

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳ
ԵՐԱՅԻՆ ԱՆԴՈՒՄ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՊԻԱ

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Ն. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսենկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Յեր-Պանիկյան (պատ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ըճգեանուր և ֆիզիկական բիմիա

Մուրադյան Ա. Ա., Ղազարյան Կ. Գ., Ղարիբյան Թ. Ա., Նալբանդյան Ա. Ռ. — Գրողիկենի հետերգեն-կատալիսի օքսիդացման մեխանիզմի մասին . . .	177
Մխիթարյան Ռ. Գ., Ղալկասյան Թ. Ց., Բեյլիբյան Ն. Մ. — Ֆորմալդեհիդի գոյացման մեխանիզմի ուսումնասիրումը կալիումի պերսուլֆատ-գիմեթիլ-մաննոպիրաների առկայության դեպքում . . .	183
Բախչիսարյան Ս. Ա., Շահբազյան Հ. Ն., Դավթյան Ա. Ա. — Մուլֆիզիդի օքսիդացման և ֆերիտների առաջացման կինետիկան պղնձի կոնցենտրացիայի թրջման ժամանակ . . .	187
Մուշեղյան Ա. Վ., Ջալալյան Ռ. Խ., Մաղիկյան Հ. Ռ. — Դիմեթիլիթիլիկաբի-նոլի հետերգեն-կատալիսի փոխարկումները ձևափոխման սիլիկատի-նների մակերևույթի . . .	193
Գրիգորյան Ա. Շ. — Կրաքի զրա նստեցված պալադիում-արծաթ կատալիզատոր-ների ձևավորման մեխանիզմը և նրանց ակտիվությունը . . .	199

Անօրգանական և անօրգանական բիմիա

Կասումյան Ա. Կ., Սաֆարյան Ս. Կ., Պարոնյան Գ. Ա., Արտեմովա Օ. Գ., Գրի-գորյան Գ. Հ. — Սոդային լուծույթների կառուցողիկական թրջված գո-լումիում . . .	204
Պետրոսյան Ռ. Ա., Եղիշյան Օ. Ս., Բոյաջյան Վ. Կ., Խաչատրյան Ռ. Մ. — Սիլի-ցիում-երկրաքարային կատալիզատորում պալադիումի և ոսկու որոշման ատոմա-տրոֆորմիզմի եղանակ . . .	209
Միրզայան Յ. Վ. — Ալյուրգենային նարնջազույնի մոլիբդենատիլիկատի սինթեզը և համակարգումները . . .	214

Օրգանական բիմիա

Գոյարյան Ս. Ց., Գրիգորյան Վ. Վ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամինիումային միացությունների բնագաղառում, GLII. Կարբալդիմիդի և ցիանիդի խմբեր պարունակող ամինիումային աղերի ստիվիդային վերափոխումները . . .	223
Թորոսյան Գ. Հ., Թամազյան Ն. Կ., Բաբայան Ա. Թ. — Ամինիումային աղերը ալկիլացման ռեակցիաներում, X. Ացետամիդի թերմիկ ալկիլում . . .	228
Լուսինյան Կ. Կ., Աղբալյան Ս. Գ. — Առաջնային և երկրորդային ենամինների ռեակցիաները N-տեղակայված մալիմիդների հետ . . .	233
Լուսինյան Կ. Կ., Փոշոբյան Ա. Ժ., Աղբալյան Ս. Գ. — Երրորդային ենամինների ռեակցիաները մալիմիդի և N-արիլմալիմիդների հետ . . .	237
Մկրյան Գ. Մ., Հայրապետյան Ռ. Խ., Պողոսյան Ա. Ա., Այվազյան Է. Մ. — Դիմիտների և նրա անոնյանների թրմիա: XIII. 1,1- և 1,3-դիմիտներ-1,3-բուլթա-դիմիտների ստացումը 1-բուլթ-1,3-բուլթադիմիտի քլորացման արդյունքներից . . .	242
Աբրահամյան Ժ. Ի., Սևոյան Թ. Շ., Ավետիսյան Ջ. Փ. — Դիմիտների ար-տադրության կեղտոջների մաքրումը . . .	247

Կարճ հաղորդումներ

Բալայան Ռ. Գ., Պալյակով Մ. Գ. — Օրգանական հիմքերի հիդրոքլորիդների բա-նական ուղույթը անջուր միջավայրում անիոնափոխանակիչի կի-րամամր . . .	251
Խրիստյան Ա. Գ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջնգեցած միացությունների ռեակցիաներ, LXXI. Նոր մոտեցում արան-3,4,5-տետրադեկատրին-1-օլի-լորու պա-րագիտային սերմնադեղի նախաֆերմոնի սինթեզին . . .	254

ԳՄՑԻՀԻ-ում գեղանկարված հոգվածների ռեֆերատներ

Դալստյան Վ. Դ., Հովհաննիսյան Է. Բ. Ափյան Ս. Ս. — $Pb(NO_3)_2-KAlO_2-K_2SiO_3-H_2O$ սիստեմի հետազոտությունը 30° -ում . . .	258
--	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Мурадян А. А., Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б.</i> — К механизму гетерогенно-каталитического окисления пропилена	177
<i>Мхитарян Р. П., Гукасян Т. Т., Бейлерян Н. М.</i> — Идентификация и механизм образования формальдегида в реакции персульфат калия—диметиламинспирты в водных растворах	183
<i>Бахчисарайцева С. А., Шахбазян О. Н., Давтян А. А.</i> — Кинетика окисления сульфатов и образования ферритов при обжиге медных концентратов	187
<i>Мушегян А. В., Джулакян Р. Х., Цагикян А. Р.</i> — Гетерогенно-каталитические превращения диметилэтилниккарбинола на поверхности модифицированных силикагелей	193
<i>Григорян А. Ш.</i> — Механизм формирования нанесенных на носитель палладий-серебряных катализаторов и их активность	199

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Костянян А. К., Сафарян С. К., Паронян Г. А., Артемова О. Г., Григорян Г. О.</i> — Каустификация содовых растворов обожженным доломитом	204
<i>Петросян Р. А., Эгинян О. С., Бояджян В. К., Хачатрян Р. М.</i> — Атомно-абсорбционное определение палладия и золота в катализаторе на основе двуокиси кремния	209
<i>Мирзоян Ф. В.</i> — Синтез и свойства молибденосиликата акридинового оранжевого	214

Органическая химия

<i>Кочарян С. Т., Григорян В. В., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLII. Стивенсовская перегруппировка солей аммония, содержащих карбалкоксиметильную и дианметильную группы	223
<i>Торосян Г. О., Тагмазян Н. К., Бабаян А. Т.</i> — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. X. Термическое алкилирование ацетамида	228
<i>Лулукиян К. К., Агбальян С. Г.</i> — Реакции первичных и вторичных енаминов с N-замещенными маленидами	232
<i>Лулукиян К. К., Поштян А. Ж., Агбальян С. Г.</i> — Реакции третичных енаминов с N-арилмаленидами и маленидом	237
<i>Мкрян Г. М., Айрипетян Р. Х., Погосян А. А., Айвазян Э. М.</i> — Химия диенов и их производных. XIII. О получении 1,1- и 1,3-дигалоген-1,3-бутадиенов из продуктов галогенирования 1-хлор-1,3-бутадиена	242
<i>Абрамян Ж. И., Севоян Т. Ш., Аветисян Дж. П.</i> — Очистка сточных вод производства дихлорбутадиена	247

Краткие сообщения

<i>Бабаян Р. Г., Поляков М. П.</i> — Количественное определение гидрохлоридов органических оснований с применением анионита в неводной среде	251
<i>Хримян А. П., Бадалян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LXXI. Новый подход к синтезу транс-2,4,5-тетрадекатриен-1-ола — предшественника ферохона паразитной фасолевой зерновки	254

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Галспян В. Д., Оганесян Э. Б., Алян С. С.</i> — Исследование системы $Pb(NO_3)_2-KAlO_2-K_2SiO_3-H_2O$ при 20°	258
---	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Muradlan A. A., Gazarian R. G., Garibian T. A., Nalbandian A. B.</i> — About the Mechanism of the Heterogeneous Catalytic Oxidation of Propene	177
<i>Mkhitarian R. P., Gouhassian T. T., Beylerian N. M.</i> — Investigation of the Mechanism of Formaldehyde Formation in the Oxidation of Dimethylaminoalcohol with Potassium Persulphate in Aqueous Solutions . . .	183
<i>Bakhchisaraytseva S. A., Shakhbazian O. N., Davtian A. A.</i> — Kinetics of Copper Sulphide Oxidation and Perlite Formation during the Oxidizing Process of Copper Concentrates	187
<i>Mushegian A. V., Julakian R. Kh., Tsaghtkian A. R.</i> — Some Heterogeneous Catalytic Transformations of Dimethylethynylcarbinol on Modified Silica gel Surfaces	193
<i>Grigorian A. Sh.</i> — The Mechanism of Modification and Activity of Palladium-Silver on Activated Carbon Catalysts	199

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Kostanian A. K., Safarian S. K., Paronian G. A., Artyemova O. G., Grigorian G. O.</i> — Caustification of Sodium Solutions by Calcinated Dolomite	204
<i>Petrosian R. A., Eginian O. S., Boyajian V. K., Khachatryan R. M.</i> — An Atomic-Absorptive Determination of Palladium and Gold in Catalysts on the Basis of Silicon Dioxide	209
<i>Mirzoyan F. V.</i> — Synthesis and Characteristics of Acridine Orange Molybdo-silicate	214

Organic Chemistry

<i>Kocharian S. T., Grigorian V. V., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLII. Stevens Rearrangement of Ammonium Salts Containing Carbalkoxymethyl and Cyano-methyl Groups	223
<i>Torossian G. O., Tagmazian N. K., Babayan A. T.</i> — Ammonium Salts in the Alkylation Reactions. X. Thermal Alkylation of Acetamide . . .	228
<i>Luluykian K. K., Agbalian S. G.</i> — Reactions of Primary and Secondary Enamines with N-Substituted Maleimides	232
<i>Lulukian K. K., Poshotian A. Zh., Agbalian S. G.</i> — Reactions of Tertiary Enamines with Maleimides and N-Arylmaleimides	237
<i>Mkrian G. M., Ayrapietian R. Kh., Pogossian A. A., Ayvazian E. M.</i> — The Chemistry of Dienes and Their Derivatives. XIII. Preparation of 1,1- and 1,3-Dihalogen-1,3-butadienes from the Halogenation Products of 1-Chloro-1,3-butadiene	242
<i>Abramian Zh. I., Sevoyan T. Sh., Avetisyan J. P.</i> — Treatment of Wastes from Dichlorobutadiene Manufacture	247

Short Communications

<i>Balayan R. G., Polyakov M. P.</i> — Quantitative Determination of Hydrochlorides of Organic Bases by Means of Ion Exchange Chromatography in a Non-Aqueous Medium	251
<i>Khrimian A. P., Badanian Sh. O.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. LXXI. A New Approach to the Synthesis of <i>trans</i> -2,4,5-Tetradecadien-1-ol, the Precursor of Dried Bean Beetle Sex Attractant	254

Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

<i>Galstian V. D., Oganessian E. B., Apoyan S. S.</i> — Investigation of the System $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{--KAlO}_2\text{--K}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$ at 20°C	258
---	-----

258
14.07.1974
14.07.1974

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943.73+547.313.3

К МЕХАНИЗМУ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО
 ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

А. А. МУРАДЯН, К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 V 1980

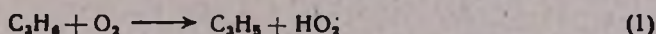
Изучено окисление пропилена в акролеин на Vi-Mo окисном катализаторе. Показано, что с его поверхности аллильные радикалы не десорбируют в объем. Изучен также распад диаллила и аллилаллоидов с целью получения аллильных и аллилперекисных радикалов и изучения их реакционной способности.

Рис. 3, библиографических ссылок 10.

Пропилен—наиболее перспективное сырье для получения акролеина, являющегося весьма ценным полупродуктом органического синтеза. Общепринято [1], что селективное окисление пропилена в акролеин или акриловую кислоту на окисных катализаторах имеет место из-за образования аллильных комплексов на первичной стадии реакции, определяющей общую скорость окисления в целом.

Целью настоящей работы является изучение окисления пропилена на $\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ катализаторе с применением кинетического метода вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР спектрометром [2], позволяющим выяснить, возникают ли свободные радикалы в ходе окисления пропилена на этом катализаторе и переходят ли они с поверхности в газовую фазу.

Вначале представлялось важным изучить стадию зарождения радикалов в системе, не содержащей катализатор. Предполагалось, что первичным актом при гомогенном окислении пропилена является его взаимодействие с кислородом с образованием аллильного радикала [3]



с последующим быстрым образованием аллилперекисных радикалов по реакции



Исследования проводились по методике, с помощью которой изучались реакции зарождения радикалов при окислении водорода [4], различных насыщенных углеводородов [5], распаде галогидных алкилов [6] и алифатических аминов [7].

Во избежание дальнейших превращений образовавшихся радикалов опыты по окислению пропилена проводились в кварцевом реакторе ($l=8$ см, $d=0,8$ см) при низких давлениях (0,15 тор) и больших линейных скоростях струи.

Реакция изучалась в области 588—735°C. При этом в узле вымораживания был зарегистрирован спектр, соответствующий суммарному спектру радикалов HO_2 и RO_2 .

Измеренная эффективная энергия активации, вычисленная из скорости накопления радикалов при различных температурах и $\tau_k = 0,05$ с, оказалась равной ≈ 113 кДж/моль. Учитывая энергию активации ионизации перекисных радикалов (42 кДж/моль), получаем значение истинной энергии активации, равное 155 кДж/моль, что близко к эндотермике реакции [1]. Следовательно, зарождение радикалов имеет место преимущественно в газовой фазе. Проводить измерения в области низких температур не удалось из-за низкой концентрации вымороженных радикалов.

Далее исследовалась реакция окисления пропилена в системе, содержащей Bi-Mo катализатор, при атмосферном давлении в интервале 400—500°C.

В кварцевом реакторе, заполненном кусочками стаблетирированного Bi-Mo-O весом 0,3 г и удельной поверхностью 1,5 м²/г, был осуществлен подбор условий, приводящих к максимальному выходу акролеина. Найдено, что максимальный выход акролеина наблюдается при 450°C и соотношении $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2 : 7$.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования пропилена и накопления продуктов реакции при 450°. Как видим, в продуктах обнаружены: акролеин (кр. 2), в максимуме достигающий 2,8 об.%, ацетальдегид (кр. 3) — 1,3 об.%, окись пропилена (кр. 4) — 0,6 об.% и диаллил (кр. 7) — 0,006 об.%. Кривые 5 и 6 показывают ход накопления CO_2 и CO , соответственно. В следах найден пропионовый альдегид. В условиях больших превращений пропилена ($\tau_k \geq 0,2$ с) появляются перекисные радикалы. Сопоставление кинетических кривых расходования исходного вещества и образования продуктов реакции с кинетикой накопления вымороженных радикалов позволяет предположить, что зафиксированные радикалы получаются в результате дальнейшего окисления продуктов реакции. Так, в условиях $\tau_k \geq 0,2$ с сильно уменьшаются концентрации акролеина (кр. 2) и диаллила (кр. 7).

Повышение температуры до 500° приводит к резкому уменьшению выхода акролеина и росту перекисных радикалов.

Полученные данные позволяют заключить, что, по всей вероятности, аллилперекисные радикалы не выходят с поверхности Bi-Mo-O катализатора в объем, а непосредственно на катализаторе превращаются в про-

дукт окисления—акролен, и частично рекомбинируют в диаллил. Эти данные согласуются с данными работы [8], в которой при взаимодействии смеси пропилена с кислородом с Vi-Mo-O в газовой фазе аллильный радикал не был обнаружен масс-спектральным методом. В то же время авторами [8, 9] было показано, что при взаимодействии пропилена со смешанными окислами марганца— Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , а также с ZnO с поверхности катализаторов десорбируют аллильные радикалы, обнаруженные с помощью масс-спектрометра.

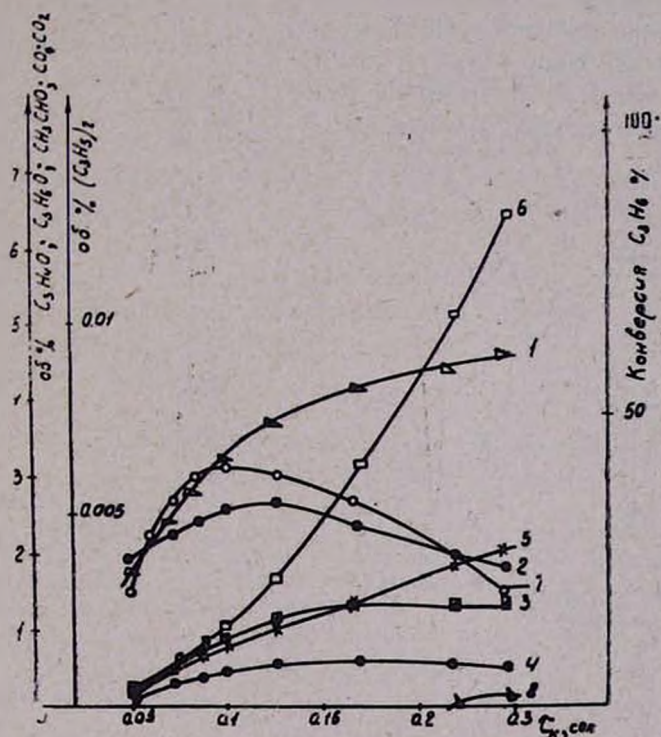


Рис. 1. Кинетика окисления пропилена в акролен на катализаторе при $T = 450^\circ\text{C}$. 1 — конверсия пропилена, 2—6 — накопление акроленя, ацетальдегида, пропилового альдегида, CO_2 , CO , соответственно, 7 — накопление диаллила, 8 — радикалы.

Важно было получить и записать спектры ЭПР аллильных аллилперекисных радикалов и изучить их реакционную способность при взаимодействии с различными катализаторами. Для этого изучался распад диаллила и аллилгалондов, являющихся гораздо более эффективными их источниками, чем реакция окисления пропилена, поскольку энергия связи C-Hal значительно ниже, чем энергия соответствующей C-H связи в пропилене (365 кДж/моль).

Аллильные радикалы были получены путем термического разложения диаллила и йодистого аллила при $250\text{—}280^\circ$, а также бромистого и хлористого аллилов при $350\text{—}450^\circ$.

Эксперименты проводились в струе при давлении в реакторе, не превышающем 0,1 тор. Во всех случаях был записан одинаковый спектр (рис. 2а), совпадающий со спектром аллильных радикалов, теоретически рассчитанным в работе [10]. Добавки молекулярного кислорода позволили получить и записать спектр аллилперекисных радикалов (рис. 2б). Концентрация последних в идентичных условиях эксперимента оказалась в несколько раз выше, чем аллильных радикалов. Наличие кислорода, по-видимому, помогает десорбции образовавшихся радикалов с поверхности за счет теплоты реакции радикала с молекулярным кислородом.

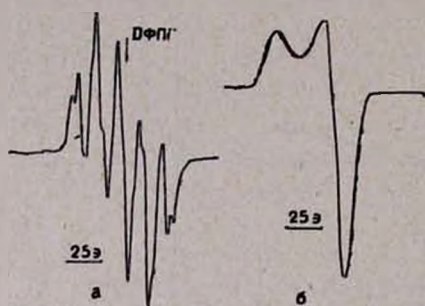


Рис. 2. Спектры ЭПР: а — аллильных радикалов, б — аллилперекисных радикалов.

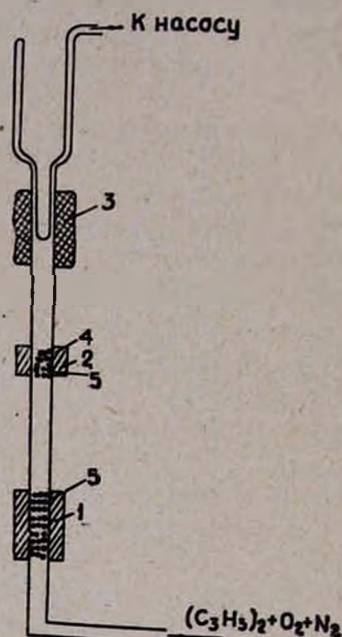


Рис. 3. Установка для изучения взаимодействия аллилперекисных радикалов с различными катализаторами. 1, 2 — электрические печи, 3 — резонатор спектрометра ЭПР, 4 — катализатор, 5 — кварцевая насадка.

Специальными опытами было показано, что аллильные радикалы не погибают на пути от реактора до узла вымораживания в условиях проведения эксперимента. Это определялось путем постепенного удаления реактора от узла вымораживания на расстояние до 30 см. За одинаковое время накопления концентрация вымороженных радикалов оставалась практически неизменной при изменении расстояния от зоны реакции до узла вымораживания. Увеличение S/V за счет помещения в реактор кварцевой насадки привело к пропорциональному увеличению концентрации аллильных радикалов при распаде вышеуказанных соединений, что позволило сделать заключение об их гетерогенном образовании.

Изучение поведения аллилперекисных радикалов проводилось на вакуумной струевой установке, приведенной на рис. 3. Смесь диаллила со следами кислорода, 22-кратно разбавленная азотом, при давлении 0,1 тор поступала в реактор, заполненный насадкой, помещенный в печь, нагретую до 660°, в котором осуществлялся распад диаллила и образо-

вание радикалов RO_2 . Далее радикалы RO_2 направлялись во второй реактор, также заполненный инертной насадкой, служащей поддержкой для катализатора. При комнатной температуре было изучено взаимодействие радикалов $C_3H_5O_2$ с различными катализаторами: 3% MoO_3 на MgO , MnO_2 и $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$. Вначале определялась концентрация вымороженных радикалов в отсутствие катализатора, затем на насадку помещались кусочки стаблетирированных образцов.

В случае $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$ интенсивность вымороженных радикалов уменьшалась в 2 раза. В присутствии MnO_2 все радикалы, попадающие на поверхность катализатора, взаимодействовали с ней, поскольку в уале вымораживания сигнал ЭПР радикалов зарегистрирован не был. В присутствии же 3% MoO_3 на MgO концентрация радикалов оставалась неизменной.

Эксперименты по взаимодействию аллилперекисных радикалов с различными окислами носят качественный характер. В дальнейшем предполагается детальное изучение этого процесса с анализом продуктов реакции.

В заключение авторы выражают благодарность профессору Марголис Л. Я. и сотрудникам за предоставление окисных катализаторов и проявление интереса к работе.

ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ-ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ՄՈՐԱԴԻԱՆ, Կ. Գ. ՀԱԶԱՐԻԱՆ, Թ. Ա. ՀԱՐԻԲԻԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Հետազոտված է պրոպիլենի օքսիդացումը ակտիվներ Bi_2O_3 , MoO_3 օքսիդային կատալիզատորի վրա, ջուլց է տրված, որ այդ կատալիզատորի մակերեսից ակտիվային ռադիկալները չեն դեսորբված ծավալ:

Այլ և ակտիվիչ օքսիդային ռադիկալները ստանալու համար հետազոտված է նաև դիալիլի և ալիլհալոգենիդների թերմիկ քայքայումը և ուսումնասիրված է նրանց ռեակցիոնունակությունը:

ABOUT THE MECHANISM OF THE HETEROGENEOUS CATALYTIC OXIDATION OF PROPENE

A. A. MURADIAN, K. G. GAZARIAN, T. A. GARIBIAN
and A. B. NALBANDIAN

The oxidation of propene to acrolein on Bi—Mo catalysts has been studied. It has been shown that allyl radicals are not desorbed from the surface of these catalysts into the gas phase. The thermal decomposition of diallyl and allylhalides has been carried out in order to obtain allyl and allylperoxy radicals and to study their reactivity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *C. R. Adams, T. J. Jennings, J. Cat., 3, 549 (1974).*
2. *А. Б. Налбандян, А. А. Мантациян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1971.*
3. *Л. Я. Марголис, Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах, Изд. «Химия», 1977.*
4. *Т. А. Гарибян, А. А. Мантациян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 186, 5 (1969).*
5. *Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, А. А. Мантациян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 25, 75 (1969).*
6. *К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 27 (1978).*
7. *К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 236, 913 (1977).*
8. *Z. Dolejšek, J. Novakova, J. Cat., 37, 540 (1975).*
9. *P. J. Hart, H. R. Friedll, Chem. Comm., 11, 621 (1970).*
10. *H. Mc. Connel, D. Chesnut, J. Chem. Phys., 27, 984 (1957).*

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В РЕАКЦИИ ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ— ДИМЕТИЛАМИНОСПИРТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Поступило 20 II 1980

Рис. 2. библ. ссылок 5.

Изучение окисления диметиламиноспиртов $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (I)

Скорость накопления формальдегида определялась полярографическим методом. В качестве фона служил 0,1 *н* водный раствор гидроксида лития. Оказалось, что при концентрации $\text{LiOH} \geq 0,075$ *моль/л* она не влияет на скорости расхода персульфата калия и накопления формальдегида. Установлено также, что при расходе 2 молей персульфата образуется 1 моль формальдегида [3]. В присутствии кислорода в системе вместо альдегида образуется соответствующая кислота.

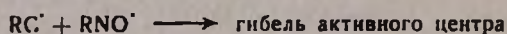
Поскольку кислород поглощается аминными радикалами, это дает нам основание предположить, что в отсутствие кислорода альдегид образуется при участии аминного радикала [4].

Поскольку реакции между персульфатом калия и диметиламиноспиртами протекают по двум механизмам—радикальному и нерадикальному [3], интересно было выяснить, по какому из них образуется альдегид.

Возможность участия аминного радикала в процессе образования формальдегида изучалась методом ингибирования.

В качестве ингибитора использовался стабильный свободный радикал—2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил ($RNO\cdot$), реагирующий только с аминными радикалами [5].

Показано, что $RNO\cdot$ сильно замедляет реакцию персульфат—диметиламиноспирт (рис. 1).



Этот факт указывает на то, что реакция имеет радикально-цепной характер и в актах развития цепи принимают участие аминные радикалы.

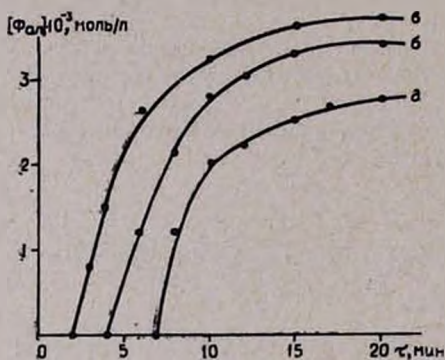


Рис. 1. Влияние начальной концентрации радикала $RNO\cdot$ на реакции: а — $[RNO\cdot] = 2 \cdot 10^{-6}$, б — $[RNO\cdot] = 1 \cdot 10^{-6}$, в — $[RNO\cdot] = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

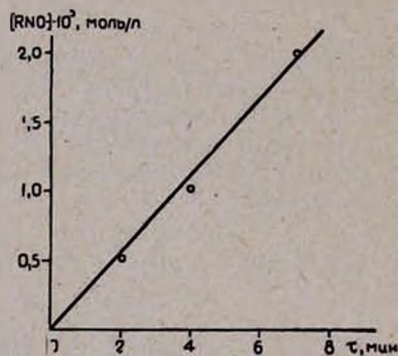


Рис. 2. Зависимость концентрации $RNO\cdot$ от времени индукционного периода.

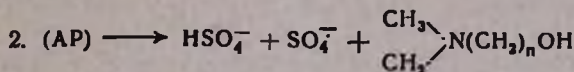
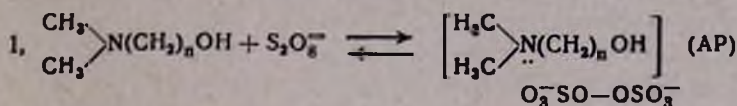
Из рис. 1 видно, что с увеличением количества ингибитора период индукции образования формальдегида увеличивается. По экспериментальным данным (рис. 2) определены скорость и константа инициирования реакции для данной температуры.

$$W_0^{15^\circ} = \operatorname{tg} \alpha = 3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/мин}$$

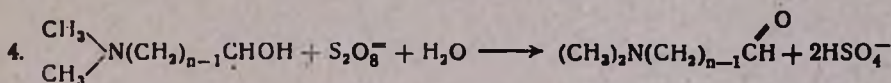
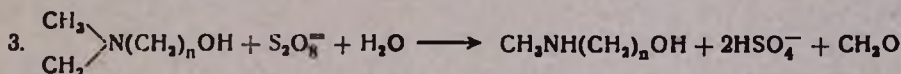
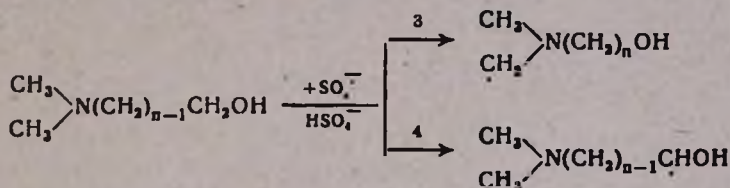
$$K_0^{15^\circ} = \frac{W_0^{15^\circ}}{[A]_0 \cdot [P]_0} = \frac{3 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-2}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

где $[A]_0$ —концентрация аминоспирта, $[P]_0$ —концентрация персульфата калия.

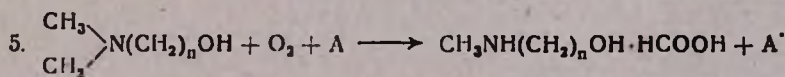
Значения W_0 и K_0 хорошо согласуются со значениями, определенными другими методами [6]. Это указывает на бимолекулярный акт иницирования в указанных реакциях.



Хроматографическим методом в конечных продуктах реакции обнаружены метилэтаноламин и небольшое количество аминокальдегида (в случае аминов 1). Образование альдегида, метилэтаноламина и аминокальдегида можно представить следующим образом:



В присутствии кислорода вместо альдегида образуется муравьиная кислота. Её образование можно представить так:

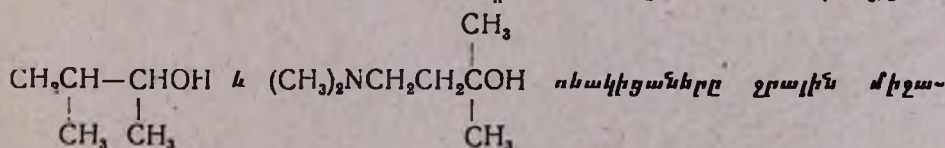


Таким образом, можно заметить, что образование формальдегида идет по радикальному механизму.

ՅՈՐՄԱԼԴԵԶԻԴԻ ԴՈՅԱՅՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒՄԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԺԱՄԱՆԱԿ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Բ. Պ. ՄԵԹԱՐՅԱՆ, Բ. Տ. ՂՈՒԿԱՅԱՆ Լ Ե. Մ. ԲԵՑԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են կալիումի պերսուլֆատ-դիմեթիլամինոսպիրտների ընդհանուր ֆորմուլայով $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, որտեղ $n = 2 + 5$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$



վայրում, թթվածնի բացակայությամբ: Կատարվել է վերջանյութերի քրոմատոգրաֆիական անալիզ: Ռեակցիաների վերջանյութերից մեկը հանդիսանում է ֆորմալդեհիդը: Թթվածնի ներկայությամբ առաջանում է ֆորմալդեհիդին համապատասխան թթուն:

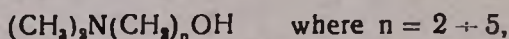
Ալդեհիդը առաջանում է ռադիկալային մեխանիզմով:

Տրվել է ալդեհիդի և թթվի առաջացման հավանական մեխանիզմը:

INVESTIGATION OF THE MECHANISMS OF FORMALDEHYDE FORMATION IN THE OXIDATION OF DIMETHYLAMINOALCOHOL WITH POTASSIUM PERSULPHATE IN AQUEOUS SOLUTIONS

R. P. MKHITARIAN, T. T. GOUKASSIAN and N. M. BEYLERIAN

The oxidation kinetics of dimethylaminoalcohols of the general formula



and $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2(\text{CCH}_3)_2\text{OH}$, and $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ with potassium persulphate in aqueous solutions and in the absence of oxygen has been investigated.

The products have been identified by chromatography and polarography. The aldehydes formed during the reaction have been determined quantitatively. The corresponding acids are formed in the presence of oxygen. The overall reactions have been proved to be radical-chain processes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, К. А. Касакян, Уч. зап. ЕГУ, 1 (107), 44 (1968).
2. Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 46, 244 (1968).
3. Р. П. Мхитарян, Т. Т. Гукасян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 33, 269 (1980).
4. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 21, 218 (1968).
5. А. Н. Плюсин, Н. М. Чирков, Теоретическая и экспериментальная химия, 2, 777 (1966).
6. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 249 (1979).

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ И ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРРИТОВ ПРИ ОБЖИГЕ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

С. А. БАХЧИСАРАЙЦЕВА, О. Н. ШАХБАЗЯН и А. А. ДАВТЯН

Армнипроцветмет

Поступило 15 VIII 1980

Изучена кинетика окисления сульфидов меди и образования ферритов в процессе окислительного обжига медных концентратов Арм. ССР. Определена скорость реакции окисления при различных режимах обжига, рассчитана энергия активации. Показано, что при 650—800° процесс идет в кинетическом, а при 800—900°—в диффузионном режимах. Рекомендуется проводить обжиг при 750—800°.

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

Одним из основных процессов пирометаллургического способа получения меди является окислительный обжиг сульфидных медных концентратов. Степень удаления избытка серы из концентратов при обжиге определяет содержание меди в штейне в процессе электроплавки, что в свою очередь определяет работу конвертера.

Степень отгонки серы растет с увеличением избытка воздуха и температуры обжига. Однако эти факторы приводят к образованию ферритов меди $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, в результате чего понижается извлечение меди вследствие возрастания ее электрохимических потерь [1]. Целью настоящей работы явились изучение кинетики и механизма окисления сульфидов в составе концентратов, установление зависимости степени ферритизации штейна от технологических параметров обжига и рекомендация оптимальных условий обжига.

В качестве исходного материала было использована шихта, составленная на основе каджаранского, кафанского и агаракского концентратов в соотношении 60 : 20 : 20, соответственно. Фазовый состав шихты и концентратов, установленный методом определения соединений меди в концентратах [2], приведен в табл. 1.

Исследования проводились в интервале 600—900° на лабораторной установке кипящего слоя (КС), состоящей из узла подачи воздуха (система очистки, расходомер и моностаг), реактора и вертикальной печи с системой регулирования температуры. Шихта обжигалась в цилиндрико-коническом кварцевом реакторе с углом раствора конуса 30°, D цил. части—45 мм, H конич. части—160 мм. Равномерное кипение слоя обес-

печивалось капилляром с $D = 1,5$ мм в нижней конической части реактора при расходе воздуха 2 л/мин. Для поддержания постоянной температуры в слое в реактор загружалось 4 г корундовой крошки крупностью 0,5—0,2 мм, а после достижения заданной температуры—0,5 г шихты крупностью 0,09 мм. Продукты обжига, полученные при различных экпозициях, изучались с помощью химического, минералогического и фазового анализов. Фазы в огарках КС устанавливались методом определения в них соединений меди [2]. Минералогические исследования проводились в отраженном и проходящем свете на полированных и прозрачных шлифах.

Таблица 1

Фазовый состав исходных материалов

Концентрат	Формы соединений меди				Формы соединений железа		
	Си общ.	Си окисл.	Си сульф. халькопир.	Си втор. сульф.	Fe общ.	Fe окисл.	Fe сульф.
Агараковский	17,30	0,84	12,21	4,25	24,01	1,94	22,07
Кафанский	19,25	0,80	14,85	3,60	28,47	1,41	27,06
Каджаранский	16,98	0,51	12,82	3,65	23,54	2,34	21,25
Шихта	17,50	0,53	13,11	3,76	24,62	2,06	22,56

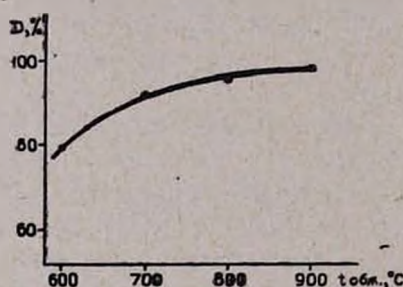


Рис. 1. Зависимость степени десульфуризации шихты от температуры обжига в КС.

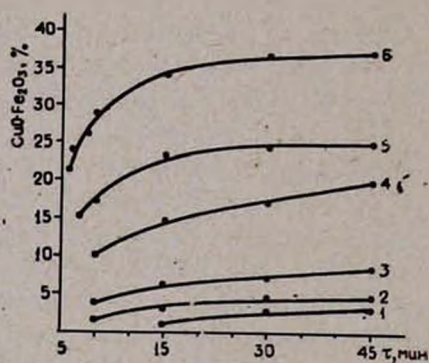


Рис. 2. Зависимость степени ферритообразования в КС от температуры обжига: 1—650, 2—700, 3—750, 4—800, 5—850, 6—900°C.

Данные фазового анализа и расчет степени десульфуризации (табл. 2) указывают на увеличение последней в интервале 600—700°, когда скорости химического взаимодействия сравнительно невелики. Далее реакция десульфуризации замедляется, достигая максимума при 900°. Последующее повышение температуры практически не влияет на степень окисления сульфидов (рис. 1).

Согласно данным фазового и минералогического анализов, при повышении температуры и увеличении времени обжига вначале более ин-

тенсивно окисляется халькопирит, а затем борнит и халькозин. С повышением глубины обработки концентрата наблюдается постепенное увеличение содержания окисленной меди, однако выше 750° количество этой фазы понижается за счет ферритизации огарка. В зависимости от содержания серы медь в огарке присутствует в виде мелких выделений халькопирита, халькозина, борнита, тенорита, куприта и ферритов. В высокотемпературных огарках преобладает ферритная фаза, имеются также гематит, тенорит и кварц, окаймленные ферритами, оvoidная медь в виде единичных зерен и нераскристаллизованные силикаты. Установлено, что степень ферритообразования огарка повышается с увеличением температуры обжига и времени пребывания частиц в реакционной зоне (рис. 2, 3).

Формы соединений меди в огарке КС

Таблица 2

Режим обжига		Количество меди от 100%				Кол-во S, %	Степень десульфуризации, %
T, °C	время, мин	окисленной	вторичной сульфидной	халькопиритной	ферритной		
600	5	48,2	43,2	8,6	—	7,3	77,2
	15	60,3	32,9	6,8	—	5,5	82,9
	30	69,1	25,3	5,6	—	4,0	87,9
	45	74,8	21,5	4,7	—	3,5	89,8
650	5	62,6	30,7	6,7	—	4,8	85,5
	15	66,9	26,1	5,3	1,7	3,9	88,4
	30	75,1	19,2	3,4	2,2	3,8	89,0
	45	78,2	15,6	2,8	3,4	2,6	92,5
700	5	75,2	18,1	4,0	2,7	3,5	89,4
	15	79,3	13,4	3,5	3,7	2,8	91,5
	30	81,1	11,4	2,6	4,9	2,4	93,0
	45	81,2	11,1	2,1	5,6	2,4	93,2
750	5	77,8	14,2	2,5	5,5	2,9	91,4
	15	79,1	11,7	2,3	6,9	2,2	93,4
	30	79,1	10,2	2,4	8,3	2,2	93,6
	45	79,7	9,3	1,4	9,6	1,9	94,5
800	5	73,1	12,5	2,3	11,1	2,2	93,4
	15	71,6	10,4	2,2	15,8	2,0	94,2
	30	70,2	9,8	2,0	17,9	1,7	95,1
	45	66,7	8,9	1,3	23,1	1,6	95,5
850	3	66,7	14,3	3,2	15,7	1,4	95,8
	5	65,4	12,3	2,1	20,2	1,4	96,0
	15	63,0	9,5	1,9	25,4	1,3	96,3
	30	63,0	9,1	1,7	26,2	1,3	96,3
900	45	62,4	8,3	1,6	27,7	1,3	96,4
	1	65,5	11,2	3,1	20,3	1,5	95,5
	2	63,4	10,6	2,5	23,5	1,5	95,6
	3	61,7	9,9	2,2	26,2	1,4	95,9
	5	58,7	9,3	2,1	29,2	1,4	96,0
	15	55,3	7,3	1,9	35,5	1,3	96,2
	30	54,5	6,8	1,8	36,9	1,3	96,3
	45	53,7	6,5	1,4	38,4	1,3	96,4

В работе [1] показано, что процесс окисления сульфидов меди и железа относится к реакциям первого порядка, что позволило на основании наших экспериментальных данных вычислить энергию активации для различных температурных областей. Энергия активации реакции ферритообразования при $650\text{--}800^\circ$ составляет $8,23 \text{ кДж/моль}$, а при $800\text{--}900^\circ$ равна $2,11 \text{ кДж/моль}$, что указывает на протекание процесса в кинетическом и диффузионном режимах, соответственно [3—6].

Скорость обжига сульфидных концентратов зависит от скорости окисления сульфидов меди и железа, поэтому для изучения кинетики и механизма процесса возникла необходимость в получении огарков с различным содержанием серы. С этой целью в интервале $600\text{--}800^\circ$ был проведен обжиг 50 г шихты в муфельной печи в шамотовых противнях при периодическом перемешивании.

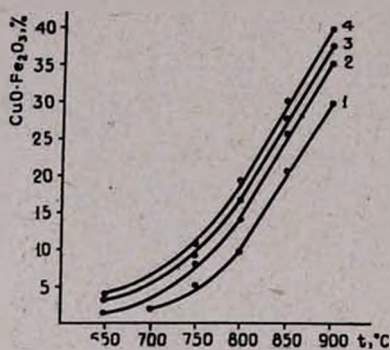


Рис. 3. Зависимость степени ферритообразования в КС от экспозиции: 1—5, 2—15, 3—30, 4—45 мин.

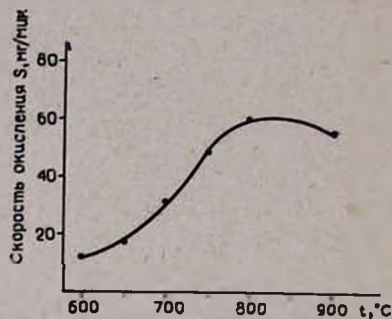


Рис. 4. Зависимость изменения скорости окисления сульфидов от температуры обжига в КС.

Из рис. 4 следует, что реакции десульфуризации и окисления сульфидов меди и железа интенсифицируются с повышением температуры от 600 до 700° . Исходя из данных фазового и минералогического анализов, а также учитывая большее сродство железа к кислороду по сравнению с медью, полагаем, что в этом температурном интервале окисляются пирит и халькопирит. Оставшаяся в огарке сульфидная медь в виде халькозина Cu_2S и ковеллина CuS окисляется при $700\text{--}800^\circ$, при этом степень десульфуризации огарка достигает максимума $95\text{--}96\%$. Одновременно наблюдается уменьшение количества окисленной фазы за счет связывания окислов меди и железа в ферриты. Кинетическая кривая изменения скорости окисления сульфидов в зависимости от температуры обжига (рис. 5) и расчет константы скорости реакции окисления в зависимости от температуры позволяют заключить о протекании процесса окисления в двух областях—кинетической и диффузионной. Графически найденное значение кажущейся энергии активации при низких температурах составляет $11,95 \text{ кДж/моль}$, а при температурах выше 750° — $1,72 \text{ кДж/моль}$, что соответствует кинетическому и диффузионному режимам (рис. 6). Протекание процесса окисления сульфид-

дов в двух областях объясняется постепенной экранизацией сульфидного ядра образующимися при обжиге окислами, в результате чего происходит снижение скорости реакций десульфуризации и окисления, а скорость реакции определяется скоростью диффузии кислорода к сульфидному ядру частицы.

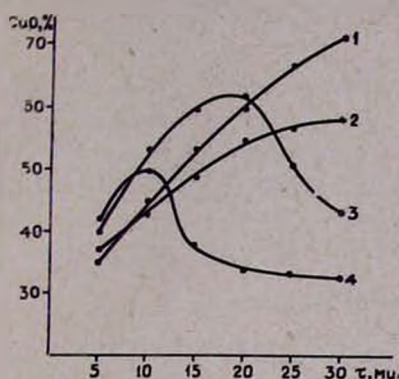


Рис. 5. Изменение количества $\text{Cu}_{\text{окисл.}}$ во времени: 1 — 600, 2 — 650, 3 — 700, 4 — 750°C в стационарных условиях.

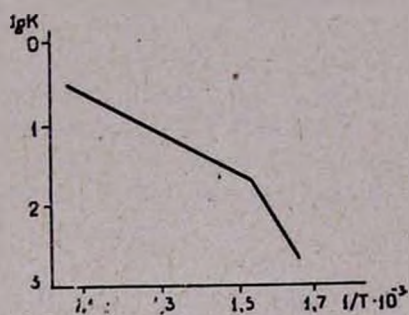


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции окисления от температуры.

Для уменьшения электрохимических потерь меди с отвальными шлаками было изучено влияние различных количеств флюсующих добавок на степень ферритизации огарка при обжиге. Изменение количества кремнезема от 38 до 45 % и CaO от 6 до 10 % при обжиге в интервале 700—900° показало, что при низких температурах добавка кварца снижает степень ферритообразования огарка на 1—3 %, причем оптимальное количество SiO_2 составляет 38 %. Ввиду того, что по данным минералогического анализа в огарках не обнаружено образования новых химических соединений, уменьшение количества ферритов можно объяснить разубоживанием частиц окислов меди и железа кремнеземом. Добавка окиси кальция, в отличие от SiO_2 , в большей степени уменьшает количество ферритов при высоких температурах вследствие реакции замещения меди в ферритах и образования феррита кальция. Оптимальной является добавка CaO в количестве 6 %, однако снизить количество ферритов в огарке более чем на 2—3 % при этом не удастся.

На основании проведенных исследований по изучению кинетики окисления сульфидов и ферритообразования можно сделать вывод о целесообразности проведения обжига сульфидных медных концентратов при 750—800°, обеспечивающих высокую степень десульфуризации огарка при незначительном содержании в нем ферритной фазы.

Добавка кремнезема и окиси кальция в шихту при обжиге в незначительной степени влияет на степень ферритизации огарка.

ՍՈՒԼՖԻԴՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԵՎ ՖԵՐԻՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՊՂՆՁԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏՆԵՐԻ ԹՐԾՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ս. Ա. ԲԱԽՉԻՍԱՐԱՅՑԵՎԱ, Հ. Ն. ՇԱՀԲԱԶՅԱՆ և Ա. Ա. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղնձի սուլֆիդների օքսիդացման կինետիկան և ֆերիտների առաջացումը Հայկ. ՍՍՀ-ի պղնձի կոնցենտրատների օքսիդային թրծման պրոցեսում:

Որոշված է օքսիդացման ռեակցիայի արագությունը թրծման տարբեր ջերմաստիճանների համար, հաշվարկված է ակտիվացման էներգիան և ցույց է տրված, որ պրոցեսը գնում է կինետիկ և դիֆուզիոն ռեժիմներով, երբ հուրդ է տրվում թրծումն իրականացնել $750-800^{\circ}\text{C}$ -ում: Որոշված է, որ ֆլուանների ներկայությունը թրծման բովանդակությունը շատ քիչ է ազդում կիսայրուրի ֆերիտիզացման աստիճանի վրա:

KINETICS OF COPPER SULPHIDE OXIDATION AND FERRITE
FORMATION DURING THE OXIDIZING PROCESS OF
COPPER CONCENTRATES

S. A. BAKHCHISSARAYTSEVA, O. N. SHAKHBAZIAN and A. A. DAVTIAN

The kinetics of [copper sulphide oxidation and ferrite formation during the oxidizing roasting process of Armenian copper concentrates has been studied. The reaction rate of oxidation at different roasting temperatures was determined, the energy of activation was calculated, and it was shown that the process proceeds at kinetic and diffusion regimes. The roasting process is recommended to be carried out at a temperature interval of $750-800^{\circ}\text{C}$.

It has been found that the presence of flux in the mixture has little influence upon the ferrite formation degree.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Ванюков, В. Я. Зайцев, Теория пирометаллургических процессов, Изд. «Металлургия», М., 1973.
2. Н. А. Филиппова, Фазовый анализ руд и продуктов их переработки, Изд. «Химия», М., 1975.
3. С. А. Казеев, Кинетические основы металлургических процессов, Изд. «Металлургия», Л., 1946.
4. М. М. Павлюченко, Е. А. Пролли, Гетерогенные химические реакции, Сб. статей, Изд. Мянского госуд. ун-та, 1965.
5. А. И. Зеликман, Г. М. Вольтман, Цветная металлургия, № 4, Изд. вузов, 1968.
6. Р. П. Бабенко, А. И. Тихонов, В. И. Смирнов, Цветная металлургия, № 1, Изд. вузов, 1972.

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ

А. В. МУШЕГЯН, Р. Х. ДЖУЛАКЯН и А. Р. ЦАГИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 IV 1980

Изучено гетерогенно-каталитическое превращение диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) в паровой фазе на молибден- и вольфрамсиликагельных катализаторах с различной текстурой. Показано, что выход продукта и селективность реакции изомеризации ДМЭК с образованием β -метилкротонового альдегида зависят как от характера кислотных центров, так и от текстуры катализаторов.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Каталитическая изомеризация непредельных спиртов является одним из удобных и простых способов получения таких ценных продуктов как акролеин, пропионовый альдегид, β -метилкротоновый альдегид и т. д. α,β -Ненасыщенные альдегиды широко применяются в производстве душистых веществ и в синтетической химии.

Из числа всех ненасыщенных спиртов трудно подвергаются изомеризации третичные ацетиленовые спирты [1—5]. В этой области интересна работа [6], в которой авторы показали каталитические свойства полимерных кремнийорганических эфиров ванадиевой кислоты при изомеризации дегидролиналлола и родственных ему третичных ацетиленовых спиртов.

Наши систематические исследования в области изомеризации пропаргилового спирта показали, что некоторые молибден- и вольфрамсиликатные катализаторы (носитель — SiO_2 марки КСК-2 [7]) и цеолиты [8] обладают высокой селективностью для изомеризации пропаргилового спирта. Попытки применить эти катализаторы для изомеризации ДМЭК не увенчались успехом. Основным направлением реакции при этом является расщепление, а β -метилкротоновый альдегид образуется как побочный продукт с выходом 25—30%.

Анализ литературных данных [1—6] и результатов наших исследований [7, 8] позволил предположить, что хорошими катализаторами изомеризации третичных ацетиленовых карбинолов должны являться соединения, имеющие протонные кислотные центры. Их роль должна



сводиться к исключению возможности протекания обратной реакции Фаворского, характеризующейся низким значением энергии активации и являющейся конкурирующей реакцией при изомеризации ДМЭК. Такими могут оказаться молибден- и вольфрамсиликагелевые катализаторы, приготовленные на базе особо чистых силикагелей с разной текстурой.

С этой целью нами был синтезирован ряд молибден- и вольфрам-силикагелевых катализаторов, отличающихся своей текстурой (удельной поверхностью, пористостью и др.). При помощи активации парами H_2 , CH_3COOH , CO_2 и воздухом (в течение 3 ч при 300°) мы добились широкого спектра кислотности поверхности исследуемых катализаторов. Для исключения возможности дегидратации до обработки активаторами катализаторы обрабатывали водным раствором фтористого аммония, а затем подвергали термообработке.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Широкопористые силикагели как носители катализаторов получили по методу, описанному в [9]. Попытки использовать чистый силикагель в качестве катализатора изомеризации ДМЭК не дали положительных результатов. На чистых носителях с малыми выходами идет реакция расщепления. Модифицирование силикагелей MoO_3 и WO_3 проведено из водных растворов молибдата и вольфрамата аммония: пропитка (10 ч), сушка при 120° (3 ч) и прокаливание при 500° (3 ч). Катализаторы готовили из расчета 7% MoO_3 и WO_3 от веса SiO_2 . Концентрацию кислотных центров определяли по методу Танабе, индикатором служил метилен красный ($pK = +4,8$). Значения текстурных параметров катализаторов и титры поверхностей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Текстуры катализаторов и титры поверхностей

Катализатор	Обработка	Т е к с т у р а				$T = \text{мэкв/м}^2$
		$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{п}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\Delta, \text{г/см}^3$	разрез пор, Å	
MoO_3/SiO_2	воздух	255	1,49	0,283	234	0,0041
		65	2,41	0,191	1180	0,0053
MoO_3/SiO_2	H_2	255	1,49	0,283	234	0,0013
		65	2,41	0,191	1180	0,0044
MoO_3/SiO_2	CH_3COOH	255	1,49	0,283	234	0,0025
		65	2,41	0,191	1180	0,0009
WO_3/SiO_2	воздух	190	2,04	0,221	429	0,0006
		65	2,41	0,191	1180	0,0012
WO_3/SiO_2	H_2	190	2,04	0,221	429	0,0005
		65	2,41	0,191	1180	0,0030
WO_3/SiO_2	CO_2	190	2,04	0,221	429	0,0004
		65	2,41	0,191	1180	0,0018

$S_{уд}$ — удельная поверхность, $V_{\text{п}}$ — объем пор, Δ — насыпной вес.

Каталитический процесс превращения ДМЭК проведен в двухступенчатом кварцевом реакторе: первая ступень обеспечивает подогрев паров при 100°, а вторая—контактирование вещества с катализатором. Катализат собирался в ловушках, охлаждаемых жидким азотом. Реакция проведена с объемной скоростью 450 ч⁻¹ при давлении 10—15 тор. Период реакцией катализатор вакуумировали при 500° в течение 3 ч.

Таблица 2

Каталитическое превращение ДМЭК на катализаторе $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ($S_{\text{уд}}=255 \text{ м}^2/\text{г}$)

Темп. реак-ции, °С	Обработка	Метил-изопро-пенил-кетон, %	β-Метил-критоно-вый аль-дегид, %	Расщеп-ление по аце-тону, %	ДМЭК после реак-ции, %	Селек-тивная реакция альде-гида, %	Превра-щение, %	$T = \text{мэка}/\text{м}^2$
300	—	19,8	11,0	—	69,2	35,7	30,8	0,0044
350	—	17,5	16,0	34,0	22,0	20,5	78,0	
400	воздух	16,3	19,0	50,0	14,6	22,3	85,3	
450	—	13,2	18,0	54,0	14,8	21,1	85,2	
500	—	12,5	16,5	53,1	17,9	20,1	82,0	
300	—	—	—	80,6	19,4	—	80,6	0,0013
350	—	—	—	82,0	18,0	—	82,0	
400	H_2	—	—	84,9	15,1	—	84,9	
450	—	—	—	85,0	15,0	—	85,0	
500	—	—	—	85,1	14,9	—	85,1	
300	—	6,9	41,7	51,5	—	41,7	100,0	0,0025
350	—	6,0	39,0	34,0	21,0	49,4	70,0	
400	CH_3COOH	2,5	35,8	32,3	29,3	50,7	70,3	
450	—	3,0	34,0	36,0	27,0	46,6	73,0	
500	—	11,6	30,2	39,4	18,8	37,2	81,2	

Каталитическое превращение ДМЭК на катализаторе $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ($S_{\text{уд}} = 65 \text{ м}^2/\text{г}$)

300	—	14,9	24,1	44,0	17,0	29,0	83,0	0,0053
350	—	7,0	12,0	65,0	16,0	14,3	84,0	
400	воздух	3,0	8,0	75,8	13,2	9,2	86,8	
450	—	2,0	10,0	74,0	14,0	11,6	86,0	
500	—	4,0	27,7	68,3	—	27,7	100,0	
300	—	—	—	76,0	24,0	—	76,0	0,0044
350	—	—	—	81,0	19,0	—	81,0	
400	H_2	—	—	85,8	14,2	—	85,8	
450	—	—	—	90,0	10,0	—	90,0	
500	—	—	—	94,1	5,9	—	94,1	
300	—	—	—	94,0	6,0	—	94,0	0,0009
350	—	—	—	94,5	5,5	—	94,5	
400	CH_3COOH	—	—	96,0	4,0	—	96,0	
450	—	—	—	96,5	3,5	—	96,5	
500	—	—	—	97,0	3,0	—	97,0	

В табл. 2 и на рисунке приведены результаты каталитических пре-вращений ДМЭК на катализаторах $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ($S_{\text{уд}} = 255 \text{ м}^2/\text{г}$ и $65 \text{ м}^2/\text{г}$) и WO_3/SiO_2 ($S_{\text{уд}} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$ и $65 \text{ м}^2/\text{г}$) соответственно в интервале 200—500°. Анализ продуктов превращения выполнен с помощью ГЖХ.

Как следует из экспериментальных данных, превращение ДМЭК протекает с образованием β-метилкритонового альдегида (а), ацетона и ацетилен (б), метилизопропенилкетона (в).

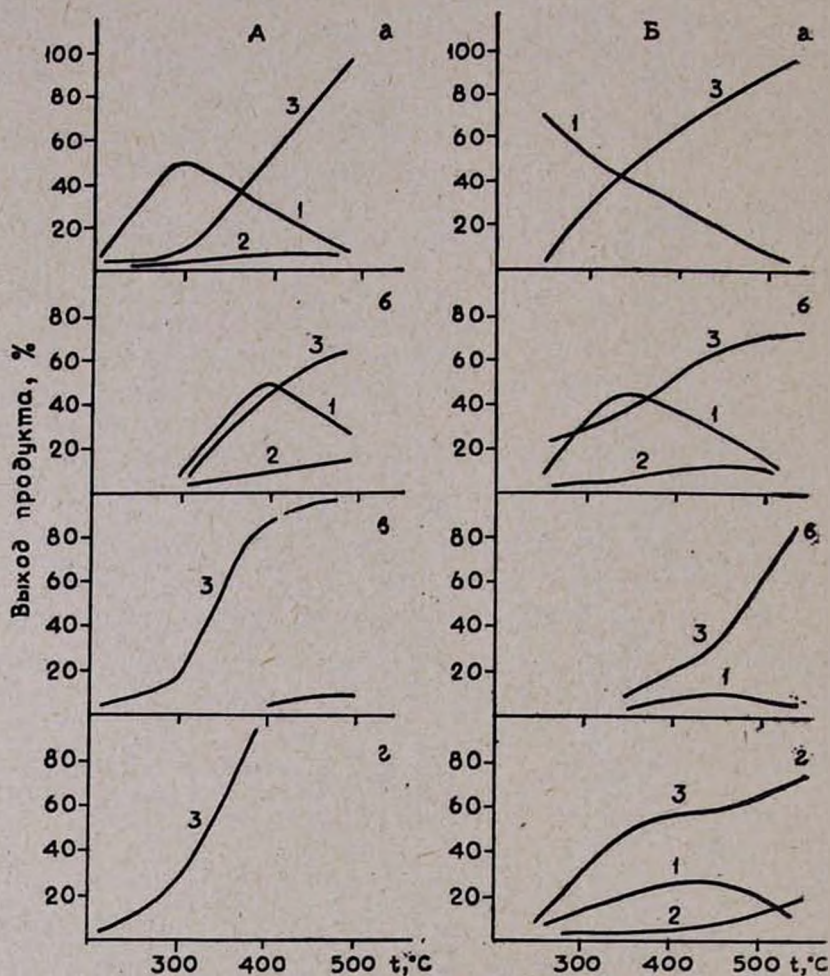
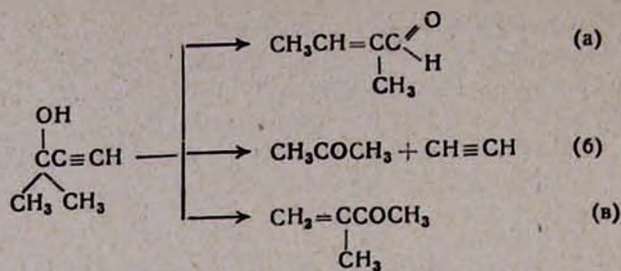


Рис. Зависимость продуктов превращения ДМЭК от температуры при различных активациях: А — катализатор WO_3/SiO_2 , $S_{\text{уд}}=65 \text{ м}^2/\text{г}$, Б — катализатор WO_3/SiO_2 , $S_{\text{уд}}=190 \text{ м}^2/\text{г}$. Условия активации катализаторов: а, б, в — обработка воздухом, CO_2 и водородом (при 300°Зч). 1 — β -метилкротоновый альдегид, 2 — метилизопропенилкетон, 3 — ацетон + ацетилен.

Самая высокая активность по альдегидообразованию на катализаторе MoO/SiO_2 ($S_{\text{уд}} = 255 \text{ м}^2/\text{г}$) наблюдается при его обработке парами

уксусной кислоты при 300° (табл. 2). В остальных же случаях реакция расщепления увеличивается с повышением температуры и почти всегда достигает максимального значения при 500°.

Установлено, что активность катализаторов по реакции изомеризации увеличивается с увеличением кислотности поверхности. Однако начальная кислотность не является определяющей для альдегидообразования, т. к. кислотность поверхности может меняться в ходе реакции. Исключение составляют катализаторы, обработанные водородом. Несмотря на кислотный характер этих катализаторов процесса альдегидообразования не наблюдается. Этот факт обусловлен, по-видимому, тем, что в процессе обработки катализаторов водородом происходит глубокое восстановление окиси переходного металла. Такие катализаторы проявляют высокую активность к реакциям диспропорционирования первичных ацетиленовых спиртов, третичные же ацетиленовые спирты (ДМЭК) подвергаются только расщеплению.

Интересные результаты каталитических превращений ДМЭК были получены на катализаторах WO_3/SiO_2 с $S_{уд} = 65 \text{ м}^2/\text{г}$ и $S_{уд} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$, обработанных воздухом, CO_2 , H_2 (рис.). В отличие от молибденсиликагельных, на этих катализаторах альдегидообразование протекает при более низких температурах. Так, например, на WO_3/SiO_2 с $S_{уд} = 190 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис., Б, а) выход β -метилкротонового альдегида достигает 69% с 96,7% селективностью по альдегидообразованию при 200°. При повышении температуры выход альдегида быстро уменьшается с увеличением образования продуктов расщепления. В отличие от молибденсиликагельного, обработка вольфрамсиликагельного катализатора водородом полностью не исключает процесса альдегидообразования; наблюдаются параллельные процессы. Однако при других обработках они проявляют малую активность в реакциях изомеризации.

Таким образом, регулируя поверхность широкопористых молибден- и вольфрамсиликагельных катализаторов разными активаторами, можно подобрать высокоселективные катализаторы для изомеризации ДМЭК в β -метилкротоновый альдегид.

Исследовав ряд катализаторов с различными кислотными поверхностями, мы предложили высокоэффективный катализатор изомеризации ДМЭК: MoO_3/SiO_2 с $S_{уд} = 158 \text{ м}^2/\text{г}$, для которого выход альдегида при 400° достигает 85%, селективность процесса 95,5%.

**ԴԻՄԵԹԻԼԵԹԻՆԻԼԿԱՐԲԵՆՈՒԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ-ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ
ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ՁԵՎԱՓՈԽՎԱՄ ՍԻԼԻԿԱԳԵՆՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՆ**

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԴՅԱՆ, Ռ. Խ. ԶՈՒԼՍԿՅԱՆ և Հ. Ռ. ՄԱՂԻԿՅԱՆ

Գազային ֆազում առամեխսիրված է դիմեթիլէթինիլկարբինոլի հետերոգեն-կատալիտիկ փոխարկումները մոլիբդենսիլիկագելային և վոլֆրամսիլիկագելային կատալիզատորների ներկայութեամբ, որոնք ունեն տարբեր տե-

սակարար մակերեսներ, Ստացված նյութերի անալիզի արդյունքները վկայում են, որ դիմեթիլէթինիլկարբինոլի փոխարկումները β -մեթիլկրոտոնալդին ալդեհիդի կախված է ինչպես մակերեսի թթվային կենտրոնների բնույթից, այնպես էլ կատալիզատորների տեսակարար մակերեսից:

SOME HETEROGENEOUS CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF DIMETHYLETHYNYLCARBINOL ON MODIFIED SILICA GEL SURFACES

A. V. MUSHEGIAN, R. Kh. JULAKIAN and A. R. TSAGIKIAN

Some heterogeneous catalytic transformations of dimethylethynylcarbinol have been studied in the presence of molybdenum-silica gel and wolfram-silica gel catalysts with different specific surfaces.

The analytical results of the reaction products show that the transformation of dimethylethynylcarbinol into β -methylcrotonaldehyde depends both upon the nature of acid centres of the surface and the specific surface of the catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. G. Fisher, K. Lowenber, E. Kombl, *Helv. Chim. Acta*, 9, 6721 (1926).
2. H. Rupe, R. Hirsehmman, *Helv. Chim. Acta*, 14, 687 (1931).
3. H. Rupe, E. Kombl, *Helv. Chim. Acta*, 9, 672 (1926).
4. H. Rupe, *Helv. Chim. Acta*, 14, 701 (1931); 16, 685 (1933).
5. E. D. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1218 (1951).
6. М. Б. Эрман, И. С. Аульченко, Л. А. Хейфиц, В. Г. Дулова, Ю. Н. Новиков, М. Е. Вольпин, XI Менделеевский съезд общей и прикладной химии, Изд. «Наука», М., 1974, стр. 91.
7. А. В. Мушегян, В. Х. Ксиптеридис, *Арм. хим. ж.*, 29, 996 (1976).
8. Тезисы докладов XIV респ. научно-тех. конференции аспирантов обществ. аспирантуры, Ереван, 1974.
9. В. Б. Фенелонов, Д. В. Тарасова, В. Ю. Гаврилов, *Изв. СО АН СССР, сер. хим.*, вып. 4, № 9, 1978, стр. 116.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НАНЕСЕННЫХ НА НОСИТЕЛЬ ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ АКТИВНОСТЬ

А. Ш. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 12 V 1980

Измерены скорости адсорбции солей палладия и серебра из смеси их растворов на активированном угле. Показано, что скорость адсорбции соли серебра намного превышает скорость адсорбции соли палладия. Изменение соотношений концентраций солей в смеси растворов приводит к изменению скоростей их осаждения. Объяснены причины наблюдаемых изменений активности нанесенного палладиевого катализатора вследствие добавления серебра.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Сопоставление данных по изучению активностей Pd (0,2%) — Ag/уголь катализаторов, полученных совместным осаждением солей палладия и серебра [1], с данными, полученными при последовательном нанесении сначала соли серебра, затем палладия [2], показало, что характер изменения активностей в обоих случаях одинаков (рис.) и лишь при последовательной адсорбции вся кривая смещается в сторону больших содержаний серебра. Это дает основание предположить, что в случае совместного нанесения палладия и серебра она сначала преимущественно адсорбируется соль серебра, затем палладия.

В дальнейшем многократно наблюдаемая нами активация нанесенных палладиевых катализаторов серебром или медью [3, 4, 5] объяснена разбавляющим действием серебра и меди на палладий, происходящем за счет предполагаемых отличных скоростей осаждения солей серебра или меди от скорости осаждения соли палладия. Для проверки правильности этого предположения в настоящей работе предпринято экспериментальное измерение скоростей адсорбции солей серебра и палладия при совместном нанесении их на активированный уголь в условиях приготовления катализаторов.

Экспериментальная часть

Скорости адсорбции солей палладия и серебра были определены статическим методом, практически совпадающим с методом пригото-

ления катализаторов [3]. На навеску носителя при интенсивном перемешивании приливались смеси рассчитанных объемов аммиачных растворов нитратов палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$. Через определенные промежутки времени раствор отсасывался через стеклянный фильтр. Фильтрат подкислялся азотной кислотой; под действием спиртового раствора диметилглиоксима палладий выделялся в виде диметилглиоксимата. При этом проверялась полнота выделения палладия. Осадок отделялся фильтрованием через заранее взвешенный стеклянный фильтр. Из фильтрата восстановлением формалином в щелочной среде выделялось металлическое серебро. По разности количеств палладия и серебра до и после адсорбции определяли количества адсорбированных палладия и серебра. Предварительно несколькими контрольными опытами по анализу раствора, одновременно содержащего известные количества солей палладия и серебра, без соприкосновения с носителем была установлена применимость принятого метода анализа. Ошибки в определении палладия составляли $\pm 0,6\%$, серебра — $\pm 4,0\%$.

Данные по определению скорости адсорбции солей палладия и серебра для составов катализаторов: а) 1,0% Pd, 20 ат.% Ag; б) 0,2% Pd, 20 ат.% Ag; в) 0,2% Pd, 66,7 ат.% Ag приведены в таблице.

Таблица

Данные скоростей адсорбции солей палладия и серебра на активированном угле

Время контакта, мин	Адсорбированное количество Me, %					
	1,0% Pd, 20 ат. % Ag		0,2% Pd, 20 ат. % Ag		0,2% Pd, 66,7 ат. % Ag	
	Pd	Ag	Pd	Ag	Pd	Ag
0,25	29,6	64,2	50,6	практич. полн.	35,1	88,6
0,50	34,4	74,2	61,4	.	45,5	практич. полн.
1,00	36,4	88,5				
3,00	43,4	практич. полн.				
10,00	58,8	.				

Обсуждение результатов

Из таблицы видно, что во всех случаях скорость адсорбции соли серебра намного превышает скорость адсорбции соли палладия. В случаях малых содержаний палладия (0,2%) при больших соотношениях Pd/Ag (Pd : Ag = 4 : 1) соль серебра практически полностью осаждается в течение 15 с, т. е. почти до осаждения палладия. Это означает, что при совместном нанесении Pd и Ag образование катализатора происходит так, как при последовательном нанесении на носитель соли серебра, затем палладия. Поэтому кр. 1 и 2 на рисунке столь идентичны и начальные части их совпадают. Как видно из таблицы, за одинаковое время контакта с носителем (30 с) у катализатора, содержащего 0,2% Pd и 20 ат.% Ag (Pd : Ag = 4 : 1), адсорбируется 61,4% Pd, а у катализатора,

содержащего 0,2% Pd и 66,7 ат.% Ag ($\text{Pd} : \text{Ag} = 1 : 2$), — 45,5% Pd. Следовательно, соотношение скоростей адсорбции солей палладия и серебра меняется с изменением их концентраций в смеси растворов. Для выяснения этого явления был взят рассчитанный объем раствора соли серебра, необходимый для приготовления катализатора 1,0% Pd—20 ат.% Ag, и в него было добавлено количество воды, равное по объему раствору палладия, необходимого для приготовления этого катализатора (для получения титра раствора серебра, равного титру в смеси с раствором палладия). Полученный раствор серебра был контактирован с углем в течение 0,5 мин. При наличии соли палладия в растворе в течение такого же времени контакта осаждалось 74,2% серебра (табл.), а в данном случае — 86,0%. Следовательно, наличие соли палладия в растворе замедляет скорость адсорбции соли серебра.

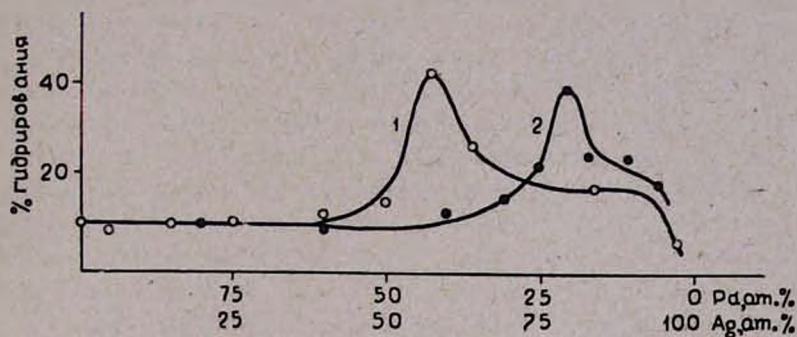


Рис. Зависимость каталитической активности от состава Pd (0,2%)—Ag/уголь катализаторов (по данным работы [2]). 1—совместная адсорбция компонентов, 2—последовательная адсорбция сначала Ag, затем Pd.

Таким образом, предположение о разных скоростях адсорбции солей палладия и серебра, сделанное в результате обсуждения хода кривых активностей палладий-серебряных катализаторов при совместной и последовательной адсорбции их солей, и объяснение полученных данных с этой точки зрения справедливы.

Исходя из полученных данных по скоростям адсорбции солей палладия и серебра, можно конкретно представить механизм образования катализаторов различных составов и объяснить наблюдаемый ход изменения активностей. Так, для катализаторов, содержащих 0,2% Pd и переменные количества Ag, скорость осаждения соли серебра значительно превышает скорость осаждения соли палладия (табл.). При малых содержаниях серебра оно практически осаждается до палладия и повторяется картина последовательного осаждения сначала серебра, затем палладия. Поэтому в этих случаях наблюдаются одинаковые изменения активностей (ср. левые части кр. 1 и 2 на рис.). Небольшие количества серебра занимают незначительную часть развитой поверхности носителя и практически не приходят в соприкосновение с палладием, поэтому вследствие добавления начальных количеств серебра (до 40 ат. %) активность не меняется. При более больших количествах серебра

адсорбция его происходит сравнительно дольше, небольшие части серебра осаждаются одновременно с палладием. Адсорбирующаяся в первую очередь соль серебра занимает наиболее активные адсорбционные центры на поверхности носителя. Соли палладия приходится адсорбировать на менее активных центрах. Вследствие этого скорость осаждения соли палладия уменьшается, а поверхность палладия увеличивается. Это приводит к увеличению поверхности палладия и, следовательно, к увеличению активности катализаторов. Так как палладий и серебро образуют непрерывный ряд твердых растворов, то здесь возможно электронное взаимодействие между палладием и серебром с образованием $s-d$ электронных пар, что должно привести к снижению активности катализатора. Но из-за малых количеств осажденного вместе с палладием серебра такое взаимодействие будет ничтожным и его отрицательный эффект на активность будет слабее, чем положительный эффект увеличения активной поверхности палладия. Следовательно, активность катализаторов будет увеличиваться (см. средние части кр. 1 и 2 на рис.). На увеличение поверхности указывает и наблюдаемое симбатное изменение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса с активностью этих катализаторов [7]. Дальнейшее увеличение количества серебра приводит к еще большему увеличению продолжительности его адсорбции, палладий уже осаждается преимущественно с серебром. Вследствие этого процесса $s-d$ спаривания будет усиливаться и его отрицательный эффект возьмет верх над положительным эффектом увеличения поверхности палладия. Сдвиг максимума активности в сторону больших содержаний серебра, происходящий при последовательной адсорбции серебра, затем палладия, по сравнению с совместной адсорбцией, видимо, является следствием того, что при последовательной адсорбции все количество серебра адсорбируется до палладия, тогда как при совместной адсорбции часть серебра осаждается с палладием. Вследствие этого часть серебра будет «экранирована» палладием, следовательно, чтобы оказать тот же самый эффект при последовательной адсорбции, нужно сравнительно большое количество серебра.

Объяснение хода кривых «активность-состав», исходя из разницы скоростей осаждения исходных солей, их изменений при изменении состава и электронного взаимодействия между металлами будет в определенной степени условным, т. к. кроме этих, хотя и очень важных причин, определяющих активность адсорбционных Pd—Ag катализаторов, могут быть и другие причины. Однако ясно, что наблюдаемые факторы являются определяющими для активностей смешанных адсорбционных катализаторов и хода изменений соотношений компонентов. Но, т. к. различие скоростей осаждения Pd и Ag должно зависеть от рода носителя и физико-химического состояния его поверхности, то в случае различных носителей скорости осаждения солей будут различны и при изменении соотношения количеств исходных солей возможны их различные изменения. Это приведет к целой гамме изменений активностей адсорбционных катализаторов, что и наблюдалось во многих работах [1—6,8].

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Զափվել են ակտիվացված ածուխի վրա պալադիումի և արծաթի աղերի ադսորբման արագությունները համատեղ լուծույթից:

Ցույց է տրվել, որ արծաթի աղի ադսորբման արագությունը շատ ավելի գերազանցում է պալադիումի աղի ադսորբման արագությանը: Համատեղ լուծույթում պալադիումի և արծաթի քանակների փոփոխությունից փոխվում են նրանց նստեցման արագությունները: Ելնելով այդ տվյալներից բացատրված են արծաթի ավելացման հետևանքով նստեցված պալադիում կատալիզատորների ակտիվության փոփոխման պատճառները:

THE MECHANISM OF MODIFICATION AND ACTIVITY OF PALLADIUM-SILVER ON ACTIVATED CARBON CATALYSTS

A. Sh. GRIGORIAN

It has been shown that during the preparation of catalysts the rate of adsorption of silver salts activated carbon is higher than that of palladium salts. The reasons of the observed activation changes are explained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантукян, Арм. хим. ж., 20, 487 (1967).
2. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантукян, Арм. хим. ж., 20, 786 (1967).
3. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантукян, Арм. хим. ж., 21, 463 (1968).
4. А. Ш. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 284 (1980).
5. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Кристосян, Арм. хим. ж., 33, 278 (1980).
6. А. А. Алчуджан, М. А. Мантукян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
7. А. А. Алчуджан, М. А. Мантукян, А. Ш. Григорян, Арм. хим. ж., 20, 867 (1967).
8. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантукян, Арм. хим. ж., 21, 284 (1968).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.322.1 : 546.41'31

КАУСТИФИКАЦИЯ СОДОВЫХ РАСТВОРОВ ОБОЖЖЕННЫМ ДОЛОМИТОМ

А. К. КОСТАНЫАН, С. К. САФАРЯН, Г. А. ПАРОНЯН,
О. Г. АРТЕМОВА и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

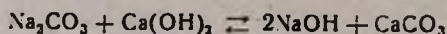
Поступило 1 VII 1980

Изучен процесс каустификации содовых растворов обожженным доломитом. Установлены оптимальные параметры для осуществления технологического процесса каустификации—температура, продолжительность перемешивания реагентов, отношение CaO в обожженном доломите к Na_2O . Определена скорость отстаивания шлама после каустификации и фильтрующие свойства суспензии. Выявлено, что показатели фильтрации в данном процессе в 2—3 раза хуже, чем при каустификации известью.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылки 6.

В связи с разработкой новых гидротермальных способов получения стекольных шихт встают вопросы изучения возможности применения новых сырьевых материалов, в частности, шламов, получаемых при каустификации содовых растворов обожженным доломитом, что дает возможность одновременно ввести в состав шихты окиси кальция и магния. По литературным данным [1], присутствие в доломите соединений магния должно затруднять процесс каустификации.

Каустификация содовых растворов известью основана на реакции [1]



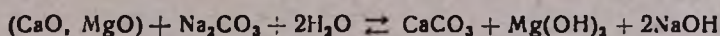
Вследствие повышения концентрации гидроксильных ионов в растворе растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ понижается, приближаясь к растворимости CaCO_3 в момент установления равновесия. Аналогичная закономерность была установлена и при изучении каустификации поташных растворов известью [2]. С целью разработки технологической схемы процесса в данной работе изучено влияние концентрации исходного раствора, температуры и продолжительности процесса, избытка доломита на степень каустификации, скорость отстаивания шлама и скорость фильтрования полученных суспензий.

В работе [3] было установлено, что активность обожженного доломита зависит от температурного режима обжига, достигая максимума при 900°, поэтому в наших исследованиях в процессе каустификации использовался доломит, обожженный при 900°.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Каустификацию изучали в стальном термостатированном реакторе цилиндрической формы объемом 250 см³, снабженном лопастной мешалкой, обеспечивающей интенсивное перемешивание (400—500 об/мин) реакционной массы по всему объему реактора. Каустификации подвергались растворы Na₂CO₃ марки «ч.» (ГОСТ 84—76) и обожженный при 900° доломит Орджоникидзевского месторождения. Исходный доломит имел следующий хим. состав (масс. %): CaO—32,1; MgO—19,7; Fe₂O₃—0,3; SiO₂—0,6; ппп—46,1; прочие—1,8. Продукт обжига содержал (масс. %): CaO_{общ.}—59,5; MgO_{общ.}—39,8; CaO_{акт.}—57,4 и MgO_{акт.}—36,0. Определение содержания общих и активных окисей кальция и магния проводили известными методами [4, 5].

В изученных условиях каустифицирующим агентом является Ca(OH)₂. Отсюда следует, что гидроксид магния не участвует в реакции с карбонатом натрия. Расчетное изменение энергии Гиббса для реакции MgO с Na₂CO₃ имеет положительное значение ($\Delta G = +2802$ кДж/моль). Следовательно, суммарно процесс можно представить:



С целью выяснения влияния концентрации Na₂CO₃ на каустификацию опыты проводились при 90° с растворами, содержащими от 20 до 152 г/л Na₂CO₃ при отношении Na₂CO₃ к CaO в обожженном доломите 1:1,2. Продолжительность опытов 2 ч. Как видно из рис. 1, повышение концентрации содового раствора снижает степень каустификации, что особенно заметно при концентрациях Na₂CO₃ более 90 г/л. Увеличение концентрации содового раствора сильнее снижает степень каустификации при введении обожженного доломита (кр. 2), чем окиси кальция (кр. 1), что, вероятно, связано с наличием в первом случае в суспензии аморфной гидроксиды магния, которая, по-видимому, экранирует поверхность частиц Ca(OH)₂, препятствуя более полной каустификации.

Влияние количества вводимого обожженного доломита на степень каустификации изучали при постоянной концентрации содового раствора 82,5 г/л и 90°. Обожженный доломит вводили в виде порошка и суспензии. Из рис. 2 следует, что степень каустификации не зависит от способа введения доломита, а оптимальным соотношением CaO : Na₂O, при котором практически достигается насыщенное состояние, является 1:1,2. Эта зависимость мало отличается от наблюдаемой при каустификации Ca(OH)₂.

Влияние температуры процесса на степень каустификации несущественно (рис. 3).

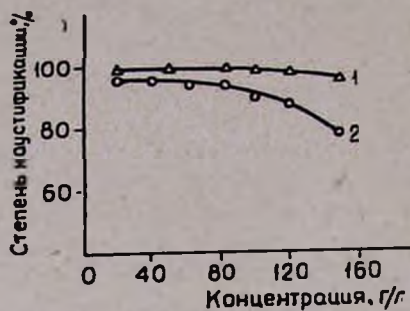


Рис. 1. Зависимость степени каустификации от концентрации содового раствора (Na_2CO_3): 1 — при каустификации известью; 2 — при каустификации обожженным доломитом.

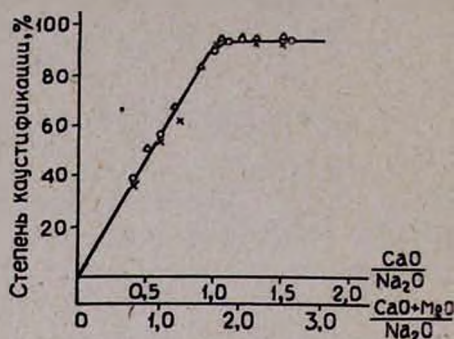


Рис. 2. Зависимость степени каустификации от мольного соотношения оксидов кальция и магния в обожженном доломите к Na_2O : Δ — каустификация CaO ; $\circ$ — каустификация обожженным доломитом; $\times$ — каустификация суспензией обожженного доломита.

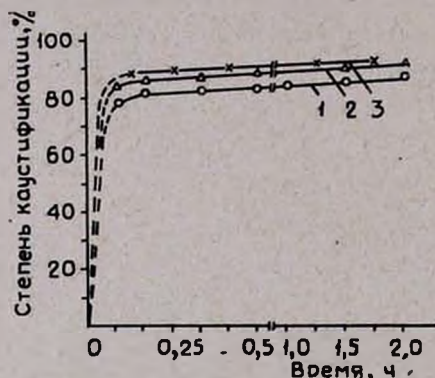


Рис. 3. Зависимость степени каустификации от продолжительности опыта: 1 — при 50°; 2 — при 70°; 3 — при 90°.

Исследование осадка, полученного в результате каустификации, показало, что он в основном состоит из карбоната кальция и гидроокиси магния. На рентгенограмме осадка были обнаружены интенсивные линии отражения (λ) 3,029; 2,49; 2,277; 1,869, характерные для кальцита. Дифрактограмма осадка имеет два эндотермических пика при 410 и 880°, соответствующих разложению $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 .

Скорость осаждения шлама после каустификации зависит от химического состава, физической структуры карбонатного сырья и других факторов. Результаты изучения скорости отстаивания шлама по известной методике [6] при соотношении $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}=1,1:1$ приведены в табл. 1, из которой следует, что скорость отстаивания шламов после каустификации обожженным доломитом заметно меньше скорости отстаивания CaCO_3 . Фракционный состав шлама и скорость отстаивания зависят также от того, применяется ли в каустификации непосредственно обожженный доломит или его суспензия. В последнем случае шлам

получается более мелкодисперсным и, следовательно, медленнее отстаивается.

Таблица 1

Показатели скорости отстаивания шлама после каустификации

Добавляемый реагент	Скорость отстаивания шлама, м/ч	Объем шлама, %	Удельный вес суспензии, г/см ³	Отношение Ж:Т в суспензии	Примечание
Обожженный доломит	0,087	30,4	1,16	9:1	Концентрация содового раствора 65,9 г/л Na ₂ O
"	0,072	44,6	1,24	6,5:1	Концентрация содового раствора 82,5 г/л Na ₂ O
Суспензия доломита	0,060	53,5	1,22	7,5:1	.
Известь, СаО	0,212	50,3	1,19	12:1	.

В табл. 2 приведены показатели фильтрации суспензий, полученных в процессе каустификации по методике [7]. Во всех случаях исходная концентрация содового раствора составляла 82,5 г/л Na₂O, а температура 90°. Для сравнения была определена и скорость фильтрации суспензии после каустификации известью. Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость фильтрации суспензий, полученных после каустификации обожженным доломитом, в 2—3 раза меньше, чем при каустификации известью.

Таблица 2

Показатели фильтрации суспензии после каустификации

Показатели	Скорость фильтрации		Производительность фильтрации		
	$V_{нач.}$ м ³ /м ² ·ч	$V_{кон.}$ м ³ /м ² ·ч	по фильтрату, т ³ /м ² ·ч	по влажному осадку, т/м ² ·ч	по сухому осадку, т/м ² ·ч
Каустификация доломитом СаО : Na ₂ O = 1,2 : 1	0,0054	0,0049	2,7	1,8	1,2
Каустификация доломитом СаО : Na ₂ O = 1,1 : 1	0,0047	0,0040	2,4	1,2	0,74
Каустификация суспензией доломита СаО : Na ₂ O = 1,2 : 1	0,0045	0,0044	2,2	1,0	0,66
Каустификация известью СаО : Na ₂ O = 1,2 : 1	0,0061	0,0057	3,9	2,9	1,94

Таким образом, установлено, что для обеспечения оптимальных условий технологического процесса целесообразно каустификацию обожженным доломитом проводить при 90°, концентрации содового раствора не более 90 г/л, продолжительности 2 ч и соотношении СаО : Na₂O = 1,2 : 1 с применением доломита, обожженного при 900°.

ՍՈՂԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՖԻԿԱՑԻԱՆ ԹՐԾՎԱԾ ԴՈԼՈՄԻՏՈՎ

Ա. Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ս. Կ. ՍԱՖԱՐԻԱՆ, Գ. Ա. ՊԱՐՈՆՅԱՆ,
Օ. Գ. ԱՐՏԵՄՈՎԱ և Գ. Զ. ԴՐԻԴՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է սոդային լուծույթների կաուստիֆիկացիան թրծված դոլոմիտով:

Հաստատվել են պրոցեսի իրականացման օպտիմալ պայմանները (շերմաստիճանը, ռեագենտների խառնման տեղությունը, դոլոմիտում եղած CaO -ի հարաբերությունը Na_2O -ին): Որոշվել են շլամի նստեցման արագությունը և սուսպենզիայի ֆիլտրացիոն հատկությունը: Պարզվել է, որ տվյալ դեպքում ֆիլտրացիայի ցուցանիշները 2—3 անգամ վատ են՝ համեմատած կրով կաուստիֆիկացիայի դեպքի հետ:

CAUSTIFICATION OF SODIUM SOLUTION BY CALCINATED DOLOMITE

A. K. KOSTANIAN, S. K. SAFARIAN, G. A. PARONIAN,
O. G. ARTYEMOVA and G. O. GRIGORIAN

The caustification process of sodium solutions by calcinated dolomite has been investigated. The optimal parametres for carrying out the technological caustification process, such as: temperature, duration of mixing the reagents, the $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio in the calcinated dolomite, have been established. Also the precipitation rate of the slurry and the filtration properties of the suspension have been determined. It has been found that the filtration indices in this process are about 2—3 times worse than those on caustification with lime.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Б. Зеликин, Производство каустической соды химическими способами, Гос. научно-тех. изд-во хим. литературы, М., 1961, стр. 231.
2. Г. О. Григорян, Р. М. Киракосян, Арм. хим. ж., 22, 518 (1969).
3. Г. Г. Мартиросян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 20, 751 (1967).
4. Г. Шварценбох, Р. Пришиба, Комплексонометрия, Сб. переводов ГНТИ, М., 1958, стр. 92.
5. В. А. Воробьев, Технико-экономический контроль в производстве, Известия, Госхимиздат, М., 1946, стр. 28.
6. Я. Цибровский, Основы процессов химической технологии, Изд. «Химия», Л., 1967, стр. 124.
7. П. Г. Романков, Руководство к практическим занятиям в лаборатории процессов и аппаратов химической технологии, Изд. «Химия», Л., 1975, стр. 98.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ
И ЗОЛОТА В КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ
ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

Р. А. ПЕТРОСЯН, О. С. ЭГИНЯН, В. К. БОЯДЖЯН и Р. М. ХАЧАТРЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер», Ереван

Поступило 22 V 1980

Показано, что 10^{-4} — 10^{-5} % палладия и золота в катализаторах на основе двуокиси кремния можно определить атомно-абсорбционным методом без их химического разделения. Относительная ошибка определения указанных элементов составляет 4% из навесок, не превышающих 0,1 г.

Табл. 1, библи. ссылок 7.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии имеет первостепенное значение при анализе твердых веществ благодаря низкому пределу обнаружения и возможности одновременного определения большого числа элементов [1]. В частности, при анализе катализаторов, где применение длительных химических методов [2—4], обладающих недостаточной воспроизводимостью, не столь эффективно, преимущества использования атомно-абсорбционной спектроскопии очевидны.

В литературе описан ряд спектрофотометрических [5, 6] и экстракционно-фотометрических [7, 8] методов анализа катализаторов (преимущественно ванадиевых), которые, тем не менее, не характеризуются высокой чувствительностью и селективностью.

Цель настоящей работы—установление возможности использования метода атомно-абсорбционной спектроскопии для определения палладия и золота в катализаторе на основе двуокиси кремния без их предварительного разделения.

Экспериментальная часть

Анализируемые образцы представляли собой катализаторы парового синтеза винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода. В качестве носителя использовалась двуокись кремния с нанесением палладия 0,1—1,0 [9] и золота 0,05—0,5% [10].

Определение. Навеску 0,1 г тонко растертой пробы помещали в термостойкий стакан емкостью 100 мл и растворяли на песочной бане

в 40 мл свежеприготовленной смеси HCl и HNO_3 (3:1). После охлаждения полученный раствор отфильтровывали от нерастворившейся двуокиси кремния через воронку Бюхнера в мерную колбу емкостью 100 мл. Осадок на фильтре несколько раз промывали 1 н раствором HCl и им же разбавляли фильтрат до необходимого объема. В коническую колбу с притертой пробкой вносили 50 мл полученного раствора, добавив 10 мл изоамилового спирта. Колбу энергично встряхивали на механическом вибраторе 2—3 мин при комнатной температуре. Затем аликвотную часть раствора переводили в делительную воронку на 10 мл и после расслоения фаз (2—3 мин) верхний органический слой подвергали распылению в пламени атомизатора спектрофотометра.

Атомно-абсорбционный анализ проводили на спектрофотометре модели 306 фирмы «Perkin-Elmer». Источником резонансного излучения служила лампа с полым катодом (ЛПК) из золота и палладия; пламя—воздух-ацетилен.

Оптимальные условия анализа:	Au	Pd
Аналитическая линия, нм	242,8	247,6
Ток ЛПК, мА	10	20
Ширина щели, мм	1	0,3
Поток воздуха, л/мин	14	14
Поток газа, л/мин	0,4	0,5

Содержание элементов определяли из одного раствора (расход 50 мкл). Золото, склонное к выделению и осаждению на стенках сосуда, определяли из свежеприготовленных растворов в первую очередь.

Исходные стандартные растворы, приготовленные из соответствующих чистых металлов (99,99%), содержали сумму благородных металлов в 1 н HCl с таким же соотношением концентраций определяемых элементов, как в пробе ($\text{Au}:\text{Pd}=1:2$). Эксперимент показал полную независимость влияния палладия и золота на их абсорбционную способность от их совместного присутствия. Аликвотные части стандартных растворов после разбавления изоамиловым спиртом подвергали фотометрированию, как указано выше. Концентрацию золота и палладия находили по калибровочным кривым, построенным в координатах $\left(\lg \frac{J_0}{J}\right) - C$, мкг/мл. В качестве фона использовали спирт с толуолом (1:1).

Расчет содержания золота (палладия) X , % производится по формуле

$$X = \frac{A \cdot V}{G \cdot 10^6} \cdot 100 \quad [11]$$

где A — содержание золота (палладия) в растворе (по калибровочной кривой), мкг/мл; V — объем мерной колбы, мл; G — навеска, г; 10^6 — коэффициент пересчета.

Описанным методом удалось определить концентрации золота и палладия до 10^{-4} — 10^{-5} % по отношению к массе носителя. Относительная ошибка определения не превышает 4%.

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены результаты атомно-абсорбционного анализа 6 опытных партий катализаторов, содержащих палладий и золото в соотношении $\text{Au}:\text{Pd}=1:2$. Для каждой пробы выполняли не менее 3 определений и содержание элементов оценивали как среднее из проведенных анализов. Относительное стандартное отклонение (S) разработанного метода составляет от 0,03 до 0,04 во всем диапазоне определяемых концентраций каждого элемента. Подобное изменение величины S обусловлено, по-видимому, спецификой многоэтапного процесса химической подготовки катализатора и неоднородным характером распределения нанесенных металлов на поверхности носителя.

Анализ большого числа образцов катализатора (от 6 до 15 опытных партий) показал хорошую воспроизводимость приведенного метода. В то же время при определении палладия и золота известными химическими методами [11, 12] наблюдалось существенное отличие от результатов, полученных атомно-абсорбционным методом. Более того, в большинстве случаев экспериментальные данные не воспроизводились. Это объясняется возможными потерями каждого из элементов при их экстракционном разделении химическими методами анализа.

Таблица

Результаты определения золота и палладия
атомно-абсорбционным методом

Номер образца	Опре- ляемый элемент	Содержание в смеси, %		S, %
		нанесено	найдено ($n=3$)	
1	Au	0,050	0,052	0,040
	Pd	0,100	0,098	0,035
2	Au	0,100	0,099	0,032
	Pd	0,200	0,200	0,030
3	Au	0,200	0,200	0,030
	Pd	0,400	0,402	0,030
4	Au	0,300	0,299	0,032
	Pd	0,600	0,598	0,031
5	Au	0,400	0,402	0,040
	Pd	0,800	0,800	0,030
6	Au	0,500	0,500	0,030
	Pd	1,000	1,020	0,032

Предложенная нами методика свободна от указанных недостатков, не требует химического разделения палладия и золота с применением

различных дорогостоящих реагентов и делает возможным их совместное определение из одного раствора. Высокая чувствительность метода позволяет также обнаружить микрограммовые количества палладия и золота из малых величин навесок анализируемого вещества—0,1 г (при химическом анализе эта величина составляет 5—10 г и выше). Прямое определение палладия и золота приводит к значительному сокращению продолжительности анализа.

ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ-ԵՐԿՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՈՒՄ ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄԻ ԵՎ ՈՍԿՈՒ ՈՐՈՇՄԱՆ ԱՏՈՄԱ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Օ. Ս. ԵԳԻՆՅԱՆ, Վ. Կ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ և Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Մշակվել է սիլիցիումային կատալիզատորում պալադիումի և ոսկու որոշման ատոմա-արսորբցիոն եղանակ, առանց վերահիշյալ էլեմենտների նախնական բաժանման նմուշից (0,1 գ ոչ բարձր), Պալադիումի և ոսկու որոշման առաջարկված եղանակի դեպքում համեմատական ստանդարտ շեղումը կազմում է 0,03—0,04 կոնցենտրացիայի հետազոտվող դիապազոնում:

Մեթոդը թույլ է տալիս որոշել պալադիումի և ոսկու քանակությունը, որը կազմում է 10^{-4} — 10^{-5} ‰ հաշված ըստ կատալիզատորի մասսայի:

AN ATOMIC-ABSORPTIVE DETERMINATION OF PALLADIUM AND GOLD IN CATALYSTS ON THE BASIS OF SILICON DIOXIDE

R. A. PETROSSIAN, O. S. EGINIAN, V. K. BOYAJIAN
and R. M. KHACHATRIAN

An atomic-absorptive method has been worked out to determine palladium and gold in silicon catalysts without their preliminary separation from samples not exceeding 0.1 g.

In the case of the proposed method for palladium and gold determination the relative standard deviation was found to be 0.03—0.04 in the investigated concentration range. The method permits to determine the content of palladium and gold amounting to 10^{-4} — 10^{-5} ‰ of the weight of the catalyst.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Н. Фишкова., ЖАХ, 20, 2121 (1974).
2. А. К. Остякова, Г. О. Салибаев, Р. Г. Азарбаева, -Науч. тр. Казахск. политехн. ин-та, Алма-Ата. 1971, стр. 526.
3. J. P. Tandon, R. L. Chawla, Bull. Chem. Soc. Jap., 5, 566 (1967).
4. Л. И. Веселого, ЖАХ, 20, 335 (1965).
5. Г. А. Елизарова, А. С. Кучнецова, ЖАХ, 23; 50 (1968).

6. Д. Х. Сембаев, Л. Н. Сауразбаева, С. М. Кич, ЖАХ, 33, 391 (1978).
7. И. А. Церкошницкая, В. А. Лушнин, Вестн. ЛГУ, 10, 162 (1969).
8. И. Н. Лозановская, В. И. Петрашень, ЖАХ, 22, 1196 (1967).
9. Пат. ФРГ № 1196644; [С. А. 60, 11902 (1964)].
10. Пат. ФРГ № 1252662; [С. А. 66, 115318 (1967)].
11. Пробоотбирание и анализ благородных металлов, Спр., Изд. «Металлургия», М., 1978, стр. 287.
12. Ф. Е. Бимин, Аналитическая химия благородных металлов, ч. 2, Изд. «Мир», М., 1969, стр. 117.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОЛИБДЕНОСИЛИКАТА АКРИДИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Ф. В. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

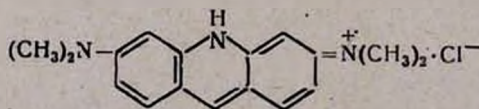
Поступило 3 VII 1980

На основе светопоглощения ацетоновых растворов молибденосиликата акридино-
 бого оранжевого найдены оптимальные для количественного образования молибдено-
 кремневой кислоты условия (рН 1,4—4,0). Молибденосиликат акридинового оранжево-
 го образуется и количественно выделяется в интервале рН 0,1—0,7. Последний сме-
 щается и значительно расширяется в присутствии щавелевой кислоты (рН 0,35—6,5).
 Найдены оптимальные концентрации молибдат- и силикат-ионов, реагента-красителя,
 при которых образуется и выделяется восьмизамещенная соль молибденосиликатной
 кислоты 1-2-ого ряда.

Рис. 6, табл. 1, библиограф. ссылки 26.

Составу и строению молибденосиликатной гетерополиоксикислоты (МКК)
 посвящено огромное число исследований. Однако имеющиеся литера-
 турные данные несколько противоречивы. Согласно координационной
 теории МКК представляется восьмиосновной— $H_8[SiMo_{12}O_{42}]$, степень за-
 мещенности солей МКК соответствует четырехосновности $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$
 кислоты [1—4]. В пользу последнего представления говорят также ре-
 зультаты исследований с использованием основных красителей (ОК) в
 качестве экстракционных реагентов на МКК [5—10]. Нами было по-
 казано, что при исследовании соответствующих твердофазных реакций
 использование ОК позволяет внести определенную ясность в обсуж-
 даемый вопрос основности гетерополиоксикислот [11—21]. Было установ-
 лено, что образование трудно растворимых в воде гетерополиоксидов
 того или иного состава, помимо ряда других факторов, определяется
 природой основного красителя.

В настоящей работе приводятся результаты исследований взаимодей-
 ствия МКК с основным красителем—акридиновым оранжевым
 (АО).



Экспериментальная часть

Реагенты, аппаратура и методика исследования. Применяли 10^{-2} М водный раствор $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} \sim 2,5$), концентрация которого была установлена гравиметрически [22]; 0,12 М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.»); 0,2 М раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ («ч.д.а.»); HNO_3 («ос.ч.», $d_{20} = 1,41$); 0,1% водный раствор дважды перекристаллизованного из спирта препарата реагента-красителя («ч.д.а.»); ацетон («ч.д.а.»). Рабочие растворы получали разбавлением исходных растворов дистиллированной водой и хранили в полиэтиленовой посуде. Методика получения и отделения соединения ОК-МКК описана ранее [14, 17, 21]. Ниже упоминаются «начальная кислотность» ($\text{pH}_{\text{нач}}$), т. е. оптимальная для образования МКК кислотность, и «конечная» ($\text{pH}_{\text{кон}}$) — оптимальная для образования и выделения соединения АО-МКК кислотность. Осадок соединения АО-МКК отделяли центрифугированием (центрифуга марки ЦЛК-1, при режиме 3000 об/мин) и растворяли в ацетоне, содержащем в 10 мл 0,5 мл 2 н HNO_3 .*

Оптическую плотность (А) полученного раствора измеряли спектрофотометром СФ-4А ($\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ нм}$, $b = 0,1 \text{ см}$), а pH соответствующего водного раствора — потенциометром рН-340.

Условия образования МКК. При изучении оптимальной для образования МКК кислотности исходили из интенсивности светопоглощения

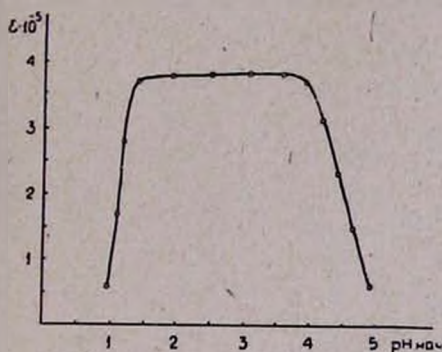


Рис. 1. Зависимость образования МКК от кислотности среды. $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $[\text{АО}] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $\text{pH}_{\text{кон}} = 0,5$.

продукта внешнесферного взаимодействия МКК с основным красителем, т. е. соединения АО—МКК. Это позволило установить оптимальные для количественного образования МКК условия в широком интервале кислотности, независимо от ее α - и β -форм [23—25].

На рис. 1 приведена зависимость значений коэффициента молярного поглощения (ϵ) ацетонных растворов соединения АО—МКК от $\text{pH}_{\text{нач}}$, полученная при постоянных $\text{pH}_{\text{кон}}$, концентрации молибдат-иона и реагента-красителя. Избранная «конечная кислотность» ($\text{pH}_{\text{кон}} 0,5$) практически не разрушает образовавшуюся МКК, полностью подавляет образование и выделение твердофазных изополимолибдатов АО, а также образование самой МКК, если эта кислотность создается в момент ее

* Полученный осадок полностью растворяется при добавлении 0,3 мл 2 н HNO_3 (конечный объем 10 мл). Десятикратное повышение количества HNO_3 не приводит к изменению спектральной характеристики полученного раствора.

образования. Приведенный на рис. 1 интервал кислотности однозначно свидетельствует об оптимальных условиях образования самой МКК, хотя при этом измерялась интенсивность светопоглощения соединения АО-МКК. Одновременно четко отмечается достаточно широкий и оптимальный для количественного образования МКК интервал кислотности—рН 1,4—4,0, если в исследуемом растворе предварительно обеспечена $1,2 \cdot 10^{-3}$ М концентрация молибдат-иона. Этот интервал практически не зависит от природы реагента-красителя и наблюдался ранее при использовании ряда других красителей [14, 17, 21]. Дополнительно проведенным экспериментом было установлено, что дальнейшее повышение концентрации молибдат-иона не вызывает изменений в значениях ОП исследуемых ацетоновых растворов.

Интервал оптимальной $pH_{нач}$ практически полностью охватывает значения рН, при которых наблюдается максимальное образование α - и β -МКК. В отличие от этих форм МКК, водные растворы которых отличаются интенсивностью окраски почти в 2 раза, ацетоновые растворы соединений АО с α - и β -МКК характеризуются постоянством А и почти на два порядка более высоким коэффициентом молярного погашения ($\bar{\epsilon} = 3,7 \cdot 10^5$). Эти особенности, несомненно, повышают интерес к аналитическому использованию соединения АО-МКК.

Образование соединения АО-МКК в зависимости от $pH_{кон}$. С целью нахождения условий количественного образования соединения АО-МКК, одновременно исключающих выделение изополимолибдатов АО, была изучена зависимость А исследуемых растворов от $pH_{кон}$ при

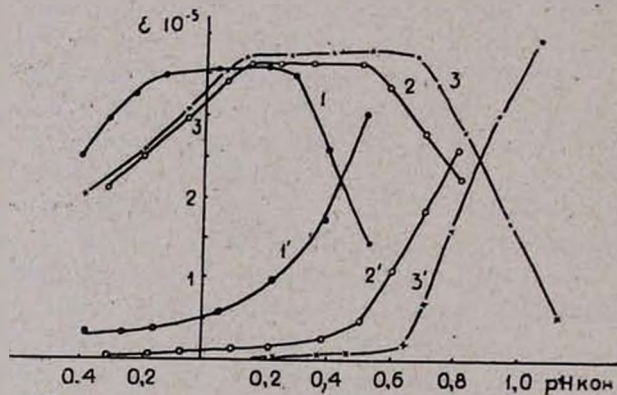


Рис. 2. Зависимости образования соединений АО с МКК (1—3) и изополимолибдат-ионами (1'—3') от конечной кислотности. $[SiO_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $pH_{нач}$ 2, 3—2,6; $[MoO_4^{2-}] \cdot 10^3$, М: 1, 2, 1', 2'—2,4; 3, 3'—1,2; $[АО] \cdot 10^4$, М: 1, 1'—2,4; 2, 3, 2', 3'—1,2.

постоянных концентрациях молибдат-иона и АО (рис. 2). Согласно рис. 2, при $1,2 \cdot 10^{-3}$ М концентрации молибдат-иона соединение АО-МКК количественно образуется и выделяется в интервале $pH_{кон}$ 0,1—

0,7, в условиях полного отсутствия изополимолибдатов АО (кр. 3). При $pH_{кон} > 0,7$ резко возрастает степень выделения изополимолибдатов АО (кр. 3'), что приводит к снижению выхода соединения АО-МКК, по-видимому, вследствие конкурентного взаимодействия реагента-красителя с изополимолибдат-ионами. Двукратное повышение концентрации молибдат-иона при той же концентрации АО (кр. 2,2'), практически не влияя на значения в исследуемых растворах, заметно сужает интервал оптимальной кислотности ($pH_{кон} 0,1—0,5$) по причине выделения изополимолибдатов АО в более кислой области. Последнее имеет место также и при повышении концентрации АО (кр. 1,1').

Сопоставление этих результатов с ранее полученными [14, 17, 21] позволяет заключить, что, в отличие от «начальной кислотности», оптимальный для количественного образования и выделения соединений ОК-МКК интервал «конечной кислотности» в значительной мере обуславливается природой ОК.

Возможности выделения соединения АО-МКК в условиях образования МКК. Устранение образования в исследуемой системе изополимолибдатов АО позволило бы расширить интервал оптимальной для выделения соединения АО-МКК кислотности. Этому могло бы способствовать маскирование не связанных в МКК изополимолибдат-ионов. Маскирующая способность щавелевой кислоты в сильноокислой среде не эффективна [7] и проявляется в слабокислых растворах, т. е. в условиях количественного образования самой МКК [17, 21], поэтому ее изучали в зависимости от кислотности среды, в широком интервале последней и при различной исходной концентрации оксалат-иона (рис. 3). Как видно, интервал оптимальной для количественного выделения соединения АО-МКК кислотности в заметной мере расширяется. Создание в растворе 0,01 М концентрации оксалат-иона позволяет устранить образование изополимолибдатов АО вплоть до $pH_{кон} 8,0$ и осуществить количественное выделение соединения АО-МКК при $pH_{кон} 0,35—6,5$ (рис. 3, кр. 1,1'). Однако при $pH_{кон} 0,4—1,8$ все же имеет место выделение некоторого количества изополимолибдатов АО (кр. 1'). Дальнейшее повышение концентрации оксалат-иона способствует выделению изополимолибдатов АО и расширению области кислотности их образования до $pH 4,0$ (кр. 2'). По-видимому, с реагентом твердофазное соединение образует сам оксалат-ион. В связи с этим интервал оптимальной для количественного образования соединения АО-МКК кислотности значительно сужается ($pH_{кон} 4,0—6,5$). Достоин внимания то обстоятельство, что МКК, помимо известной своей устойчивости по отношению к минеральной кислоте, проявляет заметную устойчивость и к повышению pH : при $pH > 5,0$ МКК не образуется (рис. 1), но после образования не разрушается даже при $pH 6,5$.

Зависимость выхода соединения АО-МКК от концентрации АО, молибдат- и силикат-ионов. Был определен нижний предел концентрации красителя АО, достаточный для обеспечения максимального выхода соединения АО-МКК, а также верхний ее предел, еще позволяющий полу-

чить соединение АО-МКК в индивидуальном состоянии. Опыты при этом ставили как в присутствии, так и в отсутствие оксалат-иона. Из рис. 4 видно, что количественное выделение соединения АО-МКК имеет место в достаточно узком интервале концентрации реагента-красителя— $(1,1-2,0) \cdot 10^{-4}$ М (кр. 1, рис. 4), если образование изополимолибдатов АО устраняется добавлением азотной кислоты. Введением в систему оксалат-иона этот интервал значительно расширяется— $(1,1-5,0) \cdot 10^{-4}$ М (кр. 2, рис. 4). При этом достаточно широк и рабочий диапазон концентрации молибдат-иона— $(1,2-8,0) \cdot 10^{-3}$ М (рис. 5).

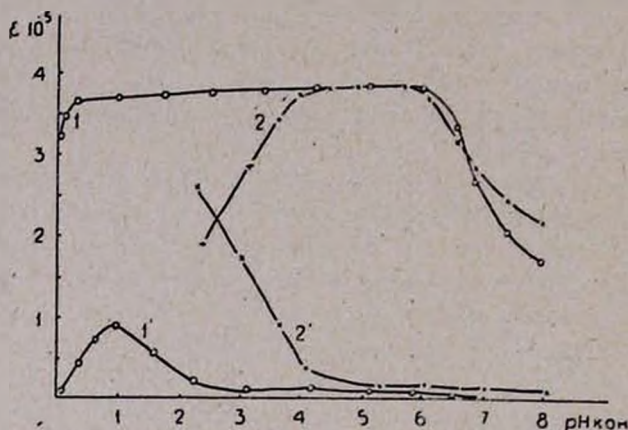


Рис. 3. Зависимости образования соединений АО с МКК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от $\text{pH}_{\text{кон}}$, при различной исходной концентрации оксалат-иона. $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М; $[\text{AO}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$ М; $\text{pH}_{\text{нач}}$ 2,3—2,6. $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, М: 1, 1'—0,01; 2, 2'—0,08.

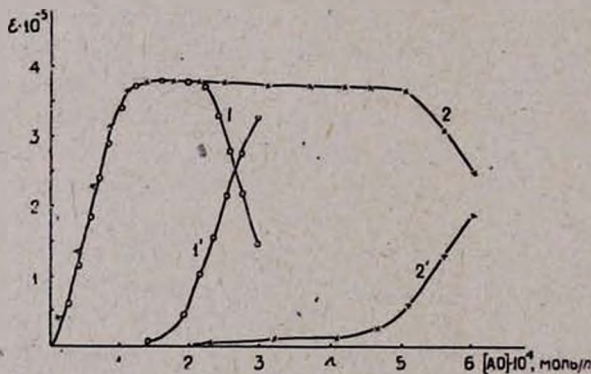


Рис. 4. Зависимости образования соединений АО с МКК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от концентрации АО. $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М; $\text{pH}_{\text{нач}}$ 2,3—2,6; $\text{pH}_{\text{кон}}$: 1, 1'—0,2; 2, 2'—5,0 ($[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,08$ М).

Таким образом, введение в систему оксалат-иона заметно улучшает условия выделения соединения АО-МКК и позволяет осуществить его

и из слабых кислотных растворов, т. е. в условиях количественного образования самой МКК. Исследуемые ацетоновые растворы и в этом случае интенсивно окрашены ($\epsilon = 3,7 \cdot 10^5$) и могут быть использованы для фотометрического определения 0,0056–0,42 мкг/мл кремния (конечный объем 10 мл). Постоянство значения ϵ исследуемых растворов в широких интервалах концентраций реагирующих компонентов в условиях отсутствия изополимолибдатов АО однозначно свидетельствует об индивидуальности образующегося соединения АО-МКК.

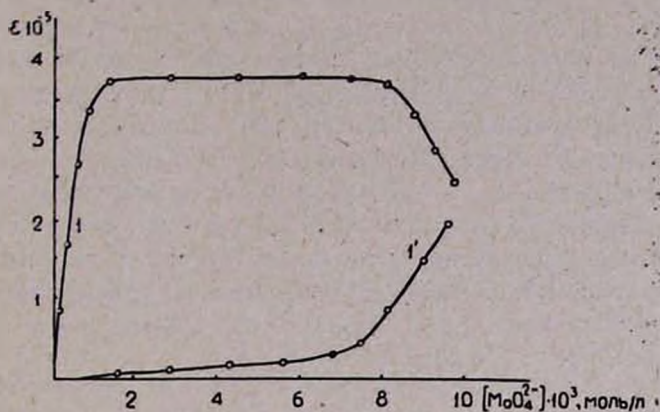


Рис. 5. Зависимости образования соединений АО с МКК (1) и изополимолибдат-нонами (1') от концентрации молибдат-иона. $[SiO_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $[AO] = 1,2 \cdot 10^{-4}$ М; $pH_{нач}$ 2,3–2,6; $pH_{кон}$ 5,0; $[C_2O_4^{2-}] = 0,08$ М.

Состав соединения АО-МКК. Отношение основных компонентов (АО и МКК) в исследуемом соединении было определено методом изомолярных серий. Опыты ставили как в присутствии, так и в отсутствие маскирующего молибдат-иона реагента, с двумя различными суммарными концентрациями компонентов (рис 6). «Холостой» опыт показал, что изополимолибдаты АО при этом вообще не образуются ($A_{хол} = 0,000$). Экстремальная точка соответствующих графиков указывает на соотношение $АО : МКК = 8 : 1$, которое четко воспроизводится независимо от суммарной концентрации компонентов изомолярной серии и использованного варианта вышеупомянутых оптимальных условий. Достоверность установленного состава подтверждается и тем, что ϵ ацетоновых растворов соединения АО-МКК ($3,7 \cdot 10^5$), полученных при оптимальных условиях, практически равно в 8 раз больше ϵ ацетонового раствора самого красителя, равного в среднем $4,6 \cdot 10^4$. Следовательно, в образующемся соединении АО-МКК спектральные характеристики красителя АО сохраняются и происходит лишь возрастание ϵ в соответствии с его составом. Хорошее совпадение теоретически ожидаемого и полученного ϵ свидетельствует о практически количественном образовании и выделении соединения АО-МКК.

Состав АО-МКК соединения говорит о том, что в реакции его образования приняли участие катионы основного красителя АО и восьмиос-

новная МКК. Последнее обстоятельство представляет заметный теоретический интерес, поскольку, согласно литературным данным, возможность образования столь высокоосновной МКК в соответствии с теорией Миолати-Розенгейма отрицается [2—4]. Для представления состава внутренней координационной сферы МКК осадок, полученный при установленных выше оптимальных условиях, после отделения центрифугированием в той же пробирке растворяли в 2,5 мл конц. H_2SO_4 («ос. ч.», $d = 1,83$). Полученный раствор осторожно переносили в 25 мл мерную колбу. Пробирку несколько раз обмывали небольшими порциями дистиллированной воды. Поледние также были перенесены в мерную колбу. Кремний в полученном растворе, после его нейтрализации $NaOH$ («ос. ч.»), определяли в виде соединения МКК с метиленовым голубым [21], а молибден—роданидным методом [26]. Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена последний отделяли экстракцией 10 мл бутилацетата. Предварительно было установлено, что введение в водный раствор силикат-иона и АО не влияет на характер светопоглощения бутилацетатных экстрактов роданида молибдена и что последний количественно извлекается 1-кратной экстракцией. Экстракт фотометрировали при $\lambda_{\max} = 460$ нм. Одновременно проводили «холостой» опыт ($A_{хол} \leq 0,035$ при $b = 0,3$ см).

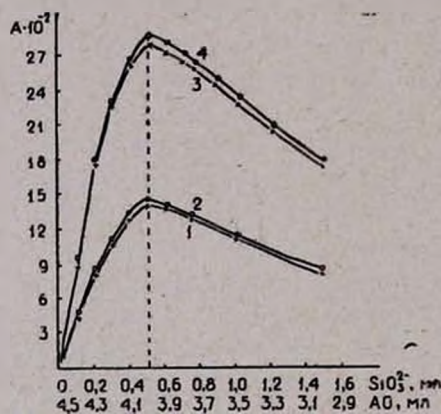


Рис. 6. Изомольные серин системы АО—МКК. $pH_{навч}$ 2,30, $pH_{кон}$: 2, 4 — 0,2; 3 — 5,0 ($[C_2O_4^{2-}] = 0,01$ М); $\sum [SiO_3^{2-}] + [АО] \cdot 10^3$, М: 1, 2 — 4,5; 3, 4 — 9,0.

Содержание молибдена и кремния определяли по предварительно построенным градуировочным графикам. Результаты анализа шести параллельно полученных осадков соединения АО—МКК приведены в таблице. В исследуемом АО—МКК соединении соотношение $Mo:Si = 12:1$, что хорошо воспроизводится независимо от значений $pH_{навч}$ и $pH_{кон}$, следовательно, в условиях описанных опытов с реагентом-красителем взаимодействует кислота состава $H_8[SiMo_{12}O_{42}]$.

Описываемые методы определения молибдена и кремния были использованы также для установления внутрисферного состава соединений

МКК с красителями трифенилметанового ряда. При этом было установлено образование четырехзамещенных солей МКК [14, 17]. Достоинством является то обстоятельство, что в последнем случае внутрисферный состав МКК получается иной: $\text{Mo} : \text{Si} = 8 : 1$, хотя оптимальные концентрации компонентов при образовании МКК те же. Следовательно, образование соответствующих ионных ассоциатов с трифенилметановыми красителями происходит на основе кислоты $\text{H}_4[\text{SiMo}_8\text{O}_{28}]$.

Таблица

Результаты анализа соединения АО—МКК на Si и Mo

$\text{pH}_{\text{нач}}$	$\text{pH}_{\text{кон}}$	$\text{Si (IV)},$ $z\text{-ион} \cdot 10^7$	$\text{Mo (VI)},$ $z\text{-ион} \cdot 10^7$	$\text{Si (IV)} : \text{Mo (VI)}$
1,8	0,6	$0,99 \pm 0,02$	$12,0 \pm 0,2$	1:12,1
2,5	0,6	$0,98 \pm 0,01$	$12,1 \pm 0,1$	1:12,3
3,2	0,6	$1,00 \pm 0,02$	$12,0 \pm 0,2$	1:12,0
2,5	4,5	$1,03 \pm 0,02$	$12,1 \pm 0,1$	1:11,7
3,2	4,5	$1,00 \pm 0,01$	$12,0 \pm 0,2$	1:12,0

Таким образом, экспериментальным путем впервые установлено наличие в растворе молибденокремневой кислоты равновесия между двумя ее различными формами: $\text{H}_4[\text{SiMo}_8\text{O}_{28}]$ и $\text{H}_8[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}]$. В зависимости от природы осаждающего МКК реагента-красителя, реакционноспособной по отношению к основному красителю является первая или вторая кислота.

Одновременное существование в растворе различных, отличающихся основностью, форм гетерополиоксидов — не исключение, а скорее всего закономерное явление, поскольку оно нами наблюдалось и в растворах молибденофосфорной [12, 13, 16, 19, 20] и молибденомышьяковой [15, 18] гетерополиоксидов.

ԱՎՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՆԱՐՆՋԱԳՈՒՅՆԻ ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

3. Գ. ՄԻՐՋՈՅԱՆ

Հիմնվելով ակրիդինային նարնջագույնի (ԱՆ) մոլիբդենասիլիկատի ացետոնային լուծույթների լուսակլանման վրա, հաստատվել են մոլիբդենասիլիկաթթվի (UOP) քանակական առաջացումն ապահովող պայմանները՝ $\text{pH } 1,4\text{—}4,0$, $[\text{MoO}_4^{2-}] \geq 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$:

ԱՆ— UOP միացությունը առաջանում է քանակապես անջատվում է $\text{pH } 0,1\text{—}0,7$ միջակայքում: Օպտիմալ թթվություն միջակայքը բաժականին ընդլայնվում է թրթնջկաթթվի ներկայությամբ ($\text{pH } 0,35\text{—}6,5$):

Հաստատվել են մոլիբդատ-, սիլիկատ-իոնների և ներկանյութի օպտիմալային կոնցենտրացիաները, որոնք ապահովում են 12-րդ շարքի UOP -ի ութ-տեղակալված ադի առաջացումն ու անջատումը:

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF ACRIDINE ORANGE MOLYBDOSILICATE

F. V. MIRZOYAN

Optimal conditions, viz. pH 1.4—4.0 and $[\text{MoO}_4^{2-}] \geq 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ assuring the quantitative formation of molybdosilicic acid (MSA) on the basis of light absorption of acridine orange (AO) molybdosilicate in acetone have been confirmed.

The compound AO-MSA was formed and separated quantitatively in a pH range of 0.1—0.7. The range of optimal acidity may be enlarged considerably in the presence of oxalate ions (pH 0.35—6.5). The optimal concentrations of silicate and molybdate ions and AO have been found which render possible the formation and separation of the eight-substituted salt of the 12th series of MSA.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Никитина, Гетерополисоединения, Госхимиздат, М., 1962, стр. 139.
2. Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тиринг, Г. Вюнш, Комплексные соединения в аналитической химии, Изд. «Мир», 1975, стр. 323.
3. Г. Реми, Курс неорганической химии, Изд. «Мир», М., 1974, т. 2, стр. 185.
4. Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, Усп. хим., 43, 1137 (1974).
5. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, А. Галковска, Chem. anal. (PRL), 11, 1091 (1966).
6. З. Ф. Шахова, Е. Н. Дорохова, Е. И. Миронцева, ЖНХ, 13, 2743 (1968).
7. А. К. Бабко, Е. М. Нвашкович, ЖАХ, 27, 120 (1972).
8. A. Galkowska, L. Pszonicki, Talanta, 20, 749 (1973).
9. А. Т. Пилипенко, Ю. Ф. Шкарпавский, Укр. хим. ж., 42, 1183 (1976).
10. В. П. Живописцев, Э. Г. Бондарева, Зав. лаб., 37, 1409 (1971).
11. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Э. А. Карапетян, ДАН Арм. ССР, 63, 168 (1976).
12. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 30, 25 (1977).
13. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 31, 152 (1978).
14. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Зав. лаб., 44, 1184 (1978).
15. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, ЖИХ, 23, 3026 (1978).
16. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, А. А. Петросян, Арм. хим. ж., 31, 597 (1978).
17. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, ЖАХ, 34, 1515 (1979).
18. Э. А. Карапетян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Арм. хим. ж., 33, 206 (1980).
19. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Э. А. Карапетян, Л. Г. Саркисян, Арм. хим. ж., 33, 295 (1980).
20. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 33, 362 (1980).
21. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 35, 1293 (1980).
22. В. Ф. Гилебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Изд. «Химия», М., ч. III, 1960, стр. 861.
23. J. D. H. Strikland, J. Am. Chem. Soc., 74, 861 (1952); Chem. a. Ind., № 2, 393 (1950).
24. W. Kemula, S. Rosolowski, Bull. Acad. Polon. Sci., 7, 351 (1959).
25. Е. Н. Дорохова, Т. Н. Тихомирова, О. Г. Черкасона, Г. В. Прохорова, ЖАХ, 29, 2014 (1974).
26. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.958+547.333'5+547.491

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛII. СТИВЕНСОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА СОЛЕЙ АММОНИЯ,
 СОДЕРЖАЩИХ КАРБАЛКОКСИМЕТИЛЬНУЮ И
 ЦИАНМЕТИЛЬНУЮ ГРУППЫ

С. Т. КОЧАРЯН, В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 IV 1980

Показано, что стивенсовская перегруппировка солей аммония, содержащих карбалкоксиметильную и цианметильную группы, сопровождается аллильной изомеризацией цианметильной группы с образованием диеновых аминокэфиров, содержащих азот в сопряженной цепи.

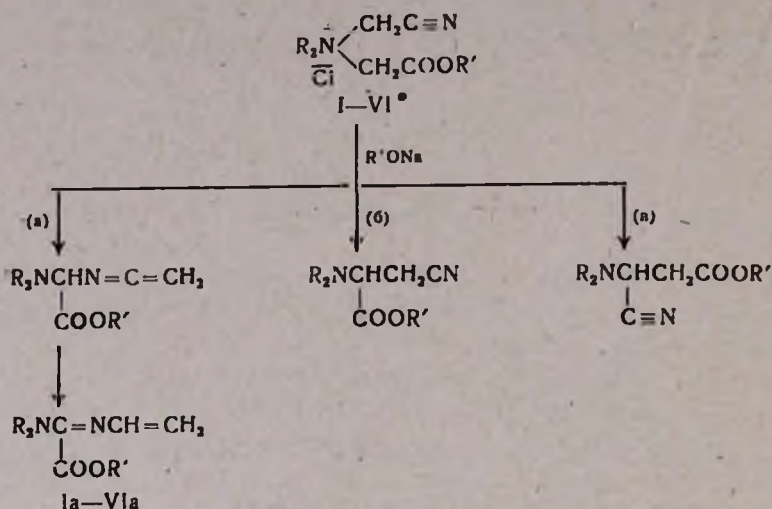
Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Аммониевые соли, содержащие карбалкоксиметильную или цианметильную группу наряду с β, γ -непредельной, участвуют в перегруппировке Стивенса, причем принимающей является карбалкоксиметильная или цианметильная группа [1, 2].

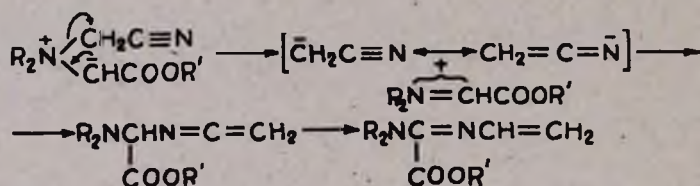
Настоящая работа посвящена перегруппировке аммониевых солей I—VI, содержащих одновременно карбалкоксиметильную и цианметильную группы (табл.). Для перегруппировки этих систем теоретически возможны следующие направления (см. схему на стр. 224).

По путям а) и б) цианметильная группа является мигрирующей (3,2- и 1,2-перегруппировки), а по в) — принимающей.

Исследования показали, что взаимодействие солей I—VI с эфирной суспензией алкоголята натрия идет по направлению а), приводящему к образованию диеновых аминокэфиров Ia—Via, содержащих азот в сопряженной цепи. Миграция цианметильной группы может происходить по трем известным механизмам. Миграция через пятичленное циклическое переходное состояние, включающая нуклеофильную атаку на азот цианметильной группы, или миграция по ионно-радикальному механизму мало вероятны. Рассмотрение литературного материала показывает, что обычно радикальная реакция имеет место при 1,2-перегрупп-



пировке Стивенса и, в основном, в более жестких условиях. Мы отдаем предпочтение механизму, включающему промежуточное образование ионной пары, чему может способствовать отрицательный индукционный эффект нитрильной группы.



При взаимодействии солей I—VI с алкоголятом натрия получают и продукты отщепления—эфиры и нитрилы N,N-диалкилглидина (3—8%), и некоторое количество омылы.

Как видно из таблицы, природа алкильных групп у азота оказывает некоторое влияние на выход продукта перегруппировки, в то время как в сложноефирной группировке такого влияния не наблюдается.

На примере соли I изучено влияние температуры на перегруппировку. Показано, что при повышении температуры от 30—35° (табл.) до 50—55 и 75—80° выход продукта перегруппировки заметно увеличивается. Однако при этом образуются побочные продукты, процентное содержание которых в смеси составляет по ГЖХ 6—10%.

Строение продуктов перегруппировки Ia—VIa установлено ИК и ПМР спектрами, а чистота проверена по ГЖХ. В ИК спектрах соединений Ia—VIa имеются поглощения, характерные для сопряженной диеновой группировки (910—925, 955—960, 1590—1605, 3100—3110 см^{-1}) и карбалкокисильной группы (1740—1750 см^{-1}). Некоторое отклонение поглощения карбонильной группы от сопряженной, по-видимому, объясняется наличием в молекуле двух конкурирующих сопряжений [3].

Таблица

Результаты взаимодействия солей I—VI с метилатом натрия при 30—35°

Соединение	Исходная соль $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N} \\ + \\ \text{R}_2\text{N} \\ \\ \text{Cl} \\ \\ \text{R}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOR}' \\ \text{CH}_2\text{COOR}' \end{array}$		Продукт перегруппировки $\begin{array}{c} \text{R}_2\text{NC}=\text{NCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOR}' \end{array}$	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
	R ₂	R'					C	H	N	C	H	N
I	(CH ₃) ₂	CH ₃	Ia	45	92—93/4	1,5075	54,19	7,87	17,58	53,84	7,69	17,95
II	(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	IIa	47	95—96/3	1,5090	56,80	8,20	16,02	56,47	8,23	16,44
III	(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	IIIa	54	114—116/12	1,5070	58,35	8,76	15,29	58,70	8,70	15,21
IV	(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	IVa	58	97—99/2	1,5018	60,95	9,18	13,85	60,60	9,09	14,14
V	(CH ₃) ₅	CH ₃	Va	60	119—121/4	1,5060	60,97	8,29	14,66	61,22	8,16	14,28
VI	O(CH ₂ CH ₂) ₂	CH ₃	VIa	55	126—128/1	1,5100	54,40	6,85	13,78	54,54	7,07	14,14

В спектрах ПМР этих соединений наряду с сигналами от протонов алкильных групп у азота и сложноэфирной группировки четко проявляются сигналы от протонов винильной группы в области $\sim 4,2\text{--}6,7$ м. д. Для наглядности на рисунке приводится спектр ПМР соединения IIIa.

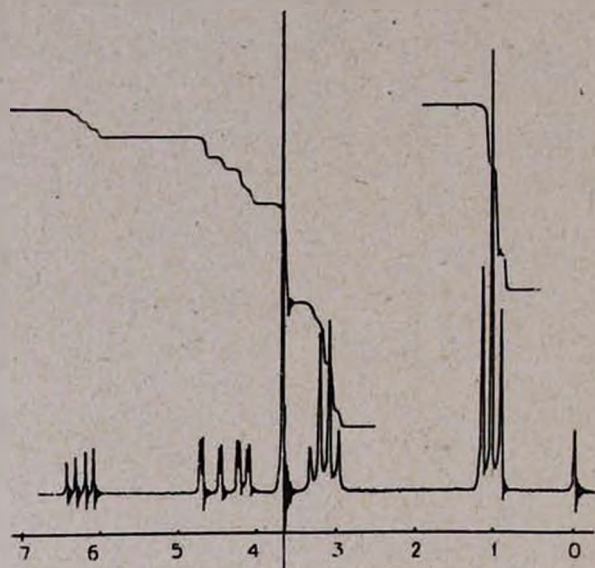


Рис. Спектр ПМР соединения IIIa при 60 МГц.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах UR-20 и UR-10, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц). В качестве стандарта использовался ТМС. ГЖХ полученных соединений проводилось на приборе «Хром-31» с катарометром (колонка— алиезон 5%, твин 10% на целите, скорость $\text{He } 60\text{--}80$ мл/мин, $l=1,2$ м, $d=6$ мм, температура $150\text{--}180^\circ$).

Общее описание. К 0,02—0,04 моля соли в 20—30 мл эфира добавлялось двойное мольное количество метилата натрия*. Реакционная колба время от времени встряхивалась и при необходимости охлаждалась. После окончания экзотермической реакции смесь нагревалась 10—15 мин при $30\text{--}35^\circ$, затем добавлялась вода. Эфирный слой отделялся, нижний экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные вытяжки сушились над сульфатом магния. Перегонкой выделялись продукты перегруппировки (табл.).

Продукты расщепления—эфиры и нитрилы N,N-диалкилглицина ($\sim 3\text{--}8\%$), идентифицированы по ГЖХ сравнением с известными образцами.

* Для начала реакции иногда добавлялось несколько капель метанола или ДМСО.

Взаимодействие хлористого диметилкарбметоксиметилцианметил-аммония (I) с метилатом натрия. 5,8 г (0,03 моля) соли I в 15 мл бензола нагревалось при 50—55°, затем добавлялось 0,06 моля метилата натрия. Через 15 мин реакционная смесь охлаждалась до комнатной температуры и добавлялась вода. Далее обработка опыта проводилась аналогично общему описанию. Получено 2,7 г вещества, в котором метиловый эфир 2-диметиламино-3-аза-2,4-пентадиеновой кислоты (Ia) составляет 94% (по ГЖХ). Выход 51%.

При 75—80° опыт проведен аналогично предыдущему с той лишь разницей, что реакционная смесь нагревалась 10 мин, затем подвергалась обработке. Из 5,8 г (0,03 моля) соли I и 0,06 моля метилата натрия получено 2,8 г вещества с содержанием в смеси 94% Ia (по ГЖХ). Выход 54%.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLII. ԿԱՐԲԱԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ ԵՎ ՏԻԱՆՄԵԹԻԼ ԿՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՑԱՆ ՎԵՐԱԿԱՐԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ միաժամանակ կարբալկօքսիմեթիլ և ցիանմեթիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի ստիվենյան վերախմբավորումը ուղեկցվում է ցիանմեթիլ խմբի ալիլային իզոմերումով, առաջացնելով դիենային ամինոէսթերներ, որոնք զուգորդված շղթայում պարունակում են ազոտ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLII. STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING
CARBALKOXYMETHYL AND CYANOMETHYL GROUPS

S. T. KOCHARIAN, V. V. GRIGORIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that in ethereal solution of sodium alkoxide the Stevens rearrangement reaction of ammonium salts containing carbalkoxymethyl and cyanomethyl groups leads to the formation of dienic aminoesters with a nitrogen atom in the conjugated carbon chain.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, ДАН Арм. ССР, 58, 100 (1974).
2. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Авт. свид. СССР, № 732249, Бюлл. изобр., № 17, 1980.
3. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 75.

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ X. ТЕРМИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТАМИДА

Г. О. ТОРОСЯН, Н. К. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 V 1980

Осуществлено алкилирование ацетамида солями аммония, содержащими от одной до четырех 3-хлор-2-бутенильных групп, и лейкотропом. В последнем случае установлено образование трибензиламина.

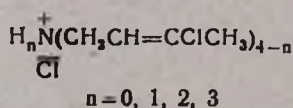
Табл. 1, библи. ссылок 8.

Ранее было показано, что N-монопозамещенные амиды карбоновых кислот в водно-щелочной среде в присутствии четвертичной аммониевой соли алкилируются 1,3-дихлор-2-бутеном с образованием N,N-дипозамещенных амидов [1, 2]. Попытки алкилировать ацетамид в этих условиях не увенчались успехом. Имел место щелочной гидролиз.

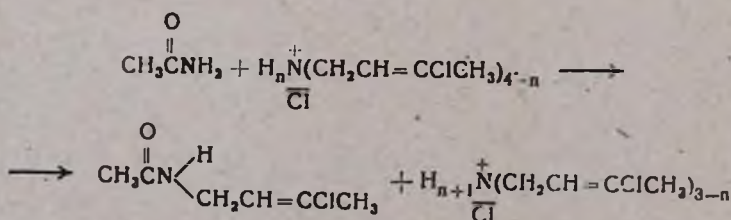
Настоящее сообщение посвящено изучению возможности алкилирования ацетамида аммониевыми солями.

Алкилирующая способность четвертичных аммониевых солей (ЧАС) известна давно. Бензилирующая способность хлористого диметилфенилбензиламмония (лейкотроп) была открыта Пюрай-Кошицем [3]. Ярво выраженной алкилирующей способностью обладают и ЧАС, содержащие 3-хлор-2-бутенильную группу [4].

В качестве алкилирующих аммониевых солей нами были изучены соли общей формулы

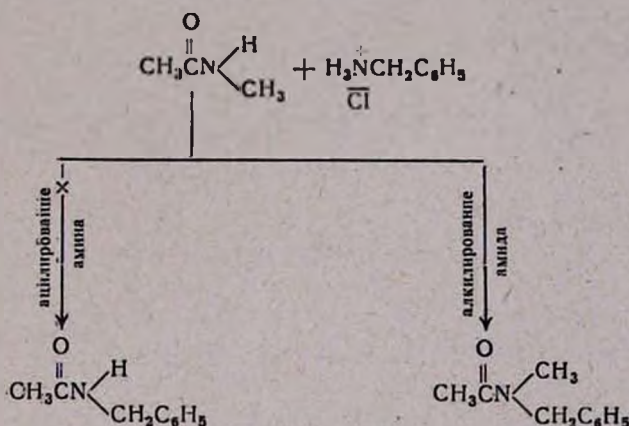


Показано, что во всех случаях в результате нагревания амида с эквимольным количеством аммониевой соли получается N-3-хлор-2-бутенилацетамид.

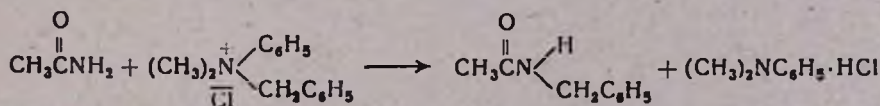


При $n=0$ выход амида 62%. При $n=1,2$ имело место алкилирование с невысоким выходом—15—20%, что, по-видимому, связано с наличием побочной реакции отщепления хлоропрена [5]. При $n=3$ выход желаемого амида 85%. Реакция гидрохлоридов первичных аминов с амидами в литературе известна как именная реакция Гейлета-Илиона [6], рассматриваемая как ацилирование аминов амидами карбоновых кислот. Наши исследования показали, что при $n=0,1,2$ имеет место алкилирование амида аммониевой солью. Надо полагать, что то же самое имеет место и при $n=3$.

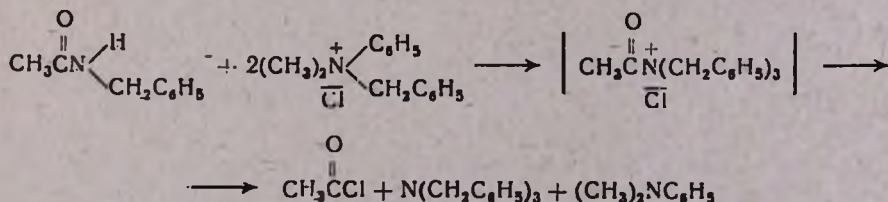
Для выяснения вопроса, справедливо ли наше представление и в случае гидрохлоридов первичных аминов, мы подвергли нагреванию смесь N-метилацетамида с гидрохлоридом бензиламина. В результате реакции был получен N-метил-N-бензилацетамид с 30% выходом, что свидетельствует об алкилировании исходного амида. Низкий выход продукта, по-видимому, связан с меньшей протонной подвижностью водородного атома у азота по сравнению с ацетамидом.



В качестве бензилирующего агента использован и лейкотроп. Продолжительным нагреванием ацетамида с эквимолярным количеством лейкотропа при 120—150° был получен N-бензилацетамид с выходом до 55%, в зависимости от температуры и продолжительности реакции.



Были получены также диметиланилин и хлористый бензил—продукты термического расщепления лейкотропа, а также трибензиламин и хлористый ацетил, образование которых можно представить по схеме



С целью нахождения оптимальных параметров реакции изучено влияние на нее температуры и продолжительности нагревания (табл.). Чистота полученных соединений проверена по ГЖХ.

Таблица

Влияние температуры и продолжительности
нагревания на выход N-бензилацетамида
при алкилировании ацетамида лейкотропом

Температура, °C	Продолжи- тельность, ч	Выход N-бен- зилацетамида, %
100	12	5
	4	5
120	8	30
	12	32
130	4	29
	8	36
	12	40
140	4	36
	8	45
	12	49
150	4	36
	8	48
	12	61

Экспериментальная часть

ГЖХ проведено на приборе ЛХМ-8МД, колонка хезосорб АW-NMDS 7% E-301, скорость He 30 мл/мин, T=220°.

Общее описание. Смесь 0,01 моля ацетамида и 0,01 моля аммониевой соли нагревалась на масляной бане, добавлялась вода, органический слой экстрагировался бензолом, высушивался над сульфатом магния. Перегонкой выделялись продукты реакции.

Реакция ацетамида с тетра-(3-хлор-2-бутенил)аммонием. Смесь 0,6 г (0,01 моля) ацетамида и 4,1 г (0,01 моля) аммониевой соли нагревалась при 180° 6 ч. Далее опыт проведен по общему описанию. Выделено 0,9 г (62%) N-3-хлор-2-бутенилацетамида, т. кип. 120—121°/2 мм, n_D^{20} 1,4891 [7].

Реакция ацетамида с гидрохлоридом 3-хлор-2-бутениламина. Смесь 0,6 г (0,01 моля) ацетамида и 1,32 г (0,01 моля) аммониевой соли нагревалась при 140° 6 ч. Выделено 1,2 г (85%) N-3-хлор-2-бутенилацетамида.

Реакция ацетамида с лейкотропом. Смесь 6,0 г (0,1 моля) ацетамида и 25 г (0,1 моля) аммониевой соли нагревалась при 150° 12 ч. Органический слой экстрагировался бензолом. Далее опыт проведен по общему описанию. Выделено 9,1 г (61%) N-бензилацетамида, т. кип. 185—186°/2 мм, т. пл. 60—61° [8]; 0,5 г (6,4%) хлористого ацетила, т. кип. 51—53°/680 мм; 1,3 г (11,5%) хлористого бензила, т. кип. 55—

56°/8 мм, n_D^{20} 1.5395 [8]; 4,9 г (40%) диметиланилина, т. кип. 82—83°/8 мм, n_D^{20} 1.5547 [8]. Получено также 2,8 г (30%) трибензиламина.

Реакция N-метилацетамида с гидрохлоридом бензиламина. Смесь 1,33 г (0,018 моля) N-метилацетамида и 2,9 г (0,02 моля) гидрохлорида нагревалась при 160° 6 ч. Выделено 0,9 г (30%) N-метил-N-бензилацетамида, т. кип. 140—142°/2 мм, т. пл. 41—42° [8].

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԼԿԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Х. ԱՑԵՏԱՄԻԴԻ ԹԵՐՄԻԿ ԱԼԿԻԼԱՑՈՒՄԸ

Գ. Ն. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ն. Կ. ԹԱԶՄԱԶՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Իրականացվել է ացետամիդի թերմիկ ալկիլացումը մեկից մինչև չորս 3-քլոր-2-բուտենիլային խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի միջոցով, ինչպես նաև լեյկոտրոպով: Բոլոր դեպքերում ստացվում են N-մոնոսուբստիտուցված ամիդներ, լեյկոտրոպով ալկիլման ժամանակ ստացվում է նաև տրի-բենզիլամին:

AMMONIUM SALTS IN THE ALKYLATION REACTIONS

X. THERMAL ALKYLATION OF ACETAMIDE

G. O. TOROSSIAN, N. K. TAGMAZIAN and A. T. BARAYAN

The thermal alkylation of acetamide by means of ammonium salts containing from one to four 3-chloro-2-butenyl groups has been realized. In all cases N-monosubstituted amides have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, 8, 4, 81 (1955).
2. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, Д. Г. Рафазян, Т. Р. Меликян, А. Т. Бабян, Арм. хим. ж., 33, 772 (1980).
3. А. Е. Порай-Кошиц, А. Ф. Максимов, ЖРФХО, 43, 673 (1911).
4. А. Т. Бабян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, 3, 7, 653 (1950).
5. А. Т. Бабян, Г. Т. Мартиросян, ЖОХ, 31, 819 (1961).
6. К. В. Вацуро, Г. М. Мищенко, Именные реакции в органической химии, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 139.
7. В. В. Довлятян, Г. О. Чакрян, Изв. АН Арм. ССР, 12, 5, 187 (1959).
8. Справочник химика, Изд. «Химия», М., 1971.

РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ МАЛЕИМИДАМИ

К. К. ЛУЛУКЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VII 1980

Изучено влияние N-электронодонорных и N-электроноакцепторных заместителей на направление реакции первичных и вторичных енаминов с N-замещенными малеимидами. Установлено, что N-метил- и N-бензилмалеимиды образуют исключительно продукты C-алкилирования енаминов, а N-карбаминмалеимид—производные Δ²-пирролина-5.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

Ранее нами было показано, что реакция первичных и вторичных енаминов с N-арилмалеимидами малеиновой кислоты приводит к образованию ариламидов замещенных Δ²-пирролин-5,4-уксусных кислот. Реакция же с малеимидом дает C-алкилированные енамины либо продукты их внутримолекулярной циклизации—амиды Δ²-пирролин-5,4-уксусных кислот [1—3].

Для выяснения вопроса о влиянии заместителей у атома азота на направление реакции были изучены реакции N-метил-, N-бензил- и N-карбаминмалеимидов с рядом первичных и вторичных енаминов.

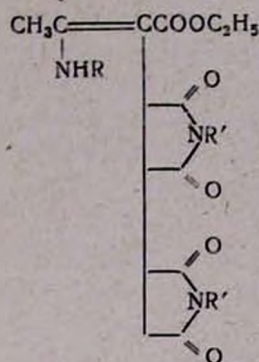
Результаты опытов показали, что реакции N-метил- и N-бензилмалеимидов с енаминами в различных условиях приводит исключительно к образованию продуктов C-алкилирования енаминов, сукцинимидов I.

Попытка зациклизовать продукты C-алкилирования I в соответствующие Δ²-пирролины-5 кипячением их в ксилоле в присутствии пиперидина не дала положительных результатов.

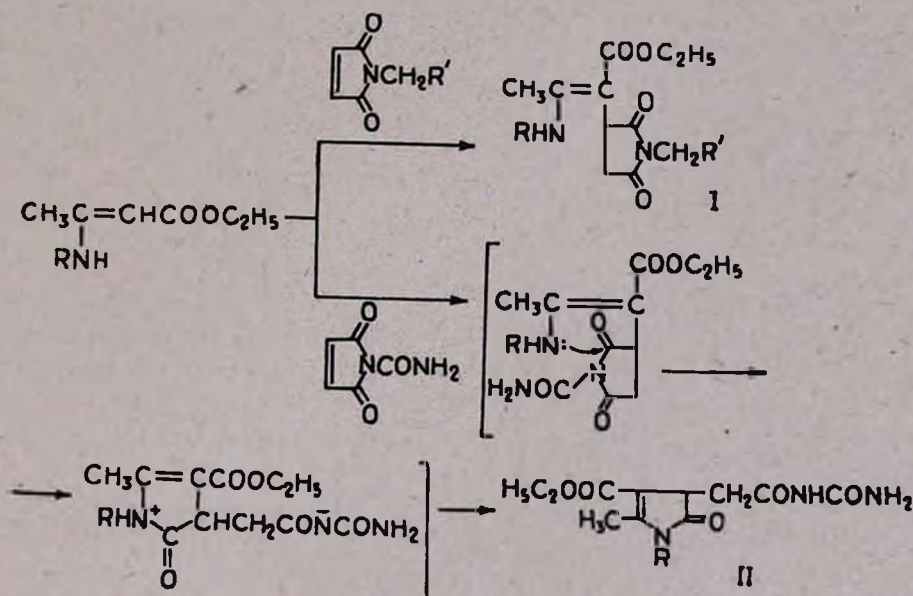
В масс-спектрах синтезированных соединений I обнаружены следы аддуктов 1 : 2. Так, в масс-спектре I ($R=R'=CH_3$), наряду с молекулярным пиком m/e 254, найден пик с m/e 365 (см. схему на стр. 233).

Полученные данные свидетельствуют о том, что енамины, подобно некоторым гетероциклическим аминам, могут служить катализаторами для полимеризации имидов непредельных дикарбоновых кислот [4].

Ранее нами было найдено, что некоторые третичные енамины способствуют тримеризации N-арилмалеимидов [5].



Наличие N-акцепторной группы, как в случае с N-арилмалеимидами, облегчает осуществление внутримолекулярной нуклеофильной атаки по амидному карбонилу сукцинимида, приводя к образованию производных Δ^2 -пирролинона-5. Так, при взаимодействии первичных и вторичных енаминов с N-карбаминомалеимидом были получены исключительно соединения структуры II.



Образование I и II было подтверждено данными УФ и масс-спектроскопии.

Карбамонламиниды II испытаны на психотропную активность, обнаружен слабый стимулирующий эффект. У α -замещенных аминокротоновых эфиров I обнаружен слабый эффект типа антидиспрессантов.

Экспериментальная часть

УФ спектры получили на спектрофотометре «Specord», масс-спектры—на приборе МХ-1303.

α -(*N*-Метил-2,5-диоксопирролидил-3)- β -(*N*-алкиламино)котоновые эфиры I. а) Смесь 0,01 моля енамина и 1,11 г (0,01 моля) *N*-метилмалеимида нагревали на водяной бане 10 ч. Реакционную массу, представляющую собой однородный расплав, перекристаллизовали из растворителей, указанных в табл. 1. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , мμ: 205, 290.

Таблица 1

С-алкилированные енамины I

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C. (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
H	H	58(а)	128 (бензол—эфир)	54,98	6,75	12,01	55,00	6,71	11,65
CH ₃ *	H	52(а)	138—140 (ацетон—эфир)	56,58	7,46	11,91	56,67	7,13	11,01
CH ₃ C ₆ H ₅	H	47(а)	95—96 (хлороформ—петролейный эфир)	65,21	6,35	8,99	65,44	6,71	8,47
H	C ₆ H ₅	42(г)	125—126 (сухой эфир)	64,51	6,70	8,61	64,54	6,37	8,85
CH ₃ **	C ₆ H ₅	62(г)	114 (сухой эфир)	65,14	6,65	8,92	65,45	6,71	8,47
CH ₃ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	40(г)	192 (ацетон)	71,14	6,84	7,71	70,94	6,45	6,89

* Найдено m/e 254. Вычислено M 254.

** Найдено m/e 330. Вычислено M 330.

б) Смесь 0,01 моля енамина и 1,11 г (0,01 моля) *N*-метилмалеимида нагревали в 5 мл ацетона 20 ч. Затем ацетон испаряли, а остаток очищали перекристаллизацией из растворителей, указанных в табл. 1. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , мμ: 205, 280—290.

в) Смесь 1,43 г (0,01 моля) *N*-метиламинокотонового эфира и 1,11 г (0,01 моля) *N*-метилмалеимида в присутствии 14 мл ксилола нагревали 2 ч. Образовавшуюся массу закристаллизовали из петролейного эфира. Выход С-алкилированного енамина I 60%, т. пл. 138°. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , мμ: 203, 292. Т. пл. I ($R=CH_3$, $R'=H$), полученных способом а, б 138—140°. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , мμ: 203, 292.

α -(*N*-Бензил-2,5-диоксопирролидил-3)- β -(*N*-алкиламино)котоновые эфиры I. г) Смесь 0,01 моля енамина и 1,87 г (0,01 моля) *N*-бензилмалеимида нагревали на водяной бане 10 ч. Реакционную смесь перекристаллизовывали, I выделяли из растворителей, указанных в табл. 1. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , мμ: 205, 280—285.

д) Смесь 0,01 моля енамина и 1,87 г (0,01 моля) *N*-бензилмалеимида нагревали в 5 мл ацетона 20 ч. Затем ацетон испаряли и С-алкилированные енамины I очищали из растворителей, указанных в табл. 1. УФ спектр (C_2H_5OH), λ_{max} , мμ: 205, 280—290.

е) I ($R=CH_3$, $R'=C_6H_5$) 0,99 г (0,003 моля) кипятили в 5 мл ксилола в присутствии 2 капель пиперидина 6 ч. После испарения ксилола реакционную массу растерли петролейным эфиром, затем сухим эфиром. Выход 62%, т. пл. 114—115° (т. пл. исходного I 114°). УФ спектр (C_2H_5OH): λ_{max} , нм: 203, 290. УФ исходного (C_2H_5OH): λ_{max} , нм: 203, 290.

Карбамоиламиды-1-замещенных-2-метил-3-карбэтокси- Δ^2 -пирролин-он-5,4-уксусных кислот (II). а) Смесь 0,01 моля сенамина и 1,4 г (0,01 моля) N-карбаминомалеимида нагревали на водяной бане 7 ч. Образовавшуюся белую кристаллическую массу перекристаллизовали из растворителей, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Производные Δ^2 -пирролина-5 (II)

R	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
H*	72	206—207 (ацетон)	48,84	5,70	15,20	49,05	5,65	15,60
CH ₃ *	46	118—120 (хлороформ—петролейный эфир)	50,61	6,13	15,02	50,88	6,05	14,83
CH ₂ C ₆ H ₅	58	143—144 (хлороформ—петролейный эфир)	60,32	5,67	11,91	60,16	5,89	11,68

* Найдено m/e 269. Вычислено M 269.

б) Смесь 0,01 моля сенамина и 1,4 г (0,01 моля) N-карбаминомалеимида нагревали в 5 мл ацетона 20 ч. Затем ацетон испаряли и остаток перекристаллизовывали из растворителей, указанных в табл. 2. УФ спектр (C_2H_5OH): λ_{max} , нм: 205, 230, 295.

ԱՌԱՋԻՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ N-SbՂԱԿԱԼՎԱԾ ՄԱԼԵԻՄԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Կ. Կ. ԼՈՒՐՈՒԿՅԱՆ Ե Ս. Գ. ԱՂՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N-էլեկտրոնոդոնոր և N-էլեկտրոնոակցեպտոր տեղակալիչների ազդեցությունը N-տեղակալված մալեիմիդների, առաջնային ու երկրորդային ենամինների ռեակցիաների ուղղության վրա: Հաստատված է, որ N-մեթիլ-և N-բենզիլմալեիմիդների հետ առաջացնում են բացառապես ենամինների C-ալկիլացված արգասիքներ, իսկ N-կարբամիլնոմալեիմիդը տալիս է Δ^2 -պիրոլինոնի ածանցյալներ:

REACTIONS OF PRIMARY AND SECONDARY ENAMINES WITH N-SUBSTITUTED MALEIMIDES

K. K. LULUKIAN and S. G. AGBALIAN

The influence of N-electron-donor and N-electron-acceptor substituents on the reaction path of N-substituted maleimides with primary and secondary enamines has been studied. It has been established that C-alkylation products are formed in the case of N-methyl and N-benzyl-maleimides, while N-carbanilnomaleimide products Δ^2 -pyrrolinone derivatives with primary and secondary enamines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалин, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 328 (1975).
2. К. К. Лулукян, С. Г. Агбалин, Арм. хим. ж., 30, 1006 (1977).
3. D. De With Blanton, Jr., J. F. Whidby, F. H. Briggs, J. Org. Chem., 36, 3929 (1971).
4. Th. Wagner-Jauregg, Q. Ahmed, Helv. Chim. Acta, 57, 1871 (1974).
5. К. К. Лулукян, А. Ж. Поштоян, С. Г. Агбалин, Арм. хим. ж., 34, 237 (1981).

РЕАКЦИИ ТРЕТИЧНЫХ ЕНАМИНОВ С N-АРИЛМАЛЕИМИДАМИ И МАЛЕИМИДОМ

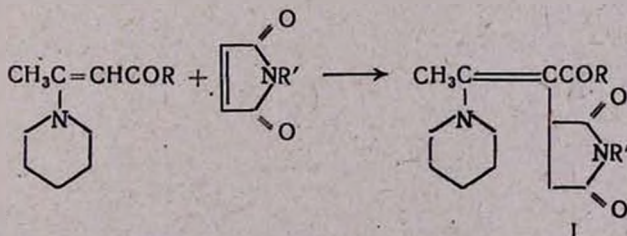
К. К. ЛУЛУКЯН, А. Ж. ПОШОТЯН и С. Г. АГБАЛЯН
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Поступило 22 VII 1980

Реакцией третичных акцепторно-сопряженных енаминов с малеимидом и N-арил-малеимидами получены C-алкилированные енамины.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Реакции третичных енаминов с имидами малеиновой кислоты не изучены. В продолжение наших исследований по взаимодействию гетероциклических и акцепторно-сопряженных первичных и вторичных енаминов с имидами малеиновой кислоты [1—3] изучена реакция некоторых третичных енаминов с малеимидом и N-арилмалеимидами.

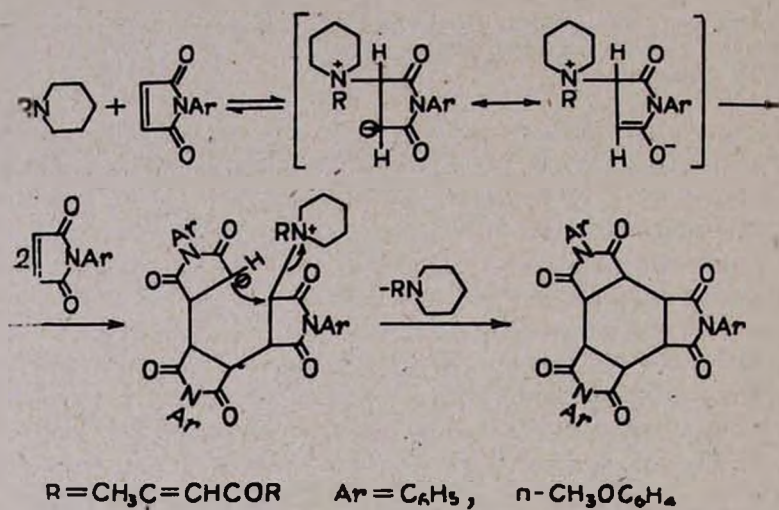
Согласно результатам элементного анализа и данным масс-спектрального анализа, при взаимодействии енаминов, полученных из ацетоуксусного эфира и ацетилацетона, с малеимидом на водяной бане в отсутствие растворителей образуются C-алкилированные енамины I. Строение синтезированных аддуктов I было подтверждено анализом УФ спектров. Так, исходные енамины ацетоуксусного эфира и ацетилацетона имеют полосы поглощения в области 290 и 310 нм, соответственно, а малеимиды с различными заместителями ($C_6H_5OCH_3$, H, C_6H_5)—275, 288, 310 нм. Сравнением УФ спектров исходных енаминов и малеимидов со спектрами аддуктов установлено, что аддукты енаминов из ацетоуксусного эфира характеризуются поглощениями в области 205 и 290 нм, а из ацетилацетона—205, 228—243 нм. Отсюда очевидно исчезновение характеристических поглощений N-арилмалеимидов и появление новых, свидетельствующих об образовании I. Полученные данные находятся в полном соответствии с имеющимися в литературе [4].



- а. $R=OC_2H_5$; $R'=H$; б. $R=CH_3$; $R'=H$; в. $R=OC_2H_5$; $R'=C_6H_5$
 г. $R=CH_3$; $R'=n-CH_3OC_6H_4$; д. $R=CH_3$; $R'=C_6H_5$

Необходимо отметить, что реакцию не удалось осуществить в случае, когда $R' = C_6H_5$ и $p-CH_3OC_6H_4$. Вместо ожидаемого аддукта были получены вещества, не плавящиеся до 300° . Их очистка привела к известным циклическим тримерам N-фенилмиды и N-*p*-метоксифенилмиды малеиновой кислоты [5].

Образование N,N',N''-три(*p*-метоксифенил)- и N,N',N''-трифенилциклогексан-1,2; 3,4; 5,6-гексакарбокси-1,2; 3,4; 5,6-тримидов, которые ранее были получены циклизацией N-фенилмалеимиды и N-(*p*-метоксифенил)малеимиды в присутствии N-метилмидазола при длительном кипячении в ацетонитриле, можно представить схемой, где третичные енамины выполняют роль основного катализатора. В ИК спектрах I обнаружены полосы поглощения $C=O$ сукцинимидов и отсутствуют характерные полосы поглощения двойной связи N-арилмидов.



Для получения аддуктов I была изменена методика проведения опытов. Так, при кратковременном нагревании в среде ацетонитрила нам удалось избежать полимеризации и выделить аддукты I ($R' = C_6H_5$ и $p-CH_3OC_6H_4$).

В отличие от акцепторно-сопряженных енаминов, третичные циклические енамины взаимодействуют с N-арилмалеимиды с образованием неидентифицируемых соединений. В некоторых случаях исходные малеимиды были получены обратно.

Согласно данным предварительных испытаний, синтезированные енамины I обладают слабым седативным эффектом.

Экспериментальная часть

УФ спектры получили на спектрофотометре «Specord», масс-спектры—на приборе MX-1303.

Таблица

С-алкилированные энамины (I)

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %			λ_{max} , н.м
				C	H	N	C	H	N	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	H	37	156—158 (хлороформ—сухой эфир)	61,16	7,23	9,28	61,21	7,53	9,51	203,292
CH_3	H	35	157—159 (хлороформ—сухой эфир)	63,24	7,71	10,76	63,61	7,62	10,59	203,243
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^*$	C_6H_5	54	136—138 (хлороформ—петroleumный эфир)	68,41	7,27	7,41	68,09	7,07	7,55	205,293
CH_3	$n\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	48	115 (хлороформ—сухой эфир)	68,31	6,90	7,51	68,09	7,07	7,55	203,228
CH_3	C_6H_5	46	142—143 (хлороформ—петroleumный эфир)	70,79	7,44	8,42	70,58	7,10	8,22	205,222

* Найдено μ/ϵ 370. Вычислено M 370.

α -(2,5-Диоксопирролидил-3)- β -(N-пиперидил)кротоновый эфир (Ia). Смесь 1,97 г (0,01 моля) пиперидиленамина ацетоуксусного эфира и 0,97 г (0,01 моля) малеимида нагревали на водяной бане 10 ч. Реакционную смесь пересаждали из смеси хлороформ-сухой эфир. ИК спектр, см^{-1} : 1770, 1720, 1130, 1150, 1590 ($\text{C}=\text{O}$ сукцинимида, сопряженный сложнопэфирный и двойная связь, соответственно), 3260, 3370 (NH).

3-(2,5-Диоксопирролидил-3)-4-(N-пиперидил)пентен-3-он-2 (Ib). Смесь 1,67 г (0,01 моля) пиперидиленамина ацетилацетона и 0,97 г (0,01 моля) малеимида нагревали на водяной бане 12 ч. Реакционную смесь пересаждали из смеси хлороформ-сухой эфир, высушили в вакууме. ИК спектр, см^{-1} : 1770, 1720, 1680, 1590 ($\text{C}=\text{O}$ сукцинимида, сопряж. кетона и $\text{C}=\text{C}$, соответственно).

а) Смесь 0,01 моля енамина и 0,01 моля N-арилмалеимида кипятили на водяной бане в 10 мл ацетонитрила 1,5 ч. От реакционной смеси отогнали ацетонитрил. С-алкилированные енамины I очистили пересажждением из растворителей, указанных в таблице.

б) Те же С-алкилированные продукты получили при проведении реакции в кипящем ацетоне.

Тримеризация N-фенилимида и N-(*p*-метоксифенилимида). Смесь 1,97 г (0,01 моля) этилового эфира N- β -(N-пиперидил)кротоновой кислоты и 1,73 г (0,01 моля) N-фенилмалеимида нагревали на водяной бане 8 ч. Реакционную смесь закристаллизовали в спирте, затем перекристаллизовали из воды. Выход II ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$) 60%, т. пл. $309-310^\circ$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{OH}$). По лит. [5], $305-308^\circ$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{OH}$), катализатор—бензимидазол. ИК спектр, см^{-1} : 1760, 1720 ($\text{C}=\text{O}$ сукцинимида). Найдено %: С 69,53; Н 4,05; N 8,02. $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено %: С 69,36; Н 4,07; N 8,08.

Смесь 1,67 г (0,01 моля) N-пиперидилсенамина ацетилацетона и 2,03 г (0,01 моля) N-(*p*-метоксифенилмалеимида) нагревали на водяной бане 12 ч. Реакционную смесь пересаждали из растворителей хлороформ—сухой эфир. Выход II ($\text{Ar}=\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) 54%, т. пл. 325° . По лит. [5], $>325^\circ$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{OH}$), катализатор—бензимидазол, или 300° ($\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{OH}$) при употреблении в качестве катализатора 5,6-диметилбензимидазола. ИК спектр, см^{-1} : 1705, 1775 ($\text{C}=\text{O}$ сукцинимида). Найдено %: С 65,41; Н 4,77; N 6,96. $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено %: С 65,02; Н 4,46; N 6,89.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՄԱԼԵԻՄԻԴԻ ԵՎ N-ԱՐԻԼՄԱԼԵԻՄԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՏԱՆ, Ա. Ժ. ՓՈՇՈՏՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԳՐԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ երրորդային ալցեպտորային-զուգորդված ենամինները մալեիմիդի և N-արիլմալեիմիդների հետ տալիս են C-ալկիլված ենամիններ:

REACTIONS OF TERTIARY ENAMINES WITH MALEIMIDES AND N-ARYLMALEIMIDES

K. K. LULUKIAN, A. Zh. POSHOTIAN and S. G. AGBALIAN

It has been shown that tertiary enamines form C-alkylated products with maleimides and N-arylmaleimides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 328 (1975).
2. С. Г. Агбалян, Р. Д. Хачикян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 29, 362 (1976). 29, 527 (1976).
3. К. К. Лулукян, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 30, 1006 (1977).
4. D. De With Blanton, Jr., J. F. Whidby, F. H. Briggs, J. Org. Chem., 36, 3929 (1971).
5. Th. Wagner-Jauregg, Q. Ahmed, Helv. Chim. Acta, 57, 1871 (1974).

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

ХИМ. О ПОЛУЧЕНИИ 1,1- И 1,3-ДИГАЛОГЕН-1,3-БУТАДИЕНОВ ИЗ ПРОДУКТОВ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ 1-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНА

Г. М. МКРЯН, Р. Х. АЙРАПЕТЯН, А. А. ПОГОСЯН И Э. М. АЙВАЗЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 14 V 1980

Галогенированием α -хлорбутадиена в CCl_4 при $-10 \div -15^\circ$ небольшим избытком галогена получены смеси продуктов 3,4- и 1,4-присоединения хлора и брома. При нагревании этой смеси с нафтенатом меди или полухлористой медью продукты 1,4-присоединения полностью изомеризируются в продукты 3,4-присоединения. Взаимодействием с водно-спиртовым или разбавленным водным раствором едкого натра в присутствии катамина АБ из продуктов 3,4-присоединения получены 1,3-дихлор- и 1-хлор-3-бром-1,3-бутадиены, а из 1, 1,1,4-трихлор-2-бутена—1,1-дихлор-1,3-бутадиен.

Библ. ссылок 5.

Согласно работе [1], хлорирование α -хлорбутадиена (I) при 0° приводит к смеси 1,3,4-трихлор-1-(IIa) и 1,1,4-трихлор-2-бутенов (IIIa) с общим выходом, не превышающим 48,5%. С целью увеличения количества IIa реакционную смесь перегоняют в вакууме в присутствии нафтената меди, при этом хлорид IIIa изомеризуется в IIa. При дегидрохлорировании полученного после перегонки продукта водно-метанольным раствором едкого кали получают продукт, содержащий (по ГЖХ) 72,7% 1,3-дихлор-1,3-бутадиена (IVa) (выход 20%, считая на взятое количество α -хлорбутадиена). Полученные продукты (хлорирования и дегидрохлорирования) в индивидуальном виде не выделены. Указывается также [2], что при бромировании α -хлорбутадиена образуется 1-хлор-3,4-дибром-1-бутен (IIб).

Нами показано, что при хлорировании α -хлорбутадиена (I) в растворе CCl_4 небольшим избытком (4—5%) хлора при $-10 \div -15^\circ$ выделенный путем ректификации продукт (ГЖХ) содержит только трихлориды IIa и IIIa в процентном отношении 59:41. Общий выход трихлорбутенов 74,1%. Фракционированием на эффективной лабораторной колонке удалось выделить в чистом виде 1,3,4-трихлор-1-бутен (IIa) (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) и 1,1,4-трихлор-2-бутен (IIIa). Из смеси изомеров IIa выделен в индивидуальном виде *транс*-1,3,4-трихлор-1-бутен (*транс*-IIa).

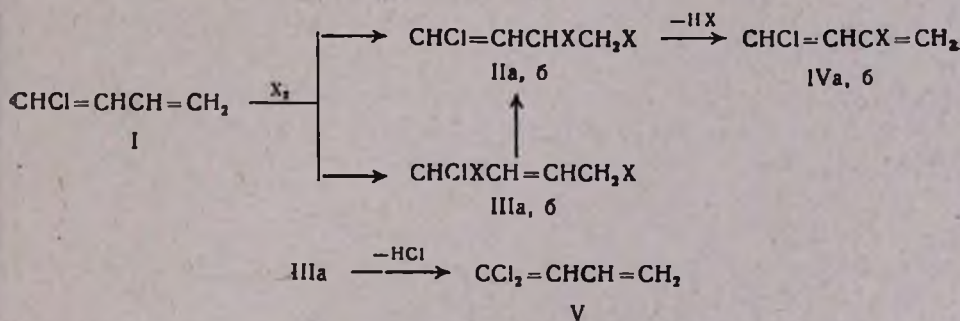
При нагревании (125—130°) смеси трихлорбутенов IIa и IIIa с нафтенатом меди или полухлористой медью в течение нескольких часов IIIa полностью изомеризуется в IIa.

Дегидрохлорирование трихлорида IIa (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) водно-спиртовым или разбавленным водным раствором NaOH в присутствии катамина AB [3] (хлористого диметилалкилбензиламмония, где алкил = C₁₀—C₁₈) приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-дихлор-1,3-бутадиена (IVa) с выходом 79,5—83,5%.

При дегидрохлорировании *транс*-IIa получен *транс*-1,3-дихлор-1,3-бутадиен [4]. Аналогично в результате 1,4-отщепления хлористого водорода от IIIa образуется 1,1-дихлор-1,3-бутадиен с выходом 77,6—81,2%.

При бромировании α-хлорбутадиена (I) при —10÷—15° в CCl₄ по ГЖХ также получается смесь продуктов 1,4- и 3,4-присоединения—1-хлор-1,4-дибром-2-бутена (IIIб) и 1-хлор-3,4-дибром-1-бутена (IIб) (оба *цис*- и *транс*-формах). Процентное отношение IIб к IIIб установить не удалось, т. к. при нагревании и хроматографировании бромиды IIIб частично изомеризуются в IIб. По той же причине IIIб не удалось выделить в чистом виде. После перегонки продуктов бромирования над нафтенатом меди в результате изомеризации IIIб получается чистый IIб с выходом 96,5%.

Дегидробромированием IIб 10% водным раствором едкого натра в присутствии катамина AB получен 1-хлор-3-бром-1,3-бутадиен (IVб) с выходом 66,8%. Строение последнего подтверждено данными ИК спектроскопии.



IIa, IIIa, IVa, X=Cl; IIб, IIIб, IVб, X=Br

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции и анализ продуктов проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром. Разделительными колонками служили стальные капилляры диаметром 4 мм и длиной 2,5—3 м; носитель Reoplex (10%) на хромосорбе G. Температурный интервал 80—147°, газ-носитель—гелий, 20—50 мл/мин.

Хлорирование α-хлорбутадиена (I). К смеси 120 г (1,35 моля) I, 100 мл CCl₄ и 0,2 г гидрохинона при перемешивании —10÷—15° в те-

чение 4 ч прикапывали раствор 100 г (1,4 моля) хлора в 600 мл CCl_4 . После отгонки CCl_4 и фракционирования остатка выделили 160,2 г (74,1) смеси трихлоридов, перегнавшейся при 49—64°/9 мм, содержащей по ГЖХ 1,3,4-трихлор-1-бутен (IIa) и 1,1,4-трихлор-2-бутен (IIIa) в процентном отношении 59:41. Фракционированием смеси на эффективной лабораторной колонке выделили 78,4 г 1,3,4-трихлор-1-бутена (IIa) (26,5% *цис*- и 73,5% *транс*-формы), т. кип. 49—57°/9 мм, d_4^{20} 1,3453, n_D^{20} 1,5031; и 54,7 г 1,1,4-трихлор-2-бутена (IIIa), т. кип. 64°/9 мм, d_4^{20} 1,3314, n_D^{20} 1,5071. Повторным фракционированием смеси изомеров IIa выделен в индивидуальном виде *транс*-1,3,4-трихлор-1-бутен (*транс*-IIa), т. кип. 49—50°/9 мм, d_4^{20} 1,3345, n_D^{20} 1,4986.

Изомеризация 1,1,4-трихлор-2-бутена (IIIa). а) 40 г смеси, содержащей изомерные трихлориды IIa и IIIa в соотношении 59:41, нагревали при 125—130° с 1 г нафтената меди 2 ч. Перегонкой выделено 37,6 г (94%) IIa, содержащего 47,2% *цис*- и 52,8% *транс*-изомеров, т. кип. 49—57°/9 мм.

б) Аналогично смесь трихлоридов IIa и IIIa нагревалась с 1 г полухлористой меди при 90° 3 ч. Выделено 36,3 г (90,7%) IIa, содержащего по ГЖХ 46,8% *цис*- и 53,2% *транс*-изомеров.

1,3-Дихлор-1,3-бутадиен (IVa). а) К 29 г (0,18 моля) IIa и 0,1 г неозона Д прикапывали раствор 14,4 г (0,36 моля) NaOH в 50 мл 70% этилового спирта. Перемешивали при 40—50° 3 ч. Отделяли масляный слой, сушили над CaCl_2 , фракционированием выделили 17,7 г (79,5%) IVa, т. кип. 55—58°/100 мм, d_4^{20} 1,1957, n_D^{20} 1,4984, являющегося по ГЖХ смесью *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 2:3.

б) Смесь 30 г IIa, 120 г 10% водного раствора NaOH и 1 г 50% раствора катамина AB перемешивали при 40° 3 ч. Получено 19,3 г (83,5%) смеси изомеров IVa, перегнавшейся при 55—58°/100 мм.

в) Аналогично при депидрохлорировании 30 г *транс*-IIa получено 19 г (82,2%) *транс* IVa, т. кип. 39—40°/50 мм, d_4^{20} 1,1985, n_D^{20} 1,4930 [4].

1,1-Дихлор-1,3-бутадиен (V). а) К 35,5 г (0,22 моля) IIIa и 0,1 г неозона Д постепенно добавляли раствор 17,6 г (0,44 моля) NaOH в 63 мл 70% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Перемешивали при 40—50° 3 ч. Выделили 21,2 г (77,6%) V, т. кип. 48,5—49°/105 мм, d_4^{20} 1,1788, n_D^{20} 1,5030 [5].

б) Смесь 31,9 г IIIa, 120 г 10% водного раствора NaOH, 0,1 г неозона Д и 1 г (50% раствор) катамина AB перемешивали при 40° 3 ч. Получено 19,9 г (81,2%) дихлорбутадиена V, т. кип. 48,5—49°/105 мм.

1-Хлор-3,4-дибром-1-бутен (IIб). К смеси 62 г (0,7 моля) I, 100 мл CCl_4 и 0,2 г гидрохинона при —10—15° и перемешивании по каплям (в течение 2 ч) прибавляли 117,6 г (0,74 моля) брома, растворенного в 500 мл CCl_4 . После отгонки CCl_4 и фракционирования остатка выделили 152,5 г (87,7%) смеси IIб (*цис*- и *транс*-) и IIIб (*цис*- и *транс*-), перегнавшейся при 111—119°/10 мм. Смесь перегоняли на колонке над 1 г нафтената меди при 3 мм. Получили 147,2 г (96,5%) смеси *цис*-(37,3%) и *транс*-(62,7%) изомеров IIб, т. кип. 68—74°/3 мм, n_D^{20} 1,5480. Найдено %: Cl 14,12; Br 63,53. $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 14,28; Br 64,38.

1-Хлор-3-бром-1,3-бутадиен (IV6). Смесь 49,7 г (0,2 моля) дибромиди II6, 160 г 10% водного раствора NaOH, 3 г 50% раствора катамина AB и 0,5 г неозона D перемешивали при 40° 3 ч. После обычной обработки и фракционирования выделили 22,4 г (66,8%) IV6 (смесь 18% цис-, 82% транс-изомеров), т. кип. 45—47,5°/30 мм, d_4^{20} 1,6421, n_D^{20} 1,5420. Найдено %: Cl 20,78; Br 47,31. C₄H₄ClBr. Вычислено %: Cl 21,19; Br 47,76. ИК спектр, см⁻¹: 694 (CBr), 775 (CCl), 1615, 1596 (C=C).

ԴԻԵՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XIII. 1,1- եՎ 1,3-Դիհալոգեն-1,3-բութադիենների ստացումը 1-քլոր-1,3-բութադիենի քլորացման արգասիքներից

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Ռ. Խ. ԱՅՐԱՊԵՏԻԱՆ, Ա. Ա. ՊՈԳՈՍԻԱՆ և Է. Մ. ԱՅՎԱԶԻԱՆ

α -Քլորբութադիենը տետրաքլորածխածնում—10 միջև—15°-ում հալոգենի բիշ ավելցուկով հալոգենացման ժամանակ համապատասխան 3,4-և 1,4-միացման արգասիքների խառնուրդները ստացվել են 74,1—87,7% ելքերով: Այդ խառնուրդները պղնձի նաֆթենատի կամ միարժեք պղնձի քլորիդի հետ տաքացնելիս 1,4-միացման արգասիքները լրիվ իզոմերվում են 3,4-միացման արգասիքների:

3,4-Միացման արգասիքներից, փոխազդելով նրանց կծու նատրիումի հետ սպիրտի ջրային լուծույթում դիմեթիլալկիլբենզիլամոնիումի քլորիդի ներկայությամբ, ստացվել են 1,3-դիքլոր- և 1-քլոր-3-բրոմ-1,3 բութադիեններ, համապատասխանաբար 79,5—83,5 և 66,8% ելքերով: 1,1,4-Տրիքլոր-2-բրոտենից ստացվել է 1,1-դիքլոր-1,3-բութադիեն 77,6—81,2% ելքով:

Հալոգենացման և դեհիդրոհալոգենացման ժամանակ ստացված բոլոր հիմնական արգասիքները, բացառությամբ 1-քլոր-1,4-դիբրոմ-2-բրոտենից, անջատվել են մաքուր վիճակում և բնութագրվել:

THE CHEMISTRY OF DIENES AND THEIR DERIVATIVES

XIII. PREPARATION OF 1,1- AND 1,3-DIHALOGEN-1,3-BUTADIENES FROM THE HALOGENATION PRODUCTS OF 1-CHLORO-1,3-BUTADIENE

G. M. MKRIAN, R. Kh. AYRAPETIAN, A. A. POGOSSIAN
and E. M. AYVAZIAN

The halogenation of α -chlorobutadiene in CCl₄ at —10 + —15°C with a small excess of halogen gives corresponding mixtures of 3,4- and 1,4-addition products with yields of 74.1—87.7%. Heating these mixtures with cuprous naphthenate and cuprous chloride causes complete isomerization forming 3,4-addition products.

The reaction of the 3,4-addition products with an aqueous-alcoholic solution of sodium hydroxide or a diluted aqueous solution of sodium hydroxide in the presence of dimethylalkylbenzylammonium chloride led

to the formation of 1,3-dichloro and 1-chloro-3-bromo-1,3-butadienes with yields of 79.5—83.5% and 66.8% respectively, while 1,1-dichloro-1,3-butadiene has been obtained with a yield of 77.6—81.2% in the case of 1,1,4-trichloro-2-butene.

All main chlorination and dehydrochlorination products except 1-chloro-1,4-dibromo-2-butene are isolated in a pure form and identified.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Clifford, P. Broun, N. John, Фр. пат. 2148586 (1971); [С. А., 79, 67611 (1973)].
2. А. А. Петров, Н. П. Сопов, ЖОХ, 15, 981 (1945).
3. К. А. Кургиян, И. М. Ростомян, А. Е. Калалджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 32, 945 (1979); Р. А. Казарян, Э. Е. Капланян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
4. К. С. Eberly, R. J. Reld, Пат. США 2849503 (1953).
5. Е. С. Қооыман, Rec. trav. chim., 70, 684 (1951).

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ДИХЛОРБУТАДИЕНА

Ж. И. АБРАМЯН, Т. Ш. СЕВОЯН и Дж. П. АВЕТИСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 2 XI 1979

Изучено взаимодействие различных хлорбутенолов, содержащихся в сточных водах производства дихлорбутадиена, с озоном в водных растворах. Установлено, что 3-хлор-2-бутенол-1 (ХБОЛ) и 2,3-дихлор-2-бутенол-1 (ДХБОЛ) быстро окисляются озоновооздушной смесью при комнатной температуре и атмосферном давлении. Продуктами окисления являются гликолевый альдегид, уксусная и гликолевая кислоты и CO_2 . Скорость окисления зависит от pH среды.

На основании полученных результатов метод озонирования может быть рекомендован для очистки производственных сточных вод, содержащих различные бутенолы.

Рис. 3, библиограф. ссылок 10.

Проведенные в последние годы исследования показали эффективность метода озонирования при очистке сточных вод, содержащих фенолы [1], циклопентан [2], цианиды [3]. Окисление спиртов озоном мало изучено [2]. Известны лишь работы [4, 5], посвященные окислению алифатических спиртов озоновооздушной смесью в разбавленных водных растворах.

Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия хлорбутенолов с озоном в водном растворе, а также выяснению возможности очистки сточных вод, содержащих хлорбутенолы, методом озонирования.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на лабораторной озонаторной установке ЛГО-15 с использованием реакторной колонны с $d=45$ мм и $l=2$ м. В качестве распылителя озоновооздушной смеси использовался фильтр Шотта № 2. Скорость газовой смеси 50 л/ч. В каждом опыте озонированию подвергалось 2 л раствора с концентрацией 9—10 г/л.

Анализ исходных веществ и полученных продуктов проводился на хроматографе «Хром-4», длина колонки 3500 мм, диаметр 3 мм. В качестве твердого носителя использовался хромосорб. Стационарная фаза—полиэтиленгликольадипинат 5% от веса носителя [6]. Количество

Cl^- определялось меркурометрически [7]. Определение общего органического углерода (ООУ) проводилось на хроматографе «Цвет-100» [8]. Количество озона определялось йодометрически [9]. ИК спектры сняты на приборе UR-20.

За ходом окисления хлорбутенолов следили хроматографическим анализом реакционной смеси (определялись состав смеси и содержание ООУ). По окончании опытов, когда в выходящей из реактора газовой смеси обнаруживался озон, раствор перегонялся в вакууме после доведения pH до 7—7,5. Из кубового остатка спиртом осаждался NaCl. Из спиртового раствора были выделены натриевые соли уксусной, гликолевой и угольной кислот, а также небольшое количество сиропообразного вещества. После прибавления 3% раствора HCl к водному раствору смеси полученных солей и экстракции эфиром были получены уксусная и гликолевая кислоты, идентифицированные хроматографически на основании элементного и ИК спектрального анализов, соответственно. Найдено %: C 32,00; H 5,30. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$. Вычислено %: C 31,58; H 5,26. Т. пл. 74° [10]. ИК спектры, ν , см^{-1} : 3400—2200, 1720, 1240 и 1440. Из желтого сиропообразного вещества перекристаллизацией (ацетон) выделен гликолевый альдегид с т. пл. 80° . Полученный продукт восстанавливает фелингову жидкость.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, скорость реакции ХБОЛ с озоном в кислой среде больше, чем в щелочной (кр. 2). Если учесть, что в щелочной среде

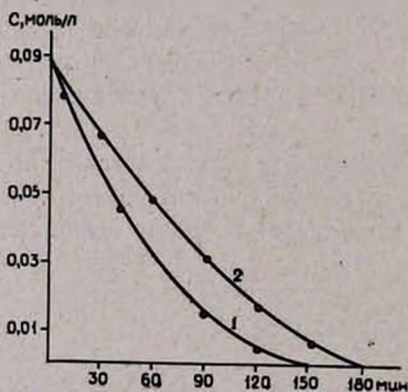


Рис. 1. Изменение концентрации хлорбутенола в зависимости от времени: 1 — при pH 1—3; 2 — при pH 9—11.

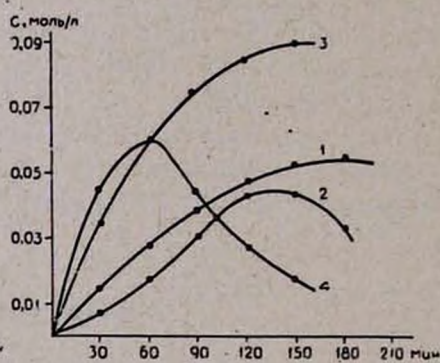


Рис. 2. Изменение концентрации уксусной и гликолевой кислот в зависимости от времени: 1 — уксусная кислота при pH 9—11; 2 — гликолевая кислота при pH 9—11; 3 — уксусная кислота при pH 1—3; 4 — гликолевая кислота при pH 1—3.

озон больше диссоциирован, чем в кислой, то полученный результат окажется неожиданным. Это объясняется тем, что продукты реакции—ук-

сусная и гликолевая кислоты, в кислой среде практически не окисляются или же окисляются незначительно (рис. 2, кр. 3, 4). Следовательно, в кислой среде озон расходуется только на окисление ХБОЛ (1,5 моль O_3 /моль ХБОЛ). В щелочной же среде одновременно с уменьшением концентрации ХБОЛ (рис. 2, кр. 1) вначале увеличиваются концентрации уксусной и гликолевой кислот (рис. 2, кр. 1,2), со скоростью накопления намного меньшей, чем в кислой среде (рис. 2, кр. 3, 4), а через 30 мин наблюдается уменьшение их концентрации. В результате окисления промежуточно образовавшихся кислот образуются CO_2 и H_2O , чем объясняется наличие Na_2CO_3 в продуктах реакции.

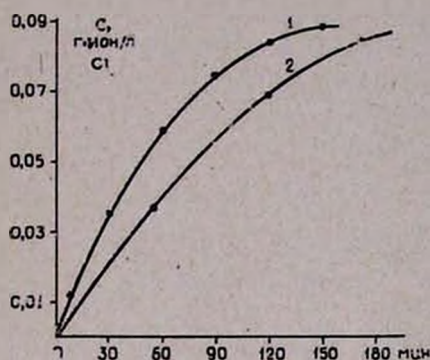
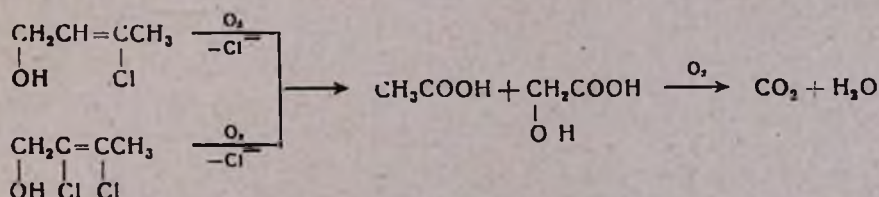


Рис. 3. Образование ионов хлора (Cl^-) в зависимости от времени: 1 — при pH 1—3; 2 — при pH 9—11.

Независимо от pH среды, с первых же минут взаимодействия ХБОЛ с озоном наблюдается отщепление ионов хлора. Ход кривой изменения концентрации Cl^- (рис. 3) в щелочной и кислой средах одинаков.

В аналогичных условиях изучалось взаимодействие ДХБОЛ с озоном. Продуктами реакции оказались гликолевый альдегид, уксусная и гликолевая кислоты, $NaCl$ и Na_2CO_3 . В этом случае также количественно выделяется Cl^- .

Таким образом, можно предложить следующую схему окисления:



Метод озонирования может быть рекомендован в качестве эффективного способа очистки сточных вод, содержащих хлорспирты, не требующего повторной очистки. С этой точки зрения имеет немаловажное значение то, что не полностью или практически не окисляемые биохимически органические вещества при озонировании переходят в легко-окисляемые в естественных условиях соединения — кислоты.

Ջրային միջավայրում ուսումնասիրված է՝ դիքլորբուտադիենի արտադրության կեղտաջրերում պարունակվող քլորբուտենոլների փոխազդեցությունը օզոնի հետ:

Հաստատված է, որ սենյակային ջերմաստիճանում և մթնոլորտային ճնշման տակ 3-քլորբուտեն-2-ոլ-1-ը և 2,3-դիքլորբուտեն-2-ոլ-1-ը արագ օքսիդանում են օզոն-օդային խառնուրդով: Օքսիդացման արգասիքներն են՝ քացախաթթուն, գլիկոլաալդեհիդը, CO_2 և ջուրը: Քլորսպիրտների օքսիդացման աստիճանը և արագությունը խիստ կախված են միջավայրի pH-ից: Ստացված արդյունքների հիման վրա կարելի է երաշխավորել, որ օզոնացման եղանակը, որպես կեղտաջրերի մաքրման ժամանակ, կարելի է կիրառել այն արտադրությունների համար, որոնց կեղտաջրերը պարունակում են տարբեր բուտենոլներ:

TREATMENT OF WASTES FROM DICHLOROBUTADIENE MANUFACTURE

Zh. I. ABRAMIAN, T. Sh. SEVOYAN and J. P. AVETISSIAN

The interaction of ozone with ehlorobutenols in wastes from dichlorobutadiene manufacture has been investigated. It has been established that 3-chloro-2-butene-1-ol and 2,3-dichloro-2-butene-1-ol are readily oxidized in an ozone-air mixture. The oxidation products have been found to be acetic acid, glycolic acid, glycolaldehyde, carbon dioxide, and water. The degree and rate of oxidation strongly depend on the pH of the medium. On the basis of the data obtained the ozonization method may be recommended for the treatment of wastes from such industries where various butanols are formed as by-products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. Ф. Кандзас, А. А. Мокина, ЖВХО им. Менделеева, 17, 2, 196 (1973).
2. С. Д. Разумовский, Г. Е. Зайков, Озон и его применение в реакции с органическими соединениями, Изд. «Наука», М., 1974.
3. С. Н. Бурсова, П. Ф. Кандзас, А. И. Тринко, Обзорные информации НИИТЕХИМ, вып. 4, 1978.
4. Д. Л. Пакуль, Б. П. Краснов, А. М. Сажина, ЖПХ, 47, 36 (1974).
5. Б. П. Краснов, Д. Л. Пакуль, Т. В. Кириллова, Хим. пром., № 1, 28 (1974).
6. В. Лейте, Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 106.
7. Унифицированные методы анализа вод, под ред. Ю. Ю. Лурье, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 194.
8. В. Е. Степаненко, Отчет, гос. рег. № 72032203/1381697, 1974.
9. С. Д. Разумовский, Д. Л. Лысицын, Тезисы докладов конференции «Озон-70», Курган, 1971.
10. J. Witzmann, J. Am. Chem. Soc., 39, 111 (1917).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.062+543.24+543.544.6

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОХЛОРИДОВ
 ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ
 АНИОНИТА В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ

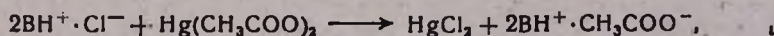
Р. Г. БАЛАЯН и М. П. ПОЛЯКОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XII 1979

Количественное определение гидрохлоридов органических оснований в лекарственных препаратах, как известно, выполняют титрованием хлорной кислотой в неводной среде, в частности, в ледяной уксусной кислоте после прибавления ацетата ртути [1, 2]. Ионы ртути (II) необходимы для связывания хлора в недиссоциирующий хлорид ртути по уравнению

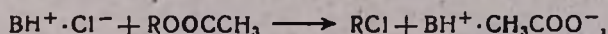


где В — органическое азотистое основание.

Недостатком этого метода является применение солей ртути (II), которое требует мер предосторожности против возможного отравления и загрязнения окружающей среды.

Цель настоящей работы — исключение применения ядовитых солей ртути (II) из практики анализа лекарственных препаратов.

Для связывания хлора нами использован анионный обмен на сильноосновном анионите в ацетатной форме в среде ледяной уксусной кислоты. В этом случае обмен идет по уравнению



где ROOCCCH_3 — сильноосновной анионит в ацетатной форме.

Предварительное исследование показало, что в статических условиях обменное равновесие наступает быстро, а в динамических ионы хлора связываются анионитом практически полностью.

Для проверки метода использовали: галиперон — гидрохлорид 3-диэтиламино-1,2-диметилпропилового эфира л-изобутоксibenзойной кис-

лоты, арпенал—гидрохлорид диэтиламинопропилового эфира дифенилуксусной кислоты и этпенал—гидрохлорид диэтиламинопропилового эфира α -этоксидифенилуксусной кислоты. Все препараты фармакопейного качества.

Для ионного обмена применяли продажный сильноосновной монофункциональный анионит АВ-17 с зернением 0,25—0,5 мм, отмытый от органических примесей и железа и переведенный в ацетатную форму.

Экспериментальная часть

Переведение анионита АВ-17 из хлоридной формы в ацетатную. Через хроматографическую колонку (200×12 мм), наполненную анионитом АВ-17 в хлоридной форме, пропускают 2 н водный раствор едкого натра со скоростью 1 мл/мин до отрицательной реакции на хлор ($\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$). Колонку промывают от едкого натра водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, затем пропускают 100 мл 30% и 100 мл 70% уксусной кислоты, а также 100 мл 25% раствора уксусного ангидрида в ледяной уксусной кислоте (для полного удаления воды), в конце пропускают ледяную уксусную кислоту с проверкой полноты удаления воды. Для этого к 25—30 мл уксусной кислоты (исходной и вытекающей из колонки) прибавляют 2—3 капли индикатора (0,1% раствор кристаллического фиолетового в ледяной уксусной кислоте) и 0,1 н хлорной кислоты до перехода окраски; переход должен быть в обоих случаях четким [3].

Таблица

Результаты количественных определений* (число определений $n=6$)

Гидрохлориды органических оснований	Методы анализа	$\bar{X}$			S_x	$S_{\bar{x}}$	$\bar{x}_{зд}$
		взято, мг	получено				
			мг	%			
Ганглерон	анионообменный	326,8	325,4	99,59	0,26	0,107	$\pm 0,30$
	общепринятый (с ацетатом ртути)	333,3	332,4	99,72	0,23	0,094	$\pm 0,26$
Арпенал	анионообменный	265,5	266,4	100,35	0,31	0,128	$\pm 0,36$
	общепринятый (с ацетатом ртути)	264,9	267,0	100,79	0,17	0,068	$\pm 0,19$
Этпенал	анионообменный	287,7	287,6	99,98	0,23	0,094	$\pm 0,26$
	общепринятый (с ацетатом ртути)	291,4	291,9	100,19	0,36	0,145	$\pm 0,38$

* Статистическая обработка проведена по [4].

Динамическая обменная емкость колонки вышеуказанных размеров достаточна для анализа 6—7 навесок.

Ход анализа. Точную навеску $0,8 \pm 0,2$ мг-экв гидрохлорида растворяют в 5—6 мл ледяной уксусной кислоты и пропускают через колонку со скоростью 1 мл/мин. Затем промывают колонку 4—5 раз по 5 мл

ледяной уксусной кислоты. Собранный элюат (25—30 мл) титруют 0,1 н раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте (индикатор—0,1% раствор кристаллического фиолетового в ледяной уксусной кислоте).

Для оценки нового метода количественное определение тех же образцов гидрохлоридов было выполнено общепринятым методом [2].

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что предлагаемый метод по точности практически не уступает общепринятому и, таким образом, задача исключения ртути (II) из практики анализа гидрохлоридов органических оснований разрешена.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. W. Pifer, E. G. Wollish, Anal. Chem., 24, 300 (1952).
2. И. Денеш, Титрование в неводных средах, Изд. «Мир», М., 1971, стр. 321.
3. И. Денеш, Титрование в неводных средах, Изд. «Мир», М., 1971, стр. 131.
4. А. П. Адамович, Рациональные приемы аналитических прописей, Харьков, 1978.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

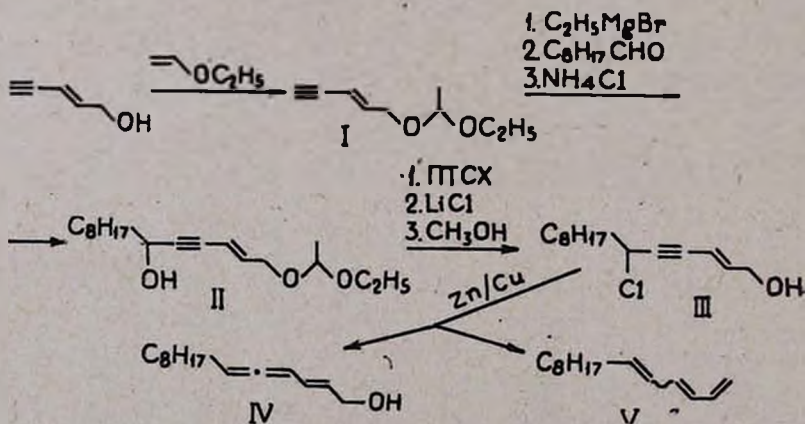
LXXI. НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ *транс*-2,4,5-ТЕТРАДЕКАТРИЕН-1-ОЛА— ПРЕДШЕСТВЕННИКА ФЕРОМОНА ПАРАЗИТНОЙ ФАСОЛЕВОЙ ЗЕРНОВКИ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VII 1980

Восстановление винилпропаргильных хлоридов цинк-медной парой в метаноле ранее нами было предложено в качестве препаративного способа получения еналлиенов [1]. Сообщалось также об использовании метода для получения полового феромона паразитной фасолевой зерновки—метилового эфира *транс*-2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты, который выделить в чистом виде не удалось [2]. В настоящей работе указанный способ построения еналлиенов применен для синтеза *транс*-2,4,5-тетрадекатриен-1-ола (IV), известного в качестве промежуточного соединения в синтезе еналлиенового феромона [3]. Соединение IV нам удалось получить в четыре стадии из *транс*-2-пентен-4-ин-1-ола по нижеприведенной схеме, с выделением целевого продукта методом колоночной хроматографии. Выход IV на ключевой стадии (III→IV) составляет 60%. Восстановление хлоренинового спирта III сопровождалось побочным процессом, приводящим к 1,3,5-тетрадекатриену (V).



транс-2-Пентен-4-инилэтилацеталь уксусного альдегида (I). К 36г (0,5 моля) свежеперегнанного этилвинилового эфира, охлажденного до 0°, прибавляют 35 мг *p*-толуолсульфокислоты, затем по каплям 20,5 г (0,25 моля) *транс-2-пентен-4-ин-1-ола*, поддерживая температуру 5—10°. После этого перемешивание продолжают 1 ч при 15° и добавляют 25 мг *p*-толуолсульфокислоты. Раствор охлаждают до 5°, прибавляют 3 мл конц. водного раствора поташа и 10 г сухого поташа. Далее реакционную смесь отфильтровывают и осушитель тщательно промывают абс. эфиром. Через фильтр пропускают интенсивный ток сухого аммиака в течение 5—10 с, после чего эфир и избыток этилвинилового эфира удаляют на ротормном испарителе, а остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 36,5 г (95%) I, т. кип. 44°/2 мм, n_D^{20} 1,4555. R_f 0,62 (силуфол УФ 254, эфир-гексан, 1:2), обнаружение парами йода. Найдено %: С 69,71; Н 9,19. $C_9H_{14}O_2$. Вычислено %: С 70,13; Н 9,09. ИК спектр, (CCl_4) ν , cm^{-1} : 2115, 3320

$\overset{H}{(HC\equiv C)}$, 955, 1645 $\overset{H}{(C=C)}$, 1100, 1140 $[OCH(CH_3)OC_2H_5]$. ЯМР спектр $\overset{H}{(60 \text{ МГц, } CCl_4)}$ δ , м. д.: 1,1 т ($\underline{CH_2CH_3}$, $J=7 \text{ Гц}$), 1,19 д ($\underline{CH_2CH}$, $J=6 \text{ Гц}$), 2,7 д ($HC\equiv C$, $J=2 \text{ Гц}$), 3,4 м ($\underline{CH_2CH_2}$), 3,97 дд ($=CHCH_2$, $J_1=5 \text{ Гц}$, $J_2=1,5 \text{ Гц}$), 4,63 кв ($\underline{CH_2CH}$, $J=6 \text{ Гц}$), 5,5 ддт ($HC\equiv CCH=CH$, $J_1=16 \text{ Гц}$, $J_2=2 \text{ Гц}$, $J_3=1,5 \text{ Гц}$), 6,15 дт ($CH=CHCH_2$, $J_1=16 \text{ Гц}$, $J_2=5 \text{ Гц}$).

1-(1'-Этоксипрокси)-транс-2-тетрадецен-4-ин-6-ол (II). 15,5 г (0,1 моля) I прибавляют по каплям при 10° в атмосфере азота к раствору этилмагнийбромида, приготовленному из 2,4 г магния и 12 г этилбромида в 70 мл ТГФ. После этого смесь перемешивают 1 ч при 30—35°, охлаждают до 0°, прикапывают 14,2 г (0,1 моля) нонилового альдегида, оставляют на ночь в атмосфере азота при 15°. На следующий день смесь обрабатывают 100 мл насыщенного водного раствора NH_4Cl при 5° и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, продувают аммиаком и сушат над Na_2SO_4 . После отгонки эфира получают 27,3 г сырого продукта. Хроматографируя 410 мг этого продукта на колонке (силикагель КСК, эфир: гексан, 1:2), получают 60 мг (15%) исходного *транс-2-пентен-4-инилэтилацетала* уксусного альдегида и 260 мг (58%) II, R_f 0,37 (эфир: гексан, 1:2). Найдено %: С 72,45; Н 10,63. $C_{18}H_{32}O_2$. Вычислено %: С 72,97; Н 10,81. ИК спектр,

$\overset{H}{\nu}$, cm^{-1} : 2220 $(C\equiv C)$, 955, 1640 $(C=C)$, 3460 (ОН). ЯМР спектр, δ , м. д.: $\overset{H}{0,85 \text{ т } [CH_2(CH_2)_7]}$, $J=6 \text{ Гц}$), 1,1 т ($\underline{CH_2CH_2O}$, $J=7 \text{ Гц}$), 1,19 д ($\underline{CH_2CH}$, $J=6 \text{ Гц}$), 1,26 с. уш. [$\underline{CH_2(CH_2)_6CH_2}$], 1,65 м [$\underline{CH_2CH(OH)}$], 2,57 с. уш. (ОН), 3,5 м ($\underline{OCH_2CH_3}$), 4,0 д ($CH=CHCH_2$, $J=5 \text{ Гц}$), 4,35 т [$\underline{CH(OH)}$],

4,65 кв (CH_3CH , $J=6$ Гц), 5,65 д ($\text{CH}=\text{CHCH}_2$, $J=16$ Гц), 6,03 дт ($\text{CH}=\text{CHCH}_2$, $J_1=16$ Гц, $J_2=5$ Гц).

Продолжая элюирование метанолом выделяют 50 мг неидентифицированного соединения.

6-Хлор-транс-2-тетрадецен-4-ин-1-ол (III). По методике [4] к смеси 7,1 мл пиридина, 14 г *p*-толуолсульфохлорида (ПТСХ) и 40 мл ДМФА прибавляют по каплям 25,8 г неочищенного II, поддерживая температуру 15—18°. Смесь оставляют на 2 дня при этой температуре, затем добавляют 7 г сухого хлористого лития при 20—25°. Смесь нагревают 2 ч при 40° в атмосфере азота, охлаждают до 20—25° и экстрагируют эфиром. К нижнему слою добавляют 50 мл воды и вновь экстрагируют эфиром. Объединенный эфирный экстракт промывают водой, насыщенным раствором Na_2CO_3 и снова водой до нейтральной реакции. Эфир удаляют в вакууме и к остатку приливают смесь 70 мл метанола и 1,5 мл конц. HCl . Полученную смесь нагревают при перемешивании 30 мин при 55°. Большую часть летучих продуктов удаляют в вакууме, к остатку приливают 100 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, насыщенным раствором Na_2CO_3 , водой и сушат над MgSO_4 . После удаления эфира получают 19,1 г сырого продукта. Хроматографируя 790 мг на колонке (эфир: гексан, 2:3), получают 474 мг (51,4%) III, R_f 0,42 (эфир: гексан, 2:1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 955, 1640 Н
($\text{C}=\text{C}$), 2225 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3350 (ОН). ЯМР спектр, δ , м. д.: 0,83 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$, $J=6$ Гц], 1,25 с уш. [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2$], 1,7 м (CH_2CHCl), 2,97 с (ОН), 4,05 дд ($\text{CH}=\text{CHCH}_2$, $J_1=5$ Гц, $J_2=1,5$ Гц), 4,43 т. м [$\text{CH}(\text{Cl})\text{C}\equiv\text{C}$, $J=6$ Гц], 5,72 дм ($\text{C}=\text{CCH}_2$, $J=16$ Гц), 6,2 дт ($\text{C}=\text{CCH}_2$, $J_1=16$ Гц, $J_2=5$ Гц).

Восстановление III цинк-медной парой. 400 мг (1,65 ммоль) III прибавляют к цинк-медной паре, приготовленной из 2 г цинка по [5]. Смесь нагревают 1,5 ч при 40° в атмосфере азота, затем 2 ч при 20—22°. Реакционную массу отфильтровывают, остаток цинк-медной пары промывают эфиром, к фильтрату прибавляют 15 мл воды и подкисляют 10% соляной кислотой. Полученную смесь экстрагируют эфиром, эфирный экстракт промывают водой и сушат над MgSO_4 . После удаления эфира остаток (340 мг) хроматографируют на колонке (эфир: гептан, 1:2). Выделяют 79 мг (25%) V, R_f 0,51 (гептан). Найдено %: С 86,80; Н 12,10. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$. Вычислено %: С 87,50; Н 12,50. ИК спектр, ν , см^{-1} :

900, 940, 1005, 3100 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 975 ($\text{C}=\text{C}$), 730 ($\text{C}=\text{C}$), 1610, 3020. Н Н Н

УФ спектр (Specord, гексан), n_m : λ 260 ($\epsilon=36000$). ЯМР спектр, δ , м. д.: 0,85 т (CH_3CH_2 , $J=6$ Гц), 1,2 с уш. [$(\text{CH}_2)_6$], 2,08 тм ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, $J=6$ Гц), 4,9—6,3 сл. м ($\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$). Масс спектр:

192 М⁺. Выделяют также 205 мг (60%) IV, R, 0,34 (эфир:гептан
 1:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 975, 1640 (C=C), 1955, 680 (HC=C=CH),
 3300 (ОН). ЯМР спектр, δ , м. д.: 0,85 т (CH_2CH_2 , $J=6$ Гц), 1,23 с уш.
 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6$], 2,1 м ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$), 4,1 д (CH_2OH , $J=5$ Гц), 5,3—
 5,9 м ($\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}$), 6,1 ддд ($\text{CH}=\text{CHCH}_2$, $J_1=16$, $J_2=10$,
 $J_3=1$ Гц). УФ спектр, нм: 220 (14500).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 306 (1977).
2. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 32, 70 (1979).
3. R. Baudouy, J. Gore, Synthesis, 1974, 573.
4. К. Бюллер, Д. Пирсон, Орг. синтеза, ч. I, Изд. «Млр», М., 1973, стр. 382.
5. G. F. Hennlon, J. J. Sheehan, J. Am. Chem. Soc., 71, 1964 (1949).

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 661.862—86

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $Pb(NO_3)_2-KAlO_2-K_2SiO_3-H_2O$
ПРИ 20°C

В. Д. ГАЛСТЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН и С. С. АПЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Изучены условия образования гидроалюмосиликата свинца методами растворимости, удельной электропроводности и определением pH фильтратов. В качестве исходных веществ использовали азотнокислый свинец, метасиликат калия марки «х. ч.» и раствор алюмината калия, приготовленный растворением стружек алюминия в растворе едкого кали. Равновесие системы достигается через 6 ч. Анализировали обе фазы на содержание SiO_2 , Al_2O_3 , PbO . Кремнезем определяли солянокислым методом, окись свинца — осаждением сероводородом, а окись алюминия — аммиаком. Составы осадков рассчитаны методом «остаточных» концентраций. На основании полученных данных построены кривые удельной электропроводности и pH фильтратов в зависимости от мольных соотношений (n) исходных компонентов $PbO/Al_2O_3 + SiO_2$. В интервале 0,2—6,0 твердые фазы, полученные при отношении $PbO/Al_2O_3 + SiO_2 = 0,2—4,0$, представляют собой осадки переменного состава, при $n=4$ осаждается гидроалюмосиликат свинца состава $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$. Повышение концентрации нитрата свинца выше $n=4$ не влияет на состав осадка, т. к. избыток нитрата свинца не реагирует с алюминатом и силикатом калия. Кривые удельной электропроводности и pH также подтверждают образование гидроалюмосиликата свинца при $n=4$.

Синтезированный гидроалюмосиликат свинца подвергался рентгенографическому, кристаллооптическому и термографическому анализам. Кристаллооптический анализ показал, что он представлен мелкими кристаллами размерами 2—7 мк со слабым двупреломлением и показателем преломления $n_{ср} = 1,74$. Термограмма $4PbO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$ имеет эндотермические эффекты при 100, 400, 490, 560, 720°C. Первые четыре эффекта связаны с удалением адсорбционной и кристаллизационной воды, последняя молекула воды удаляется при 560°. При 720° алюмосиликат свинца плавится. ИК спектр синтезированного гидроалюмо-

оплика та свинца записывался на ИК-14А. В спектре наблюдаются полосы поглощения с максимумом при 441, 680, 826, 874, 932, 1034, 1640, 3380 см^{-1} . Полосы поглощения в области 600—400 см^{-1} могут быть приписаны деформационным колебаниям мостиков Si-O-Si, образующих элементарное звено, 800—1100 см^{-1} — колебаниям Si-O в тетраэдре SiO_4 , 932, 680 см^{-1} — Al-O и Si-O-Al, а 1640 и 3380 см^{-1} , соответственно деформационным и валентным колебаниям OH группы.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Поступило 15 VI 1978

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный номер — № 4890—80 Деп.
от 19 ноября 1980 г.