնի նպատակային քլորանհիդրիդների գոյացման ընտրողականությունն ու ելքերը: Նպատակ ունենալով էլ ավելի նվազեց-

նել օքսիդացման ռեակցիայի ժամանակահատվածը և ջերմաստիճանը՝ մեր կողմից փորձ արվեց օքսիդացումը իրականացնել հետերոգոն կատալիտիկ համակարգերի ներկայությամբ: Հիմք ունենալով գրականությունում բերված տվյալները ալկադիենների նմանօրինակ օքսիդացումների վերաբերյալ [12], որպես հնարավոր ակտիվ կատալիզատոր կիրառվեց  $TiO_2$ -ը:

Օքսիդացումները տարվել են բարբոտաժային-լցվածքավոր տիպի ռեակտորում, թթվածնի 3-3,5 լ/ժ ծախսի պայմաններում, ռեակցիայի  $60^\circ C$  և  $70^\circ C$  (կատալիտիկ) և  $70^\circ C$  (ոչ կատալիտիկ) ջերմաստիճաններում: Կինետիկական ուսումնասիրությունները կատարվել են ԳՀԹ մեթոդով, օքսիդատում ելային 1,1,5-տրիքլոր-1-պենտենի և նպատակային  $\alpha,\omega$ -դիքլոր վալերիանաթթվի քլորանհիդրիդի զանգվածային տոկոսների որոշման հիման վրա: Օքսիդացման ընթացքի և անալիզների արդյունքները ներկայացված են ժամանակից կոնցենտրացիաների փոփոխության կորերի տեսքով (նկ. 1 և 2):



Նկ. 1. 1,1,5-տրիքլոր-1-պենտենի թթվածնով հեղուկաֆազ ոչ կատալիտիկ օքսիդացումը բարբոտաժային տիպի լցվածքավոր ռեակտորում  $70^\circ C$ -ում



Նկ. 2. 1,1,5-տրիքլոր-1-պենտենի թթվածնով հեղուկաֆազ կատալիտիկ օքսիդացումը բարբոտաժային տիպի լցվածքավոր ռեակտորում  $60^\circ C$  (1և 3 կորեր) և  $70^\circ C$  (2և 4 կորեր) ջերմաստիճաններում

Նկ.1-ում ներկայացված կորերից երևում է, որ լցվածքավոր-բարբոտածա-  
յին տիպի ռեակտորի կիրառման դեպքում, արդեն 7.5 ժամ փոխազդեցությունից  
հետո  $\alpha,\omega$ -դիքլոր վալերիանաթթվի քլորանհիդրիդի ելքը կազմում է 74.5 %:  
Բերված տվյալները վկայում են նաև, որ տիտանի երկօքսիդը (1 մմոլ սուլբատրա-  
տին 10 մգ  $TiO_2$ ) ունի կատալիտիկ ակտիվություն (նկ.2) 1,1,5-տրիքլոր-1-պենտենի  
թթվածնով հեղուկաֆազ օքսիդացման ռեակցիայում: Այսպես  $TiO_2$  առկայությամբ  
 $60^\circ C$  և  $70^\circ C$  ջերմաստիճաններում, 5.5 ժ օքսիդացումից հետո, ապահովվում է  
նպատակային արգասիքի համապատասխանաբար 61% և 73% ելքեր:

Ստացված արդյունքերը միանշանակ խոսում են այն մասին, որ առաջարկ-  
ված կառուցվածքի ռեակտորի կիրառումը բերում է հեղուկաֆազ օքսիդացման  
գործընթացի արագացմանը, իսկ  $TiO_2$  կարող է հիմք հանդիսանալ այս ռեակ-  
ցիաներում արդյունավետ կատալիտիկ համակարգերի հետագա մշակման հա-  
մար:

Եզրակացություններ: Այսպիսով, կատարված հետազոտությունների հիման  
վրա կարելի է կատարել հետևյալ եզրակացությունները.

- Ֆունկցիոնալ տեղակալված դիքլորվինիլային միացությունների թթվածնով  
հեղուկաֆազ ընտրողական օքսիդացումը, համապատասխան պայմաննե-  
րում (ջերմաստիճան, ռեակտոր, կատալիզատոր և այլն), կարող է օգտա-  
գործվել որպես էժան և պարզ սինթեզի եղանակ մեծ կիրառական նշանա-  
կություն ունեցող  $\alpha$ -հալոգեն կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների և չիա-  
զեցած  $\alpha$ -հալոգենկարբոնաթթուների ստացման համար;
- Բարբոտածային ռեակտորներում տարբեր տեսակի լցվածքների և պինդ  
կատալիզատորների (այդ թվում նաև տիտանի երկօքսիդի հիման վրա)  
կիրառումը, այս ռեակցիան կարող են դարձնել հալոգենօրգանական միա-  
ցությունների մեծաքանակ արտադրություններում գոյացող հալոգենվինիլ-  
լային թափոնների (ինչպիսիք են  $\alpha$ -քլորոպրենը, 1,3-դիքլոր-2-բուբենը,  
տարբեր կառուցի տրիքլորթթուները և այլն) ինչպես նաև ֆրենների ան-  
վտանգ վնասազերծման և ուտիլիզացիայի հարմար եղանակ:

This work was supported by the Armenian National Sciences and Education Fund  
(ANSEF) Grant No. 05-PS-chemorg-814-116, 2005 year.

#### Գրականություն

1. Mayo F. R., Honda M. J. Am. Chem. Soc., Div. Pet.chem. prepr., 1968, N 13(2). -  
P. 5-10.
2. Полуэктов В. А., Мехрюшев Ю. Я. Кинетика и катализ, 1971. -Т. 12, N 4. - С.  
833-837.
3. Несмеянов А. Н., Кост В. Н., Фрейдлина Р. Х. //Доклады Академии наук  
СССР. 1955.- Т. 103, N 6. -С.1029-1032.
4. Шахназарян Г. М., Баятян Б. Э. //Ж. прикл. химии, 1974. -Т. 47, N 5. -С. 1187-  
1189.
5. Шахназарян Г. М., Баятян Б. Э. //Ж. прикл. химии, 1979. -Т. 52, N 10.-С. 2307-  
2310.
6. Шахназарян Г. М., Баятян Б. Э., Авоян Р. С. //Нефтехимия, 1984. -Т. 24, N  
4.-С. 531-536.
7. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и  
нефтехимического синтеза. -М.: Химия, 1988.

8. Хейнс А. Методы окисления органических соединений. -М.: Мир, 1988.
9. Рубцов М. В., Байчиков А. Г. Синтетические химико-фармацевтические  
препараты. - М.: Медицина, 1971.
10. Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Злотский С. С. и др. Радикальная  
теломеризация. М.:Химия,1988 .
11. Аювазян А.Г., Микаелян А.Р., Асатрян Н.Л., Баятян Б.Э., Бадалян Ш.О.,  
МирзаханянР.М. //Информационные технологии и управление, 2002, N 1. -С.  
191-196.
12. Fox M.A. et al. Tetrahedron, 1987.- V. 43.-P.1643-1660.

#### ПРИМЕНЕНИЕ ХЕМИОМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ К ОЦЕНКЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКТА КОРЫ ДУБА

А. Амбарцумян, А. Сукиасян, А. Тадевосян

Свободнорадикальное цепное окисление липидов играет важную роль в  
жизнедеятельности животных и растений, и его изучение актуально [1].  
Часто в экспериментальных работах натуральные липиды заменяются  
олеиновой кислотой (ОК), схема окисления которой достаточно подробно  
изучена [2]. Эта модельная система очень удобна для изучения перекисного  
окисления (ПО) и оценки ингибирующих свойств синтетического или при-  
родного ингибиторов. Свечение, сопровождаемое окислением органических  
веществ в жидкой фазе, обусловленное рекомбинацией перекисных радика-  
лов (ПР), предоставляет возможность люминометрически определять кон-  
центрацию перекисных радикалов. Так, хемилюминесцентный метод фо-  
тохимического последствия основан именно на том, что после мгновенно-  
го прекращения фотохимического индицирования цепей в реакциях окис-  
ления в течение некоторого времени наблюдается уменьшение концент-  
рации ПР до величины, соответствующей уровню темновой реакции [3,4].

Целью данной работы является оценка ингибирующего воздействия  
экстракта коры дуба (*Cortex Quercus*, КД) на ПО модельной системы с  
помощью хемилюминесцентного метода фотохимического последствия.

Раствор ОК в диметилформамиде (ДМФА) известной концентрации  
насыщался кислородом на свету, затем добавлялся раствор ингибитора в  
дистиллированной воде или в случае контрольного замера чистый растворитель.  
Объем раствора ингибитора оставался постоянным, варьировалась  
концентрация экстракта КД. Затем через строго определенное время  
(20 с) реакционный сосуд помещался в темновую камеру, снабженную  
люминометром (затвор, фотоэлектронный умножитель и система его  
термостатирования, электронное усиление, счетчик импульсов). Показа-  
ния счетчика импульсов считывались каждые 10 с.

Полученные результаты представлены на рис.1 в виде графической  
зависимости между измеренной интенсивностью и временем.

Оценку соотношения концентраций  $RO_2$  в момент затемнения можно  
проводить по известной зависимости:

$$\sqrt{\frac{I_0}{I}} - 1 = [RO_2]_0 \tau,$$

где  $I_0$  – интенсивность свечения, замеренная в момент прекращения фотоиницирования цепей (затемнения);  $I$  – текущее значение интенсивности при темновой реакции, [импульс/10 с];  $[RO_2]_0$  – концентрация ПР в момент затемнения, [моль/м<sup>3</sup>];  $\tau$  – время, [с].

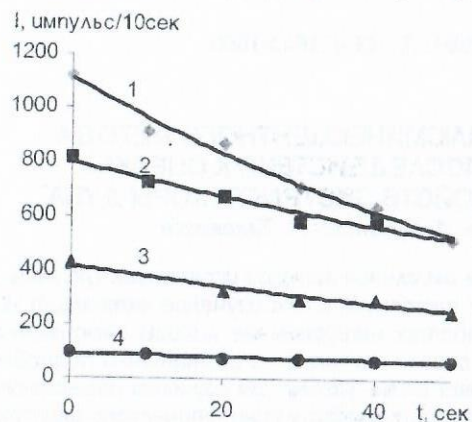


Рис. 1. Кинетические кривые хемилюминесценции окисления ОК в следующем соотношении ДМФА: ОК: экстракт КД:  
1 - 2:0,2:0,2 (контроль),  
2 - 2:0,2:0,2(0,1% экстракт),  
3 - 2: 0,2:0,2(0,2% экстракт),  
4-2:0:0(фон)

Предполагая, что скорость иницирования на свету одинакова в присутствии и отсутствии экстракта КД, ингибирующее воздействие последнего можно оценить по изменению тангенса угла прямой, представленной в координатах  $(\sqrt{\frac{I_0}{I}} - 1, \tau)$ . По представленным на рис. 2 прямым

можно увидеть, что добавление экстракта КД заметно уменьшает концентрацию ПР, т.е. ингибирует процесс цепного перекисного окисления ОК. Поскольку ПО липидов происходит по двойной связи, как и перекисацция ОК, то следует предположить, что известное ингибирование ПО липидов экстрактом КД [5-8] обусловлено понижением концентрации ПР. Последние, как известно, являются промежуточным продуктом процесса ПО липидов, и уменьшение их  $[RO_2]_0$  концентрации обуславливает общее понижение уровня ПО липидов.

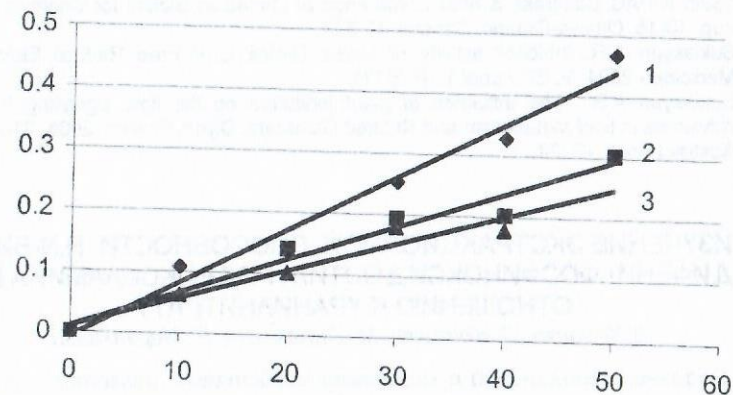


Рис. 2. Анаморфозы кривых рис. 1 (нумерация по рис.)

Результаты аппроксимации прямых (табл. ), приведенных на рис.2, показывают, что тангенсы угла наклона данных прямых пропорциональны содержанию ПР в момент прекращения фотоиницирования.

Таблица

Коэффициенты аппроксимации анаморфозов (рис. 2)

Содержания экстракта КД, г/10 мл	Первый коэффициент линейной регрессии, X10 <sup>3</sup>	Коэффициент линейной корреляции
0	8,91±0,02	0,976
0,1	5,72±0,02	0,961
0,2	4,72±0,03	0,944

Заметим, что с увеличением содержания ингибирующей добавки - экстракта КД, содержание ПР в системе падает.

Таким образом, понижение интенсивности генерации перекисных радикалов при ПО липидов обусловлено воздействием экстракта КД на стадию образования ПР.

#### Литература

- Halliwel B., Gutteridge J.M. Free Radicals in Biology and Medicine. Oxford: University Press, 1999.-P.783.
- Асанов М.А. Зависимость спонтанной хемилюминесценции и его спектральных характеристик олеиновой кислоты от парциального давления кислорода и температуру// Биофизика, 1993 -Т. 38. -Вып. 3. - С. 397-405.
- Измайлов Д.Ю., Владимиров Ю.А. Математическое моделирование кинетики цепного окисления липидов и хемилюминесценции в присутствии Fe<sup>2+</sup>. Основная модель // Биологические мембраны, 2002.-Т.19, N 6. -С. 507-515.
- Эмануэль Н.М., Зайков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. -М: Наука, 1973, 246с.
- Закарян А.Е., Сукиасян А.Р. Зависимость ПОЛ и антиоксидантной ферментативной системы экстрактов лекарственных растений от теплового воздействия// Биологический журнал Армении, 2002. -Т. 54, N 1-2. - С.38-42.

6. Sarkisyan N.A., Sukiasyan A.R. The influence of some drug plants on lipid peroxidation //39th IUPAC Congress & 86th Conference of Canadian Society for Chemistry. 2003, aug. 10-15, Ottawa-Ontario, Canada.-P. 337.
7. Sukiasyan A.R. Inhibitor activity of *Urtica Dioica* L. // Free Radical Biology and Medicine.- 2004.-V. 37, suppl 1. -P. S181.
8. Sukiasyan A.R. The influence of plant inhibitors on the lipid signalling // Recent Advances in Lipid Metabolism and Related Disorders. Dijon, France, 2005, 21-24 June, Abstract Book. -P. 34.

### ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ N,N-БИС (ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДОЭТИЛ) ГИДРОКСИЛАМИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К УРАНИЛНИТРАТУ

*Д. Кочарян, С. Котикян, М. Сиракян, Р. Мирзаханян*

Создание соединений с заданными свойствами является одной из важнейших задач современной химии. В их решении существенную помощь может оказать использование комплексонов, позволяющих модифицировать химические и физико-химические параметры комплексов металлов, придавая им требуемые свойства и качества. Это становится особенно важным при создании управляемых сложных многокомпонентных систем.

Органические производные фосфора представляют большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. С одной стороны, они являются модельными соединениями для решения фундаментальных проблем теоретической органической химии, с другой - находят широкое применение в качестве пестицидов, мономеров для получения огнестойких полимеров, антипиренов и т.д.

Одной из основных особенностей фосфорорганических соединений является их способность комплексоваться с ионами металлов с образованием комплексов. Установлено, что наибольшей экстрагирующей способностью среди четырехкоординированных соединений фосфора обладают фосфиноксиды. Они находят широкое применение в аналитической химии, для очистки окружающей среды, умягчения воды, используемой в атомных реакторах, в медицине, нефтяной и газовой промышленности и т.д.

Наибольшей экстрагирующей способностью обладают алкилиденди-фосфиноксиды и аминокзамещенные фосфиноксиды благодаря присущей им способности к хелатообразованию.

Специфичность хелатов, содержащих фосфиноксидную группировку, определяется прежде всего их стереохимией, отличающейся от стереохимии карбонильной группы. Нуклеофильным центром в оксидах органических фосфинов является атом кислорода.

Несмотря на большое число работ, посвященных фосфорорганическим комплексонам, имеется очень мало исследований, связанных с технологией их производства.

Эффективность и селективность экстрагента можно увеличить включением в его молекулу фрагментов, фиксирующих расположение донорных атомов. Этого можно достичь изменением структуры мостика,

связывающего функциональные группы; если мостик придает конформационную "жесткость" всей молекуле реагента, эффективность и избирательность последнего по отношению к определенным ионам возрастает.

В последние десятилетия интерес к координационной химии урана продолжал определяться ее возрастающим значением в технологии урана, а также его ролью "эталонного" элемента, комплексохимическое поведение которого позволяет прогнозировать реакции и состав соединений других элементов.

Значительно возрос за последнее время интерес к исследованию экстракционных процессов с участием соединений урана, в особенности уранила, а также к изучению химии неводных растворов урана. Положено обещающее начало в исследовании комплексобразования урана в растворах. Наконец, резко возрос интерес к изучению физическими методами строения комплексов урана, который показывает чрезвычайную многоликость в структурных мотивах своих соединений.

В настоящей работе мы увеличили «жесткость» мостика изучаемого реагента за счет замещения водорода метиленовой группы на группу N-OH.

Исследовано влияние структуры экстрагента на его экстракционную способность. С этой целью рассмотрены некоторые закономерности межфазного распределения уранилнитрата между азотнокислотными растворами и растворами, содержащими в органической фазе N,N-бис(дифенилфосфиноксидоэтил)гидраксиламин.

Экстракцию уранилнитрата проводили в делительных воронках при комнатной температуре (18-20°C). Длительность перемешивания органической и водной фаз составляет 20 мин., что оказалось достаточным для установления равновесия. Соотношение фаз при экстракции во всех случаях выбирали 1:1. Затем разделяли органическую и водную фазы после экстракции. В качестве разбавителя использовали хлороформ. В качестве высаливателя применяли нитрат калия.

На основе полученных экспериментальных данных рассчитан коэффициент распределения уранилнитрата (D) в зависимости от концентрации экстрагента. Установлено число молекул экстрагента в комплексе с уранилнитратом на основе зависимости коэффициента распределения урана от концентрации реагента. Оказалось, что это число является переменным и зависит от соотношения концентраций экстракта и соли.

Выявлено, что при равновесной концентрации свободного экстрагента в органической фазе образуется комплекс состава  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2R$ , где

R - экстрагент. В условиях, близких к насыщению экстрагента, когда равновесная концентрация соли в водной фазе превосходит равновесную концентрацию свободного экстрагента в органической фазе, существует комплекс состава  $UO_2(NO_3)_2 \cdot R$ .

Рассчитана степень извлечения урана при проводимой экстракции и выполнено сравнение значений степени извлечения урана N,N-бис(дифенилфосфиноксидоэтил)гидраксиламином и N,N-бис(дифенилфосфиноксидоэтил)гидраксиламином. Установлено, что N,N-бис(дифенилфосфиноксидо-

этил)гидраксиламин имеет более высокую степень извлечения урана из азотнокислых растворов.

Представленные экспериментальные результаты показали, что N,N-бис(дифенилфосфиноксидэтил)гидраксиламин обладает высокой экстракционной способностью по отношению к уранилнитрату в азотнокислых растворах и может быть использован для извлечения и концентрации уранилнитрата из нитратных растворов.

#### Литература

1. Туранов А.Н., Цветков Е.Н., Харитонов А.В., Сафронов В.В., Яркевич А.Н. // ЖОХ.- 1999. -Т.69, вып.7.-С.1116-1121.
2. Кочеткова Н.Е., Коиро О.Э., Нестерова Н.П., Медведь Т.Я., Чмутова М.К., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохими.- 1986.-Т.20, N2.-С.338-353.
3. Мирзаханян Р., Котикян С., Сиракян М., Саргсян Г. // Сб. материалов годичной научной конференции ГИУА.- 2004.-Т.1. -С.67-69.

### О РОЛИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФАКТОРОВ В РЕАКЦИЯХ МЕДЛЕННОГО И ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

П. Гукасян, Р. Саядян, А. Торосян

Влияние стенок реактора в газозафазных реакциях окисления углеводородов установлено давно. Н.Н. Семеновым [1] дано теоретическое обоснование роли стенок реактора в реакциях зарождения и гибели цепей. Впервые экспериментально установлено [2,3], что при взаимодействии углеводород-кислородных смесей со стенками реактора наблюдается появление свободных радикалов с выходом в объем реакции. Энергия активации этого процесса в кварцевых реакторах составляет 12 ккал/моль-15 ккал/моль, что намного меньше энергии активации зарождения цепей в объеме. Далее в работах [4,5] было показано, что при гетерогенном распаде молекул с более слабыми связями (органические перекиси и перекись водорода) выход радикалов в объем протекает с более низкими энергиями активации. Все эти процессы, несомненно, играют существенную роль в сложных реакциях газозафазного окисления углеводородов.

Целью данной работы является изучение роли стенок реактора на медленное и холоднопламенное окисление пропана в течение всего процесса, получение прямых экспериментальных данных о поведении свободных радикалов, исследование зависимости динамики процесса от глубины и продолжительности откачки между последовательно повторяющимися опытами.

Опыты проводились в статических условиях в кварцевом реакторе ( $d=5.8\text{см}$ ,  $V=400\text{см}^3$ ) путем отслеживания изменения давления с помощью стеклянного мембранного манометра. Активные центры обнаруживались зарегистрированы методом вымораживания радикалов с применением ЭПР [3]. Для установления роли активных центров в суммарном процессе небольшие количества реакционной смеси ( $5\text{ см}^3$ ) быстрой струей вытягивались через диафрагму из реакционной зоны и при температуре жидкого

азота вымораживались на пальцеобразном отростке сосуда Дьюара. Время накопления радикалов охватывало область, начиная с конца периода индукции до окончания проведения опыта. Молекулярные продукты анализировались хроматографически и методами химического анализа.

Были проведены две серии опытов. В первой серии стенки реактора были обработаны 10%-ным раствором плавиковой кислоты, во второй серии - насыщенным раствором хлорида калия. Давление смеси в реакторе  $280\text{мм.рт.ст.}$  ( $P_{C_3H_8} = P_{O_2}$ ),  $t=327^\circ\text{C}$ . Для достижения воспроизводимости результатов проводились многократные опыты. Зависимости изменения давления от времени приведены на рисунке.

Как видно из рисунка, в первой серии опытов процесс характеризовался четырьмя холоднопламенными вспышками. После завершения опыта реактор откачивался в течение (12-15с) до  $\sim 10^{-1}\text{ мм.рт.ст.}$ , затем сразу же заполнялся свежей смесью. Наблюдалась прежняя кинетическая картина, т.е. число холоднопламенных вспышек, их интенсивность, а также максимальная скорость реакции практически не менялись. Однако при этом период индукции реакции сокращался от 125 д до 100 с, т.е. на 20% (кривые 1u1). Если вышеупомянутые опыты рассматривались как пограничные, то дальнейшие опыты показали, что при увеличении глубины откачки и промежутков времени между опытами значения периода индукции находятся между этими двумя величинами, т.е. кинетические кривые ложатся между кинетическими кривыми 1u1. Лишь при откачке  $10^{-3}\text{ мм.рт.ст.}$ , когда промежуток между опытами составлял 45 мин и более, закономерности протекания реакции полностью воспроизводились и совпадали с параметрами исходного опыта, т.е. с кривой 1. Во второй серии опытов в реакторе, стенки которого обработаны KCl, процесс не характеризуется холоднопламенными вспышками, и максимальная скорость реакции примерно в 2.5 раза меньше, чем в опытах первой серии, однако наблюдаемое явление сокращения периода индукции сохраняется. В этом случае максимальное сокращение периода индукции составляет 25% (кривые 2u2).

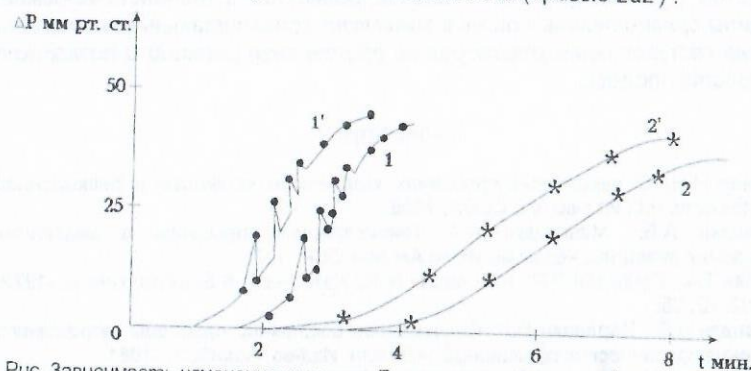
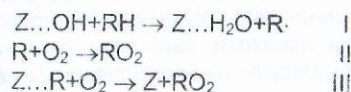


Рис. Зависимость изменения давления  $P$  от времени. При  $t=327^\circ\text{C}$   $P_{\text{общ}}=280\text{ мм.рт.ст.}$   
Кривые 1,1', реактор обработан 10%-ным раствором HF.  
Кривые 2,2', реактор обработан насыщенным раствором KCl

Анализ продуктов показал, что основными продуктами реакции являются: формальдегид, метанол, ацетальдегид, пропилен, окись углерода, монооксид углерода, перекись водорода, вода. Органическая перекись в опытах первой серии обнаруживалась в следах, а в опытах второй серии полностью отсутствовала. Во всех опытах зарегистрированные радикалы идентичны и по числу и ширине линий принадлежат к радикалам смеси алкилперекисных радикалов [6,7]. Концентрация радикалов в опытах первой серии составляла  $4.1 \cdot 10^{13}$  част./см<sup>3</sup>, а в опытах второй серии  $1.2 \cdot 10^{13}$  част./см<sup>3</sup>. Если учесть, что после завершения реакции и откачки до  $10^{-1}$  мл рт. ст. в объеме реактора практически нет активных центров, то наблюдаемые явления можно объяснить гетерогенными процессами.

Так, в ходе реакции все продукты частично адсорбируются на поверхности реактора, а часть из них, особенно альдегиды, перекись водорода, т.е. молекулы с наиболее низкими значениями энергии связи (НО--ОН и RCOH), распадаются на радикалы, образуя Z...OH и Z...R, где Z-активные центры поверхности. При подаче свежей смеси возможно протекание поверхностных реакций с последующим выходом активных центров в объем.



Концентрации радикалов, образовавшихся в реакциях (I, II, III), низкие, но тем не менее достаточны, чтобы ускорить реакции зарождения цепей и тем самым сократить период индукции реакции.

На примере медленного и холоднопламенного окисления пропана показано, что химическая реакция активизирует поверхность реактора. При непосредственно повторном проведении реакции наблюдается сокращение периода индукции на 20-25%. Вместе с тем в развитом процессе максимальная скорость реакции и общая концентрация свободных радикалов остаются неизменными. Установлено, что наблюдаемый эффект полностью исчезает при глубокой ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) откачке реактора в течение 45-60 мин. Результаты сравнительных оценок выявляют дополнительные возможности влияния гетерогенных факторов на протекание реакции и позволяют корректировать процесс.

#### Литература

1. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. -М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. -Ереван: Из-во АН Арм ССР, 1975.
3. Гарибян Т.А., Григорян Р.Р., Манташян А.А., Налбандян А.Б. //Арм. хим. ж. -1972. -25. -N2. -С. 95.
4. Налбандян А.Б., Варданян И.А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. -Ереван: Изд-во, Арм ССР. -1981.
5. Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. ДАН ССР. -1977. Т. 235, N2. -С.381.
6. Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А. Физика горения и взрыва. - 1976, N5. -С. 789.
7. Гукасян П.С., Манташян А.А. //Хим. физика. -1997. -Т. 16, N3. -С.92.

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА НА ПЛАТИНОВОМ И ОКИСНОПЛАТИНОТИТАНОВОМ ЭЛЕКТРОДАХ

К. Хизанцян, С. Саргсян

Охране водных ресурсов, особенно поверхностных вод, от промышленных, сельскохозяйственных и бытовых загрязнений уделяется большое внимание. Примеси и загрязнения в воде бывают как неорганического, так и органического происхождения.

Непосредственное определение органических соединений в воде, применяемой в энергетике является важным вопросом, поскольку их определяют косвенным путем используя в качестве окислителя марганцовокислый калий (KMnO<sub>4</sub>), в кислой среде [1].

Перманганатом калия окисляются не только органические соединения, но и некоторые легкоокисляющиеся минеральные вещества. В то же время некоторые органические вещества не окисляются перманганатом калия. Поэтому окисляемость характеризует содержание органических соединений лишь приблизительно. В этом отношении электрохимический метод может оказаться весьма полезным для определения концентрации органических веществ.

Органические вещества из сточных вод наиболее полно могут быть удалены путем электроокисления. Сущность этого метода заключается в окислительной деструкции органических загрязнений прямым или косвенным путем [2]. В качестве объекта исследования нами был выбран фенол, поскольку это вещество является типичным загрязняющим компонентом многих природных и сточных вод. Кроме того, фенольные структуры характерны для основных природных органических веществ (полифенолы, гуминовые и фульвокислоты). Электроокисление фенола на вращающемся платиновом электроде было исследовано в работе [3], в которой сделан вывод о том, что в электрохимической стадии окисления фенола принимают участие поверхностные окислы. Исследования адсорбции фенола на платине как методом меченых атомов [4], так и импульсными методами [5] показали, что в области потенциалов электроокисления наблюдается сильная хемосорбция фенола. Настоящая работа посвящена изучению процесса электроокисления фенола на платиновом и окисноплатинотитановом электродах.

Методом снятия поляризационных кривых был изучен процесс окисления фенола в области потенциалов 0,6-1,4 В на платиновом и окисноплатинотитановом (ОПТА) электродах.

Исследования проводили на импульсном потенциостате ПО-5122 (модель 04) и потенциостате П-5728М с использованием сложных потенциодинамических импульсов. Для снятия поляризационных кривых скорость

наложения потенциала составляла  $V = 0,0125B \cdot c^{-1}$ . Эта скорость соответствовала получению стационарных поляризационных кривых. Предварительно анодно-катодная активация до начала эксперимента и перед снятием каждой поляризационной кривой обеспечивала получение хорошо

воспроизводимых результатов. Электроды представляли собой торец платиновой или титановой проволоки, впаянной в стекло. На торец титановой проволоки термическим разложением раствора хлорплатината при 450 °С наносился слой окисла платины по методике, близкой к описанной в работе [6].

На рис. 1 приведены типичные поляризационные кривые электроокисления фенола в 0,5M растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В концентрированных растворах фенола поляризационные кривые в полулогарифмических координатах как на платиновом, так и на ОПТА имеют два тафельевских участка на восходящей ветви кривой: первый – при низких плотностях тока с наклоном ~ 70...75 мВ, второй – при более высоких плотностях тока с наклоном ~ 120 мВ.

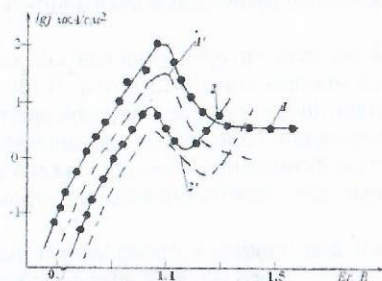


Рис. 1. Поляризационные кривые окисления фенола в растворах 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с различным содержанием фенола (1.1'-2, 2.2'-1M) на платиновом (1.2) и окисноплатинотитановом электродах (1.2')

При  $E_r \approx 1$ В поляризационные кривые проходят через максимум, затем электроокисление фенола падает вследствие торможения процесса адсорбированным кислородом.

Поляризационные кривые электроокисления фенола на окисноплатинотитановом электроде (ОПТА) в 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> полностью аналогичны кривым, снятым на платиновом электроде (рис.1). Несколько выше перенапряжение выделения кислорода, при этом раньше наблюдается отклонение поляризационных кривых от тафельевской зависимости в области высоких плотностей тока из-за омических потерь (вероятно, сказываются омические потери в окисной пленке).

Увеличение тафельевского наклона с ростом анодного значения потенциала является следствием уменьшения заполнения поверхности хемосорбированным фенолом.

Стационарная скорость электроокисления фенола на гладком платиновом электроде сильно возрастает с ростом объемной концентрации фенола и описывается уравнением

$$j = k \cdot c^\alpha,$$

где  $\alpha = 2,7 \dots 2,9$  при всех изученных потенциалах.

При изучении влияния рН раствора на скорость окисления фенола выяснилось, что при изменении рН от 0,5 до 14 область потенциалов окисления фенола меняется примерно так же, как и потенциал обратимого водородного электрода. Это указывает на то, что в замедленной стадии окисления принимают участие частицы ONадс, образующиеся в предшест-

вующей быстрой электрохимической стадии разряда молекулы воды или ионов OH<sup>-</sup>.

С увеличением рН раствора при постоянном потенциале наблюдается спад скорости окисления фенола (рис. 2), который, по-видимому, связан с тем, что фенол в щелочных растворах образует фенолят, адсорбция которого из-за сил взаимного расталкивания ниже, чем фенола.

Для выяснения вопроса, является ли адсорбция лимитирующей стадией процесса окисления, была исследована кинетика адсорбции фенола при потенциалах его окисления. Измерения скорости адсорбции фенола показали, что в области потенциалов окисления (0,6...1,0 В) скорость адсорбции не может быть замедленной стадией окисления.

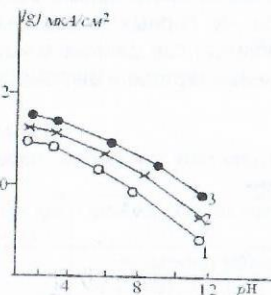


Рис. 2. Зависимость скорости окисления фенола от рН раствора при потенциалах 0.9(1), 1.0(2), 1.1В(3)

Замедленной стадией процесса электроокисления является стадия взаимодействия ONадс., образованного в предшествующей быстрой электрохимической стадии, с хемосорбированной органической частицей, которая в концентрированных растворах фенола может представлять собой некоторую конденсированную поверхностную систему.

Из полученных результатов следует, что фенол довольно плохо окисляется даже на таких каталитически активных электродах, как гладкая платина и ОПТА. Заметные токи на гладком платиновом электроде наблюдаются только при содержании фенола в растворе.

#### Литература

1. Вихрев В. Ф., Шкроб М.С. Водоподготовка.- М.: Энергия, 1976.
2. Светашова Е. С., Сафин Р. С., Краснобородько И. Г., Водольян Р.И. и др. ЖПХ.- 1976.-№10.-С 2244.
3. Гинбург В. И. Ж. физ. химии -1959-Т. 33-С.1504.
4. Казаринов В. Е., Фрумкин А. Н., Пономоренко Е. А., Андреев В. Н. //Электрохимия.- 1975.-№6.-С. 860.
5. Левин Г. Д., Колосова Г. М., Васильев Ю. Б. //Электрохимия.-1976.- №12.-С.1829.
6. Iwakuza S., Fukuda K., Tawura H. Elektrochim. Acta.-1976.-№21.- V.501.

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕДАЧИ, ВКЛЮЧЕННОЙ В КОРОБКЕ ПЕРЕДАЧ, НА КОЛИЧЕСТВО ОКСИДА УГЛЕРОДА В ОТРАБОТАВШИХ ГАЗАХ АВТОМОБИЛЯ

Н. Гаспарян

Как при подъемах на дорогах, с целью успешного преодоления, так и при спусках, во избежание нарастания скорости автомобиля до недопустимых значений и предотвращения вследствие этого возможных дорожно-транспортных происшествий, водитель, в основном, использует промежуточные передачи. При этом частота изменения передач в горных условиях эксплуатации несколько раз превышает частоту переключений, совершенных на равнинных дорогах [1,2]. Об этом свидетельствуют также результаты дорожных испытаний, проведенные нами на горных и равнинных участках. Эти результаты приведены в таблице, где данные в числителе соответствуют автомобилю ПЕЖО, а в знаменателе – автомобилю ВАЗ.

Таблица  
Количество переключений тормозного механизма, сцепления и коробки передач автомобилей ВАЗ и ПЕЖО на различных участках дорог

Условия дороги	Количество переключений на участке дороги, длиной 50км							Ср. скор., км/ч
	Механизм Сцепления	Тормозной механизм	Включенная передача					
			I	II	III	IV	V	
Равнинная дорога (Ереван-Арарат)	$\frac{91}{65}$	$\frac{62}{57}$	-	$\frac{2}{3}$	$\frac{5}{7}$	$\frac{11}{18}$	$\frac{19}{-}$	$\frac{72}{64}$
Горная дорога (Ерас-хаван-Вайк)	$\frac{251}{303}$	$\frac{230}{235}$	-	$\frac{6}{10}$	$\frac{27}{42}$	$\frac{64}{86}$	$\frac{12}{-}$	$\frac{60}{51}$

Из таблицы очевидно, что на горных дорогах количество переключений упомянутых механизмов по сравнению с равнинными дорогами увеличивается. Так, для автомобиля ПЕЖО это увеличение соответственно составляет: для механизмов сцепления – 2,75, для тормозных механизмов – 3,70, для II, III, IV передач – в 3,0, 5,4 и 5,8 раз соответственно.

Однако применение низших передач приводит к уменьшению средней скорости движения автомобиля. В связи с этим теоретический и практический интерес представляет исследование влияния включенной передачи на количество отработавших газов.

С целью прояснения данного вопроса нами были проведены эксплуатационные испытания автомобиля ВАЗ, на основании результатов которых построены графики (рис 1-3). Испытания проводились на характерных горных дорогах, пролегающих на высоте 1000-1800м над уровнем моря. Содержание СО измерялось непосредственно по известной методике [3], сущность которой заключается в том, что количество СО измеряется непосредственно при движении автомобиля. Во время испытаний в автомобиле, кроме водителя, находились также 3 человека, при этом общая масса автомобиля составляла 1315кг.

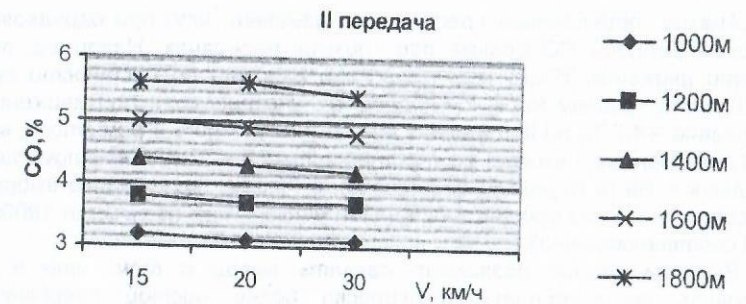


Рис. 1. Выбросы СО на второй передаче в зависимости от высоты местности и скорости движения

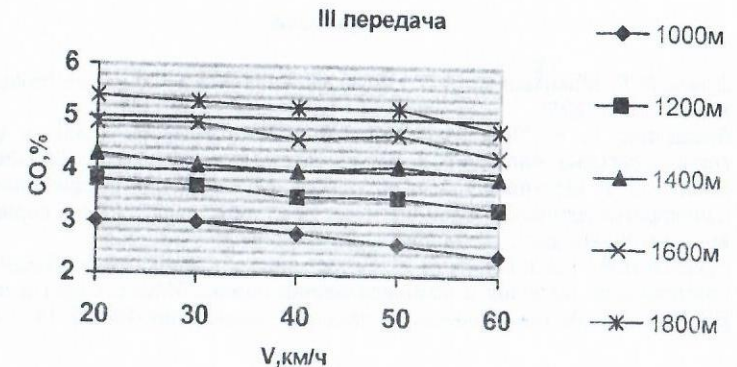


Рис. 2. Выбросы СО на третьей передаче в зависимости от высоты местности и скорости движения

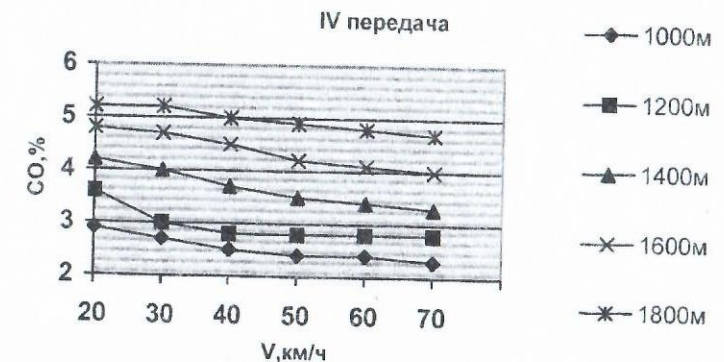


Рис. 3. Выбросы СО на четвертой передаче в зависимости от высоты местности и скорости движения

Анализ приведенных графиков показывает, что при одинаковых скоростях выбросы CO больше при низших передачах. Например, при скорости движения 30км/ч, если дорога пролегает по местности высотой 1400м над уровнем моря, выбросы CO составляют: при движении на II передаче – 4,2 %, на III передаче – 4,1%, на IV– 4,0%. Кроме того, выбросы CO тем меньше, чем меньше высота местности. Так, для автомобиля, движущегося на III передаче со скоростью 60км/ч, количество выбросов на высоте 1000м над уровнем моря вдвое меньше, чем на высоте 1800м (2,4 и 4,8 соответственно).

Вышеизложенное позволяет сделать вывод о том, что в горных условиях эксплуатации экологически более чистой энергетической установкой [4] является та, конструкция которой в более полной мере приспособлена к таким эксплуатационным условиям.

#### Литература

1. Двали Р. Р. Махалдиани В. В. Механическая тяга в горной местности. -М.: Наука. 1970.- 235с.
2. Леиашвили Г. Р. Повышение эффективности автомобилей в условиях горного региона: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. -Минск, 1989.-36с.
3. Ерицян С. Г. Исследование и нормирование изменения выбрасываемых от автотранспортного подвижного состава токсичных газов в горных условиях: Автореф.дис.... канд. техн. наук. -Ереван, 2001. -20с.
4. Луканин В.Н., Трофименко Ю. В. Экологически чистая автомобильная энергоустановка: понятия и количественная оценка//Итоги науки и техники, ВИНТИ.Сер.Автомобильный и городской транспорт.-1994.Т-18.- 140с.