

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ա Լ Ե Գ Ի Ա

Ս. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Ն. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Ն. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Ն. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Ն. Սահրաշյան, Ս. Գ. Մանվելյան, Ն. Ա. Մատնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Ն. Վարդանյան,
Ս. Ա. Ցեր-Դանեկյան (սլոտ-մարտնչագործ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадамян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Мантяшян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24րդ հեռ. 56-68-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-06-31

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
 БУТАНА В ОБЛАСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО
 ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА

Е. А. ПОЛАДЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1979

Изучены кинетические особенности реакции окисления бутана в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Установлено, что в этой области падения скорости (350—390°) уменьшаются также скорости накопления всех продуктов, за исключением перекиси водорода. При этом наблюдается увеличение отношения выходов олефинов к выходу кислородсодержащих продуктов. Анализ кинетических данных приводит к выводу что в области ОТК уменьшается также эффективность разветвления в результате конкуренции реакции ацетильных радикалов

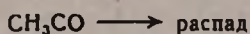
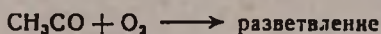
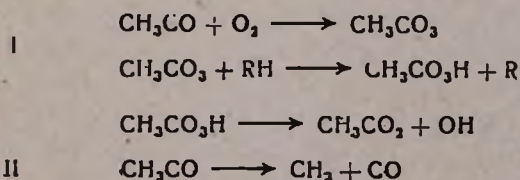


Рис. 3, табл. 1, бабл. ссылок 5.

Как было показано в работе [1], в процессе газофазного окисления пропана в области отрицательного температурного коэффициента (ОТК) максимальной скорости реакции с повышением температуры уменьшается максимальная концентрация радикалов. Этот факт свидетельствует о том, что уменьшение скорости связано с уменьшением разветвления.

В работе [2] проведено подробное кинетическое исследование реакции окисления пропана и показано, что одной из причин ОТК может быть конкуренция двух процессов с участием ацетильных радикалов.



При низких температурах преобладает первый процесс, являющийся по существу процессом разветвления. С повышением температуры усиливается вторая реакция, следовательно, уменьшается эффективная скорость разветвления. Для проверки этой точки зрения на примере других углеводородов и выявления общих причин, приводящих к явлению ОТК для различных углеводородов, в настоящей работе изучалось термическое окисление *n*-бутана при 350 и 378° в области ОТК, а также при 315° вне области ОТК.

Реакция изучалась в статических условиях в кварцевом цилиндрическом реакторе ($d=6,9$ см, $l=20$ см). Продукты реакции анализировались хроматографически. Методика эксперимента в целом подробно описана в [3]. Реагирующая

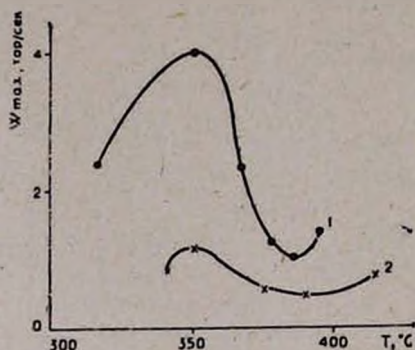


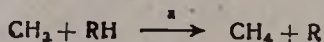
Рис. 1. Кинетические кривые накопления бутана в различных температурах.

смесь состава $C_4H_{10}:O_2=1:1$ впускалась в реактор при давлении $P_{исх.} = 150$ тор. Ранее нами изучалось окисление пропана при более высоких давлениях ($P_{исх.} = 250$ тор), однако в случае бутана в этих условиях время реакции сильно сокращается и работать становится неудобно.

При каждой температуре изучалась кинетика накопления промежуточных продуктов реакции, а также кинетика изменения давления в реакторе.

На рис. 1 представлены температурные зависимости максимальных скоростей, построенные по изменению давления в реакторе: ΔP для реакции окисления бутана (кр. 1) и пропана (кр. 2) при $P_{исх.} = 150$ и 250 тор, соответственно. Как видно, наблюдается полное совпадение области ОТК (350—390°) для окисления обоих углеводородов. При этом скорость окисления бутана больше, несмотря на то, что исходное давление в этом случае было меньше. Можно отметить также, что и уменьшение скорости в области ОТК в этом случае более резкое.

По данным [2], наиболее характерным для области ОТК в случае окисления пропана было уменьшение скорости накопления всех продуктов реакции (за исключением перекиси водорода и метана) симбатно скорости процесса. В области ОТК при этом возрастала скорость накопления метана. Этот факт является серьезным аргументом в пользу предположения о том, что в области ОТК усиливается реакция II, т. е. усиливается генерация радикалов CH_3 . Последние могут взаимодействовать не только с кислородом ($CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2$), но и с исходным углеводородом и молекулами промежуточных продуктов, образуя метан.



Максимальные скорости накопления основных промежуточных и конечных продуктов реакции окисления

Бутан ($C_4H_{10} : O_2 = 1 : 1$, $P_{исх.} = 150 \text{ тор}$)

$T, ^\circ C$	Булены	CH_2O	H_2O_2	C_2H_4	CH_4	CO	CO_2	CH_3OH	CH_3CHO	Ацетон	Муравьиная кислота	Уксусная кислота
315	1,1	0,34	0,28	0,18	0,116	1,00	0,44	0,24	0,22	0,01		
350	2,5	0,75	0,18	0,22	0,07	1,20	0,40	0,60	0,40	0,02	0,75	0,33
378	1,1	0,56	0,25	0,13	0,06	0,75	0,60	0,16	0,20	0,01	0,22	0,06

Пропан ($C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, $P_{исх.} = 250 \text{ тор}$)

$T, ^\circ C$	C_3H_6	CH_2O	H_2O_2	C_2H_4	CH_4	CO	CO_2	CH_3OH	CH_3CHO	Ацетон	$HCOOH$	Уксусная кислота
350	0,35	0,11	0,08	0,14	0,050	1,5	0,13	0,73	0,15	0,012	0,05	0,015
375	0,10	0,05	0,08	0,08	0,075	0,7	0,08	0,05	0,02	0,004	0,03	0,010

В таблице представлены значения максимальных скоростей накопления основных промежуточных и конечных продуктов в реакции окисления бутана, рассчитанные на основании кинетических кривых при 315, 350 и 378°. Для сравнения приводятся также данные, полученные при окислении пропана при 350 и 375°. Как видим, при окислении бутана максимальные скорости накопления всех продуктов, за исключением H_2O_2 , CO_2 и H_2O в области ОТК также уменьшаются симбатно максимальной скорости реакции. Скорости накопления H_2O_2 и CO_2 растут, скорость накопления воды остается постоянной. Однако скорость накопления метана в этом случае не растет с ростом температуры, как это было в случае пропана. Уменьшение скорости накопления метана, возможно, связано с усилением других конкурирующих реакций метильных радикалов. В частности, в процессе окисления бутана могут усиливаться реакции присоединения радикалов CH_3 к олефинам:



Имеющиеся литературные данные по константам скоростей обрыва и присоединения [4] свидетельствуют о том, что реакция (б) в области ОТК в случае окисления бутана, по крайней мере, не должна уступать реакции отрыва (а). Оценка показывает, что если пользоваться экспериментальными данными по накоплению олефина и расхода бутана, то при 350° $W_b/W_a = 2,25$.

О протекании реакции присоединения радикалов к олефинам в условиях, при которых изучалось окисление бутана, свидетельствуют также кинетические кривые накопления олефинов (рис. 2). Одна из этих кривых проходит через максимум при $T=350^\circ$, т. е. расход олефина более эффективен при этой, а не при более высокой или низкой температуре. Именно при $T=350^\circ$ скорость общего процесса окисления наибольшая и в соответствии с данным [1] концентрация радикалов тоже наибольшая. Поэтому реакции присоединения, уводящие олефины, и в частности реакция (б), в этих условиях должны протекать наиболее эффективно.

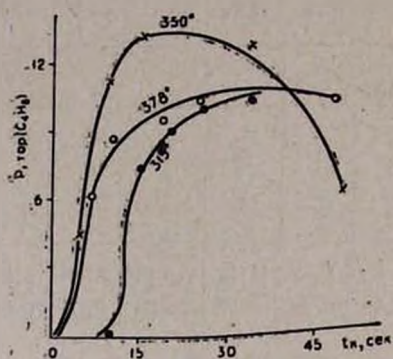


Рис. 2. Температурные зависимости максимальных скоростей при окислении бутана (1) и пропана (2).

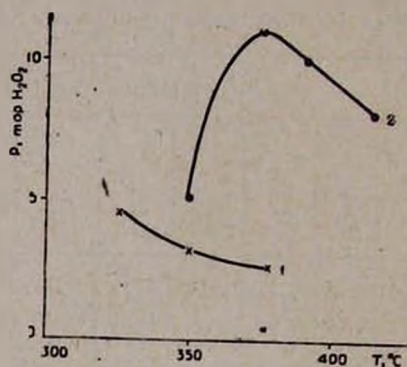
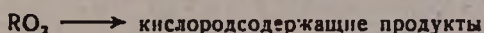
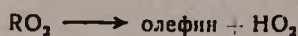


Рис. 3. Изменение максимальных концентраций перекиси водорода в реакции окисления бутана (1) и пропана (2).

Выход другого промежуточного продукта процесса— H_2O_2 , который может быть донором водорода в реакции (а), в случае окисления бутана уменьшается с температурой, а пропана, наоборот, повышается (рис. 3). Отношение выхода олефина к перекиси водорода в процессе окисления бутана выше, чем в процессе окисления пропана. Так, например, $(\text{олефин})_{\text{макс.}}/(H_2O_2)_{\text{макс.}}$ при $T=350^\circ$ составляет 5,4, а при 378° —5,5, тогда как в случае пропана это отношение меньше и равно 3,2 при $T=350^\circ$ и 1,8 при $T=378^\circ$. Эти данные указывают на то, что реакция присоединения (б) в случае окисления бутана должна протекать более эффективно. В процессе окисления бутана в области ОТК скорость накопления H_2O_2 с ростом температуры повышается, в то время как при окислении пропана она остается постоянной. Вместе с тем максимальные концентрации H_2O_2 в случае бутана уменьшаются, а пропана—повышаются. Источником образования H_2O_2 , очевидно, являются радикалы HO_2 , образующиеся по реакции: $RO_2 \rightarrow \text{олефин} + HO_2$. Можно предположить, что при переходе от пропана к бутану, т. е. с увеличением длины углеводородного радикала R облегчается указанная выше реакция образования олефина.

Интересно отметить, что при окислении бутана так же, как и при окислении пропана, в области ОТК с повышением температуры происходит увеличение отношения выхода олефинов к выходу кислородсодержащих продуктов. Так, это отношение при 350° составляет 0,7, а при 378°—1,37, а в случае пропана—0,9 и 1,6 при 350 и 375°, соответственно. Данное обстоятельство говорит в пользу представлений о том, что образование олефинов и кислородсодержащих продуктов связано с конкуренцией двух типов реакций перекисных радикалов:



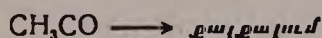
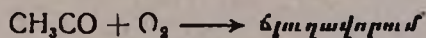
Первая из этих реакций протекает со значительной энергией активации (~33 ккал/моль) [5], поэтому с ростом температуры усиливается образование олефинов, что и соответственно должно приводить к ослаблению окислительного направления процесса.

**ԲՈՒՏԱՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՍՔՄԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿ
ՑՈՒՐԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՔԱՑԱՍՍԱԿԱՆ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ**

Ե. Ա. ՓՈԼԱԴԻԱՆ Ե Ա. Ա. ՄԱՆՔԱՇԻԱՆ

Բուտանի օքսիդացման ռեակցիայում արագության բացասական շեղմամբ սիճանային գործակցի տիրույթում ուսումնասիրված է կինետիկ վարքը ցույց է տրված, որ արագության փոքրացման տիրույթում (350—390°) բոլոր արգասիքների (բացի ջրածնի պերօքսիդից) կուտակման արագությունները փոքրանում են: Գտնված է, որ այդ տիրույթում օլեֆինների հարաբերությունը թթվածնավոր արգասիքներին աճում է:

Էքսպերիմենտալ տվյալների քննարկումը ցույց է տվել, որ բացասական շեղմաստիճանային գործակցի տիրույթում փոքրանում է նաև ճյուղավորման էֆեկտիվությունը ացետիլ ռադիկալների ռեակցիաների մրցակցության հետևանքով:

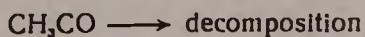


**KINETIC CHARACTERISTICS OF THE THERMIC OXIDATION
REACTION OF BUTANE IN THE NEGATIVE TEMPERATURE
COEFFICIENT REGION**

Ye. A. POLADIAN and A. A. MAN'ASHIAN

The kinetic behaviour of the oxidation reaction of butane has been studied in the region of negative temperature coefficient (NTC).

It has been established that in the region of 350—390°C accumulation rates of all products decrease, except those of hydrogen peroxide. An increase in the ratios of olefine yields of those of oxygen-containing products has been observed. Analysis of kinetic data leads to the conclusion that in the NTC region the branching effectivity decreases as a result of the following competing reaction of acetyl radicals.



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, Г. Л. Григорян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 201, 1392 (1972).
2. Е. А. Поладян, А. А. Манташян, Арм хим. ж., 29, 131 (1976).
3. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 28, 160 (1975).
4. В. Н. Кондратьев, Сб «Константы скорости газофазных реакций», М., Изд. «Наука», 1971.
5. J. Helcklen, International oxidation symposium (original Manuscripts), 1, 343 (1967).

О СКОРОСТИ ПОЛНОГО ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Р. М. МИРЗАХАНЫАН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 25 V 1979

Получены уравнения, позволяющие определить скорость полного псевдооживления слоя бесформенных и сферических твердых частиц.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 6.

При проектировании каталитических реакторов и других аппаратов химической технологии, работающих в кипящем слое твердых частиц, важным вопросом является определение скорости полного псевдооживления слоя. Известно, что переход неподвижного слоя сыпучего материала в псевдооживленный происходит постепенно, в некотором интервале изменения скоростей оживляющего агента. Переходная область начинается при скорости потока u' (неплотно упакованные отдельные частицы в слое начинают перемещаться) и заканчивается при скорости полного псевдооживления $u_{\text{п}}$ (все частицы в слое становятся взвешенными). На рис. 1 скорости u' и $u_{\text{п}}$ представлены как абсциссы соответствующих точек кривых псевдооживления, изображающих зависимости перепада давления в слое ΔP от скорости потока u при различных состояниях слоя. Линиям 1 и 2 соответствуют случаи, когда частицы в слое упакованы более и менее плотно. Линия 3 показывает процесс перехода в псевдооживленное состояние наиболее рыхло упакованных частиц; она же изображает процесс обратного хода—превращения псевдооживленного слоя в неподвижный при уменьшении скорости u . Абсцисса точки a пересечения линии обратного хода 3 и линии постоянного веса зернистого слоя на единицу поперечного сечения $\Delta P_{\text{п}} = \text{const}$ принимается как скорость начала псевдооживления u_0 . Однако при этой скорости часть твердых частиц в слое остается неподвижной. Дальнейшее увеличение скорости потока от u_0 до $u_{\text{п}}$ приводит к псевдооживлению всех частиц: одновременно идет «упорядочение» каналов между частицами при постоянной порозности слоя ϵ [1]. При скорости полного псевдооживления $u_{\text{п}}$ слой в целом полностью псевдооживлен.

Когда оживающим агентом является жидкость, то обычно при скоростях выше, чем $u_{н}$, слой равномерно расширяется. При газовом псевдоожении при скоростях потока больших, чем $u_{н}$, слой, состоящий из очень мелких частиц, также может равномерно расширяться до определенной скорости $u_{в}$, после чего начинают образовываться пузыри. Однако в большинстве случаев отношение $u_{в}/u_{н}$ незначительно отличается от 1, и пузыри образуются сразу при скоростях, превышающих $u_{н}$. Установлено [2], что, если в неоднородном псевдооживленном слое нет перегородок и других вставок, увеличивающих перепад давления выше $\Delta P_{н}$, через непрерывную фазу газ проходит со скоростью $u_{н}$ (относительно твердых частиц), причем эта фаза сохраняет порозность v .

Таким образом, скорость полного псевдооживления $u_{н}$ является важной характеристикой неоднородного псевдооживленного слоя, необходимой для практических расчетов и научных исследований. Как отмечается в литературе, точное определение значения $u_{н}$ представляет значительные трудности [3]. В настоящей статье предлагается метод определения скорости полного псевдооживления $u_{н}$ достаточно монодисперсных сыпучих материалов в зависимости от свойств твердых частиц и оживающего агента.

На рис. 1 приведена также линия 4 зависимости перепада давления ΔP от скорости газа относительно частиц u при пневмотранспорте сыпучих материалов по вертикальным трубам в сплошном потоке, т. е. без газовых пузырей [4].

Нами показано [4], что движущийся в сплошном потоке слой сыпучего материала практически сохраняет порозность v . Точка n пересечения линии 4 с линией $\Delta P_{н} = \text{const}$ соответствует точке начала пневмотранспорта, когда частицы сыпучего материала начинают приобретать движение, направленное вверх. Очевидно, что пневмотранспорт начинается, когда все частицы слоя псевдооживлены и точка n одновременно соответствует полному псевдооживлению слоя, а ее абсцисса $u_{н}$ показывает значение скорости полного псевдооживления частиц.

Линия 4, изображающая гидравлическое сопротивление движущегося зернистого слоя, описывается известным уравнением определения перепада давления неподвижного слоя с введением в него скорости воздуха u относительно движущихся частиц.

$$\Delta P = \lambda \frac{3(1-v)}{2\varepsilon^3 \Phi} \frac{l}{d} \cdot \frac{\rho u^2}{2} \quad (1)$$

где l — длина участка слоя, м; ρ — плотность газа, кг/м³; Φ — фактор

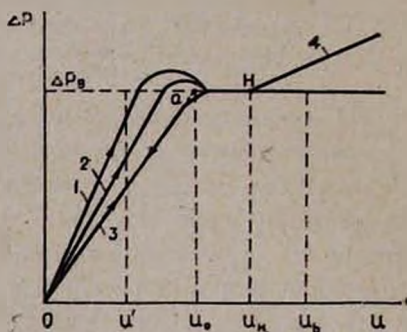


Рис. 1. Характерные кривые псевдооживления (1—3) и кривая пневмотранспорта (4).

формы частиц—отношение поверхности эквивалентного шара к поверхности частиц; \bar{d} — средний диаметр эквивалентного шара, имеющего тот же объем, что и бесформенная частица сыпучего материала, m .

Коэффициент сопротивления λ зависит от гидродинамического режима движения газа через поры слоя, определяемого величиной приведенного критерия Рейнольдса

$$Re = \frac{2u_p \bar{d}}{3(1 - \varepsilon) \mu} \quad (2)$$

где μ —вязкость газа, $кг/м \cdot с$. В результате обработки опытных данных пневмотранспорта с различными сыпучими материалами, характеристики которых приведены в таблице, найдено следующее выражение для определения λ [5]:

$$\lambda = \frac{122,3}{Re} \cdot \frac{u_n}{u} + 2,34 \left(\frac{u_n}{u} \right)^{0,25} \quad (3)$$

Таблица

Характеристики испытываемых материалов

Материал	\bar{d} , мм	ρ_r , $кг/м^3$	ε	Φ
Кварцевый песок	0,23	2640	0,47	0,828
Кремнемедный сплав	0,17	2470	0,506	0,711
Карбамид	1,08	1335	0,435	0,875
Вермикулит	0,33	392	0,577	0,755
Перлит	0,45	142	0,58	0,787
Титано-магниевого концентрат	0,164	4510	0,505	0,761
Пшеница	3,57	1334	0,43	0,8
Алюмосиликат	3,25	1260	0,46	1

Подставляя в уравнения (1), (2), (3) значение u_n вместо u и решая их совместно, получаем выражение для определения перепада давления ΔP в точке начала пневмотранспорта.

$$\Delta P = \left[\frac{137,59(1 - \varepsilon)^2 \rho u_n}{\varepsilon^3 \Phi^2 \bar{d}^2} + \frac{1,755(1 - \varepsilon) \rho u_n^2}{\varepsilon^3 \Phi \bar{d}} \right] l \quad (4)$$

Этот перепад давления равен весу твердых частиц ΔP_B

$$\Delta P_B = g(\rho_r - \rho)(1 - \varepsilon)l \quad (5)$$

где ρ_r — плотность твердых частиц, $кг/м^3$.

Приравнявая ΔP к ΔP_B и проведя несложные преобразования, получим

$$\frac{137,59(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 \Phi^2} \cdot \frac{u_n \bar{d} \rho}{\mu} + \frac{1,755}{\varepsilon^3 \Phi} \left(\frac{u_n \bar{d} \rho}{\mu} \right)^2 = \frac{g \bar{d}^3 \rho (\rho_r - \rho)}{\mu^2} \quad (6)$$

Так как $\frac{u_n \partial \rho}{\mu} = Re_n$ — критерий Рейнольдса, базирующийся на u_n ,
 $\frac{g \partial^2 \rho (\rho_T - \rho)}{\mu^2} = Ar$ — критерий Архимеда, получим

$$\frac{1,755}{\varepsilon^3 \Phi} Re_n^2 + \frac{137,59 (1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 \Phi^2} Re_n - Ar = 0 \quad (7)$$

Решение этого уравнения дает

$$Re_n = \frac{39,1994 (1 - \varepsilon)}{\Phi} \left[\sqrt{1 + \frac{\varepsilon^3 \Phi^3}{2696,7248 (1 - \varepsilon)^2} Ar} - 1 \right] \quad (8)$$

Фактор формы Φ и порозистость ε определяются приведенными в литературе методами [1, 6].

Для сферических частиц $\Phi = 1$, $\varepsilon = 0,437$ [6] и вместо уравнения (8) имеем

$$Re_n = 22,0693 \left(\sqrt{1 + 9,7631 \cdot 10^{-5} Ar} - 1 \right) \quad (9)$$

На рис. 2 приведена кривая зависимости $Re_n = f(Ar)$ согласно уравнению (9) (линия 1). Как видим, функцию $Re_n = f(Ar)$ для сферических частиц можно представлять также в виде зависимостей.

$$\text{При } Ar < 10 \quad Re_n = 1,077 \cdot 10^{-3} Ar \quad (10)$$

$$10 < Ar < 6300 \quad Re_n = 1,106 \cdot 10^{-3} Ar^{0,9885} \quad (11)$$

$$6300 < Ar < 235500 \quad Re_n = 8,572 \cdot 10^{-3} Ar^{0,7545} \quad (12)$$

$$Ar > 235500 \quad Re_n = 0,1995 Ar^{0,5} \quad (13)$$

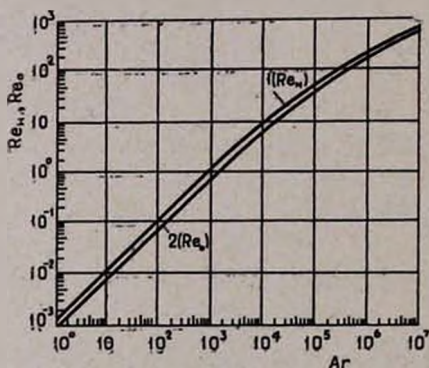


Рис. 2. Зависимости критериев Рейнольдса Re_n и Re_0 от критерия Ar для сферических частиц. 1 — по формуле (9); 2 — по формуле (14).

Для сопоставления на рис. 2 приведена также линия 2 зависимости $Re_0 = f(Ar)$ согласно уравнению Тодеса [1]:

$$Re_0 = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \sqrt{Ar}} \quad (14)$$

Здесь критерий Рейнольдса Re_0 базируется на скорость начала псевдооживления u_0 ($Re_0 = u_0 \rho_0 / \mu$). Как видно из рис. 2, в рассматриваемых пределах изменения Ar расчетные значения скоростей u_n в 1,2 – 1,5 раза превышают значения u_0 .

ՍՈՐՈՒՆ ԵՅՈՒԹԵՐԻ ՊՍԵՎՈՂԻԶԵՐՈՒԿԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Մ. ՄԻՐՋԱԽԱՆՅԱՆ

Նշված է, որ սորուն նյութի շերտում բոլոր մասնիկները պսևդոհեղուկացված վիճակի են հասնում եռացնող ազնտի (հեղուկ կամ գազ) որոշակի u_n արագության դեպքում: Լրիվ պսևդոհեղուկացման այդ u_n արագությունը միաժամանակ մասնիկների պնևմատրանսպորտի սկզբնական արագությունն է: Պնևմատրանսպորտի ժամանակ շարժվող շերտում ճնշման կորուստների որոշման բանաձևի և միավոր Կտրվածքի վրա սորուն նյութի ուղղաձիգ շերտի կշիռն արտահայտող բանաձևի համադրել լուծումից ստացվում է u_n արագությունը որոշելու հավասարում՝ $Re_n = f(Ar)$.

THE COMPLETE FLUIDIZATION VELOCITY OF DRY SUBSTANCES

R. M. MIRZAKHANIAN

It has been pointed out that in a dry substance layer all the solid particles are brought to the state of fluidization at a certain fluid velocity U_n (either liquid or gas), which at the same time represents the initial velocity of the pneumatic transport particles.

An equation in the form of $Re_n = f(Ar)$ was obtained permitting to determine the U_n value by solving the system of two equations: one representing the loss of pressure in the moving layer during the pneumotransport and the other expressing the weight of the steight layer of the dry substance with a unit cross area.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Э. Аэров, О. М. Тодес, Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем, Изд. «Химия», Л., 1968, стр. 142.
2. А. Г. Мирзаханян, Н. Х. Даниелян, Р. М. Мирзаханян, Межвузовский сб. науч. тр, сер. 19, хим. технология, вып. 2, Ереван, 1975, стр. 129.
3. Псевдооживление, под. ред. И. Ф. Девидсона и Д. Харрисона. Изд. «Химия», М., 1974, стр. 43.
4. Р. М. Мирзаханян, А. М. Гаспарян, Изв. АН Арм.ССР (сер. техн. наук), 21, № 3 (1968).
5. Р. М. Мирзаханян, Арм. хим. ж., 31, 583, (1978).
6. А. М. Гаспарян, Р. М. Мирзаханян, Изв. АН Арм.ССР (сер. техн. наук), 19, № 6, 48 (1966).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.113.1816:536.41

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМ
 $Ba(PO_3)_2-Na_2S(Na_2O)$ И $Ba(PO_3)_2-Na_2S-RF_2$

Н. М. АРУТЮНЯН, А. А. МАРГАРЯМ и В. Д. ХАЛИЛЕВ

Лаборатория особо прозрачных стекол ГОИ им. С. И. Вавилова, Ереван

Поступило 30 XI 1979

Приведены области стеклообразования и данные физико-химических исследований: ИК спектры, плотности, показатели преломления, кристаллизационные способности тиофосфатных и тиофторфосфатных стекол. Сделан вывод, что сера входит в составляющую часть анионной группировки строения стекла.

Рис. 4, библиографические ссылки 7.

Стекла, полученные на основе фосфатных и фторфосфатных систем, представляют большой интерес благодаря своим оригинальным оптическим и спектральным свойствам [1, 2]. Серусодержащие стекла обладают повышенной прозрачностью в инфракрасной области спектра [3].

Цель данной работы — получение и некоторые физико-химические исследования свойств стекол в системах $Ba(PO_3)_2-Na_2S(Na_2O)$ и $Ba(PO_3)_2-Na_2S-RF_2$ (где $R=Mg, Ca, Ba$).

Выбор компонента Na_2S связан с его высокой термической устойчивостью [4].

Варка стекол осуществлялась в стеклоуглеродных и корундовых тиглях при $1100-1150^\circ$ в атмосфере сухого аргона в течение 30—60 мин. в количестве 10—15 г. Применялись реактивы марки «х. ч.» и «ос. ч.».

Плотность стекол определяли пикнометрически (точность до $\pm 0,0001$ г/см³), показатель преломления — иммерсионным методом на микроскопе МИН-8 (точность до $\pm 0,0003$). ИК спектры стекол получены на приборе UR-20 в диапазоне $400-1600$ см⁻¹ (4 мг измельченного стекла запрессовано в 700 мг KBr). Скорость сканирования составляла 64 см⁻¹ мин⁻¹. Кристаллизационная способность стекла определялась визуально-политермическим методом в графитовых лодочках, в градиентной печи в атмосфере аргона в течение 30 мин.

Обсуждение результатов

Изучение стеклообразования в системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$ (рис. 1) показало, что с увеличением ионного радиуса, вводимого с фторидом катиона, область стеклообразования уменьшается. Введение фторидов в стеклообразный $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ приводит к образованию пирофосфатных и различных металлофторидных структурных единиц. В системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$ большую область стеклообразования имеют стекла с MgF_2 (рис. 1). Это связано с образованием анионных группировок $[\text{MgF}_4]$, $[\text{MgF}_6]$, которые также могут участвовать в построении сетки стекла.

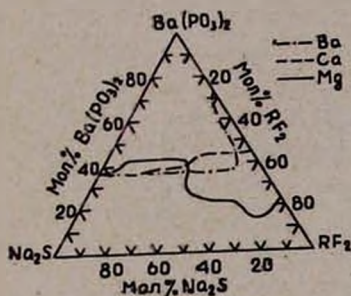


Рис. 1. Области стеклообразования в системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$.

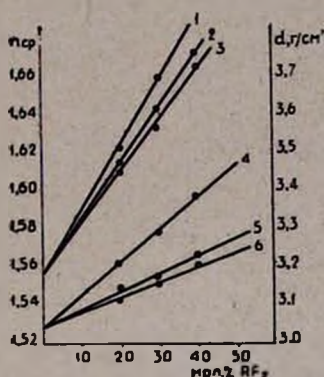


Рис. 2. Зависимости показателей преломления (α — 1, 2, 3) и плотностей (σ — 4, 5, 6) стекол системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$ по разрезу $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 = 50$ мол. %.

Кристаллизационная способность (КС) изученных стекол с ростом содержания Na_2S и RF_2 увеличивается из-за уворядочения элементов симметрии структурных мотивов в каркасе стекла [5]. Отметим, что в псевдобинарных системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S}$ (Na_2O) кислородсодержащие стекла по сравнению с серусодержащими обладают повышенной КС.

На рис. 2а, 2в представлены зависимости изменения плотности и показателя преломления системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$ от состава по разрезу $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 = 50$ мол.%. Как видим, введение фторидов щелочноземельных металлов приводит к увеличению плотности и показателя преломления этих стекол. Стекла, содержащие MgF_2 , имеют наименьшие значения n_{cp} и d . Указанные значения уменьшаются в ряду $\text{BaF}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{MgF}_2$.

Увеличение n_{cp} и d , по-видимому, связано с заменой серусоставляющей стекла на фториды щелочноземельных металлов, светопреломление и молекулярный вес которых имеют более высокие значения. При этом большое влияние оказывают катионы, вводимые с фторидами щелочноземельных металлов.

Эмпирическое описание валентных колебаний, а также результаты расчета форм колебаний цепи $[(\text{PO}_3)_2]_n$ в метафосфате бария [6] показывают, что интервалы частот 1310—1260, 1160—1060, 1020—870 и 770—670 см^{-1} принадлежат колебаниям групп $\nu_{as} \overline{\text{OP}\overline{\text{O}}}$, $\nu_s \overline{\text{OP}\overline{\text{O}}}$, $\nu_{as} \text{POP}$, $\nu_s \text{POP}$, соответственно. ИК спектр стеклообразного $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ сохраняет вышеприведенные характерные полосы поглощения [1]. Введение и дальнейшее увеличение концентрации Na_2S (Na_2O) в составе стекол существенным образом меняет структуру стеклообразного $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, что отчетливо видно из ИК спектров стекол, приведенных на рис. 3.

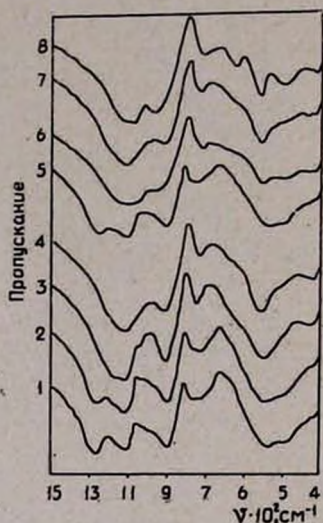


Рис. 3. ИК спектры стекол систем $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{O}$ (1—4); $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S}$ (5—8).

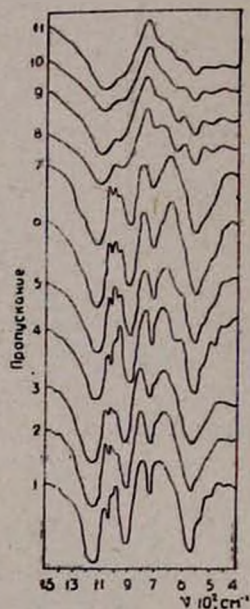


Рис. 4. ИК спектры стекол системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$ по разрезу $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2=50$ мол. %. MgF_2 : 1—20, 2—30, 3—40 мол. %; CaF_2 : 4—10, 5—20, 6—30, 7—40 мол. %; BaF_2 : 8—10, 9—20, 10—30, 11—40 мол. %.

Исчезновение полосы поглощения 1265—1260 см^{-1} в спектрах как серусодержащих, так и чисто оксидных стекол, говорит о разрыве цепи $(\text{PO}_3)_n$ в структуре стекол. Схожесть форм спектров стекол в системах с Na_2O и Na_2S указывает на образование, главным образом, одинаковых анионных групп в структурном каркасе стекол.

В ИК спектре с максимальным количеством Na_2O —40 мол. % (рис. 3, кр.4) проявляются полосы поглощения с частотами 1115—1110, 980, 915—910, 730—725, 560—555 см^{-1} , которые дают основание предположить существование пирофосфатных анионов $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$.

Отметим, что эти частоты соответствуют колебаниям групп $\nu_{as} \text{PO}_3$, $\nu_s \text{PO}_3$, $\nu_{as} \text{POP}$, $\nu_s \text{POP}$, $\delta_{as} \text{PO}_3$ иона P_2O_7 [6, 7].

На ИК спектрах серусодержащих стекол происходит смещение полос валентных колебаний анионных групп по сравнению с спектрами чисто кислородных стекол (1120—1070, 965—960, 720—715 см^{-1}) и появляются новые полосы с частотами 630—625 и 500 см^{-1} (рис. 3, кр. 8). По-видимому, сера, введенная в виде Na_2S , не улетучивается в процессе стеклообразования, а входит в состав нового анионного фрагмента, что приводит к существенному изменению ИК спектров данных стекол.

Рассмотрение спектров стекол тройных систем $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$ (рис. 4) с постоянным содержанием $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2=50$ мол. % показывает, что отсутствие полосы 1265 см^{-1} , служащей качественной оценкой содержания в структуре стекла метафосфатных группировок, а также изменение интенсивности полосы 1170 см^{-1} говорит о том, что структура стекол, содержащих 50 мол. % и менее $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, состоит только из пирофосфатных и различных металлофторидных структурных единиц.

При уменьшении содержания RF_2 и увеличении Na_2S в составе стекла основные изменения в спектрах происходят в интервале 700—400 см^{-1} , что характерно для колебаний группировок типа $[\text{MeOF}_6]^{4-}$ и структурных серусодержащих анионных фрагментов.

В стеклах, содержащих 20 мол. % и более Na_2S , появляется полоса в области 500 см^{-1} , интенсивность которой увеличивается с увеличением содержания серы в стекле.

**$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S} (\text{Na}_2\text{O})$ եվ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԳՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ն. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Վ. Դ. ԽԱԼԻԵՎ

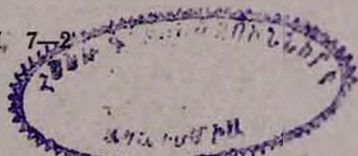
Ուսումնասիրվել է թիոֆոսֆատային և թիոֆտորֆոսֆատային ապակիների ապակեզոյացման տիրույթը և շահվել ֆիզիկո-քիմիական մի քանի հատկություններ (ԻԿ սպեկտրոսկոպիա, խտություն, բեկման ցուցիչ և բյուրեղացման ընդունակություն):

Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ հետազոտվող սիստեմներում ձեռնարկ ապակու բաղադրության մեջ է մտնում անիոնային խմբավորումների ձևով:

A PHYSICO CHEMICAL STUDY OF GLASSES OF
 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S}(\text{Na}_2\text{O})$ AND $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$ SYSTEMS

N. M. ARUTYUNIAN, A. A. MARGARIAN and V. D. KHALILEV

The glass formation regions of thiophosphate and thiofluorophosphate glasses have been determined and certain physico-chemical pro-



erties (IR spectra, density, refraction index and crystallization ability) measured. It has been concluded that in the investigated systems sulphur is involved in the glass composition as a part of the anion moiety.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Свойства и разработка новых оптических стекол, Сб. трудов, посвященных памяти проф. К. С. Евстропьева, 1977.
2. Г. П. Николина, В. Д. Халилов, Тезисы научно-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1972, стр. 50.
3. Z. A. Savage, S. Nielsen, VII Congr. of Glass, № 105. 307 (1965).
4. Справочник химика, «Основные свойства неорганич. и органич. соединений», Изд. «Химия», 1964.
5. Г. Т. Петровский, Оптическое стекло, Тр. ГОИ, Изд. «Машиностроение», Л., 34, вып. 170, 1972.
6. А. Н. Лазарев, А. П. Миргородский, И. С. Игнатьев, Колебательные спектры сложных оксидов, Изд. «Наука», Л., 1975.
7. Э. В. Полетаев, Колебательные спектры и строение анионов кристаллических метафосфатов, Сообщ. 2, Изв. АН КазССР, сер. хим., № 5, 1968.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА ОСНОВНЫМ
КРАСИТЕЛЕМ — АКРИФЛАВИНОМ

Л. А. ГРИГОРЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет
Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 X 1979

Для экстракционно-флуориметрического определения микрограммовых количеств золота предложен основной краситель акридинового ряда—акрифлавин (АФ). Хлораурат АФ экстрагируется дихлорэтаном из солянокислых растворов в интервале рН 0—2,7 в присутствии красителя АФ. Предел обнаружения золота 0,01 *мкг/мл*. Определению мешают сурьма, таллий и палладий.

Рис. 3, табл. 4, библи. ссылок 11.

Экстракционно-флуориметрические методы определения золота являются наиболее чувствительными. В качестве флуоресцентных реагентов часто применяются родаминовые красители: родамин С [1], родамин 6Ж [2], этилродамин С [3] и др. Предел обнаружения золота 0,05—0,1 *мкг/мл*. Применяя бутилродамин С и экстрагируя бензолом из 6 М сернокислого раствора, авторы [4] определили золото при его содержании 0,02—0,2 *мкг/мл*. Экстракция бромаурата родамина 6Ж из слабокислых растворов бутилацетатом [5] привела к расширению диапазона определяемых содержаний (0,02—1,1 *мкг/мл*), но не к снижению предела обнаружения. Недостатком родаминовых красителей является малая избирательность. С целью повышения избирательности определения и снижения предела обнаружения предложен трудоемкий прием: предварительная экстракция хлораурата кристаллическим фиолетовым с дальнейшей реэкстракцией бутилродамином С [6].

Описанные в литературе методы с применением коевой кислоты [7] и *n*-диметиламинобензилиденроданина [8] не перспективны из-за высокого значения предела обнаружения, низкой избирательности и малой устойчивости образующихся флуоресцирующих соединений.

Акридиновые красители, ранее предложенные нами в качестве реагентов для экстракционно-флуориметрического определения некоторых элементов [9, 10], отличаются высокой избирательностью и низким пределом обнаружения. Настоящее сообщение посвящено изучению флуоресцентной реакции золота с акридиновым красителем АФ и разработ-

ке экстракционно-флуориметрического метода определения микрограммовых количеств золота.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор золота готовили растворением навески золотохлористоводородной кислоты в разбавленной соляной кислоте. Титр раствора устанавливали меркуроредуктометрически с амперометрической индикацией конечной точки титрования. Раствор реагента-красителя готовили растворением соответствующей навески АФ в дистиллированной воде. Равновесные значения рН водной фазы измеряли на потенциометре ЛПУ-01. Спектры поглощения экстрактов снимали на спектрофотометре СФ-4А, а спектры флуоресценции—на спектрофлуориметре с двумя монохроматорами марки «Хитачи MF-2» (рис. 1).

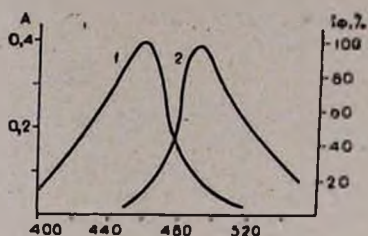


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) хлораурата акрифлавина в дихлорэтане.

Максимум спектра поглощения дихлорэтановых экстрактов хлораурата АФ и самого акрифлавина находится в области 457—460 нм, а спектра флуоресценции — 490 нм. Измерение интенсивности флуоресценции экстрактов проводили на приборе, сконструированном по видоизмененной схеме объективного флуориметра ФО-1 [11]. Флуоресценцию возбуждали лампой накалывания (8 в, 25 вт), питаемой стабилизированным источником. Интенсив-

ность флуоресценции регистрировали фотоэлектронным умножителем ФЭУ-38. В качестве светофильтров применяли образцовые стекла (ГОСТ 9411—60); первичные СЭС-21 + СС-4, вторичный ЖС-17.

С целью выбора оптимального экстрагента были испытаны различные органические растворители и их смеси. В пробирки с притертыми пробками объемом в 25 мл вводили стандартный раствор хлораурата, раствор АФ, объем доводили до 10 мл и добавляли 10 мл органического растворителя. Интенсивность флуоресценции экстрактов измеряли после 2-минутного встряхивания и разделения фаз.

Аналогично готовили «холостые», не содержащие золото, растворы. Основным критерием в выборе оптимального экстрагента служило отношение аналитического сигнала (ΔJ) к фоновому излучению ($J_{\text{хол}}$), обусловленному экстракцией простой соли красителя (табл. 1).

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, самые высокие значения $\Delta J/J_{\text{хол}}$ имеют изобутил- и бутилацетатные, а несколько ниже 1,2-дихлорэтановые экстракты. Однако сравнение значений ΔJ , полученных для этих экстрактов, говорит в пользу последнего. Поэтому в дальнейшем применяли дихлорэтан. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов от кислотности водной фазы изучали в широкой области кислотности: от рН 3,6 и до 7 М НСl (рис. 2). В указан-

ной области кислотности максимумы спектров поглощения и флуоресценции не смешиваются. Интенсивность флуоресценции остается постоянной при экстракции из водной фазы с рН от 0 до 2,7. Во всех последующих опытах экстракцию ионного ассоциата проводили из водной фазы с рН 1,0. Интенсивность флуоресценции достигает максимального значения при концентрации АФ, равной 5-кратному его избытку (рис. 3). Дальнейшее ее увеличение не приводит к изменению дифференциальной интенсивности флуоресценции. Фактор извлечения (R) хлораурата АФ дихлорэтаном в найденных оптимальных условиях, определенный методом повторного экстрагирования, равен 0,96. Интенсивность флуоресценции экстрактов остается постоянной более двух суток. Предел обнаружения, оцененный по 3 σ критерию, составляет 0,01 мкг/мл. Градуировочный график сохраняет прямолинейность в интервале 0,01—0,5 мкг/мл. Значения стандартного отклонения результатов в указанном интервале концентрации приведены в табл. 2

Таблица 1

Интенсивность флуоресценции экстрактов хлораурата АФ.

[Au(III)] = $2,03 \cdot 10^{-6}$ г-ион л, [АФ] = $1,93 \cdot 10^{-4}$ М, рН 1,0,

$V_{в} = V_{о} = 10$ мл

Растворитель	$\Delta J, \%$	$\Delta J/J_{хол.}$
Изобутилацетат	30	5,5
Бутилацетат	43	5,4
1,2-Дихлорэтан	67	4,2
Четыреххлористый углерод + ацетилацетон (1:1)	100	2,6
Изоамилацетат	44	1,9
Амилацетат	54	1,3
Дихлорэтан + ацетилацетон (9,5:0,5)	54	1,0
Этилацетат	85	0,6
Хлороформ	8	0,6
Ацетилацетон	30	0,03
m-Ксилол	4,5	0,0
Толуол	3	0,0
Бензол	0	0,0
Трихлорэтилен	0	0,0

Изучена избирательность экстракционно-флуориметрического метода определения золота с применением акридинового красителя АФ (табл. 3).

Ионы в мольных отношениях, указанных в табл. 3, изменяют результат определения менее чем на 5%. Определению мешают сурьма и таллий. Эквимолярные с золотом количества палладия (II) завышают результат определения на 10%. Нитрат-ион до $1,25 \cdot 10^{-2}$ М его кон-

центрации практически не влияет на результат определения золота. На основании полученных результатов разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микроколичеств золота в природных образцах и промышленных отходах (табл. 4).

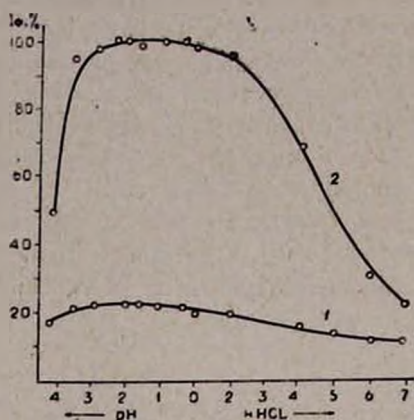


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов акрифлавина (1) и хлораурата акрифлавина (2) от кислотности водной фазы. $[Au(III)] = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М; $[АФ] = 2,85 \cdot 10^{-5}$ М, рН 1,0.

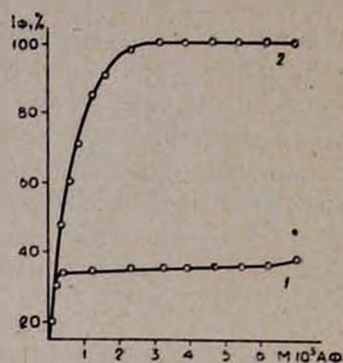


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов акрифлавина (1) и хлораурата акрифлавина (2) от содержания красителя в водной фазе. $[Au(III)] = 5,71 \cdot 10^{-6}$ М, рН 1,0.

Таблица 2
Стандартные отклонения результатов определения золота ($n=5$)

введено	Золото, $\mu\text{кг}/10 \text{ мл}$		S	Sr
	найдено			
	c	\bar{c}		
0,2	0,225; 0,163; 0,217; 0,228; 0,176	0,202	0,03	0,15
0,5	0,531; 0,465; 0,472; 0,541; 0,528	0,507	0,036	0,07
0,1	1,012; 0,974; 0,988; 1,106; 1,003	1,016	0,05	0,05
3,0	2,981; 3,100; 2,994; 3,018; 2,875	2,994	0,08	0,03
5,0	5,06; 5,02; 4,94; 4,89; 5,11	4,93	0,09	0,02

Таблица 3

Избирательность флуориметрического определения золота
основным красителем акрифлавином

$[Au(III)] = 2,5 \cdot 10^{-6} M$, $[AF] = 2,85 \cdot 10^{-5} M$, $pH = 1,0$

Сопутствующий ион	[Ион] : [Au]	Сопутствующий ион	[Ион] : [Au]
Cd (II)	20 000	Ir (III)	1000
Co (II)	135 000	Rh (III)	1000
Ni (II)	10 000	SeO ₃ ²⁻	1000
Cu (II)	10 000	TeO ₃ ²⁻	2000
Zn (II)	15 000	VO ₃ ⁻	150
Ga (II)	200	WO ₄ ²⁻	200
Fe (III)	100		

Таблица 4

Определение золота в природных и промышленных образцах ($n=5$, $P=0,95$)

Объект анализа	Определено пробырным методом, г/г	m , г	m' *	\bar{c} , г/г	Sr	$\bar{c} \pm \delta$, г/г
Медно-сульфидная руда № 8584	1,03	3,0	0,2	1,21	0,03	$1,21 \pm 0,04$
Промышленный концентрат без номера	4,3	0,5	0,25	4,37	0,02	$4,4 \pm 0,1$

* Доля навески пробы, соответствующая аликвотной части раствора, взятой для определения.

Ход определения. Навеску тонкоизмельченного образца (0,5—3 г) растворяют в смеси соляной и азотной кислот (3:1). После прекращения бурной реакции добавляют соляную кислоту и выпаривают до влажных солей. Эту операцию повторяют. К остатку добавляют 3—5 мл конц. соляной кислоты и 20—30 мл воды. Раствор фильтруют и фильтр промывают горячей водой. Фильтр переносят в фарфоровый тигель и после высушивания озоляют при 600—700°. После охлаждения в тигель добавляют смесь соляной и азотной кислот. Полученный раствор выпаривают, добавляют 3—5 мл конц. соляной кислоты и вновь выпаривают. Остаток растворяют в 20—30 мл горячей воды и выпаривают до объема в 3—5 мл. Добавляют 1 мл 0,02% раствора АФ, доводят объем 0,1 М соляной кислотой до 10 мл и встряхивают в делительной воронке в течение 1 мин. с 10 мл дихлорэтана. После разделения фаз измеряют интенсивность флуоресценции экстракта. Содержание золота определяют методом добавок или с помощью градуировочного графика.

ՈՍԿՈՒ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՑԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՐԱԿՑԻՈՆ-
ՖԼՅՈՒՌԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԱԿՐԻՖԼԱՎԻՆՈՎ

Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է ոսկու միկրոգրամային քանակների որոշման էքստրակցիոն-
ֆլյուորիմետրիկ եղանակ հիմնային ներկանյութ ակրիֆլավինով (օպտիմալ
թթվությունը՝ рН 0-2,7, էքստրագենտ՝ դիքլորէթան), միանվագ էքստրակ-
ցիայով օրգանական ֆազ է անցնում 96% ոսկի, էքստրակտների ֆլյուորես-
ցենցման պայծառությունը ստացված օպտիմալ պայմաններում մնում է
հաստատուն 48 ժամվա ընթացքում:

Աստիճանավորման կորի ուղղագծությունը պահպանվում է մինչև
0,5 մկգ ոսկի 1 մլ ջրային ֆազում: Որոշման զգայնությունն է 0,01 մկգ
Au/1 մլ-ում:

Ուսումնասիրված է ոսկու՝ ակրիֆլավինով որոշման ընտրողականությունը
(խանգարում են անտիմոնը և թալիումը):

Մեթոդը կիրառվել է բնական հանքերում ոսկու որոշման համար:

EXTRACTIVE-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF GOLD
IN MICROGPAM QUANTITIES BY ACRIFLAVINE

L. A. GRIGORIAN, J. A. MIKAEIAN and V. M. TARAYAN

An extractive-fluorimetric method for the determination of traces of
gold by acriflavine has been worked out. The chloroaurate-acriflavine
complex was extracted with dichloroethane from hydrochloric acid so-
lutions in an interval of pH between 0—2,7 and in the presence of
acriflavine dye. The determination sensitivity has been found to be
0.01 mg/ml. The selectivity of gold determination with acriflavine has
been investigated. Antimony, thallium and palladium have been found
to interfere with its determination.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Т. Таскарик, Д. П. Щербов, Химия и хим. технология, сб. статей аспирантов
и соискателей МВ и ССО Каз.ССР, 3—4, 208 (1965).
2. Г. С. Андрюшко, Сб. н. тр. Норильского вечер. индустр. ин-та, № 17, 48 (1975).
3. И. А. Блюм, Т. К. Душина, Зав. лаб., 25, 137 (1959).
4. Н. К. Подберезская, В. А. Сушкова, Е. А. Шиленко, Зав. лаб., 33, 152 (1967).
5. Л. А. Григорян, Дж. А. Микаелян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 29, 929 (1976).
6. И. А. Блюм, Н. Н. Павлова, Ф. П. Калупина, ЖАХ, 26, 55 (1971).
7. Н. К. Подберезская, Д. П. Щербов, Е. А. Шиленко, В. А. Сушкова, Исслед.
цветных и флуор. реакций для опред. благ. металлов, Изд. КазИМС, Алма-Ата,
1969, стр. 108
8. Н. К., Подберезская, Е. А. Шиленко, Д. П. Щербов, Зав. лаб., 38, 661 (1970).
9. Л. А. Григорян, А. Г. Гайбабян, В. М. Тараян, Зав. лаб., 40, 136 (1974).
10. Л. А. Григорян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 28, 1962 (1973).
11. Д. П. Щербов, Р. И. Плотникоси, М. А. Капительный, Зав. лаб., 32, 487 (1966).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ноябре 1980 г. отмечается шестидесятилетие установления Советской власти в Армении.

В связи с этой знаменательной датой в «Армянском химическом журнале» будут опубликованы обзорные статьи, охватывающие деятельность крупных ученых-химиков, работающих вне Армении.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. М. РОХЛИН и Н. П. ГАМБАРЯН

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступило 20 V 1980

Становление органической химии фтора как отдельной области науки датируется началом и серединой 40-х годов нашего века [1, 2], хотя первое фторорганическое вещество — фтористый бензоил, было синтезировано еще в 1862 г. Бородиным [3]. Развитие ее первоначально было вызвано непосредственными потребностями практики (необходимостью создания материалов, устойчивых к действию гексафторида урана). С тех пор фторорганические соединения все шире используются в самых различных отраслях, так что «сейчас трудно назвать область техники, которая могла бы обойтись без материалов, содержащих фтор» [2].

Возможности применения соединений фтора обусловлены особенностями свойств этого элемента. Фтор — самый электроотрицательный элемент периодической системы. Энергия диссоциации его молекулы крайне мала (такая же, как у иода), а прочность связи со многими элементами, напротив, велика. Это приводит к тому, что со фтором реагирует большинство веществ, даже инертные газы.

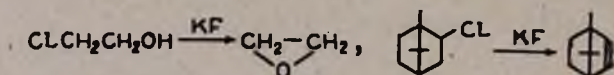
Перфторуглеродные цепи исключительно стабильны термически и химически. Это связано с высокой прочностью связи углерод-фтор (в среднем около 110 ккал/моль), а также с исключительно благоприятным соотношением между длиной углерод-углеродной связи и разме-

ром атома фтора. Радиус Ван-дер-Ваальса для фтора ненамного меньше, чем длина связи С-С; поэтому, с одной стороны, накопление атомов фтора в перфторуглеродах не приводит к растягиванию и ослаблению этой связи (как в перхлоруглеродах), а с другой—атомы фтора создают плотную оболочку, надежно защищая углеродную цепь от внешних воздействий и, в частности, делая ее устойчивой к окислению.

Все это привело к тому, что широкое распространение получили соединения самых разных классов, в которых все атомы водорода заменены на фтор. Создана фторорганическая химия, которая как бы повторяет органическую химию. Однако это повторение настолько своеобразно, а получаемые результаты порой настолько неожиданны, что они обогащают органическую химию и значительно расширяют ее теоретические представления.

Первые работы Кнунянца с сотрудниками, относящиеся к химии фторорганических соединений, посвящены синтезу фторгидринов. Прочно установившееся мнение о невозможности раскрытия α -окисей фтористым водородом было опровергнуто с помощью простого приема—использования высокого разбавления; при этом удалось получить фторгидрины с хорошим выходом [4]. Эта реакция нашла широкое применение, например, в синтезе фторсодержащих стероидов [5, 6].

С этим же циклом работ связано очень важное наблюдение—оказалось, что некоторые хлорзамещенные органические соединения способны отщеплять хлористый водород при действии фторида калия [4]



Обнаруженная таким образом высокая основность фторид-аниона теперь широко используется в синтетических целях [1].

С конца 40—начала 50 годов Кнунянец систематически изучает химию фторорганических соединений. С момента создания Института элементоорганических соединений Академии наук СССР (ИНЭОС АН СССР) в 1954 г. в нем организуется лаборатория фторорганических соединений, которую возглавляет Иван Людвигович Кнунянец.

В настоящей статье предпринята попытка обобщить наиболее интересные и важные результаты, полученные сотрудниками этой лаборатории за четверть века ее существования. Многие из этих результатов освещены в ряде обзорных работ [1, 2, 7—19]. При изложении материала мы, как правило, будем ссылаться на эти обзоры и лишь для новейших исследований—на оригинальные статьи.

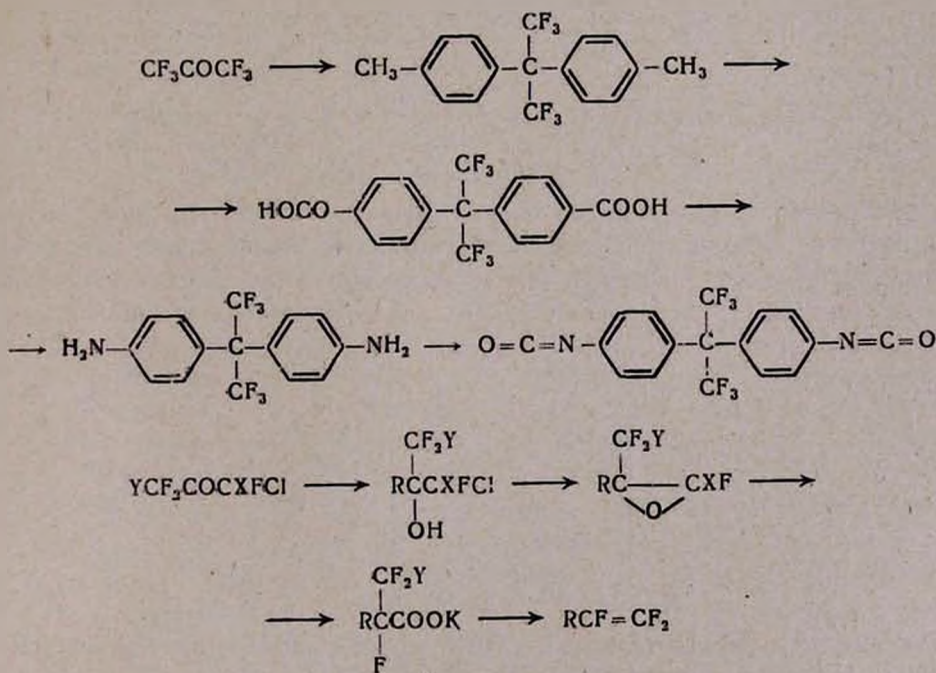
Основное направление работ лаборатории—исследование реакционной способности различных кратных связей во фторорганических соединениях, таких как фторолефины ($\text{C}=\text{C}$) (в том числе функционально-замещенные), карбонильные соединения и их производные ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ и др.), нитро- и нитрозосоединения ($\text{N}=\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$), кумулены

и гетерокумулены ($C=C=C$, $C=C=O$, $C=C=N$, $N=C=O$ и др.). Этим работам и будет в основном посвящен данный обзор.

Однако, помимо изучения кратных связей, в работах лаборатории важное место занимают и другие области фторорганической химии. Часто эти исследования генетически связаны с основным направлением. Так, обнаружены многочисленные реакции фторсодержащих ненасыщенных соединений, приводящие к образованию карбо- и гетероциклических систем, в том числе малых циклов. Изучение свойств этих циклических систем, часто необычных, составило большой раздел работ лаборатории фторорганических соединений [2].

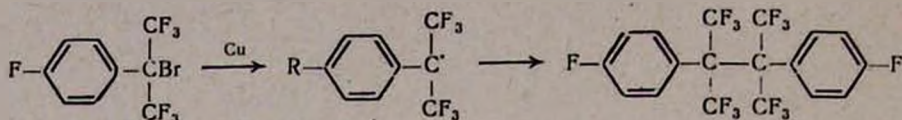
При различных реакциях фторолефинов и родственных соединений в присутствии аниона F^- промежуточно образуются фторкарбанионы, имеющие очень большое синтетическое значение. Исследования в области химии фторкарбанионов широко представлены в работах лаборатории [2, 13].

При исследовании реакционной способности фторкетонов были получены функциональные производные 2,2-дифенилгексафторпропана и арил- или алкил-бис(фторалкил)карбинолы. Эти типы соединений оказались объектами для двух больших циклов работ—получения мономеров для поликонденсационных полимеров, обладающих ценными свойствами [20, 21], и фторсодержащих α -окисей, которые являются полупродуктами в ряде синтезов фторорганических веществ [2], например:

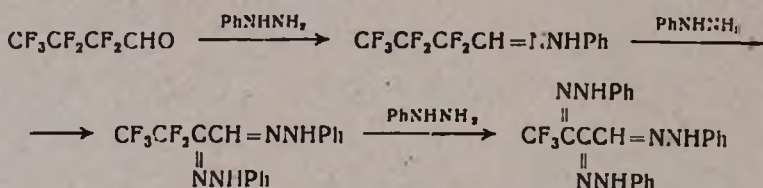
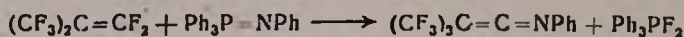
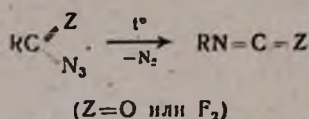


R = арил, алкил $X, Y = F, Cl$

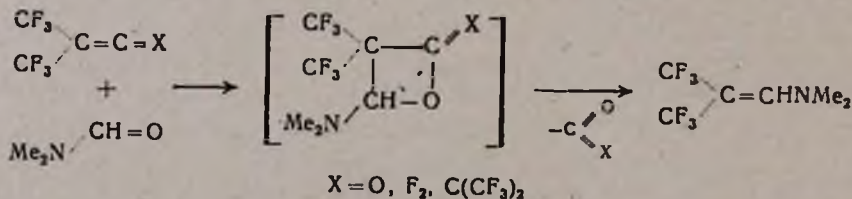
2-Бром-2-арилгексафторпропаны, полученные из фторкетонсов, являются удобными источниками фторсодержащих кумильных радикалов [22, 23]. Были обнаружены интересные превращения этих радикалов, в том числе образование «этанового» димера с необычайно большой длиной центральной связи С-С (1,671 Å) [23].



Кнуянц ввел смелое представление об аналогии групп CF_2 и CO [7], которое оказалось плодотворным в синтетическом плане. В частности, для фторалкилазидов обнаружена перегруппировка, подобная перегруппировке Курциуса для ацилазидов [2]. Терминальный фторолефин опособен к превращению типа реакции Виттига-Штаудингера [14]. Перфтормонокарбонильные соединения ведут себя подобно поликарбонильным, давая озоны и трис-гидразоны [24, 25].



Аналогия наблюдается также в реакциях фторсодержащих ненасыщенных соединений с диметилформамидом, приводящих к продуктам расщепления первоначально образующихся неустойчивых оксетапов. Бис(трифторметил)кетен [18], перфторизобутилен [11] и перфтортетраметилаллен [26] дают при этом диметилгексафторизобутиламины*.



В последнем случае группа $\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ведет себя аналогично группе $\text{C}=\text{O}$ [об аналогии групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ см. [27]].

* Подобным образом реагируют и производные перфторметакриловой кислоты [12].

Значительное внимание уделено методам введения фтора в органическую молекулу. Сюда, в частности, относится раскрытие α -окисей под действием HF [2, 4] и сопряженное присоединение к олефинам во фтористом водороде [17]. Ряд работ посвящен фторированию органических соединений [28—31]. В лаборатории разработан и внедрен удобный синтез противоракового препарата—5-фторурацила—прямым фторированием доступного урацила [28].

Особый интерес представляет способ мягкого парциального введения атомов фтора в органические молекулы с помощью анодного окисления в присутствии фторид-аниона при низких потенциалах [15, 32]. Это направление сейчас интенсивно развивается. Интересен также способ электрохимического трифторметилирования органических соединений (олефинов, производных α , β -ненасыщенных карбоновых кислот, ароматических соединений) с помощью радикала CF_3 , генерируемого при анодном окислении трифторуксусной кислоты [33, 34].

Однако, как уже говорилось, основные работы лаборатории посвящены изучению реакций кратных связей во фторорганических соединениях, причем особый упор делается на исследование связи $C=C$.

Фторолефины и родственные соединения

Сравнительно доступные фторолефины могут рассматриваться как «ключевые» соединения в органической химии фтора. Из них может быть получен огромный массив самых разнообразных фторорганических соединений; кроме того, изучение реакционной способности фторолефинов и родственных соединений позволило выяснить ряд важных теоретических вопросов, имеющих значение для фторорганической химии (да и для органической химии вообще).

Необычные химические свойства перфторолефинов вызваны высокой электроотрицательностью атома фтора и способностью его электронов к различным типам сопряжения в молекуле. Перфторолефины, в отличие от обычных водородсодержащих олефинов, очень легко реагируют с нуклеофилами [6, 35].

Вскоре после первых публикаций по присоединению нуклеофильных реагентов к фторзамещенным этиленам [36, 37] появились работы Кнунянца с сотр. [38—40], посвященные взаимодействию различных фторолефинов с нуклеофилами. Особенно активным в этих реакциях оказался перфторизобутилен*. Продолжающееся до сих пор изучение его химических свойств показало поистине неисчерпаемые синтетические возможности, открываемые использованием этого фторолефина [2, 13]. В последнее время значительное внимание привлекли другие разветвленные перфторолефины, в частности, димеры и тримеры перфторпропилена, например, $(CF_3)_2C=CFC_2F_3$ и $CF_3CF=C[CF(CF_3)]_2$ [41—46].

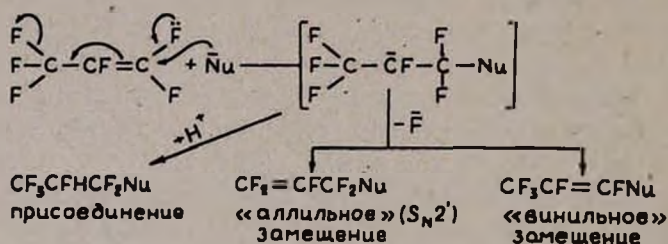
* Перфторизобутилен легко (на холоду и без катализатора) реагирует даже с таким слабым нуклеофилом, как вода, превращаясь в α -гидрогексафторизомасляную кислоту [11].

Взаимодействие их с нуклеофилами открывает пути получения потенциальных мономеров, фторсодержащих поверхностно-активных веществ и других практически ценных продуктов.

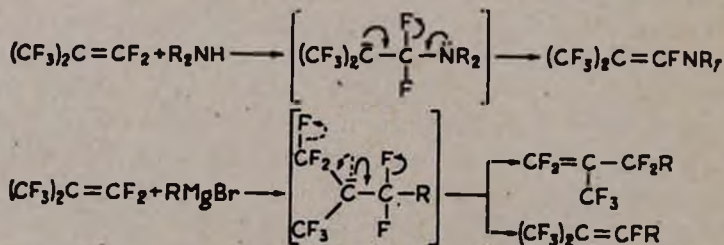
При изучении реакционной способности связи $C=C$, «обедненной» электронами за счет влияния атомов фтора и перфторалкильных групп, обследовался также широкий круг других фторсодержащих соединений со связью $C=C$ (1,3-диены [8, 47—49], аллены [2, 26, 50—52], производные α , β -ненасыщенных карбоновых кислот [2, 7, 12, 53—56], алкилполифторалкениловые эфиры [2, 8, 9, 57—59]). В реакции вовлекались самые разные нуклеофилы, в том числе необычные. При этом были получены интересные, подчас неожиданные результаты.

Уже в первых работах было обнаружено «винильное» замещение в перфторпропилене и перфторизобутилене [40]. Такая реакция была удивительна с точки зрения «обычной» органической химии, но оказалось, что она широко распространена в химии фторорганических соединений.

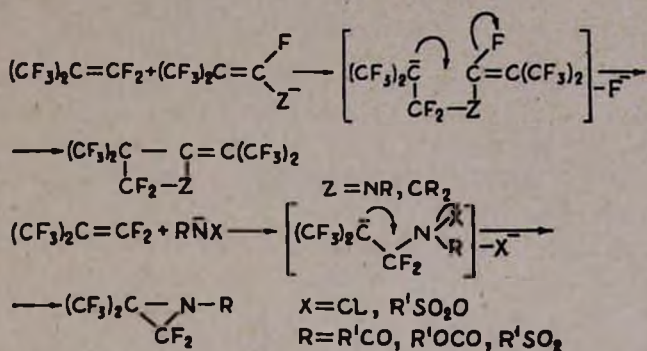
В дальнейшем было выяснено (в значительной степени благодаря работам Кнунянца и его школы), что при реакциях фторолефинов с нуклеофилами ориентация атаки связана с сопряжением в молекуле фторолефина, а конечный результат — с реализацией различных возможностей стабилизации промежуточно образующихся карбанионов [1, 2, 35].



Эти возможности определяются как строением исходного фторолефина, так и природой нуклеофила. В частности, неподеленная пара электронов на заместителе, получающемся из нуклеофила, способствует образованию продукта «винильного» замещения [1, 60].

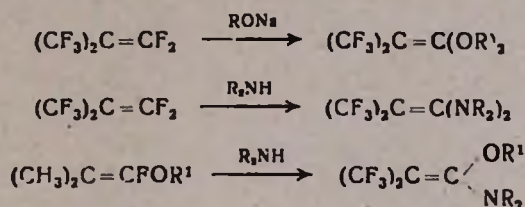


Особый интерес представляют случаи стабилизации промежуточно образующихся карбанионов за счет внутримолекулярной циклизации [56, 61—66].

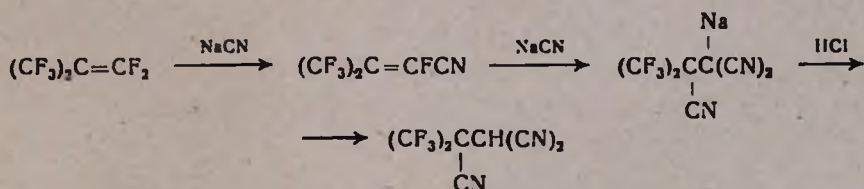


С помощью реакции такого типа удалось впервые «перехватить» анион RCO^-NCl , образующийся при перегруппировке Гофмана [2].

Значительное электрооакцепторное действие трифторметильных групп в перфторизобутилене и родственных соединениях приводит к возможности получения геминальных соединений за счет «двойного винильного замещения» [40, 67—71], например*:

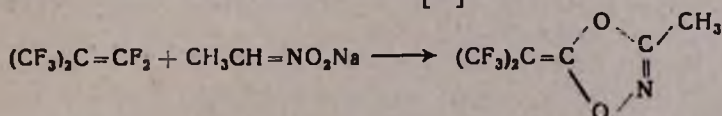


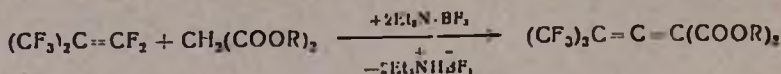
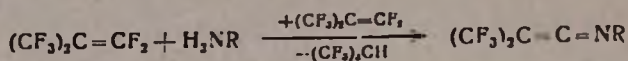
При реакциях с цианистым натрием получены как моно-, так и полнцианзамещенные соединения [73], например:



На замещении обоих атомов фтора в группе $=\text{CF}_2$ основаны также оригинальные способы получения фторсодержащих кумуленов и гетерокумуленов [14, 56, 74—76], например:

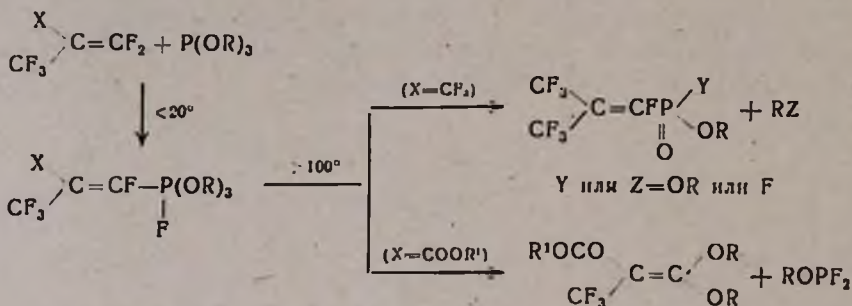
* При взаимодействии перфторизобутилена с натриевой солью нитроэтана образуется циклическое геминальное соединение [72].





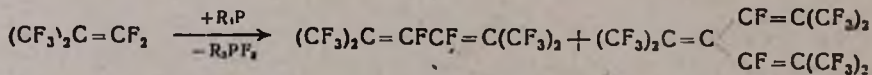
Интересно, что в первой из приведенных реакций роль дегидрофторирующего агента играет сам перфторизобутилен; во второй реакции, как и в ряде других случаев [12, 77, 78], для гладкого отщепления HF с успехом применяется своеобразный агент—аддукт триэтиламина с трехфтористым бором*.

При взаимодействии высокоэлектрофильных фторолефинов с триалкилфосфитами получены устойчивые аддукты—фосфораны со связью P-F, которые лишь при нагревании расщепляются. В зависимости от строения «фторолефиновой» части фосфорана это расщепление направляется либо в сторону реакции Арбузова, либо по необычному пути с образованием соединения трехвалентного фосфора и фторсодержащего кетенацетала [12].



В последнем случае нуклеофилом (RO) атакуется сильно электрофильный β-атом углерода «акриловой» системы, что в конечном счете и приводит к расщеплению связи C—P.

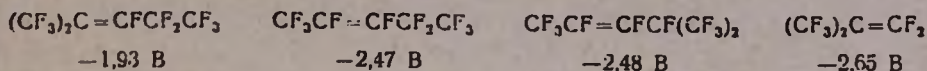
При действии третичных фосфинов на перфторизобутилен обнаружены интересные реакции дефтордимеризации и дефтортримеризации, приводящие к сопряженному перфтордиену и кросс-конъюгированному перфтортриену [79].



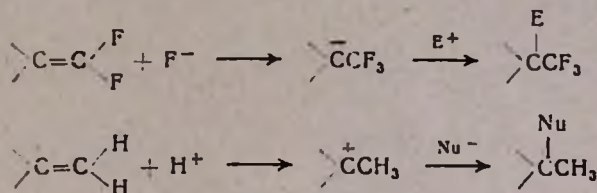
Реакция, вероятно, включает промежуточное образование кумулированного фосфорилда $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{PR}_3$.

* Дегидрофторирующее действие аддукта $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ использовано для разработки нового и, по-видимому, самого удобного способа получения производных перфторметакриловой кислоты (потенциальных мономеров) [12]. Другие дегидрофторирующие агенты, как правило, в этом случае непригодны.

Ярко выраженный электрофильный характер фторолефинов проявляется в их способности к электрохимическому восстановлению*, при котором в роли нуклеофила выступает электрон. Потенциал восстановления зависит от количества перфторалкильных групп и от их расположения в молекуле фторолефина [66].

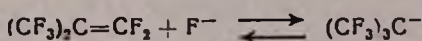


При использовании в качестве нуклеофила аниона F^- (в виде фторидов щелочных металлов) из перфторолефинов получают соответствующие фторкарбанионы. Реакции с промежуточным образованием фторкарбанионов занимают значительное место в химии фторолефинов [81, 82]. Здесь, как это часто бывает во фторорганической химии, имеет место «обратная аналогия» между реакциями фторолефинов в присутствии аниона F^- и реакциями нефторированных олефинов в присутствии катиона H^+ (или кислоты Льюиса) [83].



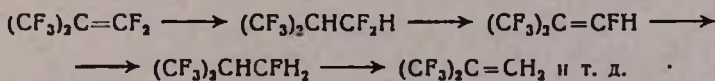
Основной вклад лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС в эту важную область—изучение реакционной способности высокоразветвленных фторкарбанионов (в частности, перфтор-трет-бутил-аниона [13] и перфтор-трет-гексил-аниона [41, 44]), разработка «нуклеофильного меркурирования» фторолефинов [13, 84], развитие химии мезомерных фторкарбанионов [9, 50, 52, 85—87], а также вовлечение фторкарбанионов в новые типы превращений—азосочетание, дифтораминарование [13], сульфенилирование [54] и т. п.

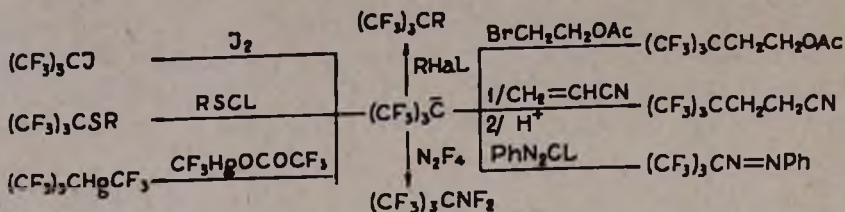
Было показано [13], что в случае перфторизобутилена, в отличие от менее электрофильных фторолефинов, образование карбаниона при обратимом присоединении фторид-аниона может быть зафиксировано с помощью спектра ЯМР ^{19}F .



Реакции перфтор-трет-бутил-аниона весьма разнообразны, например [13, 54]:

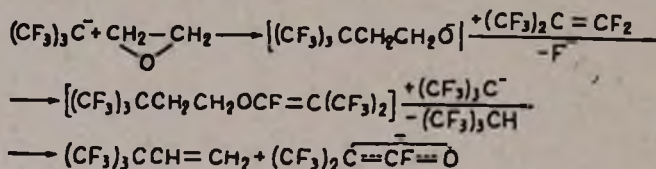
* Для восстановления фторолефинов с успехом используется каталитическое гидрирование [80]. Комбинация гидрирования и дегидрофторирования позволяет получить целый ряд водородсодержащих фторолефинов, например:



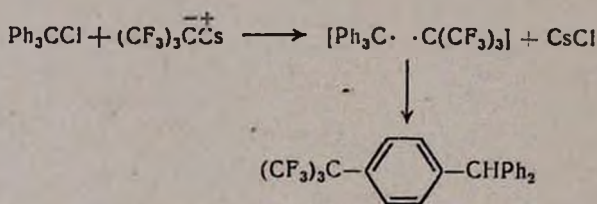


Вместе с дальнейшими превращениями образующихся продуктов эти реакции открывают широкие возможности для получения фторорганических соединений, в том числе потенциальных мономеров.

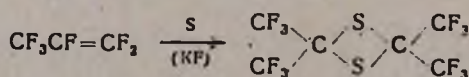
Интересные превращения происходят при взаимодействии разветвленных карбанионов $(CF_3)_2\bar{C}CF_2R_p$ ($R_p = F$ или C_2F_5), генерированных из фторолефина и фторида металла, с α -окисями [44, 85]. Здесь в определенных условиях фторолефин может выступать в роли не только дегидрофторирующего, но и своеобразного дегидратирующего агента, например:



При изучении реакции с триарилгалогенидами впервые обнаружен и доказан одноэлектронный перенос от перфторалкил-карбаниона [13]. Образующиеся свободные радикалы рекомбинируют в «клетке», давая дифенил [п-(перфтор-трет-бутил) фенил] метан:

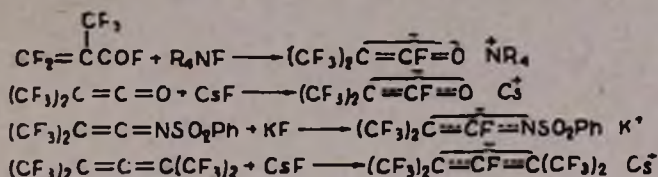


Реакции фторкарбанионов с серой приводят к фторсодержащим сульфидам, дисульфидам, трисульфидам, дитиациклобутанам и триациклопентанам [13]. В частности, найден удобный способ получения димера гексафтортиоацетона.

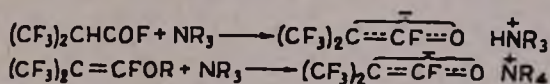


Подобно фторолефинам (часто еще легче) реагируют с анионом F^- другие фторсодержащие ненасыщенные соединения. Фторангидрид перфторметакриловой кислоты [12], бис(трифторметил)кетен

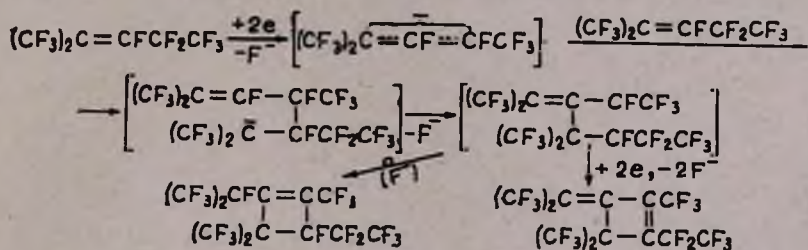
[50, 85], его N-бензолсульфонилимин [78], фторсодержащие аллены [50, 52] дают при этом соответствующие мезомерные карбанионы.



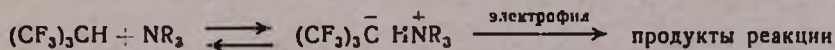
Химия мезомерных фторкарбанионов подобного типа изучена довольно широко [2, 9]. Они могут генерироваться не только вышеописанным способом, но также из соответствующих СН-кислот*, а иногда и за счет дезалкилирования алкилполифторалкениловых эфиров [2, 9, 88], например:



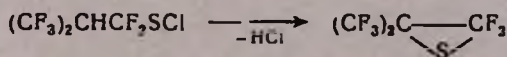
Своеобразный способ генерирования мезомерного фторкарбаниона — катодное восстановление фторолефина [66]. При препаративном электрохимическом восстановлении димеров перфторпропилена образуются продукты «катодной димеризации», включающей дефторирование и циклизацию. Предполагается, что при этом промежуточно возникает мезомерный фторкарбанион за счет переноса двух электронов на исходный фторолефин и отщепления аниона F⁻.



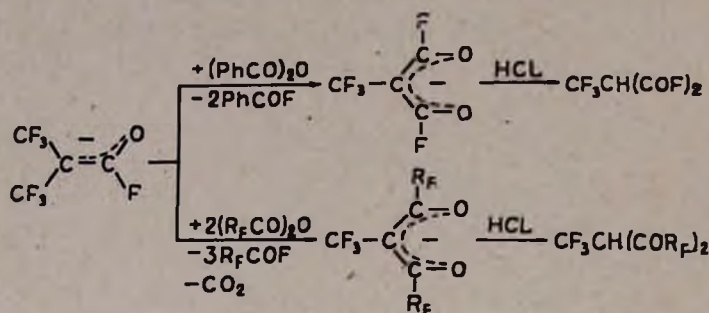
* Гетеролизом связи С-Н могут быть получены и «перфторуглеродные» карбанионы. Так, на примере моногидроперфторизобутана впервые показано, что протонная подвижность атома водорода в моногидроперфторалканах может найти синтетическое применение [13, 68, 89].



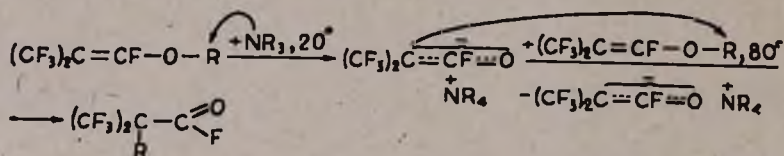
Использование третичного аминна в качестве катализатора позволило вовлечь моногидроперфторизобутан в реакцию Михаэля, оксиметилирование, аминметилирование, тропилрование, галогенирование, сульфенилирование. В случае α-гидроперфторизобутилсульфенилхлорида внутримолекулярное сульфенилирование привело к перфторированному тирану [90].



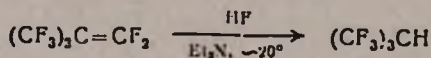
Устойчивые соли, образованные мезомерными фторкарбанионами вступают в разнообразные реакции—галогенирование, алкилирование, парциальное омыление групп CF_3 [2, 9]. При действии ангидридов карбоновых кислот трифторметильные группы превращаются во фторкарбонильные или перфторацильные [86, 87].



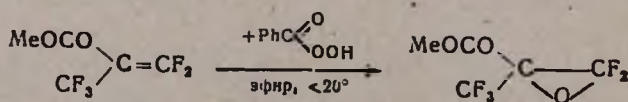
Мезомерные фторкарбанионы образуются промежуточно при перегруппировке алкилполифторалкениловых эфиров во фторангидриды α -алкилзамещенных карбоновых кислот в присутствии каталитических количеств третичного амина [9, 88]. Эта реакция основана на том, что фторсодержащим ненасыщенным эфиром может алкилироваться как третичный амин (на холоду), так и образующийся мезомерный фторкарбанион (при нагревании), например:



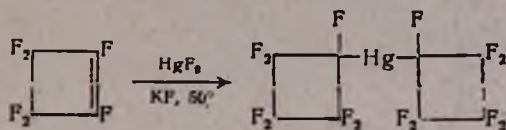
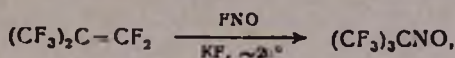
Некоторые реакции перфторолефинов с промежуточным образованием фторкарбанионов представляют собой характерные примеры инверсии механизма присоединения, когда агенты, обычно рассматриваемые как электрофилы, реагируют по нуклеофильному механизму*. Так, фтористый водород легко присоединяется к перфторизобутилену в присутствии оснований [8, 13] (ср. [91]).



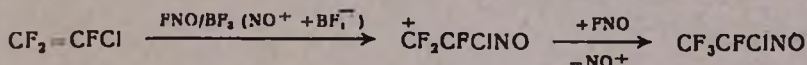
* Инверсия механизма имеет место и в других случаях, например, при эпоксилировании перфторолефинов и родственных соединений по Прилежаеву [12, 63]—высокоэлектрофильные фторсодержащие ненасыщенные соединения необычайно легко реагируют с надкислотами, которые здесь выступают в необычной роли нуклеофилов (в отсутствие основания).



К такому же типу реакций относится нуклеофильное присоединение фтористого нитрозила [2, 8, 10, 19] или фторида ртути [2, 13] к электрофильным фторолефинам в присутствии аниона F^- , например:

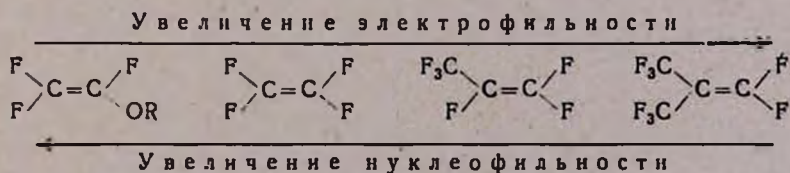


Однако взаимодействие фтористого нитрозила с полифторэтиленами, в отличие от аналогичных реакций перфторпропилена и перфторизобутилена, катализируется трехфтористым бором [8].



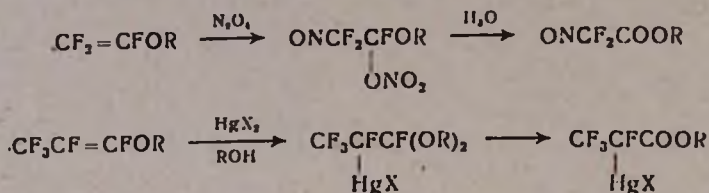
Этот пример показывает, что в случае фторолефинов возможны и реакции по обычному для олефинов электрофильному механизму [1, 10, 19]. Такие превращения мало исследовались на первом этапе изучения реакционной способности фторолефинов, когда основное внимание уделялось взаимодействию с нуклеофилами. Вместе с тем, фторолефины, несмотря на свою малую реакционную способность (или, вернее, именно благодаря ей), в реакциях с сильными электрофилами имеют преимущества перед обычными нефторированными олефинами, поскольку замена атомов водорода на атомы фтора, как правило, препятствует нежелательным побочным процессам—окислению, полимеризации и т. п.

Широкое изучение реакций фторолефинов с нуклеофилами и электрофилами позволило обобщить полученные результаты и сформулировать тезис об электроноамфотерном характере двойной связи в этих соединениях [2, 8]. Порядок увеличения электрофильности (и, соответственно, уменьшения нуклеофильности) фторолефинов объясняется электроноакцепторным эффектом атомов фтора и трифторметильных групп, а также противоположно действующим электронодонорным мезомерным эффектом атомов фтора (а в случае алкилполифторалкениловых эфиров—и атомов кислорода) в винильном положении.



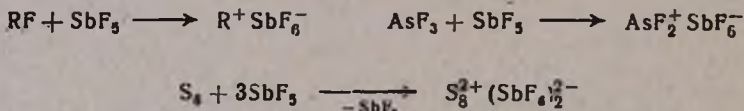
Для первых членов этого ряда более, чем для последних, характерны реакции с электрофилами. Особенно легко такие реакции осуществляются для фторолефинов, содержащих электронодонорные заместители

ли. На этом основано использование алкилполифторалкениловых эфиров для синтеза разнообразных производных фторсодержащих карбоновых кислот [8, 57—59]*, например:

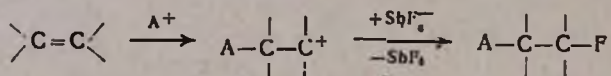


Сильные электрофилы в достаточно жестких условиях реагируют и с очень слабо нуклеофильными перфторолефинами. Характерный пример—взаимодействие с серным ангидридом, приводящее к соответствующим β-сульфонам и пиросульфатам; эти соединения обладают многообразной реакционной способностью, и их превращения приводят к самым различным серусодержащим фторорганическим соединениям [2, 92].

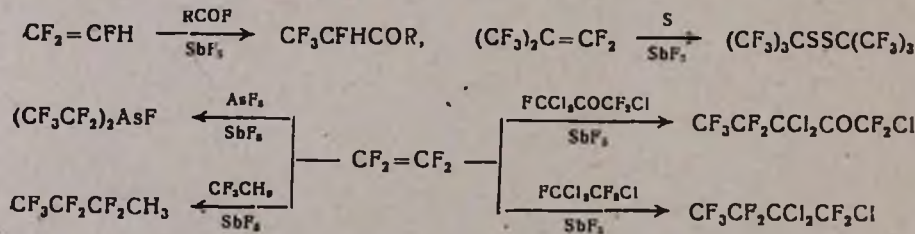
Большой интерес представляют реакции фторолефинов в присутствии пятифтористой сурьмы. Эта сильнейшая кислота Льюиса, обладающая к тому же окислительными свойствами, способна генерировать катионоидные частицы из различных реагентов [1, 93], например:



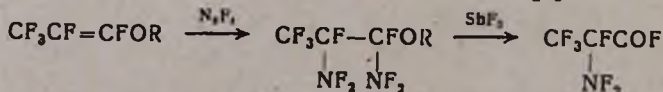
Сильно электрофильные катионоидные частицы атакуют молекулу фторолефина, а образующиеся карбокатионы отрывают фторид-анион от комплексного аниона SbF_6^- .



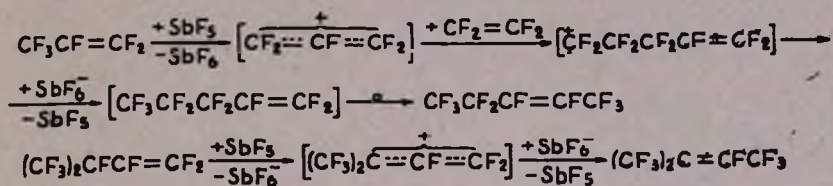
Подобные реакции открывают широкие синтетические возможности [1, 2, 94—98], например:



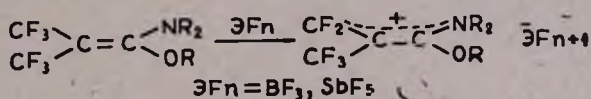
* Аналогично применяется и радикальное присоединение [2].



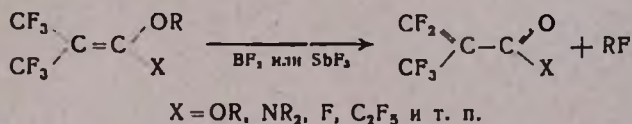
Реакционноспособные катионоидные частицы—карбокатионы—могут образоваться не только из галогеналкана или галогенкетона, но и из фторолефина за счет отщепления фтора из аллильного положения. Возникающие фторзамещенные аллил-катионы способны реагировать с другой молекулой фторолефина, что приводит к димеризации (в том числе, к смешанной) [99]. Другое интересное направление—изомеризация фторолефина в присутствии пятифтористой сурьмы, также через аллил-катионный интермедиат [100, 101].



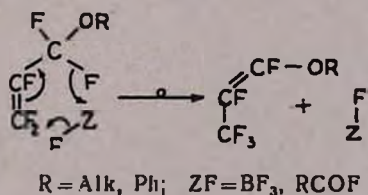
Мезомерный карбокатионный интермедиат удается выделить в виде соли при реакции кислоты Льюиса со фторолефином, несущим электронодонорные заместители [12].



Подобные катионы, очевидно, образуются промежуточно при электрофильном отщеплении фтористого алкила от алкилполифторалкениловых эфиров под действием кислот Льюиса. Эта реакция применяется для получения α , β -ненасыщенных фторкарбонильных соединений [1, 2, 12, 46, 102], например:

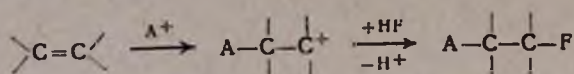


Перегруппировка перфтораллиловых эфиров в перфторпропениловые также катализируется фторсодержащими кислотами Льюиса [103]. Для нее предполагается синхронный циклический механизм.



Движущая сила этой и подобных перегруппировок—выигрыш энергии при образовании соединений с более сопряженной системой [2]. В качестве катализатора для генерирования катионоидной частицы и источника аниона F⁻, помимо кислот Льюиса, может использоваться

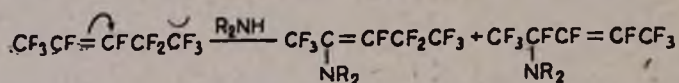
ся и фтористый водород. Значительную синтетическую ценность представляет сопряженное присоединение различных реагентов в HF к олефинам, в том числе, к фторолефинам [2, 17].



Таким образом получены продукты фторнитрования, фтороксиметилирования, фтораминометилирования, фторгидроксилирования и т. п.

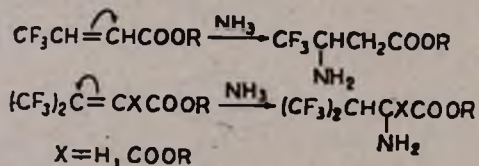
Целый ряд работ, выполненных в лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС, посвящен исследованию ориентации присоединения или замещения при реакциях фторсодержащих ненасыщенных соединений с нуклеофильными и электрофильными соединениями. Изучены реакции нуклеофилов с несимметричными фторолефинами [42, 54, 104], α , β -ненасыщенными карбонильными соединениями [2, 7, 105], нитрофторолефинами [7, 105], фторалкенилфосфонатами [7, 106].

В частности, было показано [104, 107], что при реакциях интернального перфторолефина—перфторпентена-2—атака нуклеофила направляется в положение 2, причем образуются продукты «винильного» и «аллильного» ($S_N 2'$) замещения.



Направление атаки определяется группой C_2F_5 , а не CF_3 , благодаря согласованно действующим факторам—большему электроноакцепторному эффекту и большому объему пентафторэтильной группы по сравнению с трифторметильной.

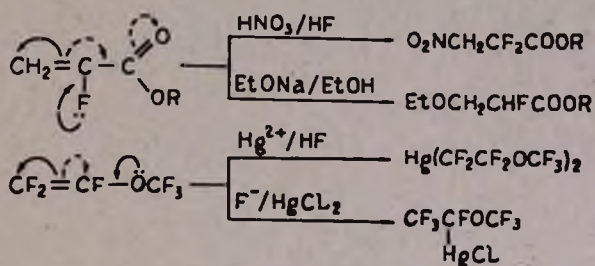
Карбалкоксильная группа при конкуренции за сопряжение со связью $\text{C}=\text{C}$ «пересиливает» одну трифторметильную, но при наличии двух групп CF_3 именно они определяют направление присоединения нуклеофила; интересно, что даже две карбалкоксильные группы не способны конкурировать с двумя трифторметильными, очевидно, из-за нарушения копланарности [2, 7].



В то же время небольшие по объему нитрильные группы в соединении $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ успешно конкурируют с трифторметильными за сопряжение с двойной связью [108]. Позднее было показано [109], что в дисульфоне $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{SO}_2\text{R})_2$ ориентация атаки нуклеофилом определяется сульфонильными группами; в этом случае, в отличие от карбалкоксильных групп, копланарность молекулы не является необ-

ходимым условием для проявления электроноакцепторного действия соответствующих групп.

Присутствие атомов или групп, обладающих положительным мезомерным эффектом, иногда приводит к своеобразному поведению фторсодержащего ненасыщенного соединения в реакциях гетеролитического присоединения. Так, показано [2], что в молекуле эфира α -фторакриловой кислоты как нуклеофильная, так и электрофильная атака направляется на β -атом углерода. Аналогично ведет себя и перфторметилвиниловый эфир [110].

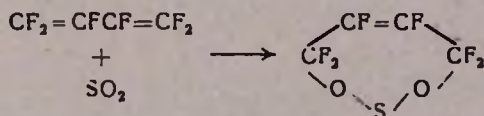


Порядок электрофильного присоединения здесь, очевидно, определяется стабилизацией карбокатионного интермедиата за счет мезомерного электронодонорного эффекта атома фтора или кислорода.

Интересные данные получены при изучении реакционной способности фторсодержащих диенов. При реакциях перфтор-1,3-бутадиена с нуклеофилами π, π -сопряжение в молекуле диена обычно не обнаруживается [8]*. Однако взаимодействие с сернистым ангидридом при облучении УФ светом приводит к продукту 1,4-присоединения [48]. Особый интерес в этой реакции представляет то, что сернистый ангидрид здесь реагирует совершенно необычным образом, являясь источником фрагмента $-\text{O}-\text{S}-\text{O}-$, а не $-\text{O}-\text{S}-$. В результате образуется но-

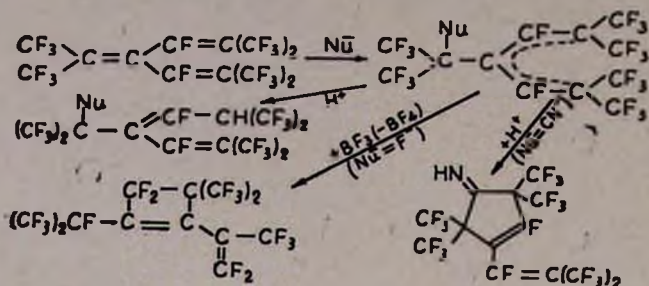


вый тип гетероциклического соединения—семичленный циклический эфир сульфоксиловой кислоты.

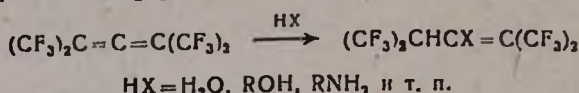


При взаимодействии кросс-конъюгированного перфтортриена с нуклеофилами имеет место 1,4-присоединение, причем атака нуклеофильной частицы направляется на C^1 [111]. В некоторых случаях карбанионный интермедиат стабилизируется циклизацией [112, 113].

* Аналогично ведет себя и перфтор-2,3-диметилбутадиен [47].

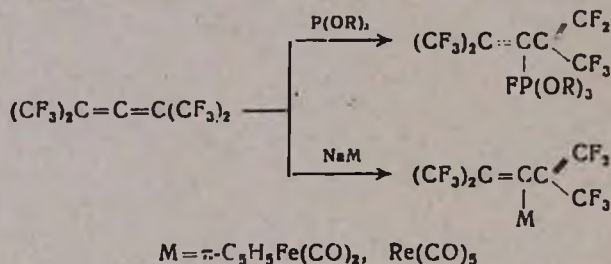


Кумулированный перфтордиен—перфтортетраметилаллен—оказался весьма реакционноспособным соединением. Он легко присоединяет нуклеофильные реагенты [2].



Интересно, что 1,2-диеновую систему этого соединения, как правило, не удается перевести в сопряженную 1,3-диеновую [2]. Это связано, очевидно, с особой выгодностью накопления трифторметильных групп у двойной связи, что приводит к максимальному количеству связей C—F, сопряженных со связью C=C.

Исключение составляют реакции с триалкилфосфитами и с анионами карбониллов металлов [114—116].



Полифторкарбонильные соединения и их аналоги

Обширный цикл работ, выполненных в лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС, посвящен изучению влияния фторсодержащих группировок на реакционную способность гетероатомных кратных связей. Эти работы внесли решающий вклад в исследование химических свойств фторсодержащих кетонов, кетенов, их производных, а также таких аналогов карбонильных соединений, как алифатические фторнитрозо- и фторнитросоединения.

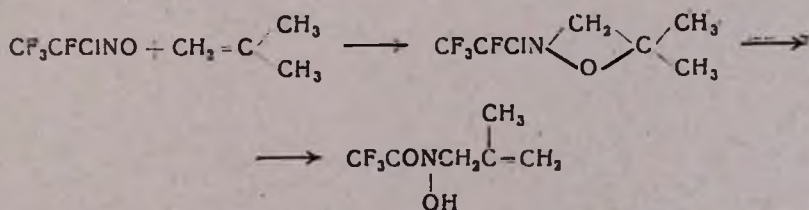
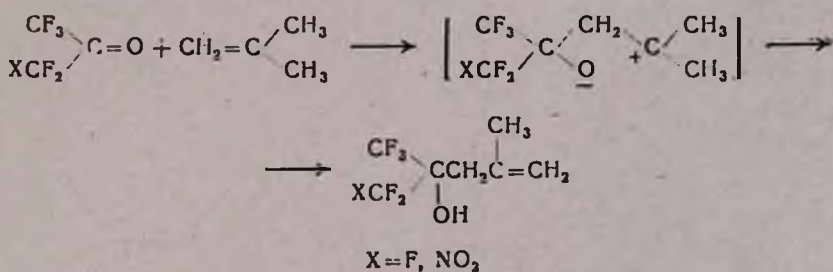
Введение перфторалкильных групп увеличивает электрофильность и уменьшает нуклеофильность кратных связей. Кроме того, перфторалкильные группы повышают стабильность соответствующих соединений и разнообразных производных, полученных на их основе, так что

вполне устойчивыми становятся структуры, в обычной химии не ста-
 бильные или не существующие вовсе. Наиболее яркий пример—крайне
 стабильный енол пентафторацетона [117]. Геминальные диолы, окси-
 амины, диамины—все эти соединения, существование которых противоречит
 правилу Эльтекова-Эрленмейера, оказались устойчивыми в ря-
 ду фторорганических соединений [16]. Далее, вполне стабильны такие
 необычные структуры, как «енолы» N-фтораимидов [118], N-фторазок-
 сисоединения [119], производные α -фторимино- и α -дифтораминофтор-
 карбоновых кислот [118] и многие другие.

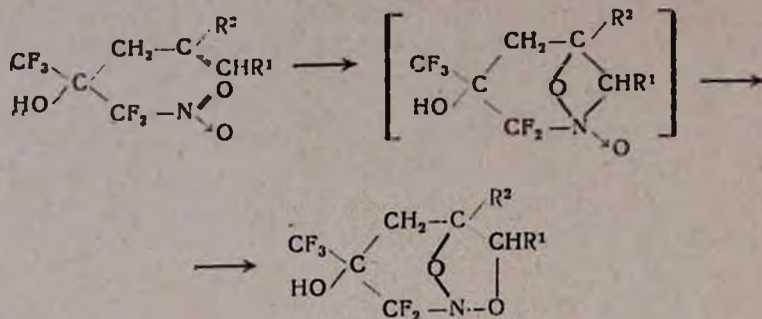
Все это придает фторкарбонильным соединениям и их аналогам
 большое своеобразие, причем не только коренным образом изменяется
 их активность в обычных реакциях, но и появляется возможность реак-
 ций, совершенно несвойственных нефторированным соединениям. В
 данном разделе рассматриваются главным образом превращения по-
 следнего типа, причем особое внимание уделяется сведениям, не во-
 шедшим в обзоры [2, 14, 16, 18], посвященные свойствам фторсодер-
 жащих кетонов, кетенов и их производных.

Известная аналогия в реакционной способности между кетонами,
 кетенами, нитрозо- и нитросоединениями удобнее всего прослеживается
 на примере устойчивых полифторированных соединений, поскольку
 алифатических кетоны и нитросоединения, не содержащие фтора, не-
 стабильны.

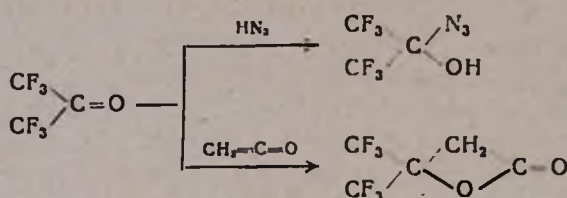
Даже с таким слабым нуклеофилом, как изобутилен, перфторкетон-
 ны [16, 120], бис(трифторметил)кетен [18] и α -хлорперфторнитрозо-
 алканы [121] взаимодействуют на холоду и, в отличие от нефториро-
 ванных аналогов, без катализаторов.



Подобным образом реагирует с oleфиновой кратной связью и нитро-
 группа, однако первоначально образующийся циклоаддукт в этом
 случае изомеризуется в производное 1,3,2-диоксазолина [122].

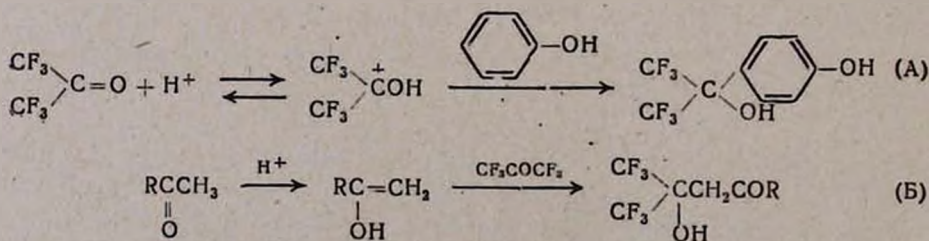


Азотистоводородная кислота и кетен, которые с нефторированными кетонами реагируют лишь в присутствии кислот (протонных или апротонных), с фторкетонами легко взаимодействуют без катализатора [16].



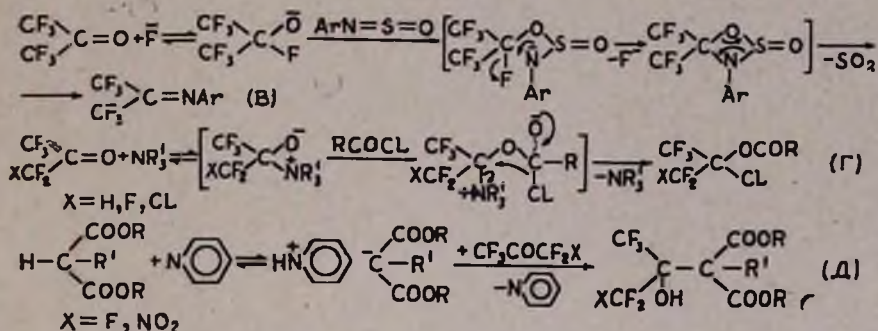
Таким образом, было обнаружено, что повышение электрофильной и понижение нуклеофильной активности приводит к «обращению» механизма реакции: электрофильное присоединение (для нефторированных кетонов) превращается в нуклеофильное (для фторкетонов) [16]. Интересно отметить, что трифторацетон реагирует с кетеном только в присутствии BF_3 , причем эта реакция затруднена по сравнению с ацетоном. Очевидно, наличие одной трифторметильной группы еще недостаточно, чтобы превратить кетон из нуклеофильного партнера в электрофильный [16].

Несмотря на высокую электрофильность перфторкарбонильных соединений, они часто оказываются не способными к реакциям с очень слабо нуклеофильными реагентами. В таких случаях удалось добиться успеха при помощи кислотного катализа; при этом катализатор активирует либо фторкетон (А), либо атакующий агент (В), например [16, 123]:

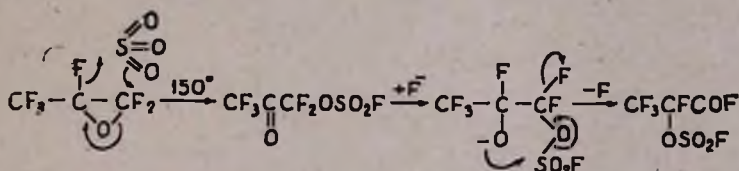


Ввиду пониженной основности, электрофильное присоединение типа (А) к фторкетонам и их имидам затруднено [2, 16].

Не менее успешным оказалось использование основных катализаторов в случае реакций с электрофильными соединениями. При этом, аналогично кислотному, основной катализатор может активировать либо фторкарбонильное соединение, превращая его в нуклеофильный α -замещенный алколят (В, Г) [63, 124, 125], либо атакующий агент, переводя его в нуклеофильное сопряженное основание (Д) [16, 126]:

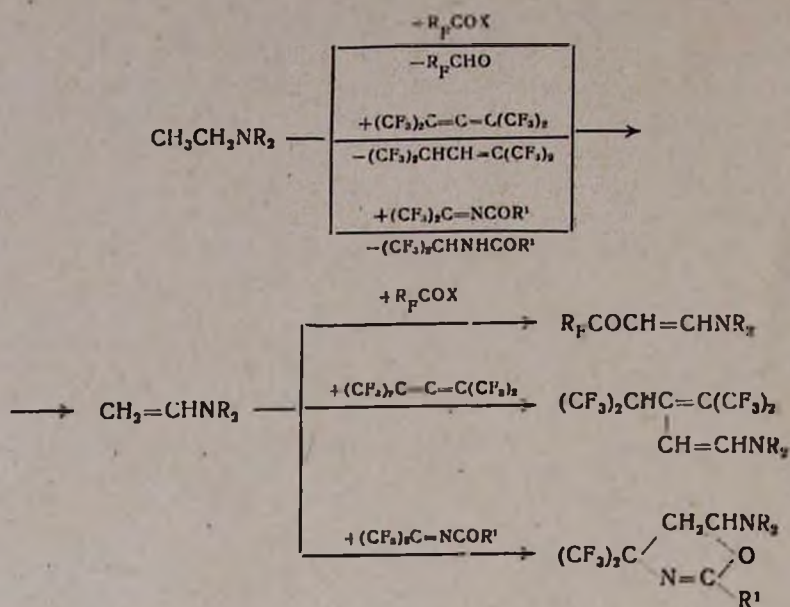


Такое основание, как анион фтора, катализирует перегруппировку фторсульфата оксипентафторацетона в α -фторсульфоноксифторангидрид [2, 127], вероятно, благодаря внутримолекулярному ацилированию промежуточно образующегося α -фторалколята.

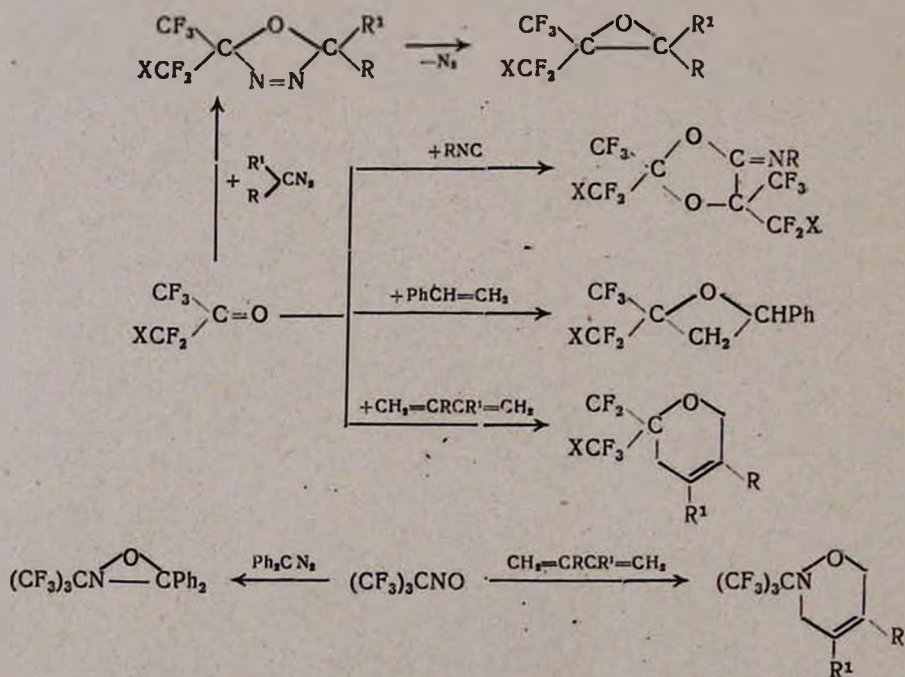


Сильнейшая электрофильность групп $\text{C}=\text{O}$ во фторкетонах [16] и в производных фторкарбонновых кислот [2, 128], групп $\text{C}=\text{N}$ в ацилимидах гексафторацетона [129] и связи $\text{C}=\text{C}$ в перфтортетраметилаллене [2] проявляется в окислительно-восстановительных реакциях с третичными аминами*. Образующийся в результате дегидрирования третичного амина виниламин дает с галондангидридами кислот винилкетоны, с алленом—продукт присоединения, а с ацилиминами—циклоаддукты.

* Бис(трифторметил)кетен и его имины под действием третичных аминов димеризуются [14], а бис(трифторметил)тиокетен дает с диметилаллином продукт присоединения по связи $\text{C}=\text{S}$ [130].

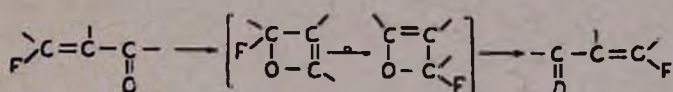


Как оказалось, реакции циклоприсоединения очень характерны для фторсодержащих кетонов [16, 131, 132] и кетенов [18], эфиров трифторпировиноградной кислоты [133], фторнитрозоалканов [134, 135], например:

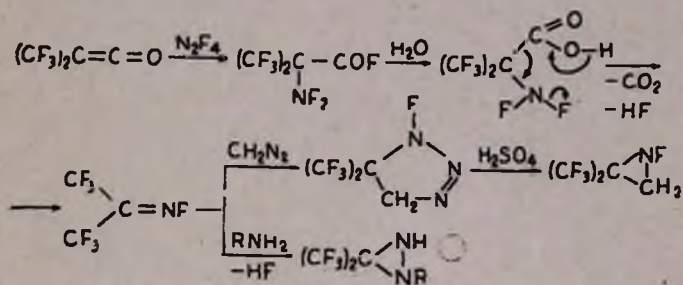


Карбонильная группа способна присоединяться и внутримолекулярно к двойной связи С=С в некоторых α,β -ненасыщенных карбо-

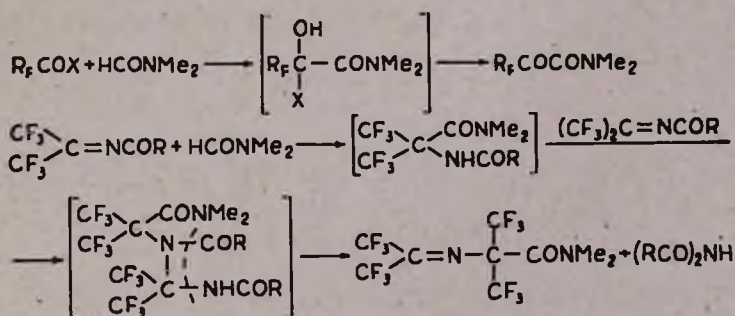
ильных соединениях. При этом происходит своеобразная перегруппировка, в результате которой атомы кислорода и фтора меняются местами [12, 136].



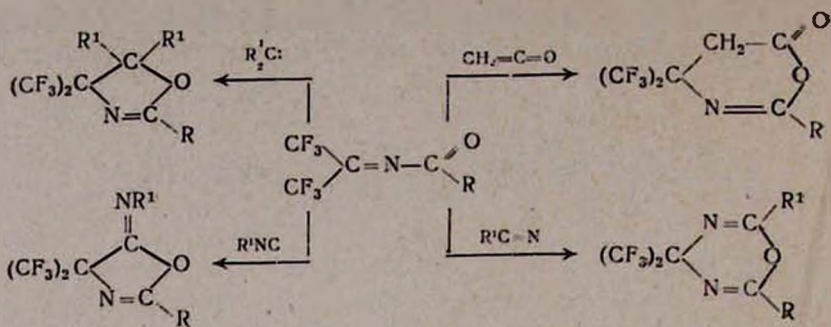
Имины фторкетонов также вступают в реакции циклоприсоединения с диенами и диазосоединениями [126, 137]. Особенно активны имины с электрооакцепторными заместителями как у углерода, так и у азота. Например, N-фторимин, легко получаемый из бис(трифторметил)кетена, реагирует с первичными и вторичными аминами при -70° , а с диазометаном — при -50° [118]



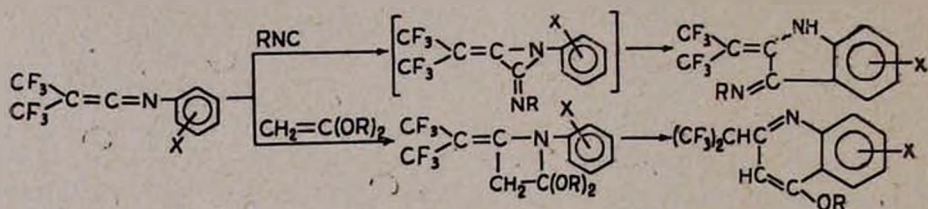
Ацилимины фторкетонов настолько активны, что, подобно галогенангидридам фторкарбоновых кислот [138], реагируют при комнатной температуре и без катализаторов с таким растворителем, как диметилформамид.



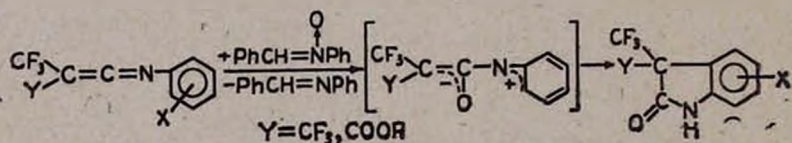
Особенно характерны не известные ранее для ацилиминов реакции 1,4-диполярного циклоприсоединения N-ацилиминов фторкетонов с диазометаном, карбенами, изонитрилами и соединениями, содержащими кратные связи $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ [139, 140]



Для N-арилиминов бис(трифторметил)кетена обнаружены характерные реакции циклоприсоединения с участием ароматического кольца, в которых N-арилкетенимины ведут себя формально как 1,4-дипольные соединения. Однако для реакций, структурно подобных реакции Дильса-Альдера, в которых одна из кратных связей диена входит в состав ароматического цикла, более вероятен не синхронный, а двухстадийный механизм: сначала образуются бетайны или малые циклы, которые затем стабилизируются за счет реакции с ароматическим кольцом [14, 141], например:

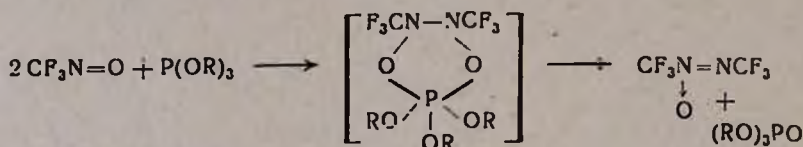
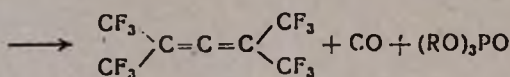
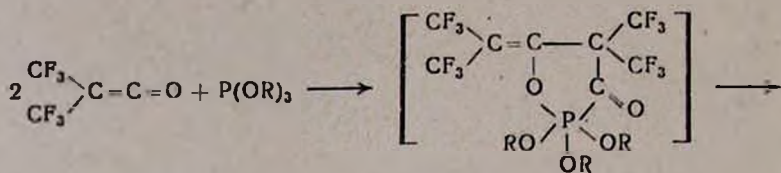
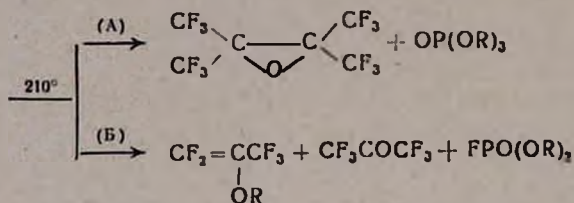
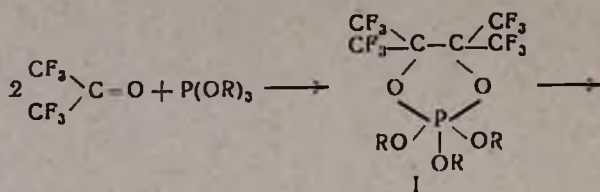


К превращениям такого типа относятся и необычная реакция N-арилкетениминов с нитронами, которые здесь выступают в роли источников кислорода [14, 142].

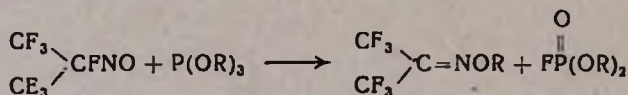


В случае N-бензолсульфонил-бис(трифторметил)кетенимина, в котором арильное кольцо не сопряжено со связью C=N, так же как и в реакции с бис(трифторметил)кетеном замещенные оксиндолы образуются за счет N-фенильного кольца нитрона [142].

В роли окислителей нитроны выступают и в реакции с уникально стабильным перфтор- α -лактамом, полученным элиминированием бис(трифторметил)кетена [134, 143].

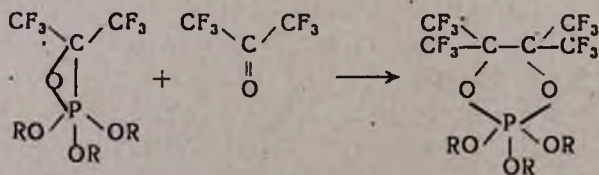


Циклический фосфоран (I) разлагается лишь при нагревании, причем реакция идет по двум направлениям (A) и (B); второй путь распада (B) аналогичен образованию эфиров оксимов из вторичных перфторнитрозоалканов [147].



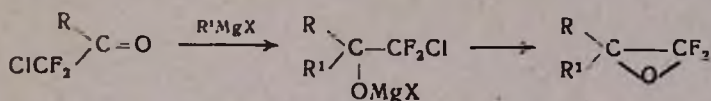
Полная аналогия наблюдается в случае реакций Аллена для α -хлорперфторнитрозоалканов и Перкова для α -хлорфторкетонев [147].

Первым актом всех этих реакций является атака фосфита на электрофильный атом углерода или азота [16, 147]. Образующийся затем напряженный трехчленный фосфоран либо изомеризуется, либо присоединяет следующую молекулу электрофильного непредельного соединения с разрывом связи C—P, а не P—O [16, 119] (так же, как при распаде четырехчленных циклических интермедиатов в реакции Виттига), например:



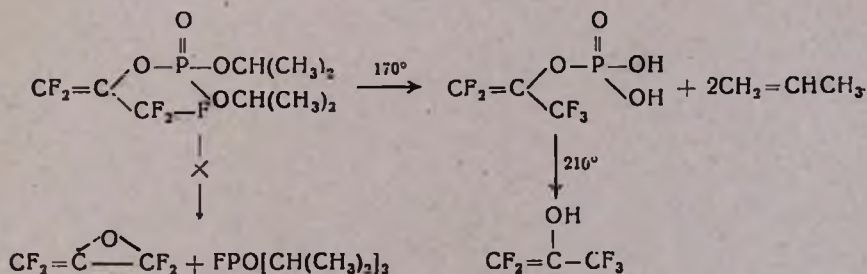
Поэтому в реакции с фосфитами две молекулы фторсодержащего кетона или кетена соединяются между собой за счет образования связи C—C, в отличие от реакции с изонитрилами, в которой образуется связь C—O [16, 148]. !

Трифторметильные группы в гексафторацетоне и его производных инертны и не вступают в превращения*. Это хотя и ограничивает синтетические возможности перфторкетонов, но удобно тем, что реакции карбонильной группы не осложняются участием других реакционных центров молекулы [16, 126]. Однако замена некоторых атомов фтора на хлор заметно «оживляет» фторалкильные группы, так что хлорфтор-



кетоны уже вступают в реакцию Перкова [46]. Оказалось, что атомы хлора легко подвергаются также внутримолекулярному нуклеофильному замещению в случае алколюатов третичных полифторкарбинолов**. В результате получен широкий круг полифторированных α -окисей [2].

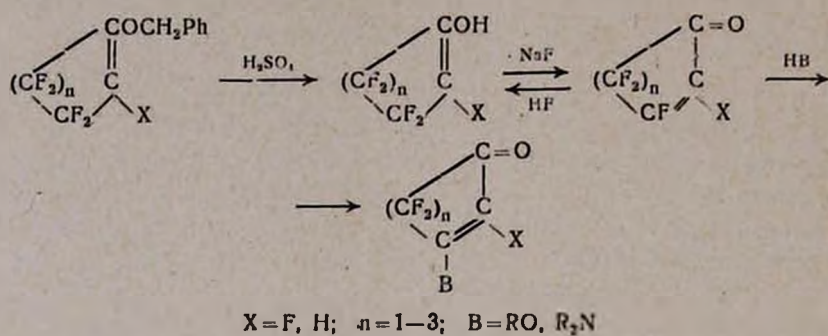
Одно из самых выдающихся исследований, выполненных в лаборатории фторорганических соединений в последнее время, посвящено метастабильным енолам [117, 150]. Примечательно, что новый вид десмотропии был обнаружен случайно при изучении термоллиза диизопропилперфторизопрופןилфосфата, полученного из хлорпентафторацетона по реакции Перкова. Большое родство фосфора к фтору давало основание ожидать, что этот фосфат при нагревании будет расщепляться на диизопропилфторфосфат и окись тетрафтораллена. Однако на самом деле отщепляется пропилен, а образующийся моноэфир фосфорной кислоты подвергается аутокатализируемому кислотному расщеплению с образованием перфторпролен-2-ола—первого представителя пространственно-незатрудненных метастабильных енолов с исключительно высокой кинетической устойчивостью [117].



* Напротив, подвижность аллильных атомов фтора в бис(трифторметил)кетене и в N-перфторпропилдифенилкетениimine обуславливает легкую изомеризацию этих гетерокумуленов в гетеродиены [14].

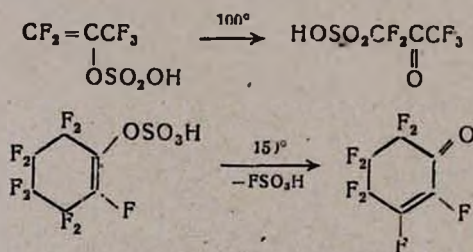
** Известны также аналогичные межмолекулярные реакции [149].

В дальнейшем этим же методом, а также кислотным гидролизом соответствующих фосфатов или бензиловых эфиров был получен ряд алифатических и алициклических енолов. При этом установлено, что необычайно высокий барьер перехода в кетоформу сохраняется и при замене одного атома фтора в трифторметильной группе (но не в дифторметиленовой) на хлор или водород [151]. Алициклические енолы сохраняют стабильность даже при замене винильного атома фтора на хлор или перфторэтильную группу [152—154]. Наиболее характерной особенностью алициклических енолов является легкое дегидрофторирование под действием слабых оснований* и последующее винильное замещение β-атома фтора [150].



Интересно, что дегидрофторирование обратимо, чем экспериментально подтверждается гипотеза о 1,4-присоединении галоидоводородов к α,β-ненасыщенным карбонильным соединениям [157].

Общее свойство алифатических и алициклических енолов—способность давать O-производные за счет замещения подвижного водорода на алкил, ацил или группу SO₃H. Сульфат перфторпропенола при нагревании изомеризуется в сульфокетон, алициклический же сульфат элиминирует фторсульфоновую кислоту [154, 158].



Перфторпропен-2-ол дает и другие O-производные CF₂=C(CF₃)OX (X=Li, R₃Si, R₃Ge, R₃Sn, R₂P) или C-производные XCF₂COCF₃ (X=Hal, NO, ArN=N, RHg) [158, 159]. При действии кислот на меркурпентафторацетон регенерируется исходный енол; таким образом подтвержден предполагавшийся ранее перенос реакционного центра при протодемеркурировании α-меркуржкарбонильных соединений [159].

* В присутствии водной гидроокиси калия фторциклоалкеноны подвергаются галоформному распаду с образованием кислот с концевой кратной связью [155, 156].

Метастабильный перфторпропен-2-ол нацело изомеризуется в пентафторацетон при нагревании до 180°, а также в присутствии слабых оснований [150]. В отличие от этого, α -гидрогексафторизомасляный альдегид находится в таутомерном равновесии с соответствующим енолом, содержание которого увеличивается (вплоть до 100 %) с увеличением основности растворителя [9]. Здесь присутствие электроноакцепторных трифторметильных групп, как и следовало ожидать, значительно увеличивает склонность к енолизации.

Однако оказалось, что в случае бис(перфторацил)метанов, напротив, введение перфторалкильных или перфторацильных групп резко подавляет енолизацию, так что соединения $(CF_3CO)_2CHCF_3$ и $(C_3F_7CO)_3CH$ существуют нацело в виде ди- или, соответственно, трикетонной формы [86, 87]. Очевидно, объемистые группировки препятствуют созданию плоского хелатного цикла *цис*-енола.

Интересно, что для гептафторацетилацетона $(CF_3CO)_2CHF$ наблюдается довольно значительный энергетический барьер енолизации метастабильной дикетонной формы. В состоянии равновесия этот β -дикетон енолизирован на 90% [107], в отличие от нацело енолизированного гексафторацетилацетона $(CF_3CO)_2CH_2$.

Изложенное выше, как нам кажется, дает представление (хотя и не полное) о том вкладе, какой внесла лаборатория в развитие химии фторорганических соединений. Закончим цитатой: «Когда оглядываешься на путь, который прошла химия фтора, то видишь, что многое, ранее поражавшее воображение химика, стало обычным... Однако своеобразие этой области химии так велико, что она до сих пор дарит новые явления и факты, которые, с одной стороны, расширяют теоретические представления в химии, а с другой—приводят к важным практическим результатам. Обе эти стороны доставляют огромное удовлетворение исследователю» [2].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1098.
2. И. Л. Кнунянц, В. Р. Полищук, Усп. хим. 44, 685 (1975).
3. И. Л. Кнунянц, В. Р. Полищук, Усп. хим. 45, 1139 (1976).
4. И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, Э. Г. Быховская, ДАН СССР 57, 49 (1947).
5. Н. Ф. Тейлор, П. В. Кент, в сб. «Успехи химии фтора», т. 3—4, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 374.
6. M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1976.
7. И. Л. Кнунянц, ВХО им. Менделеева, 7, 276 (1962).
8. Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Там же, 15, 5 (1970).
9. И. Л. Кнунянц, Е. М. Рохлин, Ю. А. Чебурков, Там же, 15, 15 (1970).
10. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, И. Л. Кнунянц, Усп. хим., 35, 979 (1966).
11. Синтезы фторорганических соединений, под ред. И. Л. Кнунянца, Г. Г. Якобсона, Изд. «Химия», М., 1973.
12. Е. М. Рохлин, Е. Г. Абдуганиев, У. Утебаев, Усп. хим., 45, 1177 (1976).
13. Б. Л. Дяткин, Н. И. Деягина, С. Р. Стерлин, Там же, 45, 1205 (1976).
14. Н. П. Гамбарян, Там же, 45, 1251 (1976).
15. И. Н. Рсжков, Там же, 45, 1222 (1976).

16. N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zelfman, Cheng Ching-yun, I. L. Knunyants, *Angew. Chem.*, **78**, 1008 (1966).
17. L. S. German, I. L. Knunyants, *Там же*, **81**, 321 (1969).
18. Yu. A. Cheburkov, I. L. Knunyants, *Fluor. Chem. Revs.*, **1**, 107 (1967).
19. B. L. Dyaikin, E. P. Mochalina, I. L. Knunyants, *Там же*, **3**, 45 (1969).
20. Б. Р. Лившиц, Т. Х. Дымищ, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц, *Франц. пат.* 2212361 (1974); *С. А.* **82**, 157007 (1975).
21. Б. Р. Лившиц, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц, Г. Л. Берестнева, Т. Х. Дымищ, *ВМС*, **15А**, 961 (1973).
22. В. Р. Полищук, Н. Н. Бубнов, Л. С. Герман, Э. П. Лурье, С. П. Солодовников, Б. Л. Туманский, И. Л. Кнунянц, *ДАН СССР*, **241**, 373 (1978).
23. В. Р. Полищук, М. Ю. Антипин, В. И. Бахмутов, Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, Т. В. Тимофеева, Ю. Т. Стручков, Б. Л. Туманский, И. Л. Кнунянц, *Там же*, **249**, 1125 (1979).
24. И. Л. Кнунянц, М. Д. Баргамова, *Там же*, **223**, 1371 (1975).
25. И. Л. Кнунянц, М. Д. Баргамова, С. И. Плетнев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1980**,
26. М. Д. Баргамова, Н. С. Мирзабекянц, Ю. А. Чеburkov, И. Л. Кнунянц, *Там же*, **1978**, 1326.
27. K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, P. K. Phleme, *Angew. Chem.*, **88**, 311 (1976),
28. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Н. Б. Казьмина, *Пат. ФРГ* 2014216 (1971); *С. А.* **78**, 25310 (1972).
29. В. Р. Полищук, Б. Я. Медведев, Н. Н. Бубнов, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1972**, 2805.
30. V. R. Pollshchuk, L. S. German, *Tetrah. Lett.*, **1972**, 5169.
31. Н. Б. Казьмина, Л. С. Герман, И. Д. Рубин, И. Л. Кнунянц *ДАН СССР*, **194**, 1329 (1970).
32. Н. Н. Рожков, В. А. Шрейдер, *Там же*, **250**, 396 (1980).
33. В. А. Гринберг, В. Р. Полищук, Л. С. Каневский, Л. С. Герман, Ю. Б. Васильев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1979**, 2356.
34. Ю. Б. Васильев, В. А. Гринберг, Л. С. Герман, Л. С. Каневский, В. Р. Полищук, III Всесоюзн. конф. по химии фторорганич. соед., Тезисы докладов, Одесса, 1973, стр. 104.
35. Р. Д. Чамберс, Р. Г. Моббс, в сб. «Успехи химии фтора», т. 3—4, «Химия», Л., 1970, стр. 255.
36. Пат. США 2409274 (1946); *С. А.* **41**, 982 (1947).
37. Пат. США 2409315 (1946); *С. А.* **41**, 987 (1947).
38. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 261.
39. И. Л. Кнунянц, А. И. Щекотихин, А. В. Фокин, *Там же*, **1953**, 282.
40. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман, Б. Л. Дяткин, *Там же*, **1956**, 1353.
41. К. Н. Макаров, L. L. Gerulits, I. L. Knunyants, *J. Fluor. Chem.*, **10**, 157 (1977).
42. К. Н. Макаров, L. L. Gerulits, Yu. A. Cheburkov, I. L. Knunyants, *Там же*, **10**, 323 (1977).
43. Ю. А. Южелевский, Н. Н. Федосеева, К. Н. Макаров, Л. Л. Гервиц, *ВМС*, **19Б**, 874 (1977).
44. Л. Л. Гервиц, К. Н. Макаров, И. Л. Кнунянц, III Всесоюзн. конф. по химии фторорганич. соед., Тезисы докладов, Одесса, 1978, стр. 34.
45. Л. Л. Гервиц, К. Н. Макаров, Ю. А. Чеburkov, *Там же*, стр. 51.
46. К. Н. Макаров, В. Ф. Сизгирев, *Там же*; стр. 54.
47. Н. Б. Казьмина, Г. С. Красникова, Э. П. Лурье, Е. И. Мысов, И. Л. Кнунянц, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1975**, 2525.
48. Н. Б. Казьмина, И. Л. Кнунянц, Е. И. Мысов, Г. М. Кузьянц, *Там же*, **1978**, 163.
49. Н. Б. Казьмина, И. Л. Кнунянц, Г. М. Кузьянц, Е. И. Мысов, Э. П. Лурье, *Там же*, **1979**, 118.

50. Л. Л. Гервиц, Л. А. Розов, Н. С. Мирзабекянц, К. Н. Макароз, Ю. В. Зейфман, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1976, 1676.
51. Н. С. Мирзабекянц, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1977, 2517.
52. Н. С. Мирзабекянц, Л. Л. Гервиц, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1977, 2772.
53. Ю. В. Зейфман, Л. Т. Ланцева, И. Л. Кнунянц, Там же, 1978, 946.
54. Ю. В. Зейфман, Л. Т. Ланцева, И. Л. Кнунянц, Там же, 1978, 2640.
55. Э. П. Лурье, Е. Г. Гальперн, Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлин, Е. И. Мысов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, 619.
56. I. L. Knyunants, L. A. Rozov, Yu. V. Zelfman, Yu. A. Cheburkov, J. Fluor. Chem., 10, 351 (1977).
57. Б. Л. Дяткин, Р. А. Беккер, Ю. С. Константинов, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 185, 1305 (1965).
58. Б. Л. Дяткин, Р. А. Беккер, И. Л. Кнунянц, Там же, 186, 106 (1966).
59. В. Р. Полищук, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2024.
60. Л. А. Розов, Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1978, 2750.
61. Ю. В. Зейфман, Е. Г. Тер-Габриэлян, Л. А. Симомян, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Там же, 1976, 1813.
62. Е. Г. Тер-Габриэлян, Н. П. Гамбарян, В. В. Зейфман, Там же, 1978, 1888.
63. Ю. В. Зейфман, Е. Г. Тер-Габриэлян, Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, Там же, 1979, 396.
64. Л. А. Симомян, З. В. Сафронова, Н. П. Гамбарян, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, Там же, 1980, 358.
65. Ю. В. Зейфман, Е. М. Рохлин, У. Утебаев, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 226, 1337 (1976).
66. И. Л. Кнунянц, И. Н. Рожков, А. А. Степанов, М. Ю. Антипин, М. А. Краверс, Ю. Т. Стручков, Там же, 248, 1128 (1979).
67. М. В. Урушадзе, Е. Г. Абдуганиев, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1347.
68. М. В. Урушадзе, Е. Г. Абдуганиев, З. Е. Самойлова, Х. Хафизов, Е. М. Рохлин, Р. Г. Костяновский, Там же, 1973, 176.
69. Ю. В. Зейфман, В. В. Тюленева, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 201, 1359 (1971).
70. С. Р. Стерлин, В. М. Измайлов, В. Л. Исаяев, А. А. Шаль, Р. Н. Стерлин, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Менделеева, 18, 710 (1973).
71. А. Ф. Елеев, Г. А. Сокольский, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2360.
72. С. О. Коштоян, Ю. В. Зейфман, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 185, 837 (1969).
73. Б. Л. Дяткин, С. Р. Стерлин, Л. Г. Журавкоза, Б. И. Мартынов, И. Л. Кнунянц, ЖОрХ, 9, 1786 (1973).
74. Ю. В. Зейфман, Д. П. Дельцова, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1795.
75. Л. А. Розов, Н. С. Мирзабекянц, Ю. В. Зейфман, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1974, 1355.
76. Е. Г. Тер-Габриэлян, Э. П. Лурье, Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Там же, 1975, 1380.
77. Ю. В. Зейфман, В. В. Тюленева, А. П. Плешкова, Р. Г. Костяновский, И. Л. Кнунянц, Там же, 1975, 2732.
78. Ю. В. Зейфман, Д. П. Дельцова, И. Л. Кнунянц, Там же, 1976, 591.
79. И. Л. Кнунянц, Е. Г. Тер-Габриэлян, Ю. В. Зейфман, З. В. Сафронова, Н. П. Гамбарян, Е. И. Мысов, А. И. Луценко, П. В. Петровский, ДАН СССР, 228, 1344 (1976).
80. И. Л. Кнунянц, М. П. Красуская, Е. И. Мысов, И. А. Мухтаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 2141.
81. J. A. Young, Fluor. Chem. Revs, 1, 359 (1967).
82. У. Шеппард, К. Шаргс, Органическая химия фтора, Изд «Мир», М., 1972, стр. 236.

83. R. D. Chambers, R. A. Storey, W. K. R. Musgrave, Chem. Commun., 1966, 384.
84. B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, B. I. Martynov, E. I. Mysov, I. L. Knunyants, Tetrah., 27, 2843 (1971).
85. L. L. Gervits, K. N. Makarov, Yu. A. Cheburkov, I. L. Knunyants, J. Fluor. Chem., 9, 45 (1977).
86. И. Л. Кнунянц, Е. М. Рохлин, А. Ю. Волконский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 477.
87. Е. М. Рохлин, А. Ю. Волконский, Там же, 1979, 2156.
88. С. Т. Кочарян, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1968.
89. Ю. В. Зейфман, Л. Т. Ланцева, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1229.
90. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, Там же, 1980.
91. T. J. Brice, J. D. La Zerte, L. J. Hals, W. H. Pearlson, J. Am. Chem. Soc., 75, 2698 (1953).
92. I. L. Knunyants, G. A. Sokolski, Angew. Chem., 84, 623 (1972).
93. G. A. Olah, Y. K. Mo, Advances in Fluorine Chemistry, 7, 69 (1973).
94. Г. Г. Белецкий, Э. П. Лурье, Л. С. Герман, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2365.
95. Г. Г. Белецкий, Г. И. Савичева, Э. П. Лурье, Л. С. Герман, Там же, 1978, 1430.
96. Г. Г. Белецкий, Г. И. Савичева, Л. С. Герман, Там же, 1978, 1433.
97. Г. Г. Белецкий, В. А. Петров, Л. С. Герман, Там же, 1980.
98. В. А. Петров, Г. Г. Белецкий, Л. С. Герман, Там же, 1980.
99. Г. Г. Белецкий, Э. П. Лурье, Л. С. Герман, Там же, 1975, 2728.
100. Г. Г. Белецкий, Г. И. Савичева, Э. П. Лурье, Л. С. Герман, Там же, 1978, 1640.
101. Т. И. Филякова, Г. Г. Белецкий, Э. П. Лурье, А. Я. Запелалов, И. П. Коленко, Л. С. Герман, Там же, 1979, 681.
102. В. М. Измайлов, Р. Н. Стерлин, В. Л. Исась, А. А. Листоз, И. В. Толпиков, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Менделеева 19, 354 (1974).
103. Б. Л. Дяткин, Л. Т. Ланцева, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 176, 1306 (1967).
104. М. А. Курыкин, Л. С. Герман, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980.
105. Чень Цин-юнь, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 133, 1113 (1960).
106. И. Л. Кнунянц, Е. Я. Перлова, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1576.
107. И. И. Кротович, М. А. Курыкин, Ю. Н. Студнев, Л. С. Герман, А. В. Фокин, Симпозиум «Синтез, свойства и применение фторсодержащих кетонов и дикетонов», Тезисы докладов, Свердловск, 1979, стр. 29.
108. W. J. Middleton, J. Org. Chem., 30, 1402 (1965).
109. Ю. В. Самусенко, А. М. Александров, Л. М. Ягупольский, ЖОрХ, 11, 626 (1975).
110. Э. П. Лурье, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Там же, 7, 1835 (1971).
111. Е. Г. Тер-Габриелян, Н. П. Гамбарян, Э. П. Лурье, П. В. Петровский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 1061.
112. Е. Г. Тер-Габриелян, Н. П. Гамбарян, Там же, 1980.
113. Е. Г. Тер-Габриелян, Н. П. Гамбарян, Э. П. Лурье, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 1980.
114. A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, I. V. Zlotina, B. V. Lokshin, I. F. Leshcheva, G. K. Znobina, K. N. Anisimov, J. Organomet. Chem., 110, 339 (1976).
115. А. Н. Несмеянов, Н. Е. Колобова, И. Б. Злотина, Б. В. Локшин, И. Ф. Лещева, Г. К. Знобина, К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1124.
116. Г. Г. Александров, И. Б. Злотина, Г. К. Знобина, Н. Е. Колобова, Ю. Т. Стручков, Коорд. химия, 1, 1552 (1975).
117. Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Э. П. Лурье, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 217, 1320 (1974).
118. B. L. Dyatkin, K. N. Makarov, I. L. Knunyants, Tetrah., 27, 51 (1971).
119. Б. Л. Дяткин, Докт. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1967.
120. R. L. Adelman, J. Org. Chem., 33, 100 (1968).

121. И. Л. Кнунянц, Б. Л. Дяткин, А. А. Геворкян, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1966, 1377.
122. Л. А. Симомян, Н. П. Гамбарян, П. В. Петровский, И. Л. Кнунянц, Там же, 1968, 370.
123. Л. А. Симомян, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1968.
124. Z. Zibrovics, N. Ishikawa, J. Fluor. Chem., 8, 43 (1976).
125. У. Утебаев, Е. Г. Абдуганиев, Е. М. Рохлин, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 367.
126. Н. П. Гамбарян, Докт. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1965.
127. И. П. Коленко, Т. И. Филякова, А. Я. Запечалов, Е. П. Мочалина, Л. С. Герман, В. Р. Полищук, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 667.
128. А. М. Кржижевский, Н. С. Мирзабекянц, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Там же, 1974, 2513.
129. З. В. Сафронова, Л. А. Симомян, Н. П. Гамбарян, Арм. хим. ж., 32, 315 (1979).
130. M. S. Raasch, J. Org. Chem., 37, 1347 (1972).
131. Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ЖОрХ, 12, 1371 (1976).
132. N. Shtimizu, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 100, 4260 (1978).
133. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2662.
134. Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, Э. П. Лурье, Там же, 1979, 1788.
135. А. А. Геворкян, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1965.
136. И. Л. Кнунянц, М. Д. Баргамова, Е. И. Мысов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, 2822.
137. R. G. Kostyanovsky, J. I. Tchervin, A. A. Fomichov, Z. E. Samojlova, S. N. Makarov, Yu. V. Zelfman, B. L. Dyatkin, Tetrah. Lett., 1969, 4021.
138. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, В. В. Тюленева, Изв. АН СССР, сер. хим., сер. хим., 1970, 2272.
139. З. В. Сафронова, Л. А. Симомян, Ю. В. Зейфман, Н. П. Гамбарян, Там же, 1979, 1826.
140. Л. И. Крюков, Л. Ю. Крюкова, М. А. Курыкин, Р. Н. Стерлин, И. Л. Кнунянц, ЖВХО им. Менделеева, 24, 393 (1979).
141. Э. А. Аветисян, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1976.
142. Д. П. Дельцова, З. В. Сафронова, Н. П. Гамбарян, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 1881.
143. Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, Е. И. Мысов, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 1980.
144. Л. А. Симомян, Э. А. Аветисян, З. В. Сафронова, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 2061.
145. Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, Там же, 1975, 1898.
146. Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, Там же, 1974, 1904.
147. Б. Л. Дяткин, Е. П. Мочалина, Ю. С. Константинов, С. Р. Стерлин, И. Л. Кнунянц, Там же, 1967, 2297.
148. Е. Г. Тер-Габриэлян, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, Там же, 1973, 2562.
149. С. G. Krespan, J. Org. Chem., 43, 637 (1978).
150. H. Hart, Chem. Revs., 79, 520 (1979).
151. Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ЖОрХ, 11, 1370 (1975).
152. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 493.
153. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, Там же, 1978, 1193.
154. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, Там же, 1978, 2775.
155. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, ДАН СССР, 233, 591 (1977).
156. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, Там же, 239, 330 (1978).
157. Р. А. Беккер, В. Я. Попкова, И. Л. Кнунянц, Там же, 231, 864 (1976).
158. Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Б. Э. Дяткин, И. Л. Кнунянц, ЖОрХ, 11, 1604 (1975).
159. Р. А. Беккер, Г. Г. Меликян, Б. Л. Дяткин, И. Л. Кнунянц, Там же, 12, 1379 (1976).

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 1-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)ПИРАЗОЛОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, М. С. МАЦОЯН, ДЕТЛЕФ ИОЕЛЬ и А. А. СААКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 IV 1980

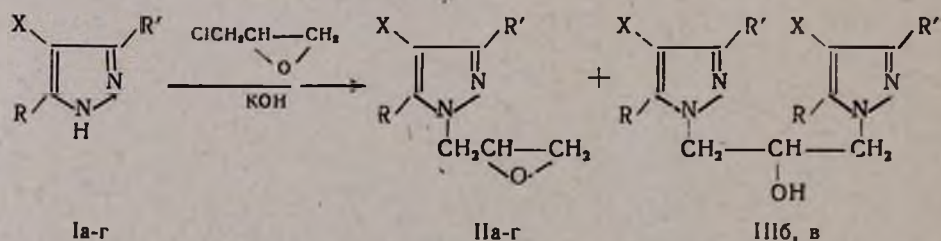
Осуществлен синтез 1-(2,3-эпоксипропил)пиразолов и изучены некоторые химические превращения последних.

Табл. 3, библ. ссылок 7.

Несмотря на интенсивное развитие химии эпоксидных соединений [1, 2], в настоящее время имеется мало сведений о синтезе и свойствах α -окисей с гетероциклическими заместителями. Между тем исследование свойств таких соединений может расширить наши представления о влиянии гетероциклической группировки на реакционную способность α -окисного кольца, а также привести к новым продуктам с интересными свойствами.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей синтеза 1-(2,3-эпоксипропил)пиразолов и некоторым химическим превращениям последних.

Синтез глицидилпиразолов II осуществлен взаимодействием пиразола (Ia), 3(5)-метилпиразола (Iб), 3,5-диметилпиразола (Iв) и 3(5)-метил-4-бромпиразола (Iг) с эпихлоргидрином (ЭХГ) при комнатной температуре в присутствии едкого кали.



а. R=R'=X=H; б. R=X=H, R'=CH₃; в. R=R'=C(CH₃)₂, X=H;
 г. R=H, R'=CH₃, X=Br.

Было найдено, что в условиях реакции неизбежно образуются также бис-1-(пиразолил)пропанола типа III. При этом, как видно из данных табл. 1, увеличение концентрации ЭХГ в реакционной среде при-

водит к повышению выхода глицидилпиразолов II, достигающего 80—83% при мольном соотношении компонентов 1:10, а образование биспиразолов III уменьшается до 9—10%.

Таблица 1

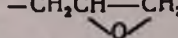
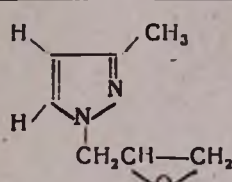
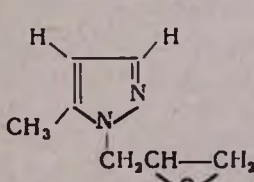
Зависимость выхода глицидилпиразолов от содержания ЭХГ: количество исходных пиразолов 16, в 0,1 моля, едкого кали 0,1 моля, температура реакции 20°, продолжительность процесса 2 часа

ЭХГ, моли	Выход, %		ЭХГ, моли	Выход, %	
	IIб	IIIб		IIв	IIIв
0,15	30,4	43,6	0,2	39,4	40,5
0,30	50,7	30,9	0,3	52,6	31,5
0,50	60,8	22,7	0,4	55,2	26,5
0,80	76,8	11,8	0,5	62,8	24,0
1,00	80,0	12,0	1,0	83,2	9,0

Как и следовало ожидать, в случае 3(5)-метилпиразола, вследствие таутомерного равновесия, при реакции с эпихлоргидрином во всех случаях образуются два изомерных эпоксипродукта—1-(2,3-эпоксипропил)-3-метилпиразол и 1-(2,3-эпоксипропил)-5-метилпиразол в весовом соотношении 60:40. Изомеры были разделены путем газожидкостной препаративной хроматографии, а структура доказана методом ПМР (табл. 2).

Таблица 2

Химические сдвиги протонов δ , м. д.

Соединение	CH ₃	—CH ₂ CH—CH ₂ 	Кольцевые протоны
	2,19 (3H, с)	2,37 (1H, дд) 2,69 (1H, дд) 3,16 (1H, м) 4,04 (1H, м) 4,17 (1H, м)	5,90 (1H, д) 7,22 (1H, д)
	2,37 (3H, с)	2,32 (1H, дд) 2,69 (1H, дд) 3,18 (1H, м) 4,13 (1H, м) 4,22 (1H, м)	5,86 (1H, д) 7,18 (1H, д)

Интересно отметить, что изомеры в аналогичном соотношении образуются также при реакции Iг с ЭХГ.

Отнесение химических сдвигов сигналов от кольцевых протонов и протонов метильных групп произведено на основании работ [3, 4].

В ИК спектрах полученных эпоксипиразолов II имеются полосы поглощения при 1520, 1545 см^{-1} , соответствующие колебаниям пиразольного цикла. Эпоксидная группа характеризуется колебаниями в области 850, 920, 1225 см^{-1} .

Изучены некоторые химические превращения полученных эпоксипиразолов II, протекающие с раскрытием α -окисного кольца, в частности, с помощью аминов. Оказалось, что присоединение аминов к эпоксипиразолам протекает легко при комнатной температуре с выделением тепла; при этом с высокими выходами образуются аминокопирты IV пиразольного ряда (табл. 3).

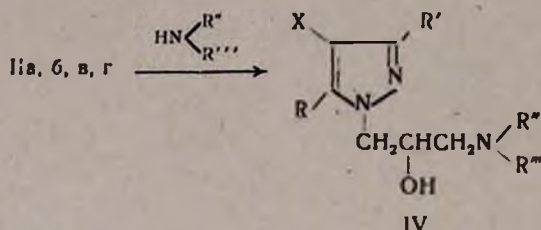


Таблица 3

Синтезированные соединения IV

X	R	R'	R''	R'''	T. кип., °C/мм.	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, N %	Вычислено, N %	Выход, %
H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	91/1	1,4860	1,006	21,70	21,34	87,7
H	H	H	H	C ₄ H ₉	116/1	1,4933	1,0265	21,45	21,34	81,6
H	H	H	(CH ₂) ₄ O		131/1	1,5141	1,1367	20,12	19,88	88,4
H	H	H	(CH ₂) ₅		114/1	1,5130	1,0750	20,31	20,69	90,3
H*	H	CH ₃	H	H	133/1	1,5120	—	26,67	27,06	59,3
H*	H	CH ₃	H	C ₃ H ₇	117/1	1,4960	1,0318	21,20	21,34	80,5
H*	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	100/1	1,4873	1,0017	19,70	19,83	91,9
H*	H	CH ₃	H	C ₄ H ₉	129/1	1,4930	1,0144	20,40	19,88	80,0
H*	H	CH ₃	(CH ₂) ₄ O		141/1	1,5135	1,1258	18,67	18,64	85,0
H*	H	CH ₃	(CH ₂) ₅		122/1	1,5100	1,0540	18,82	18,76	85,2
H*	H	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	124/1	1,5040	1,0102	18,12	17,85	82,8
H	CH ₃	CH ₃	H	H	122/2	т. пл. 63—64°		24,78	24,82	38,0
H	CH ₃	CH ₃	H	C ₄ H ₉	132/2	1,4939	0,9964	18,71	18,64	83,0
H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	115/2	1,4888	0,9835	18,61	18,64	85,7
Br*	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	123/1	1,5160	1,2718	14,90	14,48	48,3
Br*	H	CH ₃	H	C ₄ H ₉	188/5	т. пл. 57—59°		15,09	14,48	95,0
Br*	H	CH ₃	(CH ₂) ₄ O		190/1	1,5375	—	14,20	13,80	68,0
Br*	H	CH ₃	(CH ₂) ₅		162/1	1,5358	—	13,95	13,90	96,0

* Получены смеси 1,3- и 1,5-изомеров.

В полученных аминспиртах IV пиразольное кольцо характеризуется поглощением в области 1520, 1540 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ осуществлен на приборе «Хром-3». Колонка 150 см , твердая фаза хемосорб W, жидкая фаза 20% NPGS, температура термостата 150°, скорость N_2 2,1, H_2 2,0, воздуха 22 л/ч. Препаративная ГЖХ изомерных I-(2,3-эпоксипропил)-3-метил- и I-(2,3-эпоксипропил)-5-метилпиразолов проведена на хроматографе «Fa. Varian» при 180°. Колонка 5 $\text{м} \times 10$ мм с 15% карбовакса M20 на кизельгуре. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках с KBr или в микрослое, а ПМР спектры—на спектрометре «Perkin-Elmer» с рабочей частотой 60 МГц в CCl_4 . Внутренний стандарт ГМДС.

Пиразол, 3,5-диметилпиразол и 3(5)-метил-4-бромпиразол получали по методикам [5—7], 3(5)-метилпиразол получен на опытной установке Северодонецкого филиала ГИАП.

I-(2,3-Эпоксипропил)пиразол (IIa). К смеси 68 г (1 моль) пиразола и 462,5 г (5 молей) ЭХГ при перемешивании прибавляли 56 г (1 моль) порошкообразного едкого кали в три приема порциями 20+20+16 г с интервалом между каждым прибавлением 30 мин. Смесь перемешивали при комнатной температуре еще 30 мин. Реакционную смесь отфильтровывали от образовавшегося хлористого калия и после удаления избытка ЭХГ остаток разгоняли в вакууме. Получено 85,4 г (69%) соединения IIa, т. кип. 62°/1 мм , n_D^{20} 1,4958, d_4^{20} 1,1310. Найдено %: N 23,00. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: N 22,55.

Изомерные I-(2,3-эпоксипропил)-3-метил- и I-(2,3-эпоксипропил)-5-метилпиразолы (IIб). Аналогичным образом из 82 г (1 моль) 3(5)-метилпиразола, 925 г (10 молей) ЭХГ и 56 г (1 моль) едкого кали получено 111 г (80%) смеси изомерных IIб, т. кип. 79°/1 мм , n_D^{20} 1,4928, d_4^{20} 1,0925. Найдено %: N 20,50. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: N 20,26. По данным ГЖХ, соотношение изомеров в смеси составляет 60:40, соответственно.

Одновременно было получено 13,8 г (12%) IIIб в виде белых кристаллов с т. пл. 62—64°. Найдено %: N 25,89. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено %: N 25,55. ИК спектр, см^{-1} : 1525 и 1545 (пиразольное кольцо), 3230 (ОН группа).

I-(2,3-Эпоксипропил)-3,5-диметилпиразол (IIв). Аналогично из 96 г (1 моль) 3,5-диметилпиразола, 462,5 г (5 молей) ЭХГ и 56 г (1 моль) едкого кали получено 106,5 г (70%) соединения IIв, т. кип. 76°/1 мм , n_D^{20} 1,4940, d_4^{20} 1,0650. Найдено %: N 18,61. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: N 18,39.

Получено также 30,4 г (24%) IIIв в виде белых кристаллов с т. пл. 106—107°. Найдено %: N 22,16. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено %: N 22,55.

1-(2,3-Эпоксипропил)-3-метил-4-бром- и 1-(2,3-эпоксипропил)-5-метил-4-бромпиразолы (IIг). Аналогично из 30 г (0,18 моля) 3(5)-метил-4-бромпиразола, 85,7 г (0,92 моля) ЭХГ и 10 г (0,18 моля) едкого кали получено 24 г (60%) смеси изомерных IIг, т. кип. 121°/3 мм, n_D^{20} 1,5318, d_4^{20} 1,5000. Найдено %: N 13,17. $C_7H_8N_2OBr$. Вычислено %: N 12,80. По данным ГЖХ, соотношение изомеров в смеси составляет 60:40.

Аминоспирты пиразольного ряда (IV). Смесь 0,1 моля глицидилпиразолов и 0,1 моля соответствующего амина нагревали на водяной бане 2—3 часа в присутствии 0,1 мл воды. В случае аммиака и первичных аминов использовали 3-кратный избыток последних. Свойства полученных аминоспиртов IV приведены в табл. 3.

1-(2,3-էօքսիփրօփիլ)փիւրազօլներու սինթեզը
 եւ ֆոնեւարկոմիւնները

Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ, Մ. Ս. ՄԱՏՅՈՅԱՆ, ԴԵՏԼԵՖ ԻՕԵԼ և Հ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Իրականացված է 1-(2,3-էօքսիփրօփիլ)փիւրազօլների սինթեզը և ուսումնասիրված են վերջիններիս մի քանի քիմիական փոխարկումները:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF
 1-(2,3-EPOXYPROPYL)PYRAZOLES

E. G. DARBINIAN, M. S. MATSOYAN, DETLEF IOEL and A. A. SAAKIAN

The synthesis of 1-(2,3-epoxypropyl)pyrazoles has been realized and some of their chemical transformations have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, М., 1961.
2. Дж. Фурукава, Т. Саэгуса, Полимеризация альдегидов и окисей, Изд. «Мир», М., 1969.
3. В. Ф. Быстров, И. И. Грандберг, Г. И. Шарова, ЖОХ, 35, 293 (1965).
4. D. E. Butler, S. Alexander, J. Org. Chem., 37, 215 (1972).
5. R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc., 71, 3394 (1949).
6. Синтезы органических препаратов, ИЛ, М., 1953, т. 4, стр. 189.
7. K. Auwers, K. Bähr, J. prakt. Chem., 116, 85 (1927).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXVIII. РЕАКЦИЯ СОПРЯЖЕННОГО АЛКОКСИ(АЦИОКСИ)- МЕРКУРИРОВАНИЯ-ДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Ж. А. ЧОБАНЯН, С. Ж. ДАВТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1979

Показано, что алкокси- и ациоксимеркурирование изопрпенилацетиленя протекают региоселективно. Разработан метод синтеза α -еновых кеталей IV и диеновых эфиров VIII.

Библ. ссылок 9.

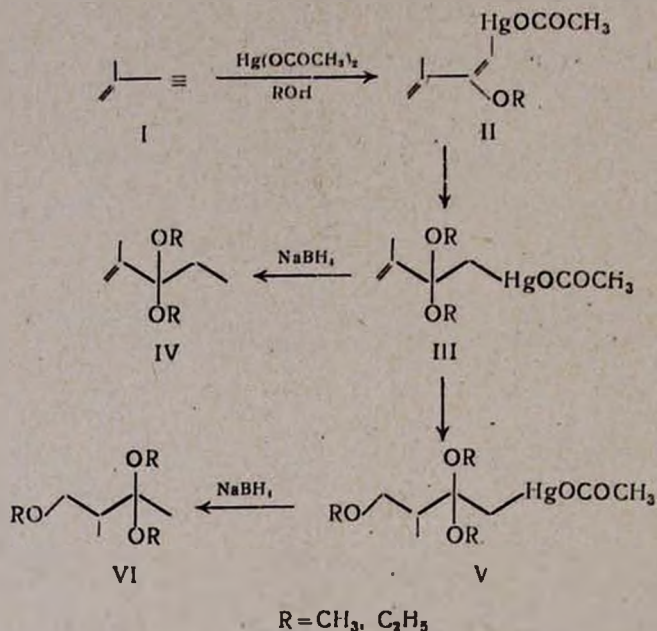
Оксимеркурирование-демеркурирование алкенов, сопряженных и кумулированных диенов на протяжении многих лет являлось модельной реакцией для изучения закономерностей электрофильного присоединения [1]. Однако возможность препаративного использования этой реакции показано лишь сравнительно недавно [2].

Настоящее исследование посвящено алкокси- и ациоксимеркурированию-демеркурированию ениновых систем как потенциально препаративного метода для получения α -еновых кеталей, используемых в качестве исходных веществ для синтеза ювенильного гормона [3], смазочных масел [4], а также диеновых ацетатов, представляющих интерес в качестве мономеров.

Существующие методы синтеза α -еновых кеталей и диеновых эфиров обладают рядом существенных недостатков. Так, известно, что присоединение метилового эфира ортомуравьиной кислоты к α , β -непредельным кетонам [5, 6], а также реакция спиртов с изопрпенилацетиленом в присутствии комплексного катализатора на основе окиси ртути и трехфтористого бора приводят к смеси ди- и триалкоксипроизводных, причем выходы диалкоксипроизводного сравнительно низки [7]. К трудноразделимой смеси диеновых и ацетиленовых эфиров приводит и взаимодействие спиртов с сопряженными енинами в присутствии алколюлятов щелочных металлов [8].

Исходя из этих данных представляло определенный интерес разработать более удобные пути синтеза α -еновых ацеталей (IV) и диеновых эфиров (VIII). С этой целью нами исследована реакция сопря-

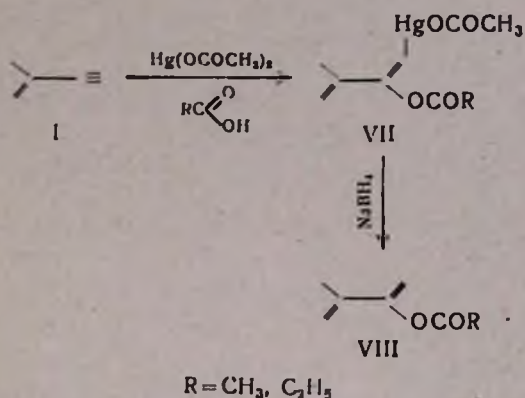
женного алкокси- и ациоксимеркурирования-демеркурирования изопропенилацетилена ацетатом ртути в метаноле, этаноле и уксусной или пропионовой кислотах. Оказалось, что этот метод позволяет применять существенно более мягкие условия и устранять образование побочных продуктов, имеющее место при других реакциях. Следует отметить, что образующиеся в результате сопряженного меркурирования ртуть-органические аддукты II, III, IV и VII нами без выделения подвергались гидрогенолизу при помощи боргидрида натрия.



В отличие от реакции изопропенилацетилена со спиртами в присутствии окиси ртути и трехфтористого бора [7], основными продуктами являются диалкоксипроизводные IV, а триалкоксипроизводные VI образуются в незначительном количестве.

Известно, что присоединение уксусной кислоты к изопропенилацетилену при 250° в присутствии окислов цинка и алюминия приводит к трудноразделимой смеси диеновых ацетатов [9]. Наши исследования показали, что ациоксимеркурирование изопропенилацетилена в уксусной или пропионовой кислотах (при 20—25°) региоселективно приводит к диеновым эфирам (VIII) с хорошими выходами.

Выходы продуктов IV и VIII растут с увеличением количества ацетата ртути и достигают максимальных значений при мольном соотношении ацетата ртути и изопропенилацетилена 1:1.



Строение полученных соединений IV и VIII доказано изучением ИК и ПМР спектров, а также идентификацией их с заведомо известными образцами, индивидуальность проверена ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрофотометре UR-10, спектры ПМР на приборе «Perkin-Elmer» R-12 В, с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены в м. д. (шкала δ) относительно внешнего эталона ГМДС, константы спин-спинного взаимодействия J — в Гц. ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ-8МД модель I, колонка стальная 2 м × 3 мм, насадка — 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,20—0,25 мм), газ-носитель — гелий (60 мл/мин).

3,3-Диметокси-2-метил-1-бутен. В ампулу помещали 16 г (0,05 моля) $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ и 80 мл абс. метанола, охлаждали до -40° и добавляли 3,3 г (0,05 моля) изопропенилацетилена (I). Ампулу запаяли и встряхивали 6 час. при $60-70^\circ$, затем вскрывали, содержимое восстанавливали 2,5 г (0,066 моля) NaBH_4 в 50 мл 3 М NaOH . Выделено 9 г металлической ртути. Экстрагировали эфиром (3 × 50 мл), промывали водой и высушивали над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 5,3 г (81,5%) 3,3-диметокси-2-метил-1-бутена IV ($\text{R} = \text{CH}_3$), т. кип. $115-117^\circ/680$ мм, n_D^{20} 1,4180, d_4^{20} 0,8831. Найдено %: С 65,07; Н 11,13. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 64,61; Н 10,76. ИК спектр, ν_{max} , см^{-1} : 885, 900, 985, 1650,

3095 ($\text{CH}_2=\text{C}-$) и 1180—1060 (СОС). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.:

1,25 (3H, с, CH_3) 1,68 (3H, д, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $J=1, 2$), 3,09 (6H, с, 2OCH_3), 4,95—5,3 (2H, м, $\text{CH}_2=$). Лит. данные [7], т. кип. $117-120^\circ/760$ мм, n_D^{20} 1,4180, d_4^{20} 0,8827. Выделено также 1,2 г (13,0%) 3-метил-2,2,4-триметоксибутена, т. кип. $40^\circ/5$ мм, n_D^{20} 1,4190, d_4^{20} 0,9312. Лит. данные [7] т. кип. $69^\circ/22$ мм, n_D^{20} 1,4175, d_4^{20} 0,9301.

3,3-Диэтокси-2-метил-1-бутен. В аналогичных условиях из 16 г (0,05 моля) $\text{Hg}(\text{OSOCH}_3)_2$, 3,3 г (0,05 моля) I и 80 мл абс. этанола выделено 4,6 г (58,2%) 3,3-диэтокси-2-метил-1-бутена IV ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$), т. кип. $50^\circ/50$ мм, n_D^{20} 1,4270, d_4^{20} 0,8492. Найдено %: С 67,51; Н 11,35. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено %: С 68,34; Н 11,46. ИК спектр, ν_{max} , см^{-1} : 875, 900, 995, 1655, 3080 ($\text{CH}_2=\text{C}-$) и 1160—1060 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). ПМР спектр,

δ , м. д.: 1,1 (6H, т, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1,25 (3H, с, CH_3), 1,66 (3H, м, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 3,3 (4H, к, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 4,83—5,15 (2H, м, $\text{CH}_2=\text{C}$).

2-Ацетокси-3-метил-1,3-бутадиен. В ампулу помещали 16 г (0,05 моля) $\text{Hg}(\text{OSOCH}_3)_2$ и 80 мл уксусной кислоты. Смесь охлаждали до -40° и добавляли 3,3 г (0,05 моля) I. Ампулу запаяли, оставили при $20-22^\circ$ на 24 часа, затем встряхивали 6 час. при $75-90^\circ$, вскрывали, содержимое восстанавливали 2,5 г (0,066 моля) натрийборгидрида, растворенного в 50 мл 3 М NaOH при $25-29^\circ$. Полученную смесь экстрагировали эфиром, промывали водой до pH 7 и высушивали над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,5 г (55,55%) 2-ацетокси-2-метил-1,3-бутадиена VIII ($\text{R}=\text{CH}_3$), т. кип. $48^\circ/12$ мм, n_D^{20} 1,4540, d_4^{20} 0,9425. Найдено %: С 66,54; Н 8,0. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$. Вычислено %: С 66,6; Н 7,9. ИК спектр,

ν_{max} , см^{-1} : 885, 900, 985, 3030, 3105, ($\text{CH}_2=\text{C}-$, $\text{CH}_2=\text{C}-$), 1765 ($-\text{C}-$), 1150, 1220 (COC), 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). ПМР спектр, δ , м. д.:

1,8 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2,05 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}-$), 4,7—4,9 (2H, д, $\text{CH}_2=\text{CC}=\text{C}$), 5,1 (1H, м, $=\text{CH}_2$).

2-Пропионокси-3-метил-1,3-бутадиен. Аналогично из 16 г (0,05 моля) $\text{Hg}(\text{OSOCH}_3)_2$, 3,3 г (0,05 моля) I и 50 мл пропионовой кислоты после восстановления 2,5 г (0,066 моля) натрийборгидрида, растворенного в 50 мл 3 М NaOH, при $25-29^\circ$ получено 3,2 г (45,7%) VIII ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$), т. кип. $63^\circ/13$ мм, n_D^{20} 1,4540, d_4^{20} 0,9993. Найдено %: С 74,5; Н 10,7. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено %: С 75,09; Н 10,71. ИК спектр,

ν_{max} , см^{-1} : 860, 895, 980, 3025, 3100 ($\text{CH}_2=\text{C}-$, $\text{CH}_2=\text{C}-$), 1150—1060 (COC), 1770 ($-\text{C}-$) и 1605 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). ПМР спектр, δ , м. д.:

0,6—0,8 (3H, т, $-\text{OCCCH}_2\text{CH}_3$), 1,5 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2,2 (2H, к, $-\text{OCCCH}_2\text{CH}_3$), 4,7 (2H, м, $\text{CH}_2=\text{C}$), 4,4—4,6 (2H, д, $\text{CH}_2=\text{C}-$).

ՉՀԱԿԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXVIII. ԻՋՈՊՐՈՊԵՆԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՋՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ԱԿՕՔՍԻ(ԱՑԻՕՔՍԻ)-
ՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ-ԴԵՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

ժ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Ս. Ճ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Շ. Շ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Իզոպրոպենիլացետիլենի ալկոքսի- և ացիոքսիմերկուրացումը ընթանում է ռեգիոսելեկտիվ, նշված փոխազդեցության շնորհիվ մշակվել է α -ենային կետայինների և դիենային էթիրների սինթեզի մեթոդ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXVIII. THE CONJUGATED ALKOXY(ACYOXY)-MERCURIZATION
AND DEMERCURIZATION REACTION OF ISOPROPENYLACETYLENE

Zh. A. CHOBANIAN, S. Zh. DAVTIAN and Sh. O. BADANIAN

The alkoxy and acyoxymercurization of isopropenylacetylene proceeds regioselectively. A method for the synthesis of α -enic ketals and dienic ethers has been elaborated on the basis of the above interaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. С. Зефиров, Усп. хим., 34, 1272 (1965).
2. В. А. Смит, ЖВХО 22, 30С (1977).
3. S. W. Johnson, J. T. Brocksom, P. Loew, D. H. Rich, L. Warthemann, R. A. Arnold, Li Tsung-tee, J. P. Faulkner, J. Am. Chem. Soc., 92, 4453 (1970).
4. G. G. Brannen, J. A. Wuellner, Пат. США 3,260-710 (1966); С. А. 65, 6983 (1966).
5. Morita, Nishimura, Suzuki, J. Org. Chem., 30, 5333 (1965).
6. L. Werthemann, S. W. Johnson, "Proc. Nat. Acad. Sci USA", 67, 1810 (1970); РЖХ, 1971, 11ж539.
7. И. А. Фаворская, Н. Н. Копылов-Шахматов, ЖОХ, 27, 2406 (1957).
8. А. А. Петров, Усп. хим., 29, 1069 (1960).
9. Л. Н. Воробьев, А. А. Петров, ЖОрХ, 2, 1568 (1966); 3, 964 (1967).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.944.1+547.32+547.413+547.284

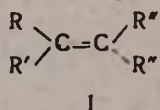
О ПРИМЕНЕНИИ ДВУУГЛЕКИСЛОГО НАТРИЯ ПРИ
 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ХЛОРИРОВАНИИ
 ЭТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ
 АТОМ ХЛОРА У ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Э. Е. КАПЛАНЯН, Г. Г. МКРЯН и Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

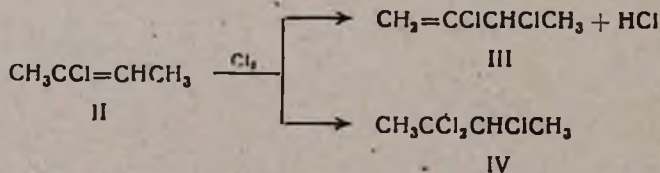
Поступило 25 IX 1979

Как известно, при низкотемпературном хлорировании замещенных у двойной связи этиленовых соединений (I)



где R=алкил, R'=алкил или галонд, R''=H, алкил или замещенная алкильная группа для предотвращения присоединения, выделяющегося в результате аномальной реакции хлористого водорода к исходному и полученному ненасыщенным продуктам, обычно применяются двууглекислый натрий или другие соли углекислоты [1, 2].

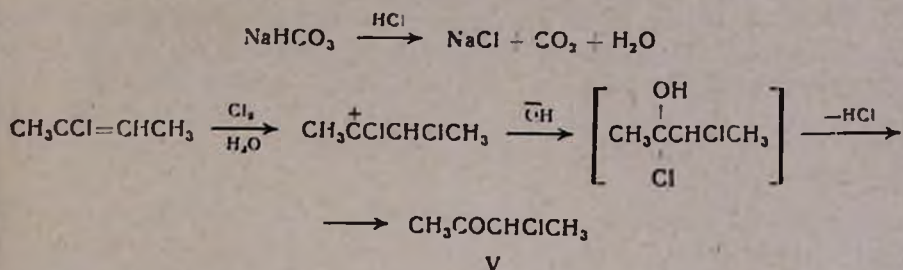
При хлорировании 2-хлор-2-бутена (II) по прописи [2] при 0° в присутствии двууглекислого натрия нами показано, что, наряду с основными продуктами аномального и нормального присоединения хлора—2,3-дихлор-1-бутеном (III) и 2, 2,3-трихлорбутаном (IV)



образуется также значительное количество 3-хлор-2-бутанона (V).

Установлено, что V является результатом не гидролиза IV под действием воды в присутствии двууглекислого натрия в условиях реак-

пия или при выделении, а сопряженного хлорирования II в присутствии воды согласно схеме



Из-за близости температур кипения кетона V (т. кип. 111—112°/680 мм) и дихлорбутена III (т. кип. 107—110°/680 мм) выделить V в индивидуальном виде не удалось. Он выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона и идентифицирован с эталонным соединением, полученным действием 20% водной хлорной извести на II.

Таким образом, применение двууглекислого натрия при низкотемпературном хлорировании этиленовых соединений, содержащих атом хлора у двойной связи, нецелесообразно, т. к. его присутствие приводит, наряду с основными продуктами хлорирования, к продуктам сопряженного хлорирования—соответствующим кетонам. Можно предположить, что хлорирование соединений I (R=алкил) в присутствии углекислых солей натрия или кальция аналогично приведет к соответствующим третичным спиртам.

Хлорирование 2-хлор-2-бутена (II) в присутствии двууглекислого натрия. а). Согласно [2], в смесь 50 г (0,55 моля) II, 28 г (0,33 моля) NaHCO₃ при 0° и перемешивании подавали 20 г (0,28 моля) хлора. Прибавили воду, отделили масло, содержащее, по данным ГЖХ, 43,5% II, 9,5% V (идентифицирован сравнением с эталонным соединением), 22,5% III, 24,5% IV. После отгонки 20,2 г (40,4%) исходного соединения (II) фракционированием выделили 10,2 г смеси III и V, содержащей 7,2 г (17,5%) хлорида III и 2,9 г (8,4%) кетона V в соотношении 71:29 (ГЖХ), и 5,7 г (21,5%, считая на израсходованное количество II) хлорбутана IV. Из смеси III и V получили 2,4-динитрофенилгидразон 3-хлор-2-бутанона (V), т. пл. 106—107°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

б). Опыт проводили аналогично предыдущему, затем без добавления воды полученное масло декантировали, осадок промывали эфиром и из последнего, соединив его с маслом, отогнали эфир. Полученный продукт содержит 43% хлорида II (смесь изомеров), 16% кетона V, 16,5% хлорида III и 24,5% хлорида IV (ГЖХ). Перегонкой выделили 20,4 г (40,4%) II, 14 г смеси III и V, содержащий 17% III и 20% V (ГЖХ), и 6 г IV (22,7%, считая на израсходованное количество II).

Смесь 32,2 г (0,2 моля) трихлорбутана IV, 50 г (0,6 моля) двууглекислого натрия и 200 мл воды перемешивали при 90° 6 час. Об-

ратно выделили 31,4 г исходного соединения IV. Наличие кетона V при действии 2,4-динитрофенилгидразина не обнаружено.

3-хлор-2-бутанон (V). В смесь 22,6 г (0,25 моля) хлорбутена II, 35 г CaOCl_2 и 105 мл воды при перемешивании и охлаждении до $0 \pm 3^\circ$ пропускали ток CO_2 в течение 2,5 час. Осадок отфильтровали, фильтрат насыщали NaCl и многократно экстрагировали эфиром. Отогнали эфир и выделили 7 г (39,5%) кетона V, т. кип. $111\text{--}112^\circ/680 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4226 (93% чистоты по ГЖХ) [3]. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона $106\text{--}107^\circ$ [4].

Индивидуальность и идентичность продуктов контролировались на хроматографе ЛХМ-8 МД с детектором-катарометром, фаза карбовакс 20 М и апиезон-L, 1:1, на целите 545. Колонка $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, газ-носитель — гелий, 30 мл/мин, температура колонки $100\text{--}130^\circ$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. В. Тищенко, ЖОХ, 6, 1116 (1936).
2. Д. В. Тищенко, ЖОХ, 8, 1242 (1938).
3. A. Bruylants, J. Houssiau, Bul. Soc. chim. Belg., 61, 492, 496 (1952).
4. P. J. C. Fierens, Bul. Soc. chim. Belg., 64, 776 (1955).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.03+546.284

ГИДРОСИЛИКАТЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
 И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для удешевления производства гидросиликатов исследованы возможности их синтеза из кремнийсодержащего минерального сырья Армянской ССР.

Получены тонкодисперсные гидросиликаты кальция и магния с эффективным радиусом частиц ~5 мкм и объемным весом 0,11—0,2 г/см³. Изучены физико-химические свойства полученных образцов.

Термическим анализом установлено, что кривые ДТА полученных образцов имеют характерный низкотемпературный эндотермический пик при 220°, вызванный десорбцией воды, и высокотемпературный (700—900°) экзотермический пик, обусловленный фазовым превращением.

Рентгенографические исследования полученных образцов позволяют сделать вывод, что на основе различных исходных материалов можно получить и простые гидросиликаты типа CSH, а также гидросиликаты, содержащее в своей структуре Al³⁺,

Текстурные характеристики образцов, рассчитанные по БЭТ из низкотемпературных изотерм адсорбции, следующие:

$S_{кр}$	от 34 до 82	м ² /г	
$S_{сн,он}$	от 153 до 455	м ² /г	
S_{H_2O}	от 237 до 1153	м ² /г	
Объем пор по C_6H_6	от 0,62 до 1,27	см ³ /г	
	по H_2O	от 1,1 до 1,84	с ³ /мг

Полученные продукты могут быть использованы для селективной адсорбции паров воды и метанола из газовой среды, а также как наполнитель.

Г. О. ГРИГОРЯН,
 О. В. ГРИГОРЯН,
 А. Б. МУРАДЯН

Институт общей и неорганической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 V 1980

Ըճղեմաւր և փրգիկակամ Բիմիւ

Փոլաղյան Ե. Ա., Մանրաշյան Ա. Հ. — Բուտանի թերմիկ օքսիդացման աւակ- ցիայի կիսեւեմիկ յուրտահապիւթյունները արագության բացասական շերմ- աստիճանային գործակցի տիրութում	520
Միրզախանյան Ռ. Մ. — Սորուն նյութերի լրիվ պահպանակացման արագու- թյունը	538

Անօրգանակամ և ամալիոսիկ Բիմիւ

Հարությանյան Ն. Մ., Մարգարյան Ա. Ա., Խալիլ Կ. Դ. — $Ba(PO_3)_2-Na_2S(Na_2O)$ և $Ba(PO_3)_2-Na_2S-RF_2$ ապակիների ֆիզիկո-քիմիական հատկություն- ների ուսումնասիրությունը	540
Գրիգորյան Լ. Ա., Միրախյան Ջ. Ա., Թառայան Կ. Մ. — Ոսկու միկրոգրամային քանակների էքստրակցիոն-ֆլյուորիմետրիկ որոշումն ալրիֆլյուիդով	545

Օրգանակամ Բիմիւ

Ռոխլին Ե. Մ., Ղամբարյան Ն. Գ. — Ֆտոր պարունակող շհազեցած միացություն- ների քիմիական առանձնահատկությունները	551
Դարբինյան Է. Գ., Մացոյան Մ. Ս., Դեյալիֆ Իոնի, Սահակյան Հ. Ա. — 1-(Յ,Ց-էպ- օքսիպրոպիլ)պիրազոլների սինթեզը և փոխարկումները	584
Զօբանյան Ժ. Ա., Դավթյան Ա. Ժ., Բաղանյուն Շ. Հ. — Ջհազեցած միացություն- ների աւակցիաներ: LXVIII. Իզոպրոպիլացետիլենի զուգորդված ալկօք- սի(ացիօքսի)մերկուրացման-գիմերկուրացման աւակցիան	589

Կարճ հաղորդումներ

Ղափանյան Է. Ե., Մկրյան Գ. Գ., Մկրյան Գ. Մ. — Կրկնակի կապի մոտ ջլոր պարունակող էթիլենային միացությունների ցածր շերմաստիճանային ջլորացման ժամանակ նատրիումի հիդրոկարբոնատի կիրառման մասին	594
---	-----

Նամակներ խմբագրութեանը

Գրիգորյան Գ. Հ., Գրիգորյան Օ. Վ., Մուրադյան Ա. Բ. — Հանքային հումքի հի- ման վրա ստացված հիդրոսիլիկատների ֆիզիկո-քիմիական հատկություն- ները	597
--	-----

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- Поладян Е. А., Манташян А. А.* — Кинетические особенности реакции окисления бутана в области отрицательного температурного коэффициента 529
- Мирзаханиян Р. М.* — О скорости полного псевдоожигения сыпучих материалов 535

Неорганическая и аналитическая химия

- Арутюнян Н. М., Маргарян А. А., Халилев В. Д.* — Физико-химические исследования стекла систем $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S}(\text{Na}_2\text{O})$ и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—Na}_2\text{S—RF}_2$ 540
- Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тарян В. М.* — Экстракционно-флуориметрическое определение микрограммовых количеств золота основным красителем—акрифлавином 545

Органическая химия

- Рохлин Е. М., Галбарян Н. П.* — Особенности химических свойств фторсодержащих ненасыщенных соединений 551
- Дарбинян Э. Г., Мацоян М. С., Детлеф Иоель, Саакян А. А.* — Синтез и превращения 1-(2,3-эпоксипропил)пиразолов 584
- Чобанян Ж. А., Давтян С. Ж., Бадалян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. LXVIII. Реакция сопряженного алкокси(ациокси)ртутирования-демеркурирования изопропенилацетилена 589

Краткие сообщения

- Каплян Э. Е., Мкрян Г. Г., Мкрян Г. М.* — О применении двууглекислого натрия при низкотемпературном хлорировании этиленовых соединений, содержащих атом хлора у двойной связи 594

Письма в редакцию

- Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б.* — Гидросиликаты на основе минерального сырья и их физико-химические свойства 597