

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

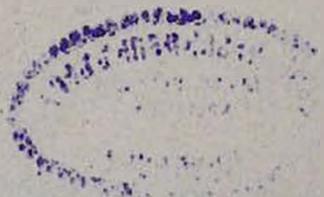
Издаётся с 1947 г.  
Выходит 12 раз в год  
на русском языке

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ի Գ Ի Ա

Ս. Բ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Ն. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Ն. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Ն. ԻճԵԽԿՅԱՆ (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Ն. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Ս. Ն. Վարդանյան,  
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

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. Манселян, А. А. Мантшиян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,  
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,  
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)



Գործի ֆիզիկո-սեխնիկական բաժանմունքի 10 տարին . . . . .	75
Սուրիասյան Ս. Ս. — Խոլեստերիլպելարզոնատի էլեկտրահաղորդականությունը և գիէլեկտրեկական հատկութիւնները . . . . .	76
Սուրիասյան Ս. Ս., Վարդանյան Ռ. Լ., Ջհանգիրյան Օ. Ա., Դալստյան Վ. Մ. — Խոլեստերիլպելարզոնատի մի քանի ֆիզիկական պարամետրերի փոփոխությունը նրա ծերացման և կայունացման գեպում . . . . .	81
Խոջաբաղյան Ս. Ջ., Գրիգորյան Ջ. Ա., Կուրտիկյան Տ. Ս. — Կարբոնաթթուների կլանման էլեկտրոնային սպեկտրների մասին . . . . .	86
Վարդանյան Ռ. Լ., Ջհանգիրյան Օ. Ա., Փարսյան Գ. Վ., Սուրիասյան Ս. Ս., Մովսիսյան Ժ. Ա. — Ստեարինաթթվի հարուցված օքսիդացման կինետիկական օրինաչափությունները քլորբենզոլում . . . . .	89
Վարդանյան Ռ. Լ. — Խոլեստերինային հեղուկ բյուրեղների օքսիդացման մեխանիզմը . . . . .	93
Դինգչյան Ա. է., Սարգսյան Ա. Յ., Կուրտիկյան Տ. Ս., Մանուկյան Ա. Լ. — Հեղուկ բյուրեղ + նիտրօքսիլ ազդեկալ սիտեմում կոմպլեքսների գոյացումը . . . . .	100
Թումանյան Ն. Գ., Շահխաբունցի Ա. Գ. — Նեմատիկ հեղուկ բյուրեղի աթերմիկ մոդել . . . . .	103
Սևոյան Թ. Շ., Աբրահամյան Ժ. Ի., Ավետիսյան Ջ. Փ. — Գլորբուտենոլի օքսիդացման կինետիկական օդոնոլ ջրային միջավայրում . . . . .	109
Հովսեփյան Ս. Ն., Շապոշնիկովա Գ. Ն., Դարբինյան Հ. Հ. — Հիմնային օրգանական ներկանյութերը որդեա ամպերաչափական սեպեմետր, V. Ոսկու (III) ամպերաչափական որոշումը սեպերամեթիլթիոնինոլ . . . . .	113
Գյուլնազարյան Ա. Խ., Քիմոյան Ֆ. Ս., Սահակյան Տ. Ա., Բարսյան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների ընդամասնում, CLX. Յ,Յ-Ջհապեցած խումբ պարունակող 4,4-բիս-տրիպլիլ-ամոնիումային ազերի մոլեկուլյար կոմպլեքսները հալոգենների հետ . . . . .	117
Խաչատրյան Լ. Ա., Մարկոսյան Ա. Ի., Դանդայան Մ. Տ. — Օրգանական թթուների քլորանհիդրիդների կոնգենտումը էզոպրենի հետ: ա,Յ-Ջհապեցած կետոնների մի քանի փոխարկումները . . . . .	121
Դալստյան Գ. Ա., Աղբալյան Ս. Գ., Սոսյան Հ. Տ. — Ընդամասնող կարբոնիլ խմբեր պարունակող հեպերոցիկլիկ միացությունների սեպեցիաները: VIII. Բարբիտալաթթվի և սուլֆոբյուրիդների փոխազդեցության մասին . . . . .	126
Կիրակոսյան Ռ. Մ., Գևորգյան Ա. Յ., Մովսեփյան Մ. Ս. — Սինթետիկ հումքի՝ շերտանիա-ՅՅ-ի հիման վրա ստացված թերթավոր ապակու բովախառնուրդի հատիկավորման սեխնոլոգիայի մշակումը: IV. Բովախառնուրդների ֆիզիկո-քիմիական ուսումնասիրումը . . . . .	127
Միրաբյան Ս. Մ., Դավթյան Ն. Մ., Առաքելյան է. Մ., Զուխստյան Գ. Ա., Հախնազարյան Ա. Ա. — ա-Գլորուպրենի գեհիդրոբյուրացումը կրտուն-թերերի սեպայությունը . . . . .	131
Միրաբյան Ս. Մ., Դավթյան Ն. Մ., Առաքելյան է. Մ., Զուխստյան Գ. Ա. — Հալոգենօրգանական միացությունների գեհիդրոհալոգենացումը միջֆազային կատալիզատորների սեպայությունը: VI. Վինիլացետիլենի ստացման եղանակ . . . . .	133

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Горисскому физико-техническому отделению 10 лет . . . . .	75
<i>Сукиасян С. С.</i> — Электропроводность и диэлектрические свойства холестерилпелларгоната . . . . .	76
<i>Сукиасян С. С., Варданян Р. Л., Джангирян О. А., Галстян В. М.</i> — Изменение некоторых физических параметров холестерилпелларгоната при его старении и стабилизации . . . . .	81
<i>Ходжабабян С. Э., Григорян Э. А., Куртикян Т. С.</i> — Об электронных спектрах поглощения карбоновых кислот . . . . .	86
<i>Варданян Р. Л., Джангирян О. А., Парсян Г. В., Сукиасян С. С., Мовсисян Ж. А.</i> — Кинетические закономерности инициированного окисления стеариновой кислоты в хлорбензоле . . . . .	89
<i>Варданян Р. Л.</i> — Механизм окисления холестеринских жидких кристаллов	93
<i>Дингчян А. Э., Сиркисян А. Ц., Куртикян Т. С., Манукян А. Л.</i> — Образование комплексов в системе жидкий кристалл + нитроксильный радикал . . . . .	100
<i>Туманян Н. П., Шахатуни А. Г.</i> — Атерипическая модель нематического жидкого кристалла . . . . .	103
<i>Севоян Т. Ш., Абрамян Ж. И., Аветисян Дж. П.</i> — Кинетика окисления хлорбутенола озоном в водной среде . . . . .	109
<i>Овсепян Е. Н., Шапошникова Г. Н., Дарбинян Г. Г.</i> — Основные органические красители как амперометрические реагенты. V. Амперометрическое определение золота (III) тетраметилтионином . . . . .	113
<i>Гюльназарян А. Х., Киноян Ф. С., Саакян Т. А., Бабалян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLX. Молекулярные комплексы галогенов с 1,4-бис-триалкиламмониевыми солями, содержащими 2,3-непределную общую группу . . . . .	117
<i>Хачатрян Л. А., Маркосян А. И., Дангян М. Т.</i> — Конденсация хлорангидридов органических кислот с изопреном. Некоторые превращения $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов . . . . .	121
<i>Галоян Г. А., Агбальян С. Г., Есаян Г. Т.</i> — Реакции гетеродиклических соединений, содержащих енолизирующую карбонильную группу. VIII. Взаимодействие барбитуровой кислоты с сульфохлоридами . . . . .	125
<i>Кираксян Р. М., Геворкян А. Ц., Мовсисян М. С.</i> — Разработка технологии грануляции шихты листового стекла на основе синтетического сырья „Ереванит-25“. IV. Физико-химические исследования шихт . . . . .	127
<i>Миракян С. М., Давтян Н. М., Аракелян Э. М., Чухаджян Г. А., Ахназарян А. А.</i> — Дегидрохлорирование $\alpha$ -хлорэпрена в присутствии краун-эфиров . . . . .	131
<i>Миракян С. М., Давтян Н. М., Аракелян Э. М., Чухаджян Г. А.</i> — Дегидрогалогенирование галоидорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. VI. Способ получения винилацетилена . . . . .	133

## C O N T E N T S

<i>Sukiassian S. S.</i> — Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Cholesteryl Nonanoate . . . . .	76
<i>Soukiasian S. S., Vardanian R. L., Jangirian O. A., Galstian V. M.</i> — Alterations in Certain Physical Parameters of Cholesteryl Nonanoate during Its Ageing and Stabilization . . . . .	81
<i>Khajabagian S. Z., Grigorian Z. A., Kurtikian T. S.</i> — About the Electronic Absorption Spectra of Carboxylic Acids . . . . .	86
<i>Vardanian R. L., Jangirian O. A., Parsian G. V., Soukiasian S. S., Mousessian Zh. A.</i> — Kinetic Investigations of Stearic Acid Initiated Oxidation in Chlorobenzene . . . . .	89
<i>Vardanian R. L.</i> — The Oxidation Mechanism of Cholesterol Liquid Crystals	93
<i>Dingchian A. E., Sarkissian A. Ts., Kurtikian T. S., Manukian A. L.</i> — The Formation of Complexes in the "Liquid Crystal + Nitroxyl Radical" Systems . . . . .	100
<i>Tumanian N. P., Shakhaturyan A. G.</i> — An Athermal Model of Nematic Liquid Crystals . . . . .	103
<i>Sevoyan T. Sh., Abramian G. I., Avetissian J. P.</i> — Kinetics of Chlorobutenol Oxidation with Ozone in Aqueous Media . . . . .	109
<i>Ovsepian E. N., Shuposhnikova G. N., Darbinian G. G.</i> — Basic Organic Dyes as Amperometric Reagents. V. An Amperometric Determination of Gold with Tetramethylthione . . . . .	113
<i>Gyulnazarian A. Kh., Kinoyan F. S., Saakian T. A., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLX. Molecular Complexes of 1,4- <i>bis</i> -Trialkylammonium Salts Containing 2,3-Unsaturated Common Groups with Halogens . . . . .	117
<i>Khachatryan L. A., Markosian A. J., Dangian M. T.</i> — Condensation of Organic Acid Chlorides with Isoprene. Some Transformations of $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones . . . . .	121
<i>Galoyan G. A., Agbalian S. G., Essayan G. T.</i> — Reactions of Heterocyclic Compounds, Containing Enolizable Carbonyl Groups. VIII. Interaction between Barbituric Acid and Sulphochlorides . . . . .	125
<i>Kirakosian R. M., Guevorkian A. Ts., Mousessian M. S.</i> — A Method for the Treatment of Granulated Sheet Glass Charge under Hydrothermal Conditions. IV. A Physico-Chemical Study of Sheet Glass Charges . . . . .	127
<i>Mirakian S. M., Davtian N. M., Arakelian E. M., Chukhajian G. A., Akhnazarian A. A.</i> — A Method for the Preparation of Vinylacetylene. Dehydrochlorination of $\alpha$ -Chloroprene in the Presence of Crown-Ethers	131
<i>Mirakian S. M., Davtian N. M., Arakelian E. M., Chukhajian G. A.</i> — Dehydrohalogenation of Organic Halides Using Interphase Transfer Catalysts. VI. A Method for the Preparation of Vinylacetylene . . . . .	133

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.2+547.261

ОБНАРУЖЕНИЕ АТОМОВ О И РАДИКАЛОВ ОН  
В РАЗРЕЖЕННОМ ПЛАМЕНИ МОНОСИЛАНА  
С КИСЛОРОДОМ

С. А. АРУТЮНЯН и Э. Н. САРКИСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 X 1980

При температурах  $250 \div 450^\circ\text{C}$  в стационарном разреженном пламени моносилана с кислородом методом ЭПР впервые обнаружены и идентифицированы атомы О и радикалы ОН. Концентрации этих частиц намного превышают равновесные значения и составляют  $10^{13} \div 10^{14}$  *част/см<sup>3</sup>*.

Рис. 3, библ. ссылок 7.

При окислении моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) молекулярным кислородом проявляются макрокинетические особенности цепных-разветвленных процессов [1—3], однако механизм этой реакции до настоящего времени не установлен даже в общих чертах. Основная причина этого заключается в отсутствии каких-либо данных о промежуточных веществах в этой реакции, в том числе об активных центрах—носителях цепей.

Учитывая нарастающий интерес к процессу горения моносилана, в настоящей работе приводятся результаты по обнаружению и идентификации в этом пламени методом ЭПР двух активных центров радикального типа.

Экспериментальная часть и результаты

Опыты проводились в обычной вакуумно-струевой установке, комбинированной с радиоспектрометром ЭПР X-диапазона ( $9,4 \pm 0,4$  ГГц). Молекулярный кислород и моносилан, очищенные до 99,95%, подавались отдельными струями и смешивались непосредственно в кварцевой реакционной трубке диаметром 22 мм, соединенной с поглощающей ячейкой в резонаторе спектрометра.

Пламя зажигалось и поддерживалось при  $250 \div 450^\circ\text{C}$  на расстоянии 3 см от резонатора. Давление в зоне пламени составляло  $1,5 \div 4,0$  тор, линейная скорость суммарной струи менялась в пределах  $4,5 \div 9,0$  м/сек. Кварцевая поглощающая ячейка заполняла весь объем резонатора (тип волны Н 011) и охватывала зоны концентраций как магнитной, так и электрической составляющих СВЧ поля. Мощность СВЧ излучения

составляла 5 мВт, амплитуда модуляции (20 кГц) варьировалась от 1,5 до 3,0 Гс.

Известно, что один из реагентов изучаемой реакции—молекулярный кислород, является парамагнитным газом, и записываемый при низких давлениях его многокомпонентный спектр ЭПР охватывает практически весь диапазон магнитной развертки обычного радиоспектрометра. Поэтому, прежде чем приступить к поискам новых спектральных линий в пламени, были записаны все компоненты спектра молекулярного кислорода с фиксацией спектральных параметров каждого из них. При добавлении к струе  $O_2$  соответствующего потока моносилана и зажигания пламени интенсивность всех компонентов спектра  $O_2$  резко уменьшается вследствие его расходования в реакции с моносиланом.

В вышеуказанных экспериментальных условиях впервые в этом пламени были зарегистрированы спектры ЭПР атомов  $O$  и радикалов  $OH$ .

При давлениях выше 3 тор спектр атомарного кислорода записывался в виде синглета с  $g$ -фактором, равным  $1,5 \pm 0,03$  (резонансная напряженность магнитного поля  $4600 \pm 70$  Гс) и полушириной линии  $3,8 \pm 0,1$  Гс. Однако при понижении давления до 1,5 тор и уменьшении амплитуды модуляции до 1,5 Гс этот спектр превращается в триплет с интенсивной средней линией (рис. 1) с тем же значением  $g$ -фактора. Эта величина совпадает со значением  $g$ -фактора состояния  $^3P_2$  атомарного кислорода [5]. Расстояние между боковыми компонентами спектра оказалось равным  $11,3 \pm 0,3$  Гс, что совпадает с расстоянием между линиями состояния  $^3P_1$  спектра  $O$  [4, 5]. Для полного разрешения спектра (расщепления компонентов  $^3P_2$  состояния) следовало понизить давление до 0,2 тор. Однако ниже 1,2 тор пламя гасло и вместо спектра атомов  $O$  записывались линии  $O_2$ .

Из-за малой величины магнитного момента  $OH$  для обнаружения и идентификации этой частицы более пригодны электрические дипольные (ЭД) переходы, происходящие с изменением проекции электронного момента на ось молекулы данного  $\Lambda$  состояния [6].

Из четырех многокомпонентных групп ЭПР спектра радикала  $OH$ , обусловленного ЭД переходами, использованный нами радиоспектрометр ( $H_{max} \cong 7000$  Гс) позволял наблюдать лишь одну, связанную с переходами  $(m_J)^+ \rightarrow (m_{J-1})^-$  в основном состоянии ( $^2\Pi_{1/2}, J = \frac{3}{2}$ ). На рис. 2 приведен полученный нами спектр гидроксильного радикала, записанный при давлении 1,5 тор в полях  $5830 \div 5860$  Гс и обусловленный вышеуказанными переходами. Спектр представляет собой дублет с расстоянием между центрами компонент, равным  $31 \pm 0,8$  Гс [7]. Каждая компонента дублета состоит из трех линий, разрешить которые в условиях наших опытов не удалось вследствие уширения из-за относительно высоких давлений. Ширина линии индивидуальной компоненты составляет 0,3 от расстояния между центрами дублета.

Как и в случае атомарного кислорода, дальнейшее понижение давления приводило к тушению пламени и исчезновению спектра радикалов  $OH$ .

Отметим, что описанные выше спектры ЭПР атомов О и радикалов ОН по своим параметрам полностью совпадают со спектрами этих же частиц, полученных нами с помощью ВЧ разряда в разбавленных гелием смесях  $O_2$  и паров воды при идентичных экспериментальных условиях.

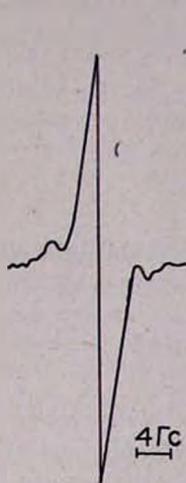


Рис. 1. Спектр атомов О, записанный в условиях пламени  $SiH_4$  при  $P=1,5$  мм рт. ст. и  $T=450^\circ C$ .

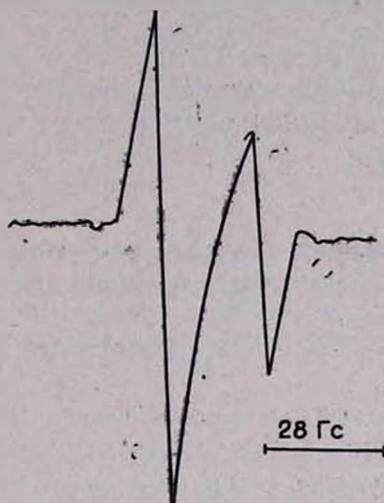


Рис. 2. Спектр ЭПР радикала ОН в условиях пламени  $SiH_4$ ,  $P=1,5$  мм рт. ст. и  $T=450^\circ C$ .

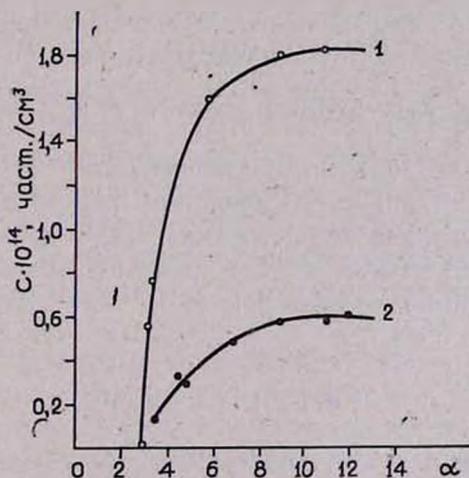


Рис. 3. Зависимость абсолютной концентрации атомов О (1) и радикалов ОН (2) от соотношения исходных реагентов в пламени  $SiH_4$ ,  $P=3$  мм рт. ст. и  $T=450^\circ C$ .

Измерение концентрации обнаруженных частиц проводилось с использованием эталонного твердого образца (ДФПГ) известной концентрации. Согласно этим измерениям, максимальные концентрации

атомов О и радикалов ОН в пламени моносилана с кислородом составляют  $10^{13}$ — $10^{14}$  *част/см<sup>3</sup>* и намного превышают термодинамически равновесные значения.

В ходе опытов была изучена также зависимость концентрации атомов О и радикалов ОН от отношения  $\alpha = \frac{[O_2]}{[SiH_4]}$  в исходной смеси.

Как видно из рис. 3, при  $\alpha < 3$  эти частицы не обнаруживаются: дальнейшее увеличение  $\alpha$  приводит к резкому росту концентрации атомов О и симбатному, но более плавному росту концентрации радикалов ОН.

**ԹԹՎԱԾՆԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ԵՎ ՕՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱՐԵՐՈՒՄԸ  
ԹԹՎԱԾՆԻ ՀԵՏ ՄՈՆՈՍԻԼԱՆԻ ՆՈՍՐԱՑՎԱԾ ԲՈՅՈՒՄ**

Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Է. Ն. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ

250—450°C շերմաստիճաններում թթվածնի հետ մոնոսիլանի նոսրացված ստացիոնար բոցի մեջ էՊՌ մեթոդով առաջին անգամ հայտնաբերվել և իդենտիֆիկացվել են թթվածնի ատոմներ և ՕՆ ռադիկալներ:

Ցույց է տրված, որ այդ մասնիկների կոնցենտրացիաները շատ անգամ գերազանցում են հավասարակշռական քանակները և կաղմում են  $10^{13}$ — $10^{14}$  մասնիկ/սմ<sup>3</sup>:

**THE DISCOVERY OF O ATOMS AND OH RADICALS  
IN A RAREFIED FLAME OF MONOSILANE WITH OXYGEN**

S. A. AROUTYUNIAN and A. N. SARKISSIAN

Atomic oxygen and hydroxyl radicals have been discovered and identified for the first time in a temperature range of 250—450°C in a rarefied flame of monosilane with oxygen by an ESR method. It has been shown that the concentration of these particles exceeds many times that of equilibrium quantities and amounts to  $10^{13}$ — $10^{14}$  *particles/cm<sup>3</sup>*.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. P. S. Shantarovitch, Acta Phys. Chem. URSS, 2, 633 (1935).
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
3. С. А. Арутюнян, Э. Н. Саркисян, Арм. хим. ж., 34, 11 (1981).
4. G. J. Ultee, J. Phys. Chem., 64, 1873 (1960).
5. H. E. Radford, V. W. Hughes, Phys. Rev., 114, 1274 (1959).
6. H. E. Radford, Phys. Rev., 122, 144 (1961).
7. Я. С. Лебедев, Атлас спектров ЭПР, Изд. АН СССР, М., 1962.

О МЕХАНИЗМАХ РЕАКЦИЙ ГИДРОПЕРОКСИД+АМИН И ГИДРОПЕРОКСИД+АМИН+ $Me^{2+}$  В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С. К. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 V 1980

Спектроскопически и химически идентифицированы конечные стабильные продукты реакций  $ROOH+A$  и  $ROOH+A+Me^{2+}$  в водных растворах. Сопоставлением данных по термодинамике взаимодействия между компонентами реакционных систем с кинетическими, а также с результатами, полученными по идентификации конечных стабильных продуктов, предложены механизмы изученных реакций.

Рис. 3, библиографических ссылок 10.

Амины и, в частности, аминоспирты реагируют с гидропероксидами как в водных, так и в органических растворителях, например, в амидах, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью. Они являются хорошими комплексообразователями для некоторых катионов ( $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и др.). Полученные комплексы вызывают распад гидропероксидов по механизму, напоминающему ферментативный катализ [1—3].

Природа продуктов окисления зависит от строения аминов, гидропероксидов, растворителя и присутствия катиона-катализатора. В водных средах окисление аминов гидропероксидами в отсутствие  $Me^{2+}$  приводит к образованию аминокальдегида (в случае ГПК) [4] или аминоксида (в случае ГПТБ) [5]. При этом из гидропероксидов получают соответствующие спирты—фенилизопропанол или *трет*-бутанол.

При каталитическом распаде димера гидропероксида кумола под действием аминоспирта (триэтанолламин, диэтанолламин и др., кроме моноэтанолламина) [1, 4] образуются фенилизопропанол (рис. 1) и кислород. В присутствии катионов металлов переменной валентности ( $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и др.) протекает также каталитический распад гидропероксида под действием аминных комплексов— $(AMe)^{2+}$  [3] со скоростью в несколько раз большей скоростей вышеуказанных двух реакций [6]. Идентификация конечных стабильных продуктов реакций  $ROOH+A+Me^{2+}$  произведена методами ИКС, ПМР хроматографии, а также элементарным анализом. Конечными стабильными продуктами являются фенилизопропанол (или *трет*-бутанол) и кислород. В случае ди- и триэтанолламинов при параллельном протекании вышеуказанной реакции между  $ROOH$  и  $A$ , кроме соответствующего спирта и кислорода, получается аминокальдегид. В случае моноэтанолламина протекает лишь одна, катализируемая металл-аминным комплексом реакция [3], поэтому в этом случае аминокальдегид не обнаружен.

ИК спектры продуктов реакции ГПК+ТЭола+Cu<sup>2+</sup> приведены на рис. 2. Определялся объем выделившегося кислорода. Альдегид определялся полярографически (рис. 3). В этих реакциях исходные концентрации реагентов были равны.

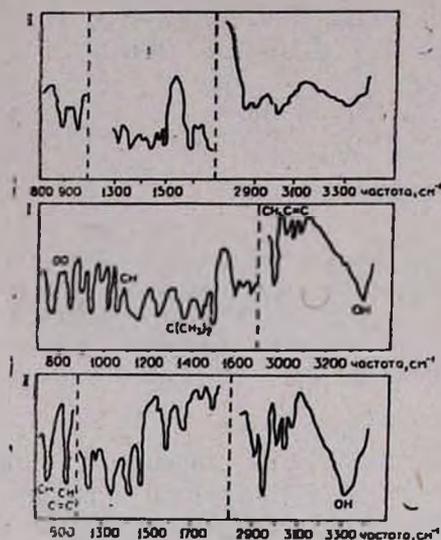


Рис. 1. ИК спектры продуктов реакции ГПК + ТЭола.

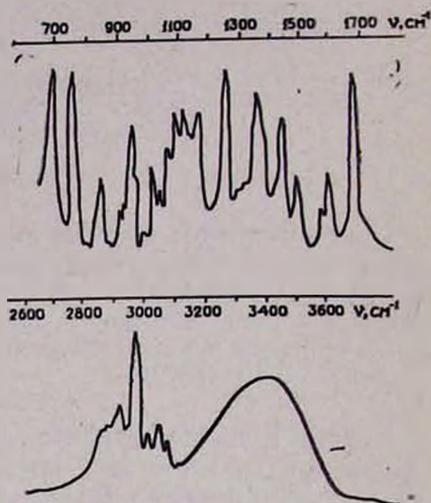


Рис. 2. ИК спектры продуктов реакции ГПК + ТЭола + Cu<sup>2+</sup>.

Интересно отметить, что в отсутствие и в присутствии Me<sup>2+</sup> получаются одинаковые полярограммы. Альдегид образуется только в непосредственной реакции между ROOH и аминоспиртом (рис. 3). Эти данные согласуются с ранее полученными кинетическими результатами [1].

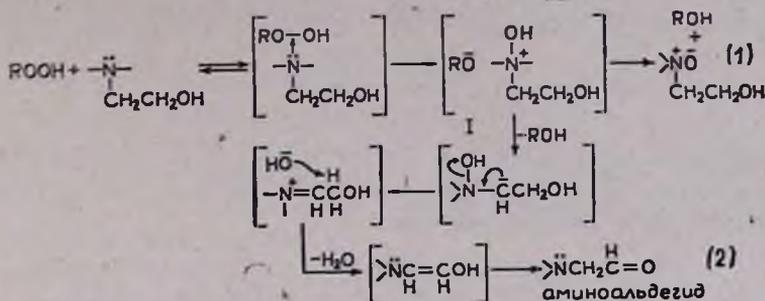
Учитывая полученные экспериментальные, а также литературные данные [1, 4], химизм образования конечных продуктов объясняется следующим образом\*.

1. Для непосредственной реакции ГПК с аминоспиртами (ТЭола, ДЭола и др., кроме МЭола). В качестве примера рассматривается реакция ГПК + ТЭола.

Первый акт реакции пероксидов, в частности гидропероксидов с аминами в воде,—это образование комплекса I.

Механизм распада промежуточного комплекса (I) зависит от природы R для данного амина и растворителя. Распад по пути (1) соответствует радикалу (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, а по пути (2)—радикалу C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

\* Приведенные в схемах заряды частиц (RO<sub>2</sub><sup>-</sup>, RO<sub>2</sub><sup>•-</sup> и др.) представляют тенденцию к перераспределению электронной плотности.



Из этих двух схем (1) и (2) следует [4, 5]:

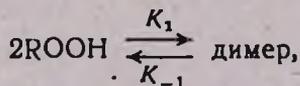
$$W_1 = k_1 [\text{ROOH}] [\text{A}] \quad (3)$$

II. Для катализированной аминспиртом (кроме моноэтанолamina) реакции распада димера гидропероксида. Скорость описывается уравнением [1]

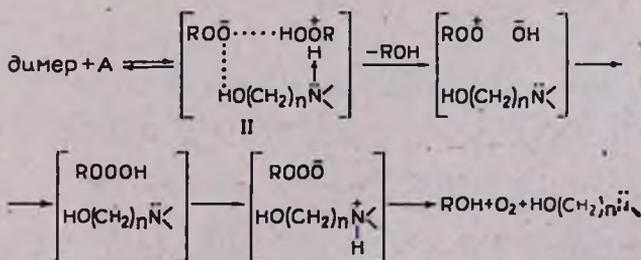
$$W_{\text{кат}} = k_{\text{кат}} [\text{ROOH}]^2 \quad (4)$$

где  $k_{\text{кат}} = k_2 [\text{A}]$ .

На основании этого закона предполагается [1, 8] участие димера гидропероксида кумола в реакции при его каталитическом распаде под действием аминспирта:

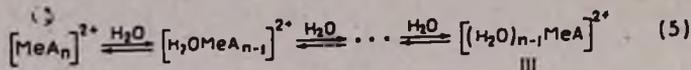


В работе [8] нами было установлено, что щелочь катализирует распад гидропероксида кумола в водных растворах, причем скорость максимальна при  $[\text{ROO}^-]/[\text{ROO}^-] = 1$ . В комплексе II, приведенном ниже, создается именно такое соотношение.  $\text{ROO}^-$  является электронодонором, а связь  $-\text{O}-\text{O}-$  электроноакцептором:  $(\text{ROO}^- \rightarrow \begin{array}{c} \text{RO} \\ | \\ \text{HO} \end{array})$ . На основании этого предполагаются следующие внутрикислечные превращения:

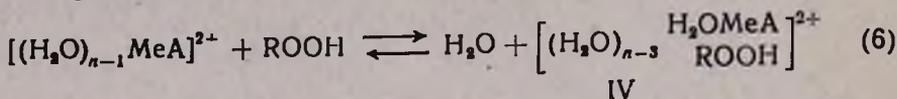


III. Согласно нашим данным, при реакции  $\text{ROOH} + \text{A} + \text{Me}^{2+}$  [3] кинетически активным является катионный комплекс состава  $1\text{Me}^{2+} : 1\text{A}$ . Известно [9], что термодинамически активны амины состава  $[\text{MeA}_n]^{2+}$ , где  $n = 4, 6$ . В частности, при  $\text{Me}^{2+} \equiv \text{Cu}^{2+}$ ,  $n = 4$  и  $[\text{CuA}_4]^{2+}$ .

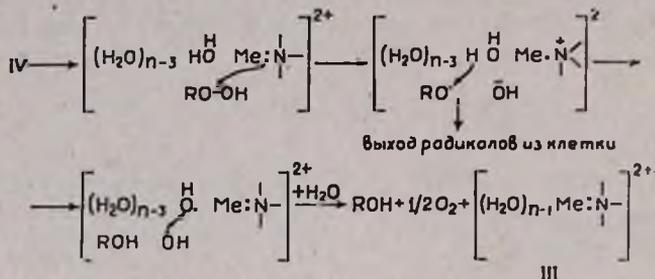
В водных растворах устанавливаются следующие равновесия:



Таким образом, кинетически активным является аква-комплекс III. Реакцию комплекса III с гидропероксидами кумола или *трет*-бутила можно представить следующим образом:



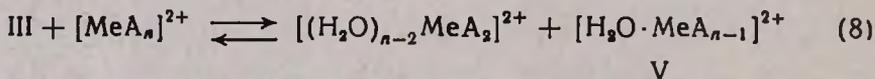
Именно в комплексе IV осуществляется переход либо одного, либо двух электронов от амина к гидропероксиду через катион-катализатор:



По нашим кинетическим данным [3], порядок реакции по ROOH равен единице, что вытекает также из вышесприведенной схемы:

$$W = k_{3\phi} [\text{Me}^{2+}] [\text{A}] [\text{ROOH}] = k_{\text{кат}} \cdot [\text{ROOH}] \quad (7)$$

Однако в ряде случаев [10] порядок реакции по  $\text{Me}^{2+}$  оказывается <1. Это можно объяснить существованием следующего равновесия:



Согласно нашим данным [3], при  $n > 2$  комплексы, в том числе и V, не являются кинетически активными.

**ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՀԻՒՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱՄԻՆ ԵՎ ՀԻՒՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱՄԻՆ + Me<sup>2+</sup> ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ**

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Սպեկտրոսկոպիական և քիմիական անալիզի եղանակներով որոշված են շրային լուծույթներում ընթացող  $\text{ROOH} + \text{A}$  և  $\text{ROOH} + \text{A} + \text{Me}^{2+}$  ռեակցիաների վերջնանյութերը:

Ռեազենտների միջև միջմասնիկային փոխազդեցության սպեկտրալ տվյալները համադրելով կինետիկական տվյալների, ինչպես նաև այն արդյունքների հետ, որոնք ստացվել են կայուն վերջնանյութերի բնույթի մասին, առաջարկված են ուսումնասիրված ռեակցիաների մեխանիզմներ:

# ON THE MECHANISM OF HYDROPEROXIDE + AMINE AND HYDROPEROXIDE + AMINE + $Me^{2+}$ REACTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

S. K. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The reaction products of  $ROOH + A$  and  $ROOH + A + Me^{2+}$  reactions in aqueous solutions have been identified by means of spectral and element analysis methods.

Mechanism of the investigated reactions have been proposed on the basis of intermolecular interaction studies between the reaction components, the kinetics of the above mentioned reactions and the elucidation of the nature of the final products.

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, Успехи химии органических перекисных соединений, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 171.
2. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 75 (1976).
3. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 763 (1979).
4. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 604 (1964).
5. Б. А. Одабабян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Информ. листок Арм. НИИТИ, № 251 и 289 (1970).
6. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977).
7. Неорганическая биохимия, под ред. Эйхгорна, Изд. «Мир», М., 1978, т. II, стр. 89, 466.
8. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 255 (1964).
9. Я. Бьеррум, Образование аминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1972, стр. 100, 105.
10. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 357 (1978).

Армянский химический журнал, том 35, 1982, стр. 11—16

УДК 54—148541.15

## ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИЙ ОБЛУЧЕННЫХ ОКСИДОВ

Г. А. КАЗАРЯН, Э. А. БАКЛАЧЕВ и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев  
им. Э.А.Тер-Газаряна, Кировакан  
Ереванский государственный университет

Поступило 4 VII 1980

Впервые исследовано влияние предварительного радиационного облучения на воздухе на вязкость ( $\eta$ ) и ее температурное поведение суспензий каолина,  $ZnO$ ,  $SiO_2$  в бутаноле, изопропанолe, глицерине, воде, эпоксидной смоле ЭД-20, полнаимидном отвердителе Л-20.

# ON THE MECHANISM OF HYDROPEROXIDE + AMINE AND HYDROPEROXIDE + AMINE + $Me^{2+}$ REACTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

S. K. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The reaction products of  $ROOH + A$  and  $ROOH + A + Me^{2+}$  reactions in aqueous solutions have been identified by means of spectral and element analysis methods.

Mechanism of the investigated reactions have been proposed on the basis of intermolecular interaction studies between the reaction components, the kinetics of the above mentioned reactions and the elucidation of the nature of the final products.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, Успехи химии органических перекисных соединений, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 171.
2. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 75 (1976).
3. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 763 (1979).
4. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 604 (1964).
5. Б. А. Одабабян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Информ. листок Арм. НИИТИ, № 251 и 289 (1970).
6. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977).
7. Неорганическая биохимия, под ред. Эйхгорна, Изд. «Мир», М., 1978, т. II, стр. 89, 466.
8. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 255 (1964).
9. Я. Бьеррум, Образование аминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1972, стр. 100, 105.
10. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 357 (1978).

Армянский химический журнал, том 35, 1982, стр. 11—16

УДК 54—148541.15

## ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИИ ОБЛУЧЕННЫХ ОКСИДОВ

Г. А. КАЗАРЯН, Э. А. БАКЛАЧЕВ и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев  
им. Э.А.Тер-Газаряна, Кировакан  
Ереванский государственный университет

Поступило 4 VII 1980

Впервые исследовано влияние предварительного радиационного облучения на воздухе на вязкость ( $\eta$ ) и ее температурное поведение суспензий каолина,  $ZnO$ ,  $SiO_2$  в бутаноле, изопропанол, глицерине, воде, эпоксидной смоле ЭД-20, полнаимидном отвердителе Л-20.

Установлено, что предварительное облучение на воздухе меняет коллоидные свойства оксидов. Эффективность модификации от дозы облучения носят экстремальный характер.

Рис. 4, библиографические ссылки 13.

Суспензии оксидов широко применяются при получении наполненных полимеров, красок, паст, клеев и т. д. Природные свойства их все меньше удовлетворяют возросшим требованиям техники и потому все шире развиваются способы их модифицирования с целью придания им необходимых свойств.

Определенный интерес представляет радиационный способ модифицирования. В последнее время все шире применяют ионизирующее излучение в гетерогенном катализе [1], в области изменения адсорбционных свойств [2], флотационных процессах [3].

В реологии модифицирование используется для направленного изменения текучести, агрегативной устойчивости, прочности коллоидных структур и т. д., Широко используются химический и адсорбционный методы модифицирования. Однако в литературе отсутствуют работы по изучению влияния  $\gamma$ -радиации на реологические свойства.

Нам представлялось интересным исследовать реологические свойства дисперсий, содержащих предварительно облученную в атмосфере воздуха твердую фазу.

#### Методика эксперимента

Оксиды облучали на воздухе при комнатной температуре на изотопной ( $Co^{60}$ )  $\gamma$ -установке с интенсивностью  $50 \text{ рад/с}$ . Вязкость измеряли на вискозиметрах Хеллера и ротационном «Реотест-2» на цилиндрах  $S_1$  и  $H$ . Точность термостатирования составляла  $\pm 0,5^\circ$ . Суспензии  $SiO_2$  в ЭД-20 и Л-20 диспергировали в течение 30 мин при  $\gamma = 3,0 \text{ с}^{-1}$  и  $75^\circ$ . Температурную зависимость вязкости определяли при  $\gamma = 0,3 \text{ с}^{-1}$  и скорости охлаждения  $0,5^\circ/\text{мин}$ .

Точность воспроизведения результатов на обоих вискозиметрах была в пределах 6%.

#### Обсуждение результатов

Изучению реологии двухфазных систем посвящено много работ. Известно, что аномалия вязкости является следствием образования коллоидных структур и увеличения эффективной объемной доли твердой фазы в результате адсорбции полимера [4, 5]. Адсорбционный слой создает новую поверхность с меньшей межфазной энергией, т. к. насыщает активные центры поверхности [6]. При прочных взаимодействиях между компонентами температурная зависимость вязкости не зависит от степени наполнения. Если взаимодействия слабые или велика степень наполнения, так что адсорбционные слои тонки и не обеспечивают стабилизации частиц, на температурный ход вязкости накладывается также температурное разрушение образующихся агрегатов [7, 8]. Прочность структур растет с увеличением поверхностной энергии ( $W_{уд}$ ) наполнителя [9].

На рис. 1 приведена температурная зависимость вязкости суспензий  $\text{SiO}_2$  в Л-20. Известно, что состояние предельного диспергирования является неравновесным. С течением времени система приходит к равновесию в результате уменьшения межфазной поверхности, чему способствуют механические воздействия, ускоряющие процесс агрегации [10, 11].

Как видно, температурные зависимости вязкости модифицированной суспензии до концентрации 8 вес. % идентичны, изменяется лишь значение вязкости. При концентрации 10 вес. %, на температурной зависимости появляется аномальная область уменьшения вязкости при уменьшении температуры. Это связано, по нашему мнению, с образованием агрегатов, которые наряду с первичными частицами образуют коллоидно-тиксотропную структуру. В контрольных суспензиях аномалия поведения проявляется при меньших концентрациях.

Вязкость суспензии модифицированного оксида до концентрации 8 вес. % больше контрольной, а температурная зависимость вязкости суспензий с облученным  $\text{SiO}_2$  не зависит от степени наполнения. Это означает, что модифицированная суспензия более гомогенна и более стабилизирована в сравнении с контрольной и, следовательно, лучше взаимодействует со средой диспергирования [8].

Концентрационная зависимость в свойствах суспензии указывает на важную роль толщины адсорбционных слоев в стабилизации частиц. Во всех случаях образование тонких слоев при больших наполнениях (недостаток фазы диспергирования) приводит к дестабилизации, и в системе уменьшается свободная энергия путем увеличения числа взаимодействий между частицами [10]. В системе образуется тем больше агрегатов, чем больше  $W_{\text{уд}}$ . При увеличении толщины адсорбционного слоя, когда частицы стабилизированы, возможно образование коллоидно-тиксотропных структур с тем большей прочностью, чем больше  $W_{\text{уд}}$  [9].

Нами ранее установлено увеличение толщины адсорбционного слоя при бесконечно больших градиентах сдвига и уменьшение структурной вязкости в высоконаполненных суспензиях модифицированных оксидов относительно контрольных. Оба эти факта говорят о возрастании поверхностной энергии оксида после облучения. Действительно, для агрегативно неустойчивых суспензий уменьшение структурной вязкости связано

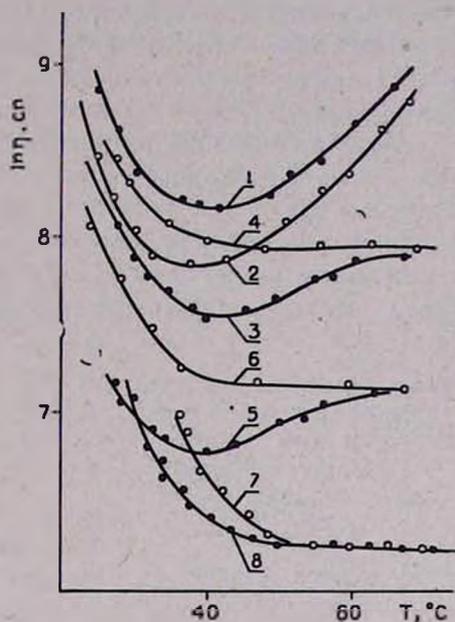


Рис. 1. Зависимость вязкости суспензий  $\text{SiO}_2$  в низкомолекулярном полиамиде Л-20: 1, 2 — 10; 3, 4 — 8; 5, 6 — 6; 7, 8 — 4 вес. %. Здесь и далее:  $\circ$  — 15 крад,  $\bullet$  — контроль.

с агрегированием, т. к. в этом случае часть поверхности не участвует в образовании пространственной коллоидной структуры. Большая толщина адсорбционного слоя при больших механических воздействиях указывает на усиление прочности связи полиамида Л-20 с поверхностью модифицированной  $\text{SiO}_2$ . В пользу вывода об увеличении  $W_{\text{уд}}$  модифицированной  $\text{SiO}_2$  говорит также вышеприведенный факт увеличения вязкости в области малых концентраций [9]. Аналогичные результаты получены для суспензий в ЭД-20.

Нами исследованы реологические свойства модифицированных оксидов в низкомолекулярных средах. В отличие от полимеров низкомолекулярные среды при адсорбции образуют слой малой толщины. Гидродинамические эффекты, связанные с увеличением объемной доли частиц в результате адсорбции, малы, и в увеличении вязкости большую роль играет коллоидно-тиксотропная структура.

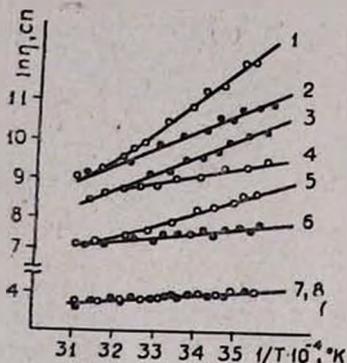


Рис. 2. Зависимость вязкости суспензий в бутаноле от обратной температуры: 1, 2 —  $\text{ZnO}$ , 30 вес. %; 3, 4 — каолин, 20 вес. %; 5 — 8 — 10 вес. %; 5, 6 —  $\gamma = 8,1$ , 7, 8 —  $13 \cdot 10 \text{ c}^{-1}$ .

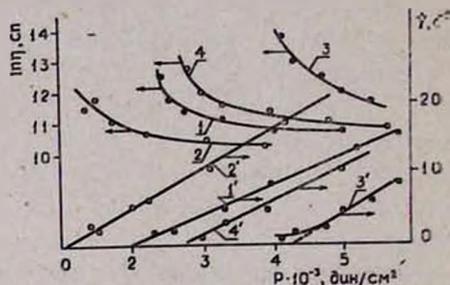


Рис. 3. Зависимость вязкости и градиента сдвига от напряжения сдвига (каолин, 50 вес. %): 1, 1', 2, 2' — бутанол, 3, 3', 4, 4' — изопропанол.

Вязкость суспензии модифицированного каолина больше контрольного до концентрации твердой фазы 10 вес. % (рис. 2, кр. 5,6), при больших же концентрациях вязкость меньше (рис. 2, кр. 3, 4). Во всех случаях разница уменьшается при механических воздействиях (рис. 2, кр. 7,8, рис. 3) и при нагревании (рис. 2, кр. 1—6).

Объяснение этого факта не выходит за рамки вышеприведенных рассуждений. Увеличение поверхностной энергии облученного оксида является причиной образования коагуляционно-тиксотропной структуры повышенной прочности при малых степенях наполнения (избыток среды диспергирования) и агрегирования частиц при больших степенях (недостаток фазы). Уменьшение предела текучести может быть связано с уменьшением концентрации частиц, т. е. агрегацией (рис. 3). Изменение энергии активации вязкого течения на  $8 \div 10 \text{ кДж/моль}$ , а также температура перехода ( $40\text{—}70^\circ$ ) позволяют предположить, что за дополнительную стабилизацию структурной сетки ответственны водородные связи.

Температурный переход зависит от количества центров на поверхности аналогично [12] и, как видно, от дозы облучения. Он имеет экстремальный характер с максимумом при 15 крад. В данной работе эта доза использована нами для модифицирования всех оксидов (рис. 4).

Как известно, полиамид имеет в своих цепях акцепторы протонов. Исходя из того, что взаимодействие облученного  $\text{SiO}_2$  с полиамидом больше контрольного, можно предположить, что облучение приводит к увеличению числа протонированных активных центров поверхности оксидов.

К сказанному следует добавить, что измерения вязкости суспензий в воде и глицерине не выявили аномалии, хотя оксид после высушивания проявлял аномалию в использованных в работе средах. Отсюда видно, что эффект облучения сохраняется, но не проявляется. Возможно, что причиной этому является большое поверхностное натяжение воды и глицерина.

Способность длительно (более двух лет) сохранять вновь приобретенные свойства, а также малые дозы облучения позволяют считать предлагаемую методику перспективной для малотоннажных наполненных полимеров.

Эффективность вышеприведенной методики модифицирования показана нами ранее на наполненных эпоксидных клеях [13].

Авторы благодарны сотруднику радиационной лаборатории ИФИ АН Арм. ССР И. Гамбарян за оказанную помощь при облучении оксидов.

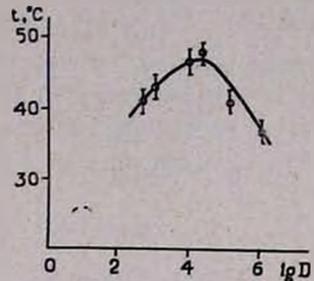


Рис. 4. Зависимость температуры перехода вязкого течения от дозы облучения (каолин в бутаноле, 10 вес. %).

## ՕԴՈՒՄ ՃԱՌԱԳԱՅԹՎԱԾ ՀԱՆՔԱՅԻՆ ՊԻԿՄԵՆՏՆԵՐԻ ԻՆՈՂՈԳԻԱԿԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԲԱՎԱԶՈՎ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիսպերսիայի հանքային պիգմենտների ( $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  և կառլին/-ի) մածուցիկության և ագրեգատային կայունության ադիացիոն ճառագայթման ազդեցությունը (ռենտգենյան և  $\gamma$ -ճառագայթման) հեղուկ միջավայրում (ն-բուտիլ սպիրտում, էթանոլում, իզոպրոպանոլում, փխցերինում, դիմեթիլ ֆորմամիդում, բուտիլեն գլիկոլում, դիէթիլենտրիամինում և այլն):

Որոշված է վերը նշված պիգմենտների սուսպենզիաների մածուցիկ հոսունության ակտիվացման էներգիան:

Ենթադրվում է, որ ճառագայթումը հանքային պիգմենտների մակերևութի վրա առաջացնում է թթվային բնույթի նոր կենտրոններ:

# RHEOLOGICAL FEATURES OF MINERAL PIGMENTS EXPOSED TO RADIATION IN LIQUID MEDIA

G. A. KAZARIAN, E. A. BAKLACHOV and N. M. BEYLERIAN

The effect of radiation (x-rays and  $\gamma$ -rays) on the viscosity and the aggregate stability of the dispersion of mineral pigments ( $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $V_2O_5$  and kaolin) in liquid media (*n*-butyl alcohol, ethanol, isopropanol, glycerol, dimethylformamide atc.) has been studied. Viscous flow activation energies of the suspensions of the above-mentioned pigments have been determined. It has been suggested that radiation forms new centers acidic in nature.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченко, Л. Л. Козлов, В. С. Кориунов, в сб. «Действие излучений высокой энергии на катализаторы и полипропилен», Изд. «Наукова Думка», Киев, 1974, стр. 14.
2. С. Е. Ерматов, Т. Тусеев, ЖФХ, 54, 2528 (1980).
3. Р. М. Шафеев, В. А. Чентурия, В. П. Якушин, Влияние ионизационных излучений на процесс флотации, Изд. «Наука», М., 1971.
4. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, В. Ф. Шумский, ВМС, А15, 2106 (1973).
5. А. Я. Малкин, в сб. «Композиционные полимерные материалы», Изд. «Наукова Думка», Киев, 1975, стр. 60.
6. П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин, Физическая химия пигментов и пигментированных материалов, ЯПИ, Ярославль, 1979, стр. 53.
7. Ю. С. Липатов, В. Ф. Шумский, И. П. Гетманчук, II Всесоюзн. конф. по химии и физико-химии олигомеров, Черногловка, 1979, стр. 23.
8. Ж. К. Гилядов, В. Ю. Эрман, С. Н. Толстая, Колл. ж., 37, 545 (1975).
9. В. Н. Манин, А. Н. Громов, Лонг-Дик-Туан, в кн. «Наполнители полимерных материалов», МДНТП, М., 1977, стр. 170.
10. Н. Б. Урьев, Э. И. Спивак, Колл. ж., 43, 184 (1981).
11. Т. Г. Шалопалкина, С. И. Ерохина, И. Д. Кулешова, В. А. Алещенко, А. А. Трапезников, Колл. ж., 43, 107 (1981).
12. В. Ф. Шумский, С. А. Зубко, Н. И. Лицов, Л. В. Хайленко, Ю. С. Липатов, ВМС, 14, 1409 (1972).
13. Г. А. Казарян, Г. А. Айрапетян, О. И. Наумова, В. А. Саркисян, Т. Н. Навасардян, Арм. хим. ж., 30, 359 (1977).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.8.532 : 666.192 : 66.046.4

РАЗЛОЖЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В СМЕСИ С КВАРЦЕВЫМ ПЕСКОМ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ

IV. РАЗЛОЖЕНИЕ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Е. М. ХЕЧУМЯН, Р. О. КУУСИК и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Таллинский политехнический институт

Поступило 4 II 1981

Установлено, что процесс разложения гранулированной шихты, приготовленной из сульфата кальция, кварцевого песка и кокса, в печи кипящего слоя (КС)\* и нейтральной газовой среде протекает при относительно низкой температуре—1050—1100°, а скорость разложения при этом в 7—8 раз больше, чем в стационарном слое.

Продукт разложения не спекается при 1200°, что позволяет значительно увеличить удельную производительность аппарата.

Как показали рентгенографические исследования, продукт разложения, полученный при 1100° и выдержке 20 мин, является воластонитом β-модификации.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Исследование скорости термической диссоциации апатитового фосфогипса из гранулированной шихты мольного состава  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{C} = 1 : 1 : 0,5$  на воластонит и  $\text{SO}_2$  в стационарном слое (в лодочке в токе азота) показало, что при 1100 и 1200° процесс завершается в течение 2 и 1 ч, соответственно [1]. При восстановительном обжиге разложение фосфогипса на  $\text{CaO}$  и  $\text{SO}_2$  в печи кипящего слоя показало значительную интенсификацию процесса по сравнению со стационарным слоем [2—4].

Целью настоящей работы является установление возможности интенсификации процесса разложения гранулированных шихт апатитового фосфогипса на воластонит и  $\text{SO}_2$  в псевдоожигенном слое.

Методика экспериментов и обсуждение результатов

Опыты проводились в лабораторной печи КС (рис. 1). Шахта печи—шамотная труба высотой 710 мм с площадью сечения 28,26 см<sup>2</sup> (d = 60 мм). В нижней части шахты расположены отверстия для разжиговой горелки и пробоотборника (7), а также отверстия (8) для загрузки материала в печь и визуального наблюдения за процессом.

\* Опыты проводились на лабораторной установке КС Таллинского политехнического института.

В качестве топлива применялся пропан-бутан, подаваемый в печь через пористую решетку (5) после предварительного смешения с воздухом и азотом в смесительной камере (9). Количество подаваемого воздуха

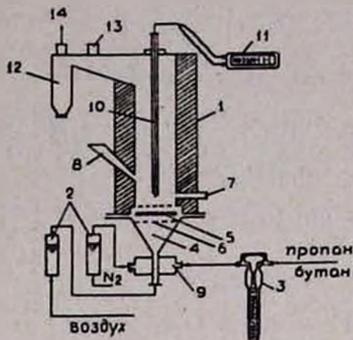


Рис. 1. Схема лабораторной установки „КС“.

и азота из баллона замерялось с помощью ротаметра (2), а количество пропан-бутана — реометром (3). Отходящие печные газы из циклона (12) типа НИИОГаз выбрасывались в атмосферу через газопровод (14). Температура в печи измерялась платино-платинородиевой термопарой в центре слоя. Скорость газового потока в опытах составляла 3,2—4 м/с, а концентрация кислорода в отходящих газах — 0,5%. Состав исходной гранулированной шихты был рассчитан, исходя из соотношения ее компонентов —  $\text{CaSO}_4$  :  $\text{SiO}_2$  : С в пределах 1 : 1,27 : 0,64. Были использованы фосфогипс, кварцевый песок и кокс, хим. состав которых

указан в [1]. Содержание этих компонентов соответственно составляло (%): 61,8; 33,5 и 4,46.

Химический состав шихты приведен в таблице.

Таблица

Химический состав шихты

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{SO}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	F	п. п. п.	C	$\Sigma$ , %
33,9	1,05	0,36	24,6	35,8	0,28	0,06	0,31	3,4	99,76

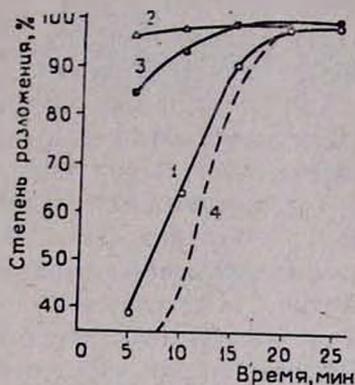
Количество подаваемой шихты указанного состава с размером гранул +1—2 мм в каждом опыте измерялось мензуркой и составляло 200—300 мл. Сначала на решетку печи загружали инертный материал (апатит мелкой фракции—1 мм) с целью уменьшения до минимума влияния застойной зоны и обеспечения минимального и равномерного для всех частиц времени подогрева. Через определенный промежуток времени (5, 10, 15, 20 и 25 мин) отбирали пробы, отделяя инертный материал просеиванием.

Обоженный продукт подвергали химическому анализу [4, 5] на содержание  $\text{SO}_3$ , CaS, а также рентгенографическому анализу с целью установления времени завершения процесса силикатообразования. Химический анализ полученных образцов показал отсутствие сульфидной серы [5].

Влияние продолжительности и температуры обработки фосфогипсовой шихты на степень разложения характеризуется кривыми, приведенными на рис. 2, из которого видно, что разложение фосфогипса при 1050° протекает с низкой скоростью и достигает 39% при выдержке 5 мин. С повышением температуры на 50° (1100°) степень разложения резко увеличивается и уже за 5 и 10 мин достигает 96 и 97,5%, соответственно.

Далее процесс замедляется и через 20 мин практически происходит полное разложение. Более высокая степень разложения (99%) достигается за 15 мин. при 1200° (кр. 3).

Рис. 2. Зависимость степени разложения фосфогипса от продолжительности опыта при: 1—1050, 2—1100° ( $d=1-2$  мм), 3—1200° ( $d=2-3$  мм), 4—литературные данные по разложению фосфогипса без кремнеземистой добавки.



Сопоставление данных по разложению гранулированной шихты размером гранул +2—3 мм при 1200° (кр. 3) и +1—2 мм при 1100° (кр. 2) показывает, что степень разложения в начале процесса для гранул +2—3 мм значительно ниже, чем для гранул +1—2 мм при одинаковой выдержке. Однако при 20-минутной выдержке степень разложения в обоих случаях выравнивается и роль температуры в исследуемых условиях незначительна.

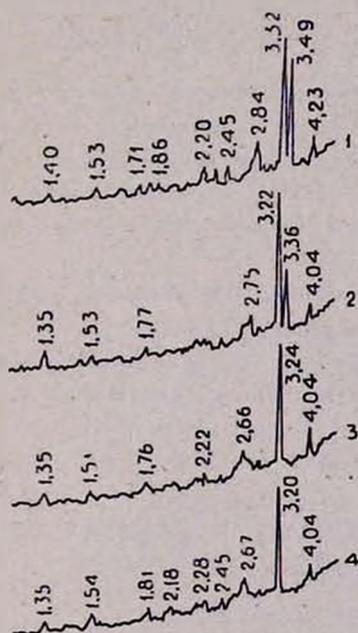


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных при 1050° с изотермической выдержкой: 1—0, 2—5, 3—10, 4—20 мин.

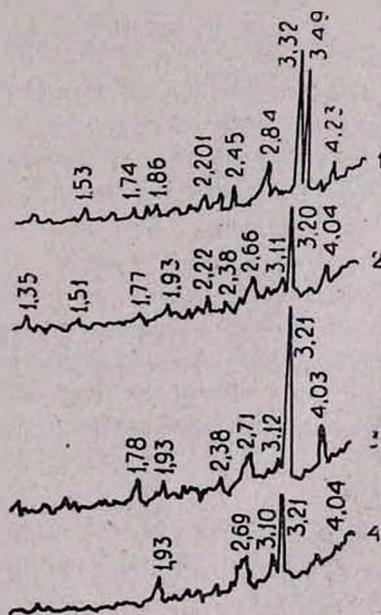


Рис. 4. Рентгенограммы образцов, полученных при 1100° с изотермической выдержкой: 1—0; 2—5; 3—10; 4—25 мин.

Известно, что добавка углеродистых восстановителей снижает температуру реакции и ускоряет разложение гипса [8]. С целью установ-

ления эффекта кремнеземистых добавок на рис. 2 (кр. 4) приведены данные, полученные при разложении фосфогипса в смеси с коксом (6.1% от массы фосфогипса), без кремнеземистой добавки [4]. Как следует из полученных результатов, добавка  $\text{SiO}_2$  резко ускоряет разложение, особенно вначале процесса, при этом даже при 1200—1250° исключается явление спекания шихты.

Рентгенограммы образцов, снятые на установке ДРОН-1,5, показывают сравнительно медленное превращение исходных компонентов на волластонит [7] при 1050° (рис. 3, кр. 4). При 20-минутной выдержке еще сохраняются интенсивно выраженные линии сульфата кальция и свободного  $\alpha$ -кварца. При 1100° и 25-минутной выдержке практически полностью завершается образование волластонита (рис. 4, кр. 4). Продукт реакции не спекается.

Таким образом, установлена эффективность использования печи кипящего слоя для проведения данного процесса, протекающего при 1100—1200° с высокой интенсивностью и стабильно, без нарушения режима псевдоожижения.

#### ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԻՉ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԿՎԱՐՑԱՑԻՆ ԱՎԱՋԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ

##### IV. ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՊՍԵՎՊՈՉԵՂՈՒԿԱՑԻԱՍ ՇԵՐՏՈՒՄ

Ե. Մ. ԽԵՉՈՒՄՅԱՆ, Ռ. Օ. ԿՈՒՍԻՍԻԿ և Գ. Չ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հաստատված է, որ գնդիկավորված բովախառնուրդի (պատրաստված կալցիումի սուլֆատի, կվարցային ավազի և կոքսի խառնուրդից) քայքայման պրոցեսը եռացող շերտով վառարանում, շեղոք գազային միջավայրում, համեմատաբար ցածր շերմաստիճանում (1050—1100), ընթանում է մեծ արագությամբ և քայքայման արագությունը 7—8 անգամ մեծ է քան անշարժ ստացիոնար պայմաններում:

Քայքայման արգասիքը 1200-ում չի բովվում, որը հնարավորություն է տալիս մեծածնեղու ապարատի արտադրողականությունը:

Քայքայման արգասիքի ունեցնող ռաֆիական հետադոտությունը ցույց է տալիս, որ 1100-ում 20 րոպե տևողությամբ խառնուրդի քայքայման ժամանակ ստացվում է  $\beta\text{-CaSiO}_3$ :

#### DECOMPOSITION OF CALCIUM SULPHATE IN A REDUCTIVE MEDIUM, IN THE PRESENCE OF QUARTZ SAND

##### IV. DECOMPOSITION IN FLUIDIZED BEDS

J. M. KHECHUMIAN, O. P. KUUSIK and G. O. GRIGORIAN

It has been established that the decomposition process of a granular mixture, prepared from calcium sulphate, quartz and coke, in a boiling layer furnace and in a neutral gas medium proceeds with a great velocity at relatively low temperatures (1050°—1100°C) and the decom-

position rate is about 7—8 times greater than that under stationary layer conditions.

The decomposition product was not calcinated at 1200°C, providing a significant increase in the productivity of the apparatus.

Roentgenographical investigations of the decomposition product show that  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> is formed at 1100°C during the decomposition of the mixture within twenty minutes.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. М. Хечумян, Л. А. Гюламирян, Д. И. Алумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 939 (1979).
2. С. И. Вольфкович, В. А. Жукова, Л. М. Бердеха, И. А. Рублева, Хим. пром., 2, 113 (1969).
3. С. И. Вольфкович, В. А. Жукова, Р. Г. Азиев, В. М. Кутняшенко, Хим. пром., 2, 107 (1971).
4. Р. О. Куусик, А. А.-М. Нууси, М. А. Вейдерма, Доклады научно-техн. информации «Минеральные удобрения и их применение в сельском хозяйстве», Варна, 1978, стр. 142.
5. Анализ минерального сырья, под ред. Ю. Н. Кшиповича и Ю. В. Марачевского, Госхимиздат, М., 1956, стр. 176.
6. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 326.
7. В. И. Михеев, Рентгенографический определитель минералов, Госгеологиздат, М., 1957, стр. 675.
8. П. П. Будников, Гипс и его исследование и применение, Стройиздат, 1943.

Армянский химический журнал, том 35, 1982, № 1, стр. 21—26

УДК 541.123.6+541.78+546.32+546.33

### ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ BaCl<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O ПРИ 20°C

В. Д. ГАЛСТЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН, С. А. ГРИГОРЯН,  
Ф. С. ШАХНАЗАРЯН и Н. О. ЗУЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 II 1979

Проведено изучение системы BaCl<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O методами растворимости, измерением pH, удельной электропроводности фильтратов и кажущихся объемов осадков, в результате которого установлено, что при молярном соотношении в исходной смеси SiO<sub>3</sub><sup>-2</sup>/Ba<sup>+2</sup>=1 и выше осаждается гидрометасиликат бария BaSiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O.

Исследование проводилось в интервале молярного соотношения исходной смеси SiO<sub>3</sub><sup>-2</sup>/Ba<sup>+2</sup>=0,1÷6. Гидрометасиликат бария подвергался термографическому, рентгенографическому, кристаллооптическому анализам. Сняты ИК спектры.

Рис. 6, табл. 1, библиограф. ссылок 11.

position rate is about 7—8 times greater than that under stationary layer conditions.

The decomposition product was not calcinated at 1200°C, providing a significant increase in the productivity of the apparatus.

Roentgenographical investigations of the decomposition product show that  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> is formed at 1100°C during the decomposition of the mixture within twenty minutes.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. М. Хечумян, Л. А. Гюламирян, Д. И. Алумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 939 (1979).
2. С. И. Вольфкович, В. А. Жукова, Л. М. Бердеха, И. А. Рублева, Хим. пром., 2, 113 (1969).
3. С. И. Вольфкович, В. А. Жукова, Р. Г. Азиев, В. М. Кутняшенко, Хим. пром., 2, 107 (1971).
4. Р. О. Куусик, А. А.-М. Нууси, М. А. Вейдерма, Доклады научно-техн. информации «Минеральные удобрения и их применение в сельском хозяйстве», Варна, 1978, стр. 142.
5. Анализ минерального сырья, под ред. Ю. Н. Кшиповича и Ю. В. Марачевского, Госхимиздат, М., 1956, стр. 176.
6. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 326.
7. В. И. Михеев, Рентгенографический определитель минералов, Госгеологиздат, М., 1957, стр. 675.
8. П. П. Будников, Гипс и его исследование и применение, Стройиздат, 1943.

Армянский химический журнал, том 35, 1982, № 1, стр. 21—26

УДК 541.123.6+541.78+546.32+546.33

### ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ BaCl<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O ПРИ 20°C

В. Д. ГАЛСТЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН, С. А. ГРИГОРЯН,  
Ф. С. ШАХНАЗАРЯН и Н. О. ЗУЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 II 1979

Проведено изучение системы BaCl<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O методами растворимости, измерением pH, удельной электропроводности фильтратов и кажущихся объемов осадков, в результате которого установлено, что при молярном соотношении в исходной смеси SiO<sub>3</sub><sup>-2</sup>/Ba<sup>+2</sup>=1 и выше осаждается гидрометасиликат бария BaSiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O.

Исследование проводилось в интервале молярного соотношения исходной смеси SiO<sub>3</sub><sup>-2</sup>/Ba<sup>+2</sup>=0,1÷6. Гидрометасиликат бария подвергался термографическому, рентгенографическому, кристаллооптическому анализам. Сняты ИК спектры.

Рис. 6, табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Исследование возможности получения различных силикатов бария проводилось в ряде работ [1—8].

Для получения гидрометасиликата бария из водных растворов  $BaCl_2$  и  $Na_2SiO_3$  в [5] синтез проводился в гидротермальных условиях. Было показано, что гидросиликат бария с отношением  $BaO/SiO_2=1$  образуется при  $t>100^\circ$ , при  $t<100^\circ$  получают аморфные осадки с отношением  $BaO/SiO_2<0,9$ .

Для выяснения вопроса о характере взаимодействия солей щелочноземельных металлов с силикатом натрия в водных растворах автор [6] подвергал рефрактометрическому исследованию реакции между силикатом натрия, солями магния, кальция, стронция и бария.

Рефрактометрическое исследование показало, что вышеуказанные соли (хлориды, нитраты) реагируют с  $Na_2SiO_3$  в молекулярных отношениях, близких 1:1 [6].

Для увеличения выхода конечного продукта—гидросиликата бария люминофорного состава (последний в определенной мере гидролитически расщепляется в горячей воде), синтез из  $BaCl_2$  и  $Na_2SiO_3$  проводился при  $20^\circ$  в спирто-щелочно-водной среде [8]. Это позволило авторам [6] получить кристаллический силикат бария с выходом до 95%.

Реакционная способность гидросиликата бария по отношению к  $CO_2$  была показана в [7]:  $BaSiO_3 \cdot 5,3H_2O$  в присутствии  $CO_2$  разлагается, по-видимому, через стадию гидролитического расщепления до  $BaCO_3$ . Имеющиеся в литературе данные несколько разобщены и, кроме того, отсутствуют данные о физико-химических свойствах выделенных силикатов бария [5, 8]. Целью настоящей работы является детальное физико-химическое исследование системы  $BaCl_2 \cdot Na_2SiO_3 \cdot H_2O$ .

### Экспериментальная часть

Исследование проводилось методами изучения растворимости, измерением pH, удельной электропроводности фильтратов, кажущихся объемов осадков.

Методика эксперимента описана нами ранее [9]. Применялся 2-водный хлористый барий марки «ч.д.а.» и девятиводный метасиликат натрия марки «х. ч.». Фильтраты и хорошо отмытые дистиллированной водой, высушенные при комнатной температуре осадки (полученный осадок практически не растворим в воде) анализировались на  $SiO_2$  и  $BaO$ , осаждаемые соответственно соляной и серной кислотами (табл.).

Построенная по данным таблицы кривая растворимости (рис. 1) показывает, что при взаимодействии хлористого бария с метасиликатом натрия образование соединения происходит при молярном соотношении исходной смеси  $SiO_3^{-2}/Ba^{+2}(n)=1$ . Составы осадков рассчитаны методом «остаточных концентраций». При  $n=1$  осаждается гидрометасиликат бария  $BaSiO_3 \cdot 5,3H_2O$  (рис. 1, табл.).

Повышение концентрации метасиликата натрия ( $n>1$ ) не влияет на состав осадка, т. к. последующие вводимые количества метасиликата натрия не реагируют с хлористым барием.

Таблица

Взаимодействие в системе  $BaCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$  при постоянной концентрации  $BaCl_2$  в исходном растворе 0,25 моль/л

Исходный раствор			Жидкая фаза				Твердая фаза			Состав осадка	
состав, моль/л		исход. моляр. отнош. $SiO_3^{-2}/Ba^{+2}$	состав, моль/л		удельная электропроводность, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	рН	кажущ. объем осадка, $см^3$	состав, масс. %			
$SiO_3^{-2}$	$Ba^{+2}$		$SiO_3^{-2}$	$Ba^{+2}$				$SiO_2$	$BaO$		$H_2O$
0,025	0,25	0,10	не обн.	0,180	0,035	6,2	57	—	—	—	$2,8BaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$
0,625	0,25	0,25	.	0,150	0,045	6,4	65	—	—	—	$1,5BaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$
0,125	0,25	0,50	.	0,094	0,044	6,8	72	—	—	—	$1,28BaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$
0,187	0,25	0,75	.	0,040	0,047	7,1	81	—	—	—	$1,1BaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$
0,250	0,25	1,00	.	не обн.	0,05	7,7	91	18,1	50,2	31,7	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
0,312	0,25	1,25	0,0131	.	0,07	10,6	91,5	—	—	—	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
0,375	0,25	1,50	0,124	.	0,079	10,8	91	18,1	48,2	32,6	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
0,437	0,25	1,75	0,184	.	0,091	10,9	91,5	—	—	—	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
0,500	0,25	2,00	0,250	.	0,095	11,1	91,2	21,0	54	25	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
0,562	0,25	2,25	0,315	.	0,103	11,25	92	—	—	—	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
0,625	0,25	2,50	0,376	.	0,112	11,75	91,5	—	—	—	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
0,685	0,25	2,75	0,439	.	0,115	11,8	91,5	—	—	—	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
0,750	0,25	3,00	0,500	.	0,120	12,0	91	19,77	51,0	29,33	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
0,875	0,25	3,50	0,625	.	0,125	12,0	91,3	—	—	—	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
1,000	0,25	4,00	0,750	.	0,132	12,2	91,2	—	—	—	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
1,125	0,25	4,50	0,875	.	0,135	12,65	91	—	—	—	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
1,250	0,25	5,00	1,000	.	0,139	12,5	91	19,2	53	27,8	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$
1,500	0,25	6,00	1,25	.	0,141	13,5	90	—	—	—	$BaO \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$

Если сравнить кривые рН, удельной электропроводности фильтратов и кажущегося объема осадка в зависимости от  $n$ , то легко заметить, что при  $n=1$  все эти кривые (рис. 2 а,б,в) имеют изгиб, что подтверждает образование гидрометасиликата бария.

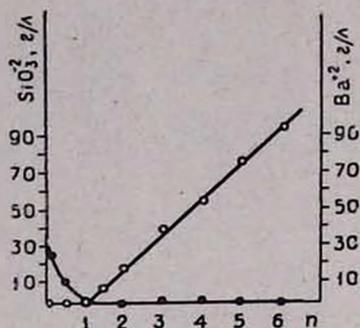


Рис. 1. Кривая растворимости системы  $BaCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$  при  $20^\circ$ .

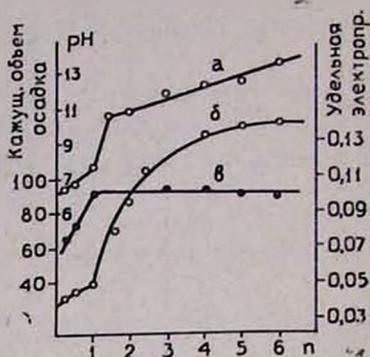


Рис. 2. а—зависимость рН фильтратов от  $n$ . б—зависимость удельной электропроводности фильтратов от  $n$ . в—зависимость кажущегося объема осадков от  $n$ .

Проведен термо- и рентгенографический, кристаллооптический анализы пятиводного гидрометасиликата бария. Сняты ИК спектры. Термограмма имеет эндотермический эффект при  $80^\circ$ , связанный с удалением воды, и экзотермический при  $920^\circ$ , по-видимому, связанный с перекристаллизацией (рис. 3). Гидросиликат бария—кристаллический. Его

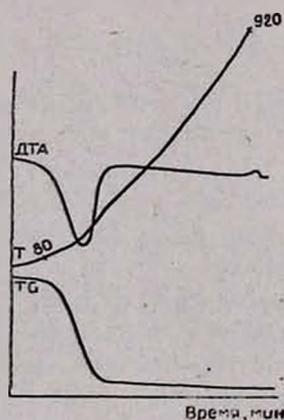


Рис. 3. Кривая нагревания гидрометасиликата бария.

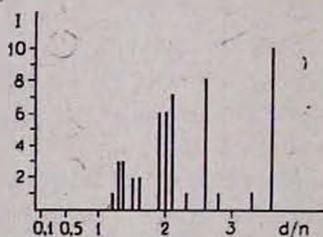


Рис. 4. Дебаеграмма гидрометасиликата бария.

рентгенографические данные приводятся на рис. 4. Кристаллооптический анализ показал, что величина призматических зерен приблизительно равно  $87 \text{ мк}$ , показатель преломления  $N=1,579$ . ИК спектры поглощения синтезированного силиката бария  $BaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$  рассматривали с учетом литературных данных [10—12]. Спектр исследуемого силиката (рис. 5а) содержит сложную группу, не менее чем из 3—4 частич-

но перекрывающихся сильных полос между 900—1160  $\text{см}^{-1}$ , отвечающих колебаниям  $\nu_{\text{ас}}$  SiOSi  $\cdot$   $\nu_{\text{ас}}$  и  $\nu_s$  OSiO (1155, 1017, 1004, 940  $\text{см}^{-1}$ ), и другую группу интенсивных полос ниже 550  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к деформационным колебаниям Si—O (470, 420  $\text{см}^{-1}$ ). В интервале частот 720—780  $\text{см}^{-1}$  обнаруживается группа менее интенсивных полос. Их можно приписывать симметричным колебаниям мостиков Si—O—Si. Число максимумов и частоты колебаний  $\nu_s$  SiOSi (773 и 727  $\text{см}^{-1}$ ) дают основание полагать, что анион представляет собой метасиликатную цепь, т. е. синтезирован гидрометасиликат бария  $\text{BaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

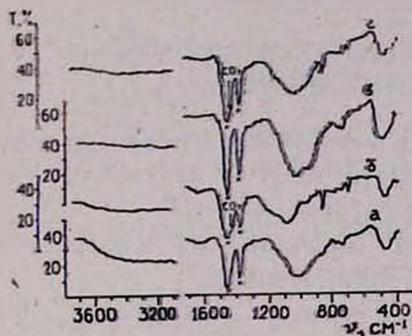


Рис. 5. ИК спектры метасиликата бария.

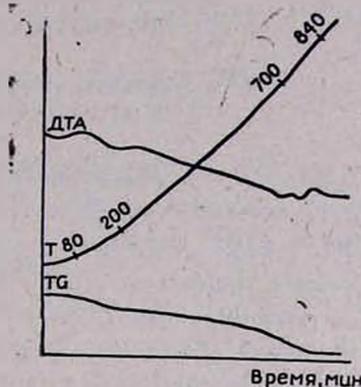


Рис. 6. Кривая нагревания высушенного на воздухе метасиликата бария.

Согласно литературным данным, кристаллы силиката бария  $\text{BaSiO}_3 \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$  разлагаются в присутствии углекислого газа до  $\text{BaCO}_3$  [7]. Нами также наблюдался процесс карбонизации метасиликата бария в присутствии углекислого газа воздуха. Так, свежеприготовленный, высушенный в вакууме гидрометасиликат бария содержит 0,3—0,4%  $\text{CO}_2$ , а высушенный на воздухе за 72—92 ч—14,5—15,8%. Заключение о карбонизации силиката бария было сделано на основании не только химического, но и термического и кристаллооптического анализов, а также посредством изучения ИК спектров.

Кристаллооптический анализ высушенного на воздухе метасиликата бария показал наличие двух фаз, одна из них представлена призматическими зернами, показатель преломления  $N=1,579$ , а вторая—бесцветными точечными зернами,  $N=1,498$ . Второй фазы больше 10%.

Термограмма высушенного на воздухе метасиликата бария имеет новый эндотермический эффект при 700°, связанный с удалением  $\text{CO}_2$ ; наблюдаются потери веса на кривой TG. Термограмма свежеприготовленного силиката бария такого эффекта не имеет (рис. 6).

Исследование ИК спектров высушенного на воздухе метасиликата бария показывает, что, кроме ожидаемых, в спектре присутствуют также полосы поглощения анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  карбоната бария (1454, 861, 697  $\text{см}^{-1}$ ).

Отметим, что в спектрах *a* и *б* наблюдаются полосы поглощения молекулы воды (узкий интервал спектра  $1620-1660 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  и широкий интервал— $3670 \text{ см}^{-1}$  и ниже  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ ). В пользу того, что в области валентных колебаний молекулы воды нет другой прикрывающей полосы, отвечающей валентным колебаниям гидроксильных групп других веществ, говорит тот факт, что спектры чистого и карбонизированного метасиликата бария, высушенного до  $250^\circ$  (рис. 5 в, г), в этой области не содержат ни одной полосы.

$\text{BaCl}_2-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$  ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  $20^\circ\text{C}$ -ՈՒՄ

Վ. Դ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Է. Բ. ՂՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ս. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
Ֆ. Ս. ՇԱԿՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ն. Օ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ

Լուծելիություն, ֆիլտրատների pH-ի, տեսակարար էլեկտրահաղորդականություն, նստվածքների թվացող ծավալների որոշման մեթոդներով ուսումնասիրված է  $\text{BaCl}_2-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$  համակարգը  $20^\circ\text{C}$ -ում:

Ցույց է տրված, որ  $\text{SiO}_3^{-2}/\text{Ba}^{+2} = 1$  հարաբերության դեպքում առաջանում է բարիումի հիդրոմեթասիլիկատը՝  $\text{BaSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :

Ստացված միացությունը ուսումնասիրված է թերմոդրաֆիկ, բյուրեղաօպտիկ, ռենտգենոգրաֆիկ մեթոդներով, հանված է ինֆրակարմիր սպեկտրը:

INVESTIGATION OF THE SYSTEM  $\text{BaCl}_2-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$  AT  $20^\circ\text{C}$

V. D. GALSTIAN, E. B. OGANESSIAN, S. A. GRIGORIAN,  
F. S. SHAKHNAZARIAN and N. O. ZULUMIAN

The title system has been investigated at  $20^\circ\text{C}$  by methods of physical and chemical analyses. The solubility curves, the pH of the filtrates, the specific electrical conductivity and the apparent volume the precipitate depending on the  $\text{SiO}_3^{-2}/\text{Ba}^{+2}$  ratio in the initial mixture have been evaluated. It has been shown that barium hydrometasilicate ( $\text{BaSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) is formed when this ratio is equal to 1. The latter compound has been investigated crystallographically, roentgenographically, thermographically and spectroscopically.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Eskola, Am. J. Si, (5) 4, 345 (1922).
2. W. Jander, J. Wuhler, Z. anorg. chem., 226, 225 (1936).
3. G. Grube, R. Trucksess, Z. anorg. chem., 203, 78 (1931).
4. Э. Келлер, В. Б. Глушкова, ЖНХ, 1, 2283 (1956).
5. Н. Функ, Z. anorg. chem., 296, 46 (1958).
6. И. П. Кондратьева, ЖНХ, 11, 2207 (1966).
7. H. Liebsch, K. Dornberger-Schiff, Acta crystallogr., 11, 371—372 (1958).

8. М. Г. Манвелян, А. С. Саркисян, Г. М. Сагателян, Изв. АН Арм. ССР, 14, 425 (1961).  
9. Г. Г. Бабалян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, И. М. Юзбашян, Арм. хим. ж., 22, 586 (1969).  
10. Н. Моспке, Mineral-spektren, Akad-Verleg, Berlin, 1962.  
11. Н. Моспке, Mineral-spektren, Akad-Verleg, Berlin, 1966.

Армянский химический журнал, том 35, 1982, № 1, стр. 27–31

УДК 546.92+543.25+688.8

## ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

### IV. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и ЧАН КИМ ТЬЕН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 XII 1980

Исследовано взаимодействие платины (IV) с тетраметилтионином (ТМТ). Найдены оптимальные условия амперометрического определения. На фоне 0,1 M NaCl и 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> возможно определение  $1,2 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-5}$  M растворов платины (IV). Определено стехиометрическое отношение платины к тетраметилтионину, равное 1:2. Изучено влияние посторонних ионов и разработана методика амперометрического определения платины.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 8.

Работы, посвященные амперометрическому определению платины, основаны на реакциях окисления-восстановления. Для восстановления платины (IV) предложены йодид калия и тиокарбамид [1—4], окисление платины (II) проводят сульфатом церия [5, 6] и перманганатом калия [7]. Однако в них не представлены реакции осадкообразования. Между тем известен целый ряд соединений, называемых «твердофазными», которые образуются при взаимодействии анионных комплексов с органическими основными красителями.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия галогенидных комплексов платины (IV) с основным красителем триазинового ряда—тетраметилтионином (ТМТ).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследование взаимодействия галогенидных комплексов платины (IV) с ТМТ проводили на собранной амперометрической установке. В качестве индикаторного электрода был применен платиновый микроэлектрод, электрод сравнения—меркуриййодидный. Раствор платины готовили растворением в царской водке определенного количества «х.ч.»

8. М. Г. Манвелян, А. С. Саркисян, Г. М. Сагателян, Изв. АН Арм. ССР, 14, 425 (1961).  
9. Г. Г. Бабалян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, И. М. Юзбашян, Арм. хим. ж., 22, 586 (1969).  
10. Н. Моспке, Mineral-spektren, Akad-Verlag, Berlin, 1962.  
11. Н. Моспке, Mineral-spektren, Akad-Verlag, Berlin, 1966.

Армянский химический журнал, том 35, 1982, № 1, стр. 27–31

УДК 546.92+543.25+688.8

## ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

### IV. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и ЧАН КИМ ТЬЕН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 XII 1980

Исследовано взаимодействие платины (IV) с тетраметилтионином (ТМТ). Найдены оптимальные условия амперометрического определения. На фоне 0,1 н NaCl и 0,1 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> возможно определение  $1,2 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-5}$  М растворов платины (IV). Определено стехиометрическое отношение платины к тетраметилтионину, равное 1 : 2. Изучено влияние посторонних ионов и разработана методика амперометрического определения платины.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 8.

Работы, посвященные амперометрическому определению платины, основаны на реакциях окисления-восстановления. Для восстановления платины (IV) предложены йодид калия и тиокарбамид [1—4], окисление платины (II) проводят сульфатом церия [5, 6] и перманганатом калия [7]. Однако в них не представлены реакции осадкообразования. Между тем известен целый ряд соединений, называемых «твердофазными», которые образуются при взаимодействии анионных комплексов с органическими основными красителями.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия галогенидных комплексов платины (IV) с основным красителем триазинового ряда—тетраметилтионином (ТМТ).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследование взаимодействия галогенидных комплексов платины (IV) с ТМТ проводили на собранной амперометрической установке. В качестве индикаторного электрода был применен платиновый микроэлектрод, электрод сравнения—ртуть-ртутьхлоридный. Раствор платины готовили растворением в царской водке определенного количества «х.ч.»

металлической платины с последующей денитрацией. Раствор ТМТ, известный своей устойчивостью [8], готовили растворением в дистиллированной воде точной навески препарата. Титр ТМТ рекомендуется устанавливать по стандартному раствору платины (IV).

Для выбора потенциала амперометрического титрования галогенидных комплексов платины (IV) ТМТ были изучены вольт-амперные характеристики реагирующих компонентов на различных фонах: 0,1—4 *н*

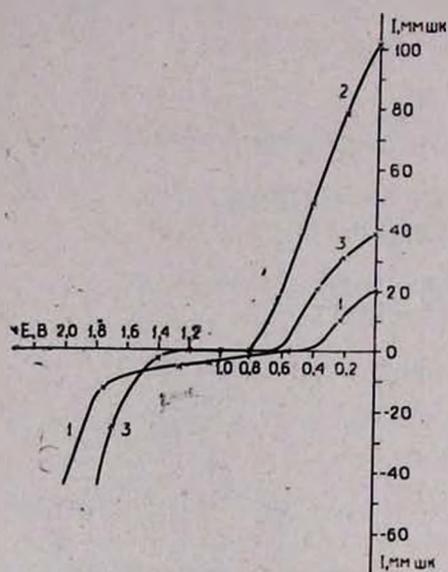


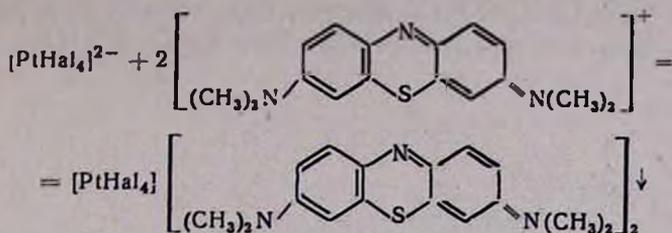
Рис. 1. Вольт-амперные кривые: 1 — фона (0,1 *н*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,1 *н*  $\text{NaCl}$ ), 2 —  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  на фоне 0,1 *н*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,1 *н*  $\text{NaCl}$ , 3 —  $3,2 \cdot 10^{-4}$  М ТМТ на фоне 0,1 *н*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,1 *н*  $\text{NaCl}$ .

растворов соляной, серной и азотной кислот в присутствии 0,1—5 *н* хлорида натрия и бромида калия. Как видно из рис. 1, платина (IV) на указанном фоне восстанавливается, а ТМТ способен как восстанавливаться, так и окисляться на платиновом электроде, что дает возможность амперометрически титровать Pt(IV) по току восстановления платины (IV) и ТМТ при  $E = +0,2-0,4$  В, а также по анодному току реагента при +1,6 В. Соответственно этому кривые титрования будут иметь V и —/—-образный вид. В присутствии бромида титрование платины (IV) ТМТ осуществимо лишь в катодной области при +0,2—0,4 В, т. к. бромид-ион так же, как и ТМТ, способен окисляться в анодной области при вышеуказанном потенциале.

Так как реакционноспособными являются галогенидные комплексы платины, необходимо было выяснить оптимальную концентрацию галогенид-ионов. Были использованы хлорид натрия и бромид калия в концентрации 0,1—5 *н* в 0,1 *н* серной кислоте. Результаты титрования показали, что воспроизводимые данные получаются в присутствии 0,1—4 *н* хлорид- и бромид-ионов. Более высокие концентрации увеличивают затраты ТМТ, что можно объяснить взаимодействием галогенидов с катионом красителя.

Титрование проводили на фоне различных концентраций соляной, серной и азотной кислот в присутствии 0,5 *н* растворов хлорида натрия и бромида калия. Полученные результаты свидетельствуют о возможности титрования платины (IV) ТМТ в пределах кислотности от pH 3,0 до 2 *н* растворов. В этих условиях получаются четкие и хорошо воспроизводимые данные.

Конец химической реакции между галогенидными комплексами платины и ТМТ фиксируется при отношении  $[\text{PtHal}_4]^{2-} : \text{TMT} = 1 : 2$  (рис. 2), что можно представить следующим уравнением:



Для установления концентрации платины (IV), при которой соблюдается основной закон амперометрии, титрование проводили при оптимальных концентрациях хлорид-ионов и кислотности раствора. Исходя из экспериментальных данных установлено, что определение платины (IV) осуществимо в пределах  $1,25 \cdot 10^{-8}$  ( $S_r = 0,0186$ )— $8 \cdot 10^{-7}$  М ( $S_r = 0,0620$ ) растворов на фоне  $0,1$  н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $0,1$  н  $\text{NaCl}$ . Титрование концентраций ниже  $8 \cdot 10^{-7}$  М ограничено из-за растворимости осадка. Определена воспроизводимость метода (табл. 1).

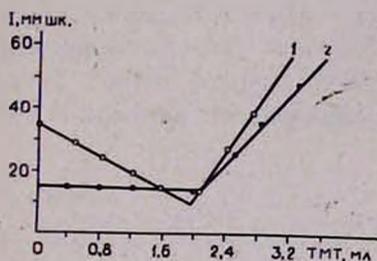


Рис. 2. Кривые амперометрического титрования  $1,0$  мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{Pt(IV)}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$  М ТМТ на фоне  $0,1$  н  $\text{HCl}$  при  $+0,2$  В (1 кр.) и  $+1,6$  В (2 кр.).

Таблица 1  
Воспроизводимость результатов определения платины (IV) тетраметилтионином на фоне  $0,1$  н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $0,1$  н  $\text{NaCl}$  ( $p=0,95$ ,  $n=3$ ,  $V=25$ )

Введено Pt, мг/мл	Найдено Pt, мг/мл	S
0,2340	0,2300	0,00449
0,0195	0,0194	0,000614
0,000156	0,0001534	0,0000095

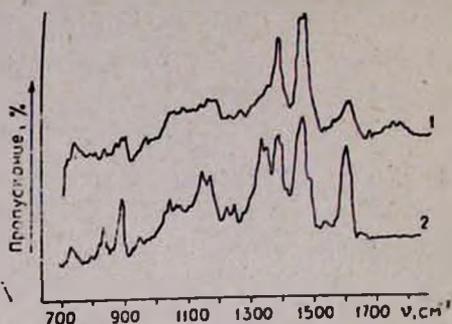
Для выяснения характера связи в образующемся соединении были изучены ИК спектры соединения, полученного в оптимальных условиях титрования, и ТМТ. Осадок промывали до получения бесцветных промывных вод и отрицательной реакции на галогенид-ион. ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде пасты. Чистый краситель и продукт взаимодействия ацидокомплекса платины с тетраметилтионином диспергированы в вазелиновом масле (рис. 3).

Как видно из рис. 3, полосы поглощения ТМТ и конечного продукта идентичны, что свидетельствует об электростатическом характере связи между анионным комплексом платины и катионом ТМТ.

Амперометрическое титрование платины (IV) ТМТ было проведено в присутствии ряда ионов, сопутствующих платине. Установлено, что титрованию  $4 \cdot 10^{-4}$  М раствора платины не мешают тысячекратные количества селена, теллура, цинка, никеля и кобальта, не вступающих ни в химическую, ни в электродную реакции. Медь (II) и железо (III), восстанавливающиеся на катоде, мешают титрованию платины, если его проводить при потенциале  $+0,2$  В. Если же титрование проводить при  $+1,4$  В, то возможно определение платины в присутствии ты-

саячкратных количеств меди и железа (III). Золото и палладий мешают определению платины, т. к. также реагируют с ТМТ.

Рис. 3. ИК спектры: 1 — тетраметилтионина, 2 — продукта взаимодействия ацидокомплекса платины с ТМТ.



Разработанная методика проверена на природном образце. С этой целью 10 г дунита растворяли в соляной кислоте с последующим добавлением азотной кислоты. После отделения нерастворимого остатка раствор денитрировали, далее выпаривали на водяной бане до влажных солей в присутствии 0,1 г хлорида натрия. Влажные соли растворяли в 0,1 н соляной кислоте, доводили до метки в 50 мл мерной колбе и 5 мл аликвоты титровали ТМТ при +1,4 В методом добавок на фоне 0,1 н NaCl и 0,1 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (табл. 2).

Таблица 2

Правильность результатов анализа (метод добавок, n=5, V=25, p=0,95)

Введено Pt, мг/мл	Найдено Pt, мг/мг С	Найдено Pt по разности С, мг/мл	Содержание Pt, г/т	S	$\bar{C} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,0156	0,01768	0,00208	1,04	0,0003	0,00208 ± 0,000415

**ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ**

**IV. Pt (IV)-ի ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆՈՎ**

Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ Լ ԶԱՆ ԿԻՄ ՏԻՆ

Հետազոտված է Pt (IV) փոխազդեցությունը տետրամեթիլթիոնինի հետ: Որոշված է փոխազդեցության ստեխիոմետրիան: Հաստատված են որոշման օպտիմալ պայմանները:

Ուսումնասիրված է կողմնակի իոնների ազդեցությունը:

**BASIC ORGANIC DYES AS AMPEROMETRIC REAGENTS.**

**IV. AN AMPEROMETRIC DETERMINATION OF PLATINUM WITH TETRAMETHYLTHIONINE**

E. N. OVSEPIAN. G. N. SHAPOSHNIKOVA and CHAN KIM TIEN

The interaction of platinum (IV) with tetramethylthionine has been investigated. Optimal conditions for the amperometrical determination of

platinum have been found. A stekhiometric ratio of 1 : 2 between platinum (IV) and tetramethylthionine has been found.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Захаров, Н. Ф. Гавва, О. А. Сонгина, ЖАХ, 31, 746 (1976).
2. Н. Ф. Гавва, О. А. Сонгина, В. А. Захаров, ЖАХ, 30, 1780 (1975).
3. Н. Ф. Гавва, В. А. Захаров, О. А. Сонгина, Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., № 1, 67 (1976).
4. Н. Ф. Гавва, В. А. Захаров, О. А. Сонгина, ЖАХ, 31, 1334 (1976).
5. A. Hulanicki, W. Jedral, S. Rubel, Analyst, 97, 340 (1972).
6. A. Hulanicki, W. Jedral, Chlm. Anal., 19, 765 (1974).
7. Н. Ф. Гавва, О. А. Сонгина, В. А. Захаров, Зав. лаб., 42, 1040 (1976).
8. Е. Н. Овсепян, Л. А. Мехалян, Арм. хим. ж., 29, 18 (1976).

Армянский химический журнал, том 35, 1982, № 1, стр. 31—

#### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.381+547.391+547.398.

### ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП, СОПРЯЖЕННЫХ С С=C СВЯЗЬЮ ГИДРИДАМИ АЛЮМИНИЯ И БОРА

Э. А. МАРКАРЯН и Г. К. АИРАПЕТЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 VIII 1981

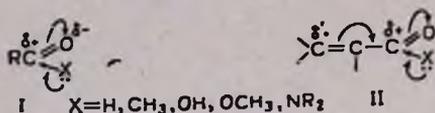
#### В в е д е н и е

Результаты, выводы и обобщения экспериментальных работ относительно получения, условий проведения эксперимента, реакционной способности и др. касательно алюмогидрида лития (АГЛ), натрия боргидрида (НБ), а также гидридов алюминия и бора (ГА и ГБ) в достаточной степени отражены в литературных обзорах [1—4] и книгах [5, 6]. Однако сведения, имеющиеся в литературе относительно восстановления различных функциональных групп, сопряженных с углерод-углеродной двойной связью, весьма противоречивы и нигде не обобщены.

В настоящем обзоре обобщены результаты ряда работ по избирательному восстановлению функциональных групп, сопряженных с двойной связью.

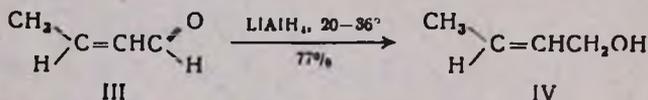
## Восстановление $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений

Для карбонильных соединений I в ряду  $X=H, CH_3, OH, OCH_3, NR_2$  способность подвергаться восстановлению нуклеофильными реагентами  $LiAlH_4, NaBH_4$  уменьшается, и сравнительно мягкий восстанавливающий реагент НБ восстанавливает только альдегиды и кетоны (II,  $X=H, CH_3$ ), в то время как АГЛ успешно восстанавливает все перечисленные функциональные группы. При наличии  $C=C$  связи в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе (II) в результате сопряжения уменьшается положительный заряд на карбонильном углероде, что делает его менее реакционноспособным при атаке гидрид-иона, к тому же увеличивается вероятность восстановления кратной углерод-углеродной связи, обычно инертной в отношении АГЛ и НБ.

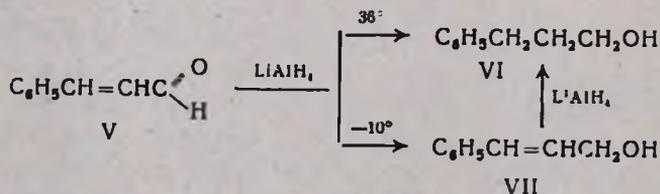


В основном избирательность восстановления карбонильной группы, сопряженной с кратной углерод-углеродной связью, достигается проведением реакции при низких температурах и соблюдением соответствующего порядка прибавления реагентов [7].

*Альдегиды.* Первые сообщения о восстановлении алифатических, алициклических и ароматических альдегидов были опубликованы еще в первоначальных работах по изучению восстанавливающих свойств АГЛ [1, 8—10]. Тогда же было отмечено, что кротоновый альдегид (III) при комнатной температуре восстанавливается до кротилового спирта (IV) [11—13].

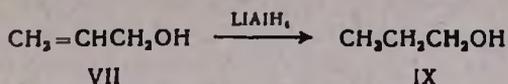


Однако в дальнейшем ряд исследований показал, что АГЛ в некоторых сопряженных системах одновременно с карбонильной группой восстанавливает также  $C=C$  связь. Например, в кипящем эфире из коричного альдегида (V) получается гидрокоричный спирт (VI) с выходом 90% [14], а при температуре  $-10^\circ$  почти количественно (93%) получается коричный спирт (VII) [15].

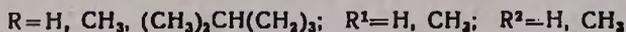


Здесь, очевидно, имеет значительное влияние наличие бензольного кольца у  $C=C$  связи, т. к. сам коричный спирт (VII) тоже легко восстанавливается АГЛ до гидрокоричного (VI), в то время как аллило-

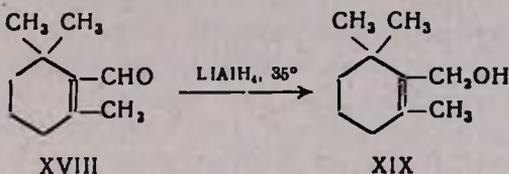
вый спирт (VIII) частично восстанавливается до пропанола (IX) в довольно-таки жестких условиях (100°, 6-кратный избыток АГЛ) [15].



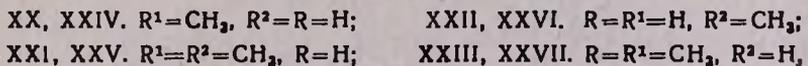
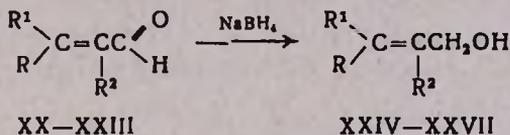
Выбором соответствующего температурного режима можно осуществить также избирательное восстановление галогенсодержащих  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов и кетонов X—XIII, при этом не затрагивается ни ненасыщенная связь, ни галоген [14].



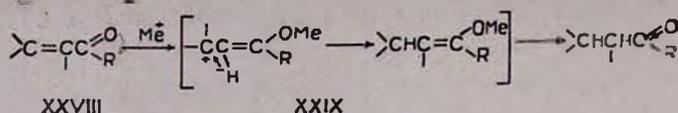
Из 1,3,3-триметилциклогексен-2-альдегида (XVIII) соответствующий ненасыщенный спирт XIX получается при проведении реакции в кипящем эфире [16].



По сравнению с АГЛ в отношении альдегидной группы, сопряженной с С=С связью, НБ действует более селективно. Так, акриловый альдегид (XX) и его замещенные аналоги (XXI—XXIII) восстанавливаются НБ до соответствующих ненасыщенных аллиловых спиртов XXIV—XXVII [17, 18].

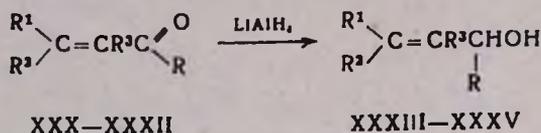


**Кетоны.** Множество авторов считает, что для АГЛ и НБ характерно избирательное восстановление карбонильной группы кетонов [19—23], однако имеются данные, говорящие об одновременном восстановлении карбонильной группы и углерод-углеродной двойной связи [24—29]. При этом в ряде работ значительная роль отводится катионам металлов (Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> и т. д.), присутствие которых в реакционной смеси способствует енолизации сопряженной системы XXVIII и возникновению карбокатиона XXIX, что увеличивает возможность атаки гидрид-ионом  $\beta$ -углеродного атома [24].



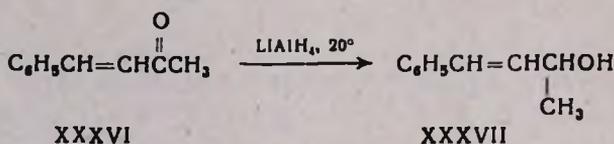
Однако здесь так же, как и для альдегидов, выбором соответствующих условий можно достичь избирательности восстановления карбонильной группы.

В случае высших алифатических ненасыщенных кетонов XXX—XXXII при комнатной температуре АГЛ избирательно восстанавливает карбонильную группу независимо от величины заместителей у двойной связи и карбонильной группы [19, 20].

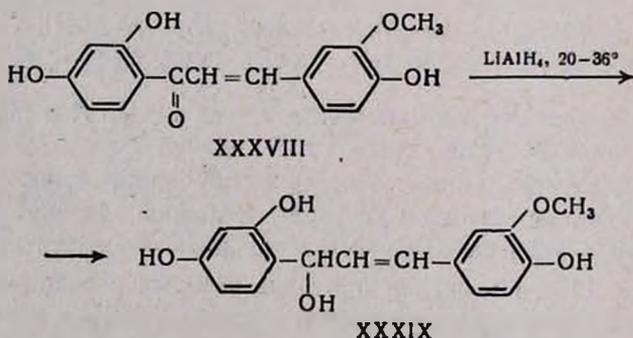


XXX, XXXIII. R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H [19];  
 XXXI, XXXIV. R=C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>, R<sup>3</sup>=H [20];  
 XXXII, XXXV. R=R<sup>1</sup>=C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>18</sub>H<sub>31</sub> [20].

Если у β-углеродного атома α,β-ненасыщенных кетонов имеется незамещенное бензольное кольцо (XXXVI), то избирательное восстановление удается осуществить даже без специального охлаждения [21].

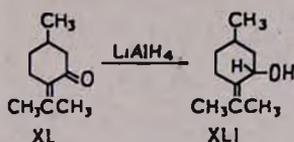


При наличии электроакцепторных заместителей в бензольном кольце (особенно в *para*-положении) АГЛ наряду с карбонильной группой гидрирует также С=С связь. Наоборот, присутствие электронодонорных заместителей в бензольном кольце (ОН, ОСН<sub>3</sub>) позволяет проводить избирательное восстановление АГЛ кетонной группы в халконе XXXVIII [22].



В случае алициклических кетонов, где карбонильная группа сопряжена с экзоциклической двойной связью, при наличии у двойной свя-

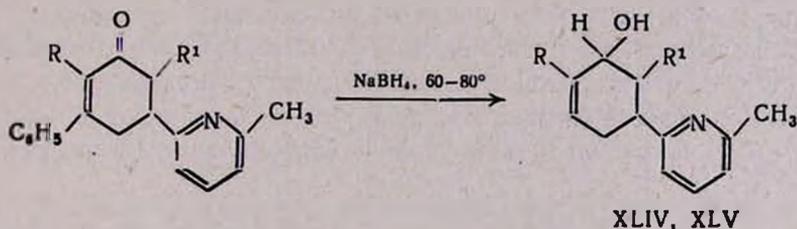
зи как ароматического заместителя, так и алкильных групп избирательное восстановление карбонильной группы протекает без соблюдения специальных условий и с высокими выходами. Так, бензилиденциклогексанон и бензилиденциклогептанон восстанавливаются АГЛ в кипящем эфире до соответствующих 2-бензилиденциклогексанола и 2-бензилиденциклогептанола [23, 30]. Также восстанавливается 5-метил-2-пропилиденциклогексанонпилегон (XL) с образованием пилегола (XLI) [31].



Для производных циклогексенона АГЛ позволяет проводить избирательное восстановление карбонильной группы со сравнительно высокими выходами, особенно при наличии метильного заместителя у С=С связи, в β-, и еще лучше в α-положении к карбонильной группе [32—36].

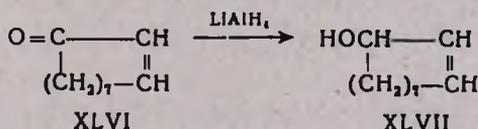
Аналогично ведет себя НБ, применение которого для восстановления 3-метил-2-циклогексенона в диглиме приводит к ненасыщенному спирту. Однако в присутствии аминов (пиперидин, триэтиламин) образуется значительное количество продукта восстановления С=С связи [37].

При восстановлении же НБ 2-метил-(или 2,6-диметил)-3-фенил-5-(3-метил-2-пиридил)-2-циклогексенонов XLII, XLIII в сравнительно жестких условиях (60—80°) получают соответствующие ненасыщенные спирты XLIV, XLV [38].



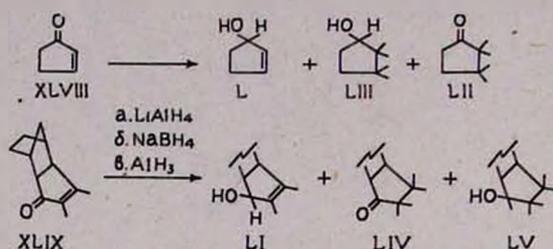
XLII. R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=H; XLIII. R=R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>.

Однако, если у С=С связи циклической системы, как и для линейных структур [18, 19], отсутствует метильная группа, избирательное восстановление АГЛ 1-циклодекен-3-она (XLVI) удастся осуществить только при значительно низких температурах (—5°, —10°) [39].

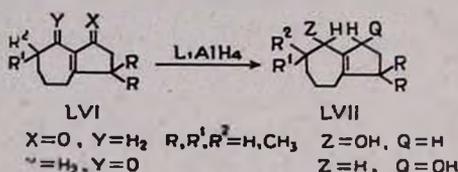


Изучение восстановления циклопентенона (XLVIII) и конденсированных полициклических систем, содержащих циклопентеновое кольцо (XLIX) с помощью NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, AlH<sub>3</sub>, показало, что наиболее избирательное

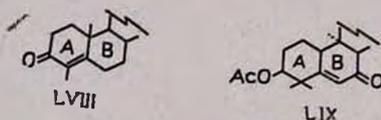
рательно действующим реагентом является ГА. Боргидрид же натрия приводит к насыщенным спиртам L, III, LV почти количественно. Следует отметить, что в данном случае действие АГЛ также зависит от температуры проведения реакции и растворителя: в диэтиловом эфире при 0° в основном получаются ненасыщенные спирты L, LI, а в ТГФ—продукты восстановления по C=C связи LII—LV [40].



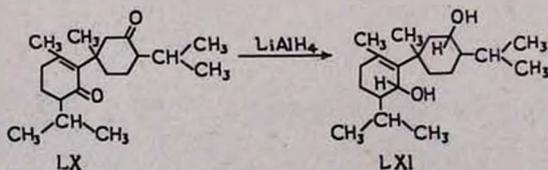
Помимо электронодонорных свойств алкильных заместителей у C=C связи, значительное влияние оказывают и пространственные факторы: бициклические соединения—замещенные кетоазулены LVI при комнатной температуре восстанавливаются АГЛ до ненасыщенных спиртов LVII [41—43].



Возможность избирательного восстановления карбонильной группы АГЛ широко используется при изучении строения природных соединений—алкалоидов, и в особенности стероидов. Так, при восстановлении АГЛ стероидов, содержащих кетонную группу, сопряженную с углерод-углеродной двойной связью, находящуюся в кольцах А и В соединений LVIII и LIX, восстанавливается только карбонильная группа [44, 45].



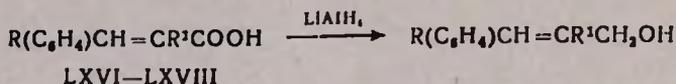
При восстановлении  $\alpha$ -дипиперитона (LX), имеющего наряду с сопряженной карбонильной группой еще одну изолированную кетонную группу благодаря наличию у C=C связи метильного заместителя, даже при длительном кипячении (24 ч) в эфирном растворе восстанавливаются только кетонные функциональные группы [46].





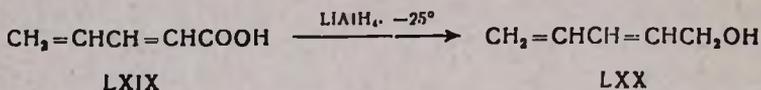
ной группы и C=C связи, приводящее к Н-пропанолу, происходит только при 100° [56]. В аналогичных условиях избирательно восстанавливаются карбонильные группы 2-гексеновой [56] и 2-октеновой кислот до соответствующих ненасыщенных спиртов [57].

Коричная кислота (LXVI), а также замещенные коричные кислоты LXVII, LXVIII в кипящем эфире АГЛ подвергаются полному восстановлению с образованием насыщенных спиртов [15], а избирательное восстановление карбоксильной группы достигается при температуре 0, —5° [58—60].

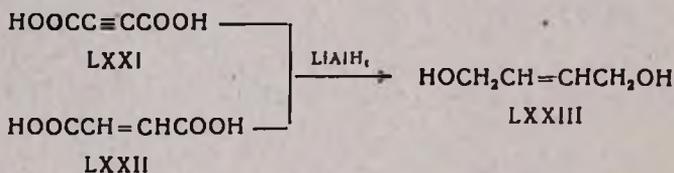


LXVI. R=R<sup>1</sup>=H [58]; LXVII. R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=H [59]; LXVIII. R=H, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub> [60].

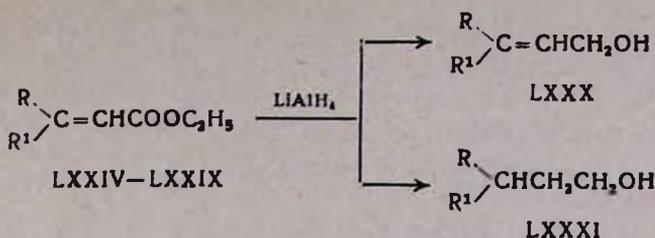
При наличии в структуре нескольких сопряженных кратных связей—1,3-пентендиеновая кислота (LXIX), избирательное восстановление карбоксильной группы достигается только при —25°, и то ненасыщенный спирт LXX в смеси составляет всего 35% [61].



В соответствии с большей электроотрицательностью тройной связи пропиоловая кислота восстанавливается АГЛ до аллилового спирта [62]. Избирательное восстановление не удается осуществить также в случае ацетилендикарбоновой кислоты (LXXI), тогда как фумаровая кислота (LXXII) в аналогичных условиях АГЛ избирательно восстанавливается до 2-бутен-1,4-диола (LXXIII) с выходом 80% [62].



*Сложные эфиры.* Сложноэфирная группа восстанавливается НВ только при особо жестких условиях [63—65], что исключает его применение в качестве избирательно восстанавливающего агента. АГЛ удается осуществлять избирательное восстановление эфиров β-замещенных акриловых кислот LXXIV—LXXIX при охлаждении реакционной среды до —20°. В обычных же условиях (20—36°) получают соответствующие насыщенные спирты LXXXI [66—69].

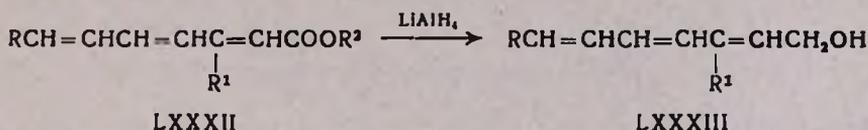


LXXIV. R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=H [66]; LXXV. R=C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, R<sup>1</sup>=H [66];  
 LXXVI. R=CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>=ГФ-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> [67]; LXXVII. R=C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, R<sup>1</sup>=H [68];  
 LXXVIII. R=C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, R<sup>1</sup>=H [68]; LXXIX. R=изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub> [69].

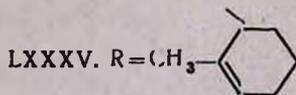
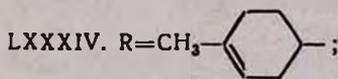
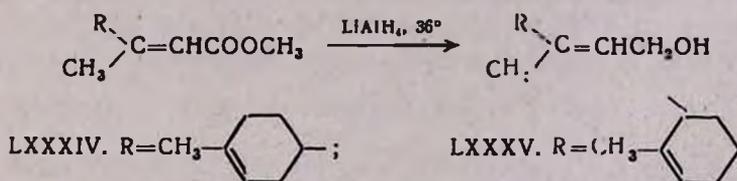
Однако при наличии более объемистых заместителей восстановление удается осуществить также при сравнительно высоких температурах [68, 69].

Сложноэфирную группу диеновых кислот, в которых С=С связи изолированы (например, метиловый эфир 6,7-диметил-2,6-октадиенкарбоновой кислоты), удается избирательно восстанавливать АГЛ в кипящем эфире, без каких-либо осложнений [70].

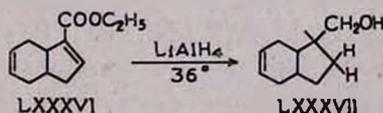
Однако при синтезе витамина А и его аналогов LXXXIII сложные эфиры полиеновых кислот LXXXII подвергаются избирательному восстановлению АГЛ только при -60, 0-10° [71, 72].



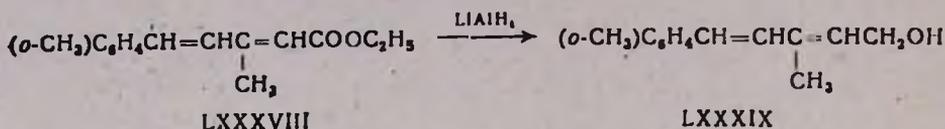
Как и следовало ожидать, при наличии в β-положении эфиров акриловой кислоты циклогексенового заместителя (LXXXIV, LXXXV) АГЛ осуществляется избирательное восстановление сложноэфирной группы даже в кипящем эфире [73, 74].



Эфиры циклогексенкарбоновой кислоты, как и производные циклогексенона, при восстановлении АГЛ в кипящем эфире приводят к соответствующим ненасыщенным спиртам [75, 76]. Но когда С=С связь находится в кольце циклопентена, конденсированном с циклогексеновым кольцом, в результате восстановления LXXXVI получается насыщенный спирт LXXXVII [77].

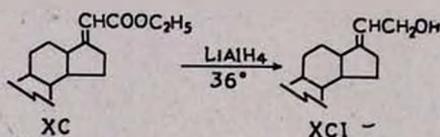


Эфиры замещенных коричных кислот очень чувствительны к действию АГЛ и в основном уже при комнатной температуре восстанавливается С=С связь, сопряженная с карбоксильной группой [78—80], поэтому для избирательного восстановления эфиров коричных кислот АГЛ реакцию проводят в основном при температуре —18, —10° [81—83], а в некоторых случаях, например для синтеза ароматизированных аналогов витамина А (LXXXVIII), даже при —60° [84].



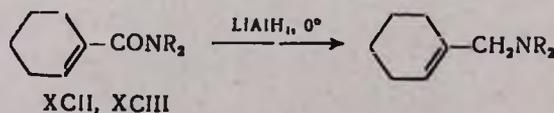
Обычно боргидриды инертны по отношению к сложноэфирной группе [64], однако боргидридом калия в присутствии хлорида лития удается восстановить как сложноэфирную группу этилового эфира коричной кислоты, так и С=С связь, а выход коричневого спирта VII составляет всего 10% [78].

В стероидах ХС, в которых С=С связь находится в эндо-положении (β-углеродный атом находится в цикле), АГЛ избирательно восстанавливает только сложноэфирную группу даже в кипящем эфире, и количественно получают соответствующие ненасыщенные спирты ХСI [85—87].



Аналогичная картина наблюдается также для циклической системы индолохинолизидина, в частности индольного алкалоида тетрагидроальстонина [88].

**Амиды.** Хорошим восстанавливающим реагентом для амидного карбонильла является АГЛ [8, 9], который, хотя и обладает достаточной инертностью по отношению к С=С связи, в некоторых сопряженных системах  $\left(\text{>C}=\text{CCON}<\right)$  восстанавливает ее. Так, замещенные акрил-амиды при восстановлении АГЛ дают сложную смесь, в которой соотношение полученных соединений зависит от природы и величины заместителей, а содержание ненасыщенного амина в этой смеси составляет всего 15—30% [89—91]. Как в этих работах, так и в дальнейшем пытались понижением температуры проведения реакции, а также изменением молярных концентраций реагентов увеличить выход ненасыщенного амина. Желаемый результат был получен только при гидрировании амидов циклогексенкарбоновой кислоты ХСII, ХСIII [92].

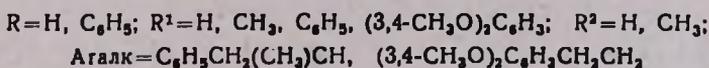


XСII. R=H, выход 50%; XСIII. R=CH<sub>3</sub>, выход 70%.

В проведенных ранее работах было отмечено также, что при взаимодействии АГЛ с амидами коричной кислоты во всех случаях образуются гидрированные по С=С связи продукты и полимерные амиды [89, 91, 93].

Изучение избирательного восстановления N-арилалкилзамещенных амидов различных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот АГЛ в интервале температур  $-2 \div +20^\circ$ , изменением соотношения реагентов и порядка их прибавления показало, что образуется сложная смесь продуктов, состоящая из ненасыщенного и насыщенного аминов, насыщенного амида и димера исходного амида, представляющего собой диамид циклобутан-1,3-дикарбоновой кислоты [94, 95].

При использовании ГА для тех же соединений и подобных им структур ХСIV показано, что в мягких условиях с высоким выходом получают ненасыщенные амины ХСV [96].

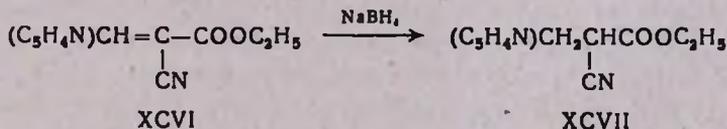


Это позволяет рекомендовать ГА для избирательного восстановления амидов ненасыщенных карбоновых кислот.

### Восстановление азот-углеродных кратных связей

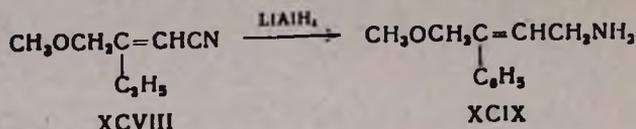
В ненасыщенных нитрилах, в которых  $C \equiv N$  группа остается неизменной при восстановлении НБ, АГЛ одновременно восстанавливает как кето-, так и нитрильную группы [97].

Однако несмотря на инертность НБ к нитрильной и карбэтоксильной группам, при их одновременном нахождении у С=С связи, как например, в этиловом эфире  $\alpha$ -циано- $\beta$ -(4-пиперидил)акриловой кислоты (ХСVI), С=С связь легко восстанавливается НБ, в то время как нитрильная и сложноэфирная группы не подвергаются восстановлению [98].

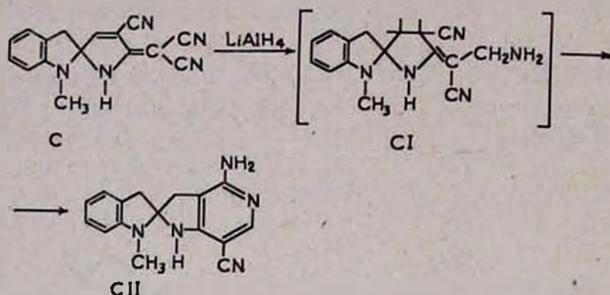


Производные  $\alpha$ -замещенных коричных эфиров даже при низких температурах действием АГЛ подвергаются полному восстановлению в соответствующие  $\gamma$ -аминоспирты [99, 100].

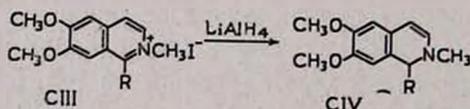
Наличие алкильных групп у  $\beta$ -углеродного атома акрилонитрила делает возможным избирательное восстановление АГЛ нитрильной группы в соединении ХСVIII даже при комнатной температуре [101], в то время как акрилонитрил в аналогичных условиях восстанавливается до N-пропиламина [102].



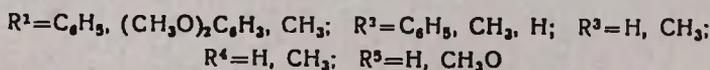
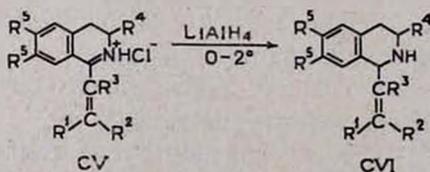
Ненасыщенный тринитрил С при восстановлении АГЛ в кипящем эфире переходит в енамиин CI, который в дальнейшем циклизуется до спироиндолина CII [103].



Восстановление азот-углеродных кратных связей часто применяется в синтезе гидрированных производных изохинолина, β-карболина и других гетероциклических систем, для чего практически наиболее удобным реагентом является НБ [104—109]. Однако он не применим для сопряженных систем—C=C—C=N—, т. к. восстанавливает углерод-углеродную кратную связь. В данном случае наиболее удобным реагентом является АГЛ. Так, если восстановлению подвергается не основание, а соль иминосоединения CIII, то тем самым создается благоприятная ситуация для атаки ионом гидрида алюминия (AlH<sub>4</sub><sup>-</sup>) по положительно заряженному атому азота [104].



При наличии С=С связи в первом положении 3,4-дигидроизохинолина 1-арилалкенил-(или алкенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины CVI получают восстановлением соответствующих гидрохлоридов СУ АГЛ при 0, —2°. При этом наличие у С=С связи арильных и алкильных заместителей значительно повышает возможности избирательного восстановления С=N группы [108].



С помощью вышеописанной методики избирательное восстановление удалось осуществить в ряду производных  $\beta$ -карболина [109], но нужно отметить, что во всех этих случаях следует применять стехиометрические количества реагентов и вести процесс при температуре не выше 0°C.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. G. Brown, *Org. Reactious*, 6, 649 (1951).
2. H. Hörmann, *New. Meth. in Prepar. Org. Chem.* 2, 213 (1963).
3. H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1464 (1966).
4. C. F. Lane, *Chem. Rev.*, 76, 773 (1976).
5. В. Минович, М. Михайлович, *Алюмогидрид лития и его применение в органической химии*, ИЛ, М., 1957, стр. 258.
6. А. Ф. Жугач, Д. С. Стасиневич, *Химия гидридов*, Изд. «Химия», Л., 1969, стр. 676.
7. M. R. Johnson, B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, 35, 1041 (1970).
8. R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2548 (1947).
9. R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3738 (1948).
10. H. C. Brown, E. J. Mead, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6209 (1955).
11. R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1197 (1947).
12. L. Cromble, A. J. B. Edgar, S. H. Harper, M. W. Lowe, D. Tompson, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3552.
13. L. F. Hatch, S. S. Nusbitt, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 727 (1950).
14. Y. Bessiere, D. N. Savary, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta*, 60, 1739 (1977).
15. F. A. Hochstein, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3484 (1948).
16. H. B. Henbest, B. L. Shaw, G. Woods, *J. Chem. Soc.*, 1952, 1154.
17. M. R. Johnson, B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, 34, 2781 (1969).
18. A. Hassner, *J. Org. Chem.*, 33, 2684 (1968).
19. O. Grummltt, J. Spiltter, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3924 (1952).
20. R. Toubiana, J. Assellneau, *Compt. rend.*, 247, 2054 (1958).
21. J. S. Meek, F. J. Lorenzi, S. J. Cristol, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1830 (1949).
22. J. C. Pew, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1678 (1951).
23. P. B. Russel, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1771.
24. В. М. Потапов, Г. В. Кириوشкина, *ХГС*, 1972, 1656.
25. Е. В. Рогинская, *Усп. хим.*, 21, 3 (1952).
26. R. E. Lutz, D. F. Hinkley, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4091 (1950).
27. C. S. Rondestvedt, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4509 (1951).
28. A. Vassova, J. Tomako, *Coll.*, 40, 695 (1975).
29. C. Djerassi, W. Pittel, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3528 (1957).
30. E. A. Braude, W. F. Forbes, E. A. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2202.
31. A. K. Maebeth, J. S. Shannon, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4748.
32. M. M. R. Jacquier, R. Zagdoun, *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, 792.
33. M. I. Bowman, C. C. Ketterer, G. Dinga, *J. Org. Chem.*, 17, 563 (1952).
34. A. K. Maebeth, J. S. Shannon, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2852.
35. R. H. Reitsema, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1996 (1953).
36. D. G. Leppard, P. W. Reynolds, Ch. B. Chapleo, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, 59, 695 (1976).
37. W. R. Jackson, A. Zurquan, *J. Chem. Soc.*, 1965, 5280.
38. L. Chardonnens, P. S. Plassmann, Th. Stauner, *Helv. Chim. Acta*, 62, 657 (1979).
39. V. Prelog, K. Schenker, *Helv. Chim. Acta*, 35, 2044 (1952).
40. H. C. Brown, H. M. Hess, *J. Org. Chem.*, 34, 2206 (1969).
41. E. A. Braude, W. F. Forbes, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2208.
42. A. G. Anderson, J. A. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 232 (1951).
43. A. Mondon, *Ann.*, 577, 181 (1952).
44. D. H. R. Barton, B. R. Tomas, *J. Chem. Soc.*, 1953, 1842.
45. G. Brownlie, F. S. Spring, R. Stevenson, *J. Chem. Soc.*, 1959, 216.

46. L. H. Briggs, C. W. Harland, C. Ralph, H. A. Simmonds, J. Chem. Soc., 1953, 3788.
47. A. C. Currie, J. Gilton, J. T. Newbold, F. S. Spring, J. Chem. Soc., 1960, 773.
48. V. Prelog, M. Qsgan, Helv. Chim. Acta, 35, 986 (1952).
49. M. Mousseron, R. Jacquier, M. Mousseron-Canet, R. Zagdoun, Bull. Soc. Chim. France, 1952, 1042.
50. H. B. Henbest, G. Woods, J. Chem. Soc., 1952, 1150.
51. F. Bohlmann, Chem. Ber., 85, 1144 (1952).
52. F. Bohlmann, Chem. Ber., 85, 386 (1952).
53. J. A. Marshall, W. S. Jonson, J. Org. Chem., 28, 595 (1963).
54. З. Н. Парнес, М. И. Калинин, Хим. фарм. ж., 1979, № 8, 75.
55. H. C. Brown, B. C. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc., 78, 5694 (1956).
56. R. W. Freedman, F. I. Becker, J. Am. Chem. Soc., 73, 2366 (1951).
57. M. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., 75, 2584 (1953).
58. R. F. Nystrom, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc., 69, 2548 (1947).
59. W. G. Brown, Org. React., 6, 469 (1951).
60. L. Li, W. H. Elliott, J. Am. Chem. Soc., 74, 4089 (1952).
61. A. D. Mebane, J. Am. Chem. Soc., 74, 5227 (1952).
62. G. E. Benedikt, R. R. Russel, J. Am. Chem. Soc., 73, 5444 (1951).
63. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, Изд. «Мир», М., 1970, т. 2, стр. 381.
64. E. Schenker, Angew. Chem., 73, 81 (1961).
65. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra, L. R. Rapp, J. Am. Chem. Soc., 75, 199 (1953).
66. E. F. Jenny, C. A. Grob, Helv. Chim. Acta, 36, 1936 (1953).
67. K. Hejno, F. Sorm, Coll., 41, 1225 (1976).
68. C. J. Martin, A. I. Schepartz, B. F. Daubert, J. Am. Chem. Soc., 70, 2601 (1948).
69. H. Wetter, P. Scherer, W. B. Schwelzer, Helv. Chim. Acta, 62, 1985 (1979).
70. H. Favre, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 35, 1627 (1952).
71. T. L. Cairns, V. A. Engelhardt, H. L. Jakson, G. H. Kalb, J. C. Sauer, J. Am. Chem. Soc., 74, 5636 (1952).
72. K. R. Bharucha, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1953, 1578.
73. P. de Tribolet, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 37, 1798 (1954).
74. F. Delay, G. Ohloff, Helv. Chim. Acta, 62, 369 (1979).
75. R. Helg, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 35, 2406 (1952).
76. A. Caltezi, H. Schinz, Helv. Chim. Acta, 35, 1637 (1952).
77. F. Turecek, A. Vystrel, Collection, 41, 1591 (1976).
78. R. Paul, N. Joseph, Bull. Soc. Chim. France, 1952, 550.
79. J. R. Catch, H. P. W. Huggill, A. R. Somerville, J. Chem. Soc., 1953, 3028.
80. K. Freudenberg, F. Bittner, Chem. Ber., 86, 155 (1953).
81. C. F. H. Allen, J. R. Byers, J. Am. Chem. Soc., 71, 2683 (1949).
82. K. Herrmann, Pharmazie, 8, 303 (1953).
83. K. Freudenberg, R. Dillenburg, Chem. Ber., 84, 67 (1951).
84. K. R. Bharycha, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1953, 1571.
85. D. Magrath, D. S. Morris, V. Petrow, R. Royer, J. Chem. Soc., 1950, 2393.
86. R. B. Wagner, J. A. Moore, J. Am. Chem. Soc., 72, 5301 (1950).
87. D. K. Patel, V. Petrow, R. Royer, I. A. Stuart-Webb, J. Chem. Soc., 1952, 161.
88. R. C. Elderfield, A. P. Gray, J. Org. Chem., 16, 506 (1951).
89. H. R. Snyder, R. E. Putman, J. Am. Chem. Soc., 76, 33 (1954).
90. A. Uffer, E. Schlitter, Helv. Chim. Acta, 31, 1397 (1948).
91. H. R. Snyder, R. E. Putman, J. Am. Chem. Soc., 76, 1893 (1954).
92. M. Mousseron, M. M. R. Jacquier, M. Mousseron-Canet, R. Zagdoun, Bull. Soc. Chim. France, 1952, 1042.
93. A. R. Katritzky, J. Chem. Soc., 1955, 2586.
94. Г. К. Айрапетян, Канд. дисс., Ереван, 1978.
95. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, А. С. Цатинян, О. М. Авакян, С. В. Восканян, Арм. хим. ж., 29, 440 (1976).

96. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Хим. фарм. ж., 1978 (11), 59.
97. Н. Hörmann, Angew. Chem., 68, 601 (1956).
98. I. Kompis, P. Schönlholzer, Helv. Chem. Acta, 60, 618 (1977).
99. A. Dornow, G. Messwarb, H. H. Frey, Chem. Ber., 83, 445 (1950).
100. A. Dornow, K. J. Fust, Chem. Ber., 87, 985 (1954).
101. R. C. Elderfield, B. M. Pitt, I. W. Wempen, J. Am. Chem. Soc., 72, 1334 (1950).
102. L. M. Soffer, E. W. Parotta, J. Am. Chem. Soc., 76, 3580 (1954).
103. Ch. Hubschwerlen, J. P. Fleury, Helv. Chim. Acta, 60, 1312 (1977).
104. J. Knabe, H. D. Hölitz, Arch. Pharm., 303, 404 (1970).
105. M. Shamma, M. J. Hillman, Tetrah., 27, 1363, (1971).
106. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 829 (1975).
107. О. Кано, И. Кацуми, М. Акио, Т. Норио, Япон. заявка, № 52—139072 (1977).
108. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 31, 757 (1978).
109. Л. П. Соломина, А. Б. Саркисян, Э. М. Арзанунц, И. С. Саркисян, С. А. Ариста-кисян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 32, 956 (1979).

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 45—50

УДК 542.952.6+546.18+547.315.2

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СО СТИРОЛОМ 3-МЕТИЛ- И 3-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Р. К. ЛУЛУКЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН  
и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VII 1981

Изучены полимеризация и сополимеризация со стиролом бромистых солей трибутил(3-метил-1,3-бутадиенил)-(I), трибутил(3-хлор-1,3-бутадиенил)-(II), трифенил(3-метил-1,3-бутадиенил)-(III) и трифенил(3-хлор-1,3-бутадиенил)фосфония (IV). Показано, что во всех случаях участвуют 3,4-звенья солей фосфония, только в случае бромистого трифенил(3-метил-1,3-бутадиенил)фосфония одновременно имеет место и 1,4-присоединение. Рассчитаны константы сополимеризации.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 4.

В литературе имеются ограниченные сведения о полимеризации и сополимеризации солей фосфония и полностью отсутствуют данные по полимеризации и сополимеризации четвертичных фосфониевых солей с сопряженной диеновой группировкой. Известны полимеризация и сополимеризация галондных солей трибутилвинилфосфония под действием  $\gamma$ -излучения. Пеллон [1] при 20° в этих условиях получил белый гигроскопический полимер.

Нами изучена полимеризация солей I—IV под действием перекиси бензоила и динитрила азобисизомаэляной кислоты (ДАК) при 75°. По-

96. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Хим. фарм. ж., 1978 (11), 59.
97. Н. Hörmann, Angew. Chem., 68, 601 (1956).
98. I. Kompis, P. Schönlholzer, Helv. Chem. Acta, 60, 618 (1977).
99. A. Dornow, G. Messwarb, H. H. Frey, Chem. Ber., 83, 445 (1950).
100. A. Dornow, K. J. Fust, Chem. Ber., 87, 985 (1954).
101. R. C. Elderfield, B. M. Pitt, I. W. Wempen, J. Am. Chem. Soc., 72, 1334 (1950).
102. L. M. Soffer, E. W. Parotta, J. Am. Chem. Soc., 76, 3580 (1954).
103. Ch. Hubschwerlen, J. P. Fleury, Helv. Chim. Acta, 60, 1312 (1977).
104. J. Knabe, H. D. Hölitz, Arch. Pharm., 303, 404 (1970).
105. M. Shamma, M. J. Hillman, Tetrah., 27, 1363, (1971).
106. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 829 (1975).
107. О. Кано, И. Кацуми, М. Акио, Т. Норио, Япон. заявка, № 52—139072 (1977).
108. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 31, 757 (1978).
109. Л. П. Соломина, А. Б. Саркисян, Э. М. Арзанунц, И. С. Саркисян, С. А. Ариста-кисян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 32, 956 (1979).

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 45—50

УДК 542.952.6+546.18+547.315.2

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СО СТИРОЛОМ 3-МЕТИЛ- И 3-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Р. К. ЛУЛУКЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН  
и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VII 1981

Изучены полимеризация и сополимеризация со стиролом бромистых солей трибутил(3-метил-1,3-бутадиенил)-(I), трибутил(3-хлор-1,3-бутадиенил)-(II), трифенил(3-метил-1,3-бутадиенил)-(III) и трифенил(3-хлор-1,3-бутадиенил)фосфония (IV). Показано, что во всех случаях участвуют 3,4-звенья солей фосфония, только в случае бромистого трифенил(3-метил-1,3-бутадиенил)фосфония одновременно имеет место и 1,4-присоединение. Рассчитаны константы сополимеризации.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 4.

В литературе имеются ограниченные сведения о полимеризации и сополимеризации солей фосфония и полностью отсутствуют данные по полимеризации и сополимеризации четвертичных фосфониевых солей с сопряженной диеновой группировкой. Известны полимеризация и сополимеризация галондных солей трибутилвинилфосфония под действием  $\gamma$ -излучения. Пеллон [1] при 20° в этих условиях получил белый гигроскопический полимер.

Нами изучена полимеризация солей I—IV под действием перекиси бензоила и динитрила азобисизомаэляной кислоты (ДАК) при 75°. По-

казано, что соли полимеризуются с большим трудом, образуя в течение длительного времени лишь незначительные количества полимеров. В ИК спектрах исходных солей I—IV имеются поглощения при 1580—590 и 1690—1625  $\text{см}^{-1}$ , присущие сопряженной диеновой группировке, и 3070—3080  $\text{см}^{-1}$ , характерные для концевой двойной связи. В спектрах полимеров, полученных из трибутилфосфониевых солей I—II, отсутствуют частоты, характерные для сопряженной диеновой системы и концевой винильной группы. В них появляются поглощения при 1607—1610  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующие о наличии лишь  $\alpha,\beta$ -непредельной связи по отношению к положительно заряженному фосфору, т. е. о протекании полимеризации по положениям 3,4.

Аналогичная спектральная картина получена и для трифенилфосфониевой соли IV. В случае же трифенилфосфониевой соли III с 3-метил-1,3-бутадиенильной группой в спектре полимера, помимо поглощения при 1610  $\text{см}^{-1}$ , имеется также поглощение при 1650  $\text{см}^{-1}$ , что говорит, по-видимому, об одновременном протекании полимеризации и по положениям 1,4.

Нами изучена также сополимеризация солей I—IV со стиролом, которая идет с трудом, и поэтому для ее осуществления использовано 4 мол. % инициатора. Получены растворимые сополимеры с характеристической вязкостью 0,06—0,22  $\text{дл./г}$ . Из величин вязкости следует, что в зависимости от использованных мономеров молекулярная масса меняется в широких пределах. Получение сополимеров доказано данными элементного анализа, сильным различием растворимостей сополимера и полистирола, а также тем, что константы сополимеризации меньше единицы.

Структуры сополимеров определены по данным ИК спектров, в которых во всех случаях имеются поглощения монозамещенного бензольного кольца (3070, 3030, 1590—1595, 725, 760, 1485, 1445  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\alpha,\beta$ -непредельной связи фосфониевого комплекса (1605—1620  $\text{см}^{-1}$ ). Из полученных спектральных данных можно заключить, что в сополимеризации, как и в полимеризации, участвуют 3,4-положения фосфониевых солей. В случае сополимеризации соли III в ИК спектре наблюдается также слабая полоса при 1650  $\text{см}^{-1}$ , т. е. сополимеризация этой соли со стиролом также частично происходит по положениям 1,4.

С целью определения относительных активностей взятых мономеров изучена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси (табл. 1,2 и рис. 1,2).

Используя эти данные и уравнения состава сополимера Майо и Льюиса [2], методом пересечения прямых Финемана и Росса [3] определены константы сополимеризации (табл. 3).

Из полученных данных следует, что в случае сополимеризации 3-метил-1,3-бутадиенилфосфониевых солей I и III стирол—более активный мономер, и соли практически не присоединяются к собственным активным центрам.

В случае трибутил (3-хлор-1,3-бутадиенил) фосфониевой соли II стирол немного менее активен, чем соль, а при сополимеризации бромистого

трифенил (3-хлор-1,3-бутадиенил) фосфония (IV) со стиролом мономеры имеют тенденцию к чередованию.

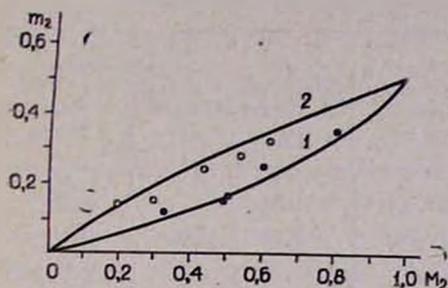


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров при сополимеризации солей I (1) и III (2) со стиролом ( $m_2$ —мольн. доля солей в сополимере,  $M_2$ —мольн. доля солей в смеси мономеров).

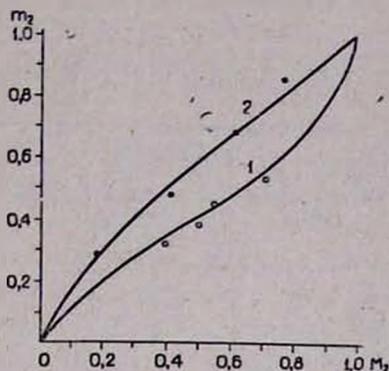


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров при сополимеризации солей II (2) и IV (1) со стиролом ( $m_2$ —мольн. доля солей в сополимере,  $M_2$ —мольн. доля солей в смеси мономеров).

Таблица 1

Сополимеризация I (1—5) и III (6—10) со стиролом в этаноле в присутствии 4 мол % ДАК при  $75 \pm 0,2^\circ$ .

Моли соли в исходной смеси	Средняя мольная доля соли в исходной смеси	Продолжительность реакции, ч	% превращения	Содержание Р (С) в сополимере, %	Мольная доля соли в сополимере
1. 0,001	0,2	5	52,3	2,95	0,14
2. 0,0017	0,3	35	65,2	2,98 (85,10)	0,15*
3. 0,0022	0,44	45	27,1	4,04	0,24
4. 0,0016	0,54	66	26,7	4,46 (77,45)	0,28
5. 0,0031	0,62	71	25,3	4,77 (76,59)	0,32
6. 0,0017	0,32	90	11,0	2,79	0,12
7. 0,0026	0,49	90	35,8	3,22 (78,67)	0,15
8. 0,0018	0,5	90	37,4	3,35	0,16
9. 0,0012	0,6	90	7,9	4,65 (73,51)	0,25**
10. 0,0037	0,8	90	6,2	5,66	0,35

\*  $\eta = 0,22$  дл/г в диметилформамиде при  $25^\circ$

\*\*  $\eta = 0,06$  дл/г в этаноле при  $25^\circ$

### Экспериментальная часть

Характеристические вязкости определялись вискозиметром Убеллоде при  $25^\circ$  в этаноле, диметилформамиде и хлороформе. ИК спектры снимались в виде хлороформных растворов или тонких пленок на

спектрофотометре ИКС-14 и ИКС-14А. Стирол марки «ч.» перед употреблением очищали и перегоняли по прописи [4]. ДАК перекристаллизован из метанола.

Таблица 2

Сополимеризация II (1-4) и IV (5-8) со стиролом в этаноле в присутствии 4 мол % ДАК при  $75 \pm 0,2^\circ$ .

Моли соли в исходной смеси	Средняя мольная доля соли в исходной смеси	Продолжительность реакции, ч	% превращения	Содержание Р (С) в сополимере, %	Мольная доля соли в сополимере
1. 0,001	0,16	12,5	22,1	4,88	0,29
2. 0,0016	0,41	59	26,5	6,39 (61,24)	0,48
3. 0,0035	0,61	73	27,3	7,36	0,68*
4. 0,0044	0,76	75	19,3	7,94 (53,11)	0,85
5. 0,0017	0,39	90	16,8	4,64 (72,27)	0,32
6. 0,0029	0,5	90	17,9	5,15 (71,10)	0,38**
7. 0,0026	0,55	90	18,2	5,53 (68,32)	0,45
8. 0,0004	0,71	90	17,8	5,95 (66,53)	0,53

\*  $\eta = 0,1$  дл/г в хлороформе при  $25^\circ$

\*\*  $\eta = 0,16$  дл/г в хлороформе при  $25^\circ$

Таблица 3

Константы сополимеризации фосфониевых солей со стиролом ( $M_1$ )

Сополимер	$r_1$	$r_2$
$\text{Bu}_3\text{P}^+\text{CH}=\text{CHC}=\text{CH}_2$   $\text{CH}_3$	4,4	0
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}=\text{CHC}=\text{CH}_2$   $\text{CH}_3$	1,3	0
$\text{Bu}_3\text{P}^+\text{CH}=\text{CHC}=\text{CH}_2$   $\text{Cl}$	0,48	1
$\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}=\text{CHC}=\text{CH}_2$   $\text{Cl}$	$\sim 0,8$	$\sim 0,25$

*Получение и очистка полимеров.* В заранее очищенные, высушенные при  $200^\circ$  ампулы в атмосфере азота помещали мономеры, растворитель, инициатор и запаивали. Полимеризация I—IV велась при  $75 \pm 0,2^\circ$  в этаноле. После 60-часового нагревания содержимое ампулы осаждали дистиллированной водой. Для полного осаждения добавляли несколько кристаллов бромистого калия. Осадок растворяли в этаноле и осаждали бензолом. Переосаждение повторяли дважды. Полимеры солей получают с низкими выходами (5—10%).

*Получение и очистка сополимеров.* Соплимеры получены аналогично полимерам. В зависимости от характера мономера очистку полученных сополимеров проводили разными методами. В случае сополимеризации I, II, IV и стирола после определенной степени превращения содержимое ампул осаждали эфиром и после декантирования раствора добавляли 2—3 мл гексана, осадок растворяли в этаноле и осаждали дистиллированной водой. Сухой сополимер растворяли в хлороформе, отфильтровывали и удаляли хлороформ. В случае сополимеризации III и стирола очистку сополимера, полученного из исходной смеси, содержащей 0,3 и больше долей соли, проводили следующим образом. Содержимое ампулы растворяли в хлороформе, осаждали эфиром. Осадок растворяли в этаноле. Этанольный раствор декантировали и осаждали дистиллированной водой. В случае других составов содержимое ампул осаждали эфиром. К осадку прибавляли ацетон. Ацетоновый раствор декантировали, осаждали дистиллированной водой. Во всех случаях для полного осаждения добавляли 3—4 мл водного раствора бромистого калия. Все сополимеры переосаждены трижды, высушены в вакуум-сушилке при 50°/10 мм до постоянного веса.

**3-ՄԵԹԻԼ- ԵՎ 3-ՔԼՈՐ-1,3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՑԻԼ ԱՂԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԵՏ**

Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ, Մ. Ժ. ՆՈՎԱԿԻՄՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է 3-մեթիլ- և 3-քլոր-1,3-բուտադիենիլֆոսֆոնիումային բրոմիդների պոլիմերացումը և սոպոլիմերացումը ստիրոլի հետ:*

*Տույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում ռեակցիան ընթանում է մոնոմերների 3,4-դիրքի հաշվին, իսկ տրիֆենիլ(3-մետիլ-1,3-բուտադիենիլ)ֆոսֆոնիումի բրոմիդի դեպքում միաժամանակ զնում է նաև 1,4-միացում: Հաշվված են սոպոլիմերացման հաստատունները:*

**POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF 3-METHYL AND 3-CHLORO-1,3-BUTADIENYL PHOSPHONIUM SALTS WITH STYRENE**

R. K. LULUKIAN, R. A. ARAKELIAN, M. Zh. OVAKIMIAN  
and M. G. INJIKIAN

The polymerization and copolymerization of 3-methyl and 3-chloro-1,3-butadienyl phosphonium salts have been studied with styrene.

It has been shown that the reaction proceeds at the 3,4-position of the monomers and in the case of triphenyl(3-methyl-1,3-butadienyl)phosphonium bromide probably at the same time 1,4-addition occurs.

The copolymerization constants have been evaluated.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Pellon, K. J. Volan, Chem. and Ind., 1963, 1358.
2. T. R. Majo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
3. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer. Sci., 5, 259 (1950).
4. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов, под ред. М. Кухарского, Я. Линдемана, Я. Мальчевского, Т. Рабек, Изд. «Химия», М., 1965, стр. 350.

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 50—54

УДК 547.833.3

### ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

#### XXI СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ 6,7-ДИМЕТОКСИ-4,4-ДИЭТИЛ-N-[2-ГИДРОКСИ-3- АЛКИЛАМИНО)ПРОПИЛ]-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ

А. С. АВETИСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 III 1981

Взаимодействием 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (I) с эпихлоргидрином получен 6,7-диметокси-4,4-диэтил-2-(2,3-эпоксипропил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (III), на основе которого синтезирован ряд аминоалканолов IV—VII тетрагидроизохинолинового ряда.

Библ. ссылок 12.

В последние годы в литературе появилось несколько сообщений о получении  $\alpha$ -окисей изохинолинового ряда и синтезе на их основе аминоалканолов, обладающих высокой биологической активностью [1—7].

В настоящей работе разработан способ получения 6,7-диметокси-4,4-диэтил-2-(2,3-эпоксипропил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (III). Исходным соединением для синтеза служил 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (I), полученный нами ранее [8]. Последний взаимодействием с эпихлоргидрином в присутствии каталитических количеств воды был превращен в соответствующий хлоргидрин II. Получение окисного цикла на основе II проводилось в бензоле в присутствии водного раствора гидроокиси натрия. В результате с высоким выходом выделена  $\alpha$ -окись III, образование которой доказано масс-спектрометрически. Взаимодействием сырого продукта III с алифатическими аминами синтезированы соответствующие аминоалканолы IV—VII.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Pellon, K. J. Volan*, Chem. and Ind., 1963, 1358.
2. *T. R. Majo, F. M. Lewis*, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
3. *M. Fineman, S. D. Ross*, J. Polymer. Sci., 5, 259 (1950).
4. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов, под ред. М. Кухарского, Я. Линдемана, Я. Мальчевского, Т. Рабек, Изд. «Химия», М., 1965, стр. 350.

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 50—54

УДК 547.833.3

### ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

#### XXI СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ 6,7-ДИМЕТОКСИ-4,4-ДИЭТИЛ-N-[2-ГИДРОКСИ-3- АЛКИЛАМИНО)ПРОПИЛ]-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ

А. С. АВETИСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 III 1981

Взаимодействием 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (I) с эпихлоргидрином получен 6,7-диметокси-4,4-диэтил-2-(2,3-эпоксипропил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (III), на основе которого синтезирован ряд аминоалканолов IV—VII тетрагидроизохинолинового ряда.

Библ. ссылок 12.

В последние годы в литературе появилось несколько сообщений о получении  $\alpha$ -окисей изохинолинового ряда и синтезе на их основе аминоалканолов, обладающих высокой биологической активностью [1—7].

В настоящей работе разработан способ получения 6,7-диметокси-4,4-диэтил-2-(2,3-эпоксипропил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (III). Исходным соединением для синтеза служил 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (I), полученный нами ранее [8]. Последний взаимодействием с эпихлоргидрином в присутствии каталитических количеств воды был превращен в соответствующий хлоргидрин II. Получение окисного цикла на основе II проводилось в бензоле в присутствии водного раствора гидроокиси натрия. В результате с высоким выходом выделена  $\alpha$ -окись III, образование которой доказано масс-спектрометрически. Взаимодействием сырого продукта III с алифатическими аминами синтезированы соответствующие аминоалканолы IV—VII.



Вышеприведенные данные позволяют утверждать, что раскрытие окисного цикла в присутствии алифатических аминов идет однозначно, согласно правилу Красуского [11].

Биологические испытания показали, что соединения IV—VII оказывают слабое блокирующее действие на симпатические нервы, не действуют на  $\beta$ -адренорецепторы и проявляют кратковременную  $\alpha$ -адреномиметическую активность. Соединения IV—VII практически лишены антиаритмических свойств.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проведена на силуфолу UV-254, подвижная фаза: бутанол—этилацетат—25% водный аммиак—вода (45 : 35 : 10 : 10). БХ проведена на бумаге марки «С», подвижная фаза: бутанол—уксусная кислота—вода (4 : 1 : 5). 6,7-Диметокси-4,4-диэтил-2-хлорпропионил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (X) получен по [12].

6,7-Диметокси-4,4-диэтил-2-[(2-гидрокси-3-хлоро)пропил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (II). К 7,47 г (0,03 моля) I с несколькими каплями воды добавляют при эффективном перемешивании в течение 10 мин 2,78 г (0,03 моля) эпихлоргидрина, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 30—35°. Перемешивают при этой же температуре 30 мин, затем нагревают 3 ч при 60—65° и 1 ч при 70—75° до полного загустения реакционной смеси. Охлаждают и промывают кристаллическую массу абс. эфиром (3×30 мл). Получают 6,52 г (63,6%) II. Т. пл. 92—94°. Найдено %: Cl 10,74.  $C_{18}H_{28}NO_3Cl$ . Вычислено %: Cl 10,37. ТСХ,  $R_f$  0,58. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1525, 1610 (C=C аром.), 3580 (ОН-свободная), 3200—3400 (ОН-ассоциированная).

Дигидрохлориды 6,7-диметокси-4,4-диэтил-N-[(2-гидрокси-3-алкиламино)пропил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (IV—VII). К смеси 3,42 г (0,01 моля) хлоргидрина II в 30 мл бензола добавляют по каплям в течение 20 мин 0,8 г 42% водного раствора гидроксида натрия, поддерживая температуру 22—25°, перемешивают 1 ч и еще 2 ч при 40—42°. Охлаждают, бензольный раствор промывают водой (3×10 мл), затем растворитель отгоняют. Остаток растворяют в абс. эфире, фильтруют и фильтрат сушат над сухим едким кали. После отгонки эфира получают III в виде вязкого коричневого масла. Выход 3,03 г (99,2%). Масс-спектр:  $M^+$  305,  $m/e$  277. Сырой продукт без дальнейшей очистки растворяют в 100 мл свежеперегнанного изопропилового спирта, добавляют 3-кратный избыток (29,7 ммоль) соответствующего амина с 2—3 каплями воды и затем нагревают в запаянной ампуле 1 ч при 45—55° и 4 ч на масляной бане при 110—120°. Ампулу вскрывают, растворитель отгоняют, остаток растворяют в абс. эфире, фильтруют и действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид, который промывают на фильтре абс. ацетоном, а затем перекристаллизовывают из абс. спирта. ИК спектр основания VI,  $cm^{-1}$ : 1520, 1618 (C=C аром.), 3580 (ОН-свободная), 3300 (-NH-), 3100—3280 (ОН и -NH-ассоциированные). IV. Выход 37,3%, т. пл. 210—211°, БХ,  $R_f$  0,67. Най-

лено %: N 6,89; Cl 17,38.  $C_{19}H_{32}N_2O_3 \cdot 2HCl$ . Вычислено %: N 6,84; Cl 17,32. V. Выход 33,7%, т. пл. 197—198°, БХ,  $R_f$  0,66. Найдено %: N 7,09; Cl 17,13.  $C_{20}H_{34}N_2O_3 \cdot 2HCl$ . Вычислено %: N 6,62; Cl 16,75. VI. Выход 44,4%, т. пл. 203—204°, БХ,  $R_f$  0,66. Найдено %: C 69,35; H 10,05; N 7,36.  $C_{21}H_{36}N_2O_3$ . Вычислено %: C 69,19; H 9,96; N 7,69. VII. Выход 30,6%, т. пл. 160—162°, БХ,  $R_f$  0,63. Найдено %: N 6,51; Cl 15,77.  $C_{22}H_{38}N_2O_3 \cdot 2HCl$ . Вычислено %: N 6,21; Cl 15,70.

*Дигидрохлорид 6,7-диметокси-4,4-диэтил-N-[(2-хлоро-3-трет-бутиламино)пропил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (VIII)*. Смесь 1,4 г (3,1 ммоль) дигидрохлорида VII, 2,2 г (18,6 ммоль) свежеперегнанного тионилхлорида нагревают на песочной бане в растворе хлороформа в течение 5—6 ч. Растворитель вместе с тионилхлоридом отгоняют в вакууме. Остаток очищают из абс. ацетона. Получают 370 мг (25,4%) дигидрохлорида VIII. Т. пл. 172—173°, БХ,  $R_f$  0,58. Найдено %: Cl 22,84.  $C_{22}H_{37}N_2O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 22,64.

*Дигидрохлорид 6,7-диметокси-4,4-диэтил-N-[3-(N-трет-бутиламино)пропил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (IX)*. а). В 100 мл плоскодонную колбу помещают 100 мг (0,2 ммоль) дигидрохлорида VIII, растворяют в 30 мл абс. этанола, добавляют 2 мл триэтиламина и 40 мг окиси платины. В реакционную смесь при эффективном перемешивании пропускают водород до насыщения. Катализатор отфильтровывают, растворитель отгоняют, остаток обрабатывают водным раствором гидроксида натрия до сильнощелочной реакции по лакмусу. Водный слой экстрагируют бензолом, бензольные вытяжки промывают водой (3×10 мл) и сушат над сульфатом магния. Растворитель отгоняют, остаток растворяют в абс. эфире, фильтруют и действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид, который перекристаллизовывают из смеси спирт-эфир (3:1). Получают 50 мг (53,7%) IX, т. пл. 196—198°. БХ,  $R_f$  0,81. Найдено %: N 6,52; Cl 16,60.  $C_{22}H_{38}N_2O_2 \cdot 2HCl$ . Вычислено %: N 6,43; Cl 16,31.

б). Смесь 3,39 г (0,01 моля) X и 1,46 г (0,02 моля) трет-бутиламина в 100 мл бензола в присутствии 20 мг йодистого калия в запаянной ампуле нагревают 10 ч на водяной бане. Растворитель отгоняют, к остатку добавляют 30 мл абс. эфира, отфильтровывают и фильтрат по каплям добавляют при интенсивном перемешивании к раствору 1,17 г (0,03 моля) АГЛ в 50 мл абс. эфира. Реакционную смесь кипятят 12 ч, прикапывают при охлаждении ледяной водой 5 мл 10% раствора гидроксида натрия, фильтруют и фильтрат высушивают над сернистым натрием. Растворитель отгоняют, остаток растворяют в 50 мл абс. эфира и действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид, который перекристаллизовывают из смеси спирт-эфир (3:1). Получают 3,24 г (74,5%) IX, т. пл. 196—198°. Не дает депрессии т. пл. в смеси с полученным по (а). БХ,  $R_f$  0,81. Найдено %: N 6,52; Cl 16,40.  $C_{22}H_{38}N_2O_2 \cdot 2HCl$ . Вычислено %: N 6,43; Cl 16,31.

## ԻԶՈՔԻՆՈԼԻՆԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXI. ՄԻ ՔԱՆԻ 6,7-ԴԻՄԵԹՕԲՄԻ-4,4-ԴԻԷԹԻԼ-Ն-(2-ՀԻԴՐՕՔՍԻ-3-ԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ) ՊՐՈՊԻԼ-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈԻԶՈՔԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ս. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

6,7-Դիմեթօքսի-4,4-դիէթիլ-1,2,3,4-տետրահիդրոիզոքինոլինի (I) և էպիքլորհիդրինի փոխազդեցությունից ստացված է 6,7-դիմեթօքսի-4,4-դիէթիլ-2-(2,3-էպօքսիպրոպիլ)-1,2,3,4-տետրահիդրոիզոքինոլին (III): Հիմնվելով վերջինիս վրա սինթեզված են տետրահիդրոիզոքինոլինի շարքի ամինոակալանոլիներ: Ուսումնասիրված է ստացված միացութայինների ադրենոլիտիկ, ադրենոմիմետիկ և հակաադիթիկ ակտիվութայինները:

## ISOQUINOLINE DERIVATIVES

XXI. SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF CERTAIN 6,7-DIMETHOXY-4,4-DIETHYL-N-(2-HYDROXY-3-ALKYLAMINO)-PROPYL-1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINES

A. S. AVETISSIAN and E. A. MARKARIAN

Interaction of 6,7-dimethoxy-4,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline with epichlorohydrin led to the formation of 6,7-dimethoxy-4,4-diethyl-2-(2,3-epoxypropyl)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline. Making use of the latter compound, a number of amino alkanols of the tetrahydroisoquinoline series have been synthesized.

The adrenergic, sympatholytic and antiarrhythmic properties of the obtained products have been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Яп. пат. № 7995580 (1979); [С. А. 92, 41781y (1980)].
2. Яп. пат. № 7995579 (1979); [С. А. 92, 41782z (1980)].
3. Швейц. пат. № 601246 (1978); [С. А., 90, 6259f (1979)].
4. Пат. ФРГ № 2620179 (1977); [С. А. 87, 102190a (1977)].
5. Пат. ФРГ № 2635276 (1977); [С. А. 87, 5827f (1977)].
6. Голл. пат. № 7513301 (1976); [С. А. 88, 89633e (1977)].
7. Яп. пат. № 7451271 (1974); [С. А. 81, 120495j (1974)].
8. А. С. Аветисян, О. М. Авакян, А. В. Погосян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 32, 306 (1979).
9. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1977, стр. 191.
10. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Изд. «Химия», Ленинградское отделение, 1968, стр. 514.
11. К. А. Красуский, ЖРХО, 39, 460, 1469 (1977).
12. А. С. Аветисян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 32, 813 (1979).

## О РЕАКЦИИ 1,3-ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

М. Л. ЕРИЦЯН и Р. А. КАРАМЯН

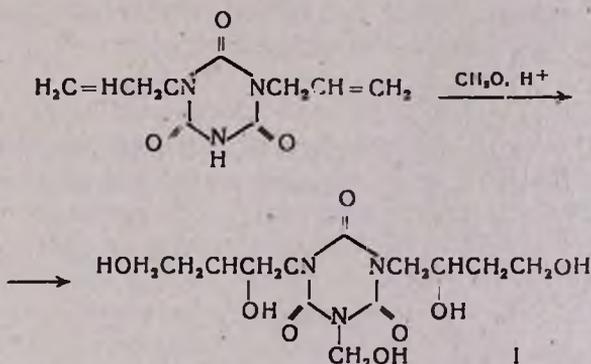
Государственный научно-исследовательский и проектный  
институт полимерных клеев, Кировакан

Поступило 22 VI 1979

Исследована реакция 1,3-диаллилизотиоцианурата с формальдегидом. В результате получен 1,3-ди(2',4'-диоксибутил)-5-оксиметилизотиоцианурат. Получены производные изотиоциануровой кислоты с концевыми карбоксильными группами при взаимодействии 1,3-ди(2',4'-диоксибутил)-5-оксиметилизотиоцианурата с ангидридами двухосновных ароматических и алифатических кислот.

Библ. ссылок 10.

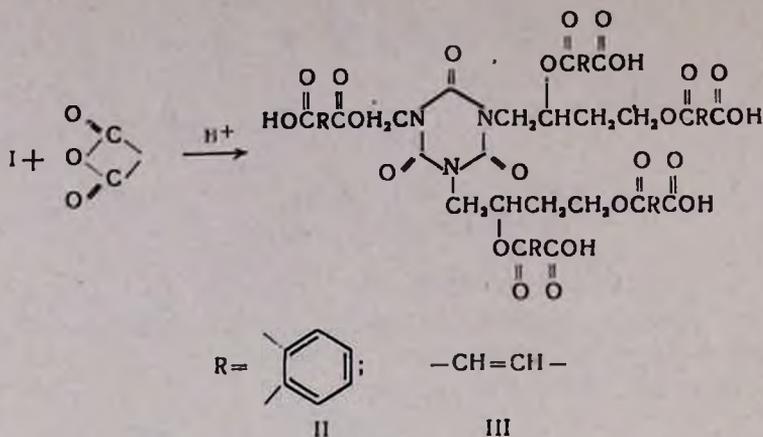
Реакции алкенов с формальдегидом исследованы рядом авторов [1—7]. В настоящей работе описано взаимодействие 1,3-диаллилизотиоцианурата (ДАИЦ) с формальдегидом в присутствии концентрированной серной кислоты. Установлено, что при реакции ДАИЦ с формальдегидом имеет место не только реакция Принса, но и электрофильное замещение у атома азота.



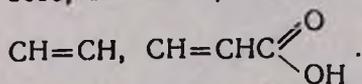
В ИК спектрах I имеются полосы поглощения в областях 763, 1040—1160, 1340, 1370—1420, 3250  $\text{см}^{-1}$ , характерные для изотиоциануратного кольца, первичных и вторичных спиртовых групп.

Исследуя реакцию аллилизотиоцианурата с формальдегидом в присутствии кислот при 40—180°, авторы [7] получили смесь продуктов, содержащих различные функциональные группы. Химическим анализом [8] показано отсутствие ацетальных групп в продукте реакции. В ИК спектрах вещества не обнаружены полосы поглощения в областях 1150—1200 и 1450—1470  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие изопропиловой группе.

В дальнейшем при взаимодействии продукта I с ангидридами двухосновных кислот получены сложные эфиры с концевыми карбоксильными группами.



В ИК спектрах II обнаружены полосы поглощения в областях 763, 785, 1490, 1600, 1700, 1760  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие изоциануратному кольцу,  $\text{COOH}$ , дизамещенному бензольному кольцу, для продукта III—763, 840, 3010, 1718  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие группам изоциануратного кольца,



### Экспериментальная часть

1,3-Диаллилизизоцианурат получен по методике [9]. Малейновый ангидрид очищен сублимацией, т. пл. 60°, фталевый ангидрид использовался марки «х. ч.» Дихлорэтан очищен по методу [10].

*1,3-ди(2',4'-Диоксибутил)-5-оксиметилизоцианурат (I)*. В 100 мл дихлорэтана (ДХЭ) растворяют 48 г параформа и добавляют 25 мл 98% ( $d=1,834$ ) серной кислоты. Перемешивая при 45—50°, постепенно добавляют 43 г ДАИЦ и проводят реакцию при той же температуре 5 ч. Затем охлаждают, отгоняют растворитель и полученную смолу нейтрализуют водным раствором бикарбоната натрия до pH 5. После фильтрации и отгонки воды светло-коричневую массу обрабатывают этиловым спиртом, фильтруют и из фильтрата отгоняют этиловый спирт. Высоковязкую светло-коричневую массу растворяют в ДМФА (для полного удаления параформа), фильтруют, из фильтрата отгоняют ДМФА, выделяя высоковязкий продукт светло-коричневого цвета, сушат в вакууме при 35°/15 мм, выход 65%. При хранении вещество переходит в аморфное состояние с т. пл. 74,5—75°. Найдено %: С 42,5; Н 5,9; N 12,0.  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_8$ . Вычислено %: С 42,9; Н 5,9; N 12,5:

*1,3-Дибутил(2',4'-дикарбоксифенилбутил)-5-метилендикарбоксифенилизизоцианурат (II)*. 0,015 моля 1,3-ди-(2',4'-диоксибутил)-5-оксиметилизоцианурата и 0,164 моля фталевого ангидрида растворяют в 50 мл ДМФА и прибавляют в качестве катализатора 1 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,834$ ). Реакцию проводят при 85—90° в течение 5—6 ч при интенсивном перемешивании. Отгоняют ДМФА, продукт осаждают водой, осадок сушат и растворяют в этиловом спирте. После отгонки этилового спирта

выделяют кристаллическое вещество светло-коричневого цвета, сушат в вакууме 50°/15 мм. Выход 65,4%, т. пл. 222,5—223. Найдено %: С 58,6; Н 3,5; N 3,3.  $C_{52}H_{41}N_3O_{23}$ . Вычислено %: С 58,6; Н 3,8; N 3,9.

*1,3-Дибутил(2',4'-дикарбоксиэтиленбутил)-5-метилендикарбоксиэтиленизоцианурат (III)*. В 30 мл ДМФА растворяют 0,23 моля 1,3-ди-(2',4'-диоксибутил)-5-оксиметилизоцианурата, 0,23 моля малеинового ангидрида и добавляют 1 мл конц.  $H_2SO_4$  ( $d=1,834$ ). Реакцию проводят при 85—90° в течение 5—6 ч с перемешиванием. Отгоняют ДМФА, осадок неоднократно промывают дистиллированной водой, сушат в вакууме 50°/15 мм, получают вещество светло-коричневого цвета. Выход 67%, т. пл. 202—203°. Найдено %: С 46,24; Н 4,3; N 4,9.  $C_{33}H_{31}N_3O_{23}$ . Вычислено %: С 46,4; Н 3,75; N 3,1.

### 1,3-ԴԻԱԼԿԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ՓՈԽԱԶԴԻՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖՈՐՄԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԵՏ

Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ և Ռ. Ա. ԿԱՐԱՄՅԱՆ

*Ուսումնասիրվել է Պրինսի ռեակցիան սիմ-տրիազինային սխեմաների համար: Արդյունքում ստացվել է 1,3 դի-(2,4-դիօքսիբուտիլ)-5-օքսիմեթիլիզոցիանուրատ: Ուսումնասիրվել է նաև նրա ռեակցիան երկհիմն թթուների արոմատիկ և ալիֆատիկ անհիդրիդների հետ:*

### INTERACTION OF 1,3-DIALLYLISOCYANURATE WITH FORMALDEHYDE

M. L. ERITZIAN and R. A. KARAMIAN

The Prince reaction has been adopted to the system of triazines.

As a result of it 1,3-di-(2',4'-dioxybutyl)-5-oxymethylisocyanurate has been obtained. Its interaction has been studied with aromatic and aliphatic dibasic acid anhydrides.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. И. Фарберов, Б. Ф. Уставщиков, ЖОХ, 11, 2071 (1955).
2. Б. Н. Бабилев, Е. П. Тепеницина, М. И. Ферберов, Кин. и кат., 9, (1968).
3. М. Г. Сафаров, В. И. Израелянц, Н. Г. Нигмагулин, ЖОрХ, 10, 1365 (1964).
4. Л. Х. Фрейдлин, В. З. Шарф, В. И. Хейцен, Г. К. Опарина, В. И. Борисова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 514.
5. В. З. Шарф, Л. Х. Фрейдлин, В. И. Хейцен, М. К. Бычкова, М. Г. Кошлевич, В. В. Якубенюк, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1633.
6. М. Г. Сафаров, Н. Г. Нигмагулин, У. Г. Ибамулин, С. С. Рафиков, ДАН, 236, 135 (1977).
7. Яп. пат. № 50—30079 (1975).
8. И. П. Посев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1962, стр. 89.
9. Пат. ГДР кл. 12Р, 10/05 (СО7Г) № 51858 (1968).
10. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, Изд. «Мир», М., 1965.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 666.1.022.8.66.099.2

### РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГРАНУЛЯЦИИ ШИХТЫ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ «ЕРЕВАНИТ-25»

#### III. СУШКА ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ В ТУННЕЛЬНОЙ СУШИЛКЕ

Р. М. КИРАКОСЯН и М. С. МОВСЕСЯН

Институт общей и неорганической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VII 1981

Предложена новая методика изучения кинетики сушки геометрически подобных образцов на ленте туннельной сушилки, близкой к промышленным.

Для гранул с начальной влажностью 31—33%, диаметром 10 мм, длиной 20—30 мм и толщиной слоя 50 мм установлена оптимальная температура 250—300°, продолжительность сушки 30 мин, средняя скорость сушки  $0,01 \frac{\text{кг-влаги}}{\text{кг-сух. мат}}$  · мин.

Разработана и сооружена непрерывно действующая туннельная сушилка с длинами зон подогрева, сушки и охлаждения, равными соответственно 2; 4,5; 5 м, рабочим объемом 13 м<sup>3</sup>, скоростью движения ленты 23,3 см/мин и шириной 1 м.

Эксплуатация установки позволила установить удельный расход природного газа 0,13 м<sup>3</sup>/кг влаги, удельный влагосъем 13,5 кг/м<sup>3</sup>·ч.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 3.

С целью увеличения прочности и уменьшения стираемости гранул необходимо сушку гранул с влажностью 31—32% проводить до содержания влаги 10—13% [1,2].

Кинетика сушки в стационарном режиме в лабораторных условиях при 100, 150, 200, 250 и 300° изучалась по методике [3]. Навеска исходного образца 0,5 г с начальной влажностью 32% помещалась в чашку из фольги и ставилась в муфельную печь. Изменение веса образца определялось непрерывно при помощи торсионных весов. Установлено, что при 100° кристаллическая влага полностью не удаляется и составляет 5,4%, а при 150, 200, 250, 300° удаляется полностью при продолжительности сушки 54, 34, 15, 10 мин, соответственно.

Для процесса сушки характерны кинетическая и диффузионная области, причем роль диффузионной сушки значительна.

Так как намечается сушка гранул в опытно-промышленном масштабе, то, безусловно, роль диффузионной сушки будет заметна, и данные, полученные по методике [3], не могут быть использованы для сооружения опытно-промышленной установки.

С учетом этого была разработана методика для изучения кинетики сушки геометрически подобных образцов на ленте туннельной сушилки (рис. 1).

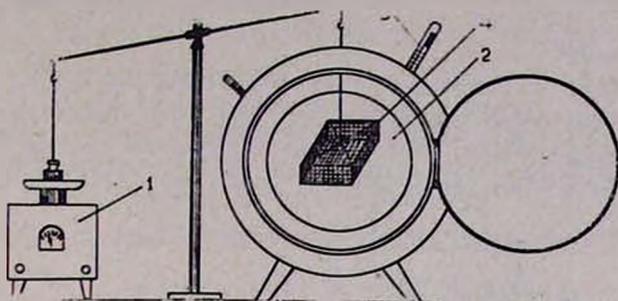


Рис. 1. Установка для изучения кинетики сушки.

Навеску гранул весом 350 г, толщиной слоя 50 мм, начальной влажностью 32% помещали в специальную корзину размерами 95×125×60 мм, изготовленную из металлической сетки, подвешенную на рычаге в лабораторном сушильном шкафу (2). На другой конец рычага подвешивали груз весом на 100 г больше, чем навеска с тарой. В этих условиях гири силой 100 г давили на электрические весы типа ВЛТК-500 (1) чувствительностью 0.001 г. Температуру сушки в (5) регулировали контактным термометром (3) и одновременно создавали возможность для удаления влажного воздуха из шкафа. В процессе сушки непрерывно фиксировали потери веса (рис. 2,3).

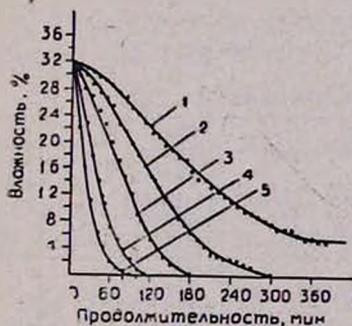


Рис. 2. Зависимость влажности гранул от продолжительности сушки при температурах: 1—100; 2—150; 3—200; 4—250; 5—300°.

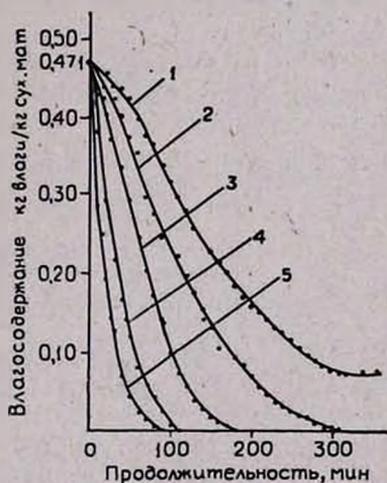


Рис. 3. Зависимость влагосодержания гранул от продолжительности сушки при температурах: 1—100; 2—150; 3—200; 4—250; 5—300°.

Кривые 3—5 (рис. 3) характеризуют интенсивный процесс сушки при 200, 250, 300°.

Остаточная влажность шихты 10—13% достигается при указанных температурах в течение 90, 40, 30 мин, соответственно.

Из кривых рис. 3 видно, что удаление влаги происходит в течение 310, 180, 110, 90 мин. Средняя скорость сушки при 200, 250, 300° с остаточной влажностью 10—13% соответственно составляет 0,0034, 0,0077, 0,013  $\frac{\text{кг} \cdot \text{влаги}}{\text{кг} \cdot \text{сух. мат.}}$  в минуту против полученных 0,025; 0,043; 0,064 по методике [3].

Установлены оптимальные параметры процесса сушки гранул с начальной влажностью 31—33% при 250—300°, продолжительности 30 мин, толщине слоя 50—55 мм, что было использовано при разработке и сооружении непрерывно действующей туннельной сушилки (рис. 4).

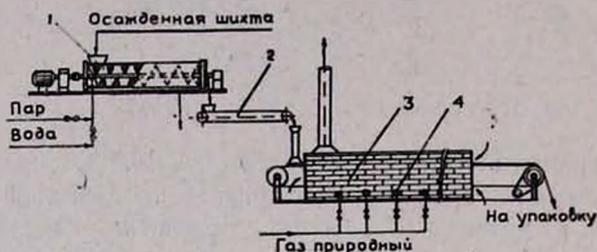


Рис. 4. Опытно-промышленная установка: 1 — ленточный гранулятор, 2 — конвейер; 3 — туннельная сушилка, 4 — горелки.

Расстояние между осями приводной и натяжной звездочки равно 11,5 м. Движение ленты сушилки осуществляется при помощи приводной звездочки с диаметром 330 мм, числом оборотов в минуту 0,225, обеспечивающих движение паростойкой цепи и металлической ленты 23,3 см/мин.

Данные опытно-заводских исследований приведены в таблице, из которой видно, что расход природного газа для удаления 1 кг влаги в среднем составляет 0,13  $\text{м}^3$ , а удельный влагоъем при рабочем объеме туннельной сушилки 13  $\text{м}^3$ —13,5  $\text{кг}/\text{м}^3$  ч.

Таблица

Технологические параметры сушки

Расход		Влажность гранулиров. шихты, %	Температура, °С				Производ. сушилки по готов. продукту, кг/ч	Влажность продукта, %	Кол-во удаляемой влаги, кг/ч
влажн. шихты, кг/ч	природного газа, $\text{м}^3/\text{ч}$		в зоне			отход. газов			
		подогрева	сушки	охлаждения					
750	22,5	32,00	120—280	280—300	300—80	140	586,2	13,0	163,8
760	22,4	32,20	120—275	285—300	290—80	142	586,0	12,5	174,0
765	22,3	32,15	122—275	285—300	295—80	140	589,0	12,0	176,0
760	22,4	32,15	120—275	285—300	295—85	142	585,2	12,0	174,8
750	22,4	32,20	120—278	290—300	300—85	145	584,5	13,0	165,5
760	22,5	32,00	122—280	290—300	300—80	140	580,0	11,0	180,0
765	22,4	32,20	120—280	280—300	300—85	143	576,0	10,0	188,8
755	22,4	32,00	120—285	285—300	295—85	142	577,0	11,0	178,0

Данные опытно-заводских исследований подтвердили правильность лабораторных исследований. По приведенной схеме получено 55 т гранулированной шихты. Испытания в ГИС показали, что производительность стекловаренной печи по сравнению с традиционными шихтами увеличилась от 5,4 до 10,6 т/с, что объясняется низкотемпературным силикатообразованием.

ՍԻՆԹԵՏԻԿ ՀՈՒՄՔԻ «ԵՐԵՎԱՆԻՏ 25»-Ի ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՑՎԱԾ ԹԵՐԹԱՎՈՐ ԱՊԱԿՈՒԹ ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԻԿԻ ՀԱՏԻԿԱՎՈՐՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

III. ՀԱՏԻԿԱՎՈՐՎԱԾ ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԻԿԻ ՉՈՐԱՑՈՒՄԸ ԹՈՒՆԵԼԱՅԻՆ ՉՈՐԱՆՈՑՈՒՄ

Ռ. Մ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ և Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՏՅԱՆ

Առաջարկվել է նոր մեթոդ, երկրաչափական նման նմուշների չորացման կինետիկան ուսումնասիրելու թունելային չորանոցի ժապավենի վրա, մոտ արտադրականին:

10 մմ տրամագծով, 20—30 մմ երկարությամբ հատիկների, 50 մմ հաստությամբ շերտի և 31—33% սկզբնական խոնավությամբ հատիկների համար հաստատված է 250—300 օպտիմալ ջերմաստիճան, 30 րոպե չորացման տևողությամբ, 0,01  $\frac{\text{կգ խոնավ}}{\text{կգ չոր նյութ}}$  թույլ չորացման միջին արագությամբ:

Օգտագործելով ստացված տվյալները, մշակված և պատրաստված է անընդհատ գործող թունելային չորանոց տաքացման, չորացման և հովացման 2,0, 4,5, 5,0 մ երկարությամբ զոնաներով, 13 մ<sup>3</sup> բանվորական ծավալով, 1 մ լայնությամբ լինտի շարժման 23,3 սմ/րոպե արագությամբ:

Սարքավորման շահագործումը թույլատրեց հաստատել բնական գազի տեսակարար ծախս 0,13 էմ<sup>3</sup>/կգ ջուր, 1 մ<sup>3</sup> բանվորական ծավալից 1 ժամում 13,5 կգ հեռացված ջրի քանակ:

A PROCESS FOR GRANULATION SHEET GLASS CHARGES BASED ON THE SYNTHETIC RAW MATERIAL YEREVANITE-25

III. DRYING OF THE GRANULATED CHARGE IN A TUNNEL DRIER

R. M. KIRAKOSIAN and M. S. MOVSESSIAN

A new method, close to the industrial scale has been proposed to study the kinetics of the drying process of geometrically alike bodies on the tunnel drier belt.

An optimal temperature range of 250—300°C with a 30 min drying period and a drying rate of 0.01 kg of humid/kg of dry material per minute has been established for granules 10 mm in diameter, 20—30 mm in length and 50 mm thick with an initial humidity of 31—33%.

A continuously operating tunnel drier has been prepared with the following parameters: working volume 13 m<sup>3</sup>, belt length 1 meter, moving rate 23.3 cm/min, heating zone 2 m, drying zone 4.5 m and cooling zone 5 m. This drier permits to remove one kg of water spending 0.13 nm<sup>3</sup> of natural gas. It has been possible to remove 13.5 kg of water per hour from a working volume of 1 m<sup>3</sup>.

1. Б. К. Демидович, Исследование кинетики гранулирования в стекольной шихте, канд. дисс., Минск, 1967, стр. 187.
2. Р. М. Киракосян, М. С. Мовсисян, Арм. хим. ж., 34, 973 (1981).
3. М. В. Выков, Сушка в химической промышленности, Изд. «Химия», М., 1970, стр. 62.

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 62—63

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.314 : 546.562.

## КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ГИДРО- И ДЕЙТЕРОХЛОРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНА И ДЕЙТЕРИРОВАННОГО АЦЕТИЛЕНА В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Л. А. ГАСПАРЯН, А. С. ТАРХАНЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН,  
В. А. МАТОСЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 19 II 1981

Согласно литературным данным [1], в щелочных растворах тяжелой воды атом водорода ацетиленового звена довольно быстро обменивается на дейтерий, в нейтральных же и кислых растворах обмена не происходит. Координация с тяжелым металлом может усилить способность ацетиленового звена к дейтерообмену.

Нами показано, что при гидрохлорировании ацетиленового звена и дейтерированного ацетиленового звена в солянокислом растворе  $\text{CuCl}$  образуется только  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ . В ЯМР спектрах химические сдвиги протонов, соответствующие 5,44; 5,52; 6,30 м. д., характерны для недейтерированного винилхлорида. Мультиплетность сигналов, обусловленная спин-спиновым взаимодействием, не может быть достаточно точно охарактеризована константой  $sp-sp$  связи ввиду наложения сигналов, связанного с близостью их химических сдвигов. Интегралы спектров соответствуют количеству протонов изученной системы.

Сделан вывод, что до присоединения  $\text{HCl}$  к  $\text{C}_2\text{D}_2$  в промежуточном активном соединении дейтероацетиленового звена с хлористой медью или ионами меди происходит обмен дейтерия на водород среды. В отсутствие  $\text{CuCl}$  дейтерообмен не наблюдается.

Для уточнения лимитирующей стадии реакции гидрохлорирования ацетиленовых соединений нами проведено исследование скоростей четырех реакций (табл.) с применением дейтерированных реагентов.

Как видно из таблицы, скорость реакции ( $W_{\text{вх}}$ ) при гидрохлорировании в 3 раза выше, чем при дейтерохлорировании, т. е. на стадии

1. Б. К. Демидович, Исследование кинетики гранулирования в стекольной шихте, канд. дисс., Минск, 1967, стр. 187.
2. Р. М. Киракосян, М. С. Мовсисян, Арм. хим. ж., 34, 973 (1981).
3. М. В. Выков, Сушка в химической промышленности, Изд. «Химия», М., 1970, стр. 62.

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 62—63

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.314 : 546.562.

## КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ГИДРО- И ДЕЙТЕРОХЛОРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНА И ДЕЙТЕРИРОВАННОГО АЦЕТИЛЕНА В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Л. А. ГАСПАРЯН, А. С. ТАРХАНЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН,  
В. А. МАТОСЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНИЯ

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 19 II 1981

Согласно литературным данным [1], в щелочных растворах тяжелой воды атом водорода ацетиленового звена довольно быстро обменивается на дейтерий, в нейтральных же и кислых растворах обмена не происходит. Координация с тяжелым металлом может усилить способность ацетиленового звена к дейтерообмену.

Нами показано, что при гидрохлорировании ацетиленового звена и дейтерированного ацетиленового звена в солянокислом растворе  $\text{CuCl}$  образуется только  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ . В ЯМР спектрах химические сдвиги протонов, соответствующие 5,44; 5,52; 6,30 м. д., характерны для недейтерированного винилхлорида. Мультиплетность сигналов, обусловленная спин-спиновым взаимодействием, не может быть достаточно точно охарактеризована константой  $sp-sp$  связи ввиду наложения сигналов, связанного с близостью их химических сдвигов. Интегралы спектров соответствуют количеству протонов изученной системы.

Сделан вывод, что до присоединения  $\text{HCl}$  к  $\text{C}_2\text{D}_2$  в промежуточном активном соединении дейтероацетиленового звена с хлористой медью или ионами меди происходит обмен дейтерия на водород среды. В отсутствие  $\text{CuCl}$  дейтерообмен не наблюдается.

Для уточнения лимитирующей стадии реакции гидрохлорирования ацетиленовых соединений нами проведено исследование скоростей четырех реакций (табл.) с применением дейтерированных реагентов.

Как видно из таблицы, скорость реакции ( $W_{\text{вх}}$ ) при гидрохлорировании в 3 раза выше, чем при дейтерохлорировании, т. е. на стадии

электрофильной атаки  $H^+$ -ионов имеется значительный изотопный эффект. Это указывает на то, что лимитирующей стадией реакции является протонирование активированного в купрокомплексе ацетилен.

Таблица

Скорости гидро- и дейтерохлорирования  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  при  $60^\circ$

Состав катализатора	Реагенты	$W_{вх}$ , моль/л/ч	Изотопный эффект
$CuCl$ , $NH_4Cl$ , $HCl$ , $H_2O$	$C_2H_2$ , $HCl$	0,114 ( $W_1$ )	$W_1/W_2=3$
$CuCl$ , $NH_4Cl$ , $DCl$ , $D_2O$	$C_2D_2$ , $DCl$	0,038 ( $W_2$ )	$W_2/W_3=1$
$CuCl$ , $NH_4Cl$ , $DCl$ , $D_2O$	$C_2H_2$ , $DCl$	0,037 ( $W_3$ )	$W_4/W_3=3$
$CuCl$ , $NH_4Cl$ , $HCl$ , $H_2O$	$C_2D_2$ , $HCl$	0,111 ( $W_4$ )	$W_1/W_4=1$

Дейтерообмен исследован при  $60^\circ$  и почти 100% конверсии  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  в растворе состава (г):  $CuCl$ -35,  $HCl$ -15,  $NH_4Cl$ -8,  $H_2O$ -42. ЯМР спектры снимались в растворе  $CCl_4 + TMC$  на спектрометре «Varian 60A» с рабочей частотой 60 МГц. Кинетический изотопный эффект исследовался в проточной системе на микроустановке при  $60^\circ$  с применением ГЖХ [2, 3]. Скорость пропускания  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  400 л/л/ч. Состав катализатора (в молях на 1000 г воды):  $CuCl$ -6,  $NH_4Cl$ -4,5 и  $HCl$  ( $DCl$ )-4.

$C_2D_2$  получали по методике [4], пропускали через систему осушки, охлаждения, «резиную» буферную емкость и подавали на гидрохлорирование [3]. Чистоту  $C_2H_2$  и  $D_2O$  проверяли на спектрофотометре «Hilger H-800».  $DCl$  получали из  $D_2O$  и  $SiCl_4$  [5] и растворяли в  $D_2O$ .

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилен, ИЛ, М., 1947, стр. 74.
2. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Гарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 21, 669 (1968).
3. Л. А. Гаспарян, Канд. дисс., ЕрГУ, Ереван, 1976.
4. А. Мэррей, Д. Л. Уильямс, Синтезы органических соединений с изотопами водорода, ИЛ, М., 1961, стр. 257.
5. Руководство по препаративной неорганической химии, ИЛ, М., 1956, стр. 85.

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 63—65

УДК 547.752+547.757

### СИНТЕЗ АМИДОАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА И КСИЛОЛА

Д. А. АВАНЕСОВА, С. Г. ЧШМАРИТЯН и Г. Л. ПАПАЯН  
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 V 1979

Непосредственное амидометилирование индола ацетонитрилом и параформом в среде уксусной кислоты привело к продукту неустанов-

электрофильной атаки  $H^+$ -ионов имеется значительный изотопный эффект. Это указывает на то, что лимитирующей стадией реакции является протонирование активированного в купрокомплексе ацетилен.

Таблица

Скорости гидро- и дейтерохлорирования  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  при  $60^\circ$

Состав катализатора	Реагенты	$W_{вх.}$ моль/л/ч	Изотопный эффект
$CuCl, NH_4Cl, HCl, H_2O$	$C_2H_2, HCl$	0,114 ( $W_1$ )	$W_1/W_2=3$
$CuCl, NH_4Cl, DCl, D_2O$	$C_2D_2, DCl$	0,038 ( $W_2$ )	$W_2/W_3=1$
$CuCl, NH_4Cl, DCl, D_2O$	$C_2H_2, DCl$	0,037 ( $W_3$ )	$W_4/W_3=3$
$CuCl, NH_4Cl, HCl, H_2O$	$C_2D_2, HCl$	0,111 ( $W_4$ )	$W_1/W_4=1$

Дейтерообмен исследован при  $60^\circ$  и почти 100% конверсии  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  в растворе состава (г):  $CuCl$ -35,  $HCl$ -15,  $NH_4Cl$ -8,  $H_2O$ -42. ЯМР спектры снимались в растворе  $CCl_4 + TMC$  на спектрометре «Varian 60A» с рабочей частотой 60 МГц. Кинетический изотопный эффект исследовался в проточной системе на микроустановке при  $60^\circ$  с применением ГЖХ [2, 3]. Скорость пропускания  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  400 л/л/ч. Состав катализатора (в молях на 1000 г воды):  $CuCl$ -6,  $NH_4Cl$ -4,5 и  $HCl$  ( $DCl$ )-4.

$C_2D_2$  получали по методике [4], пропускали через систему осушки, охлаждения, «резиную» буферную емкость и подавали на гидрохлорирование [3]. Чистоту  $C_2H_2$  и  $D_2O$  проверяли на спектрофотометре «Hilger H-800».  $DCl$  получали из  $D_2O$  и  $SiCl_4$  [5] и растворяли в  $D_2O$ .

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилен, ИЛ, М., 1947, стр. 74.
2. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Гарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 21, 669 (1968).
3. Л. А. Гаспарян, Канд. дисс., ЕрГУ, Ереван, 1976.
4. А. Мэррей, Д. Л. Уильямс, Синтезы органических соединений с изотопами водорода, ИЛ, М., 1961, стр. 257.
5. Руководство по препаративной неорганической химии, ИЛ, М., 1956, стр. 85.

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 63—65

УДК 547.752+547.757

### СИНТЕЗ АМИДОАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА И КСИЛОЛА

Д. А. АВАНЕСОВА, С. Г. ЧШМАРИТЯН и Г. Л. ПАПАЯН  
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 V 1979

Непосредственное амидометилирование индола ацетонитрилом и параформом в среде уксусной кислоты привело к продукту неустанов-



сусного ангидрида при 60—65° прикапывают горячий раствор 0,1 моля 1,3-ди(акриламидометил)-4,6-диметилбензола в 150 мл лед. уксусной кислоты и 20 мл уксусного ангидрида. Смесь перемешивают 20 ч. Смесь растворителей отгоняют при уменьшенном давлении. К остатку прибавляют сухой эфир. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают. Выход 64,2%, т. пл. 124—126° (из эфира). Найдено %: С 75,65; Н 6,98; N 10,95.  $C_{32}H_{34}N_4O_2$ . Вычислено %: С 75,33; Н 6,71; N 11,06. УФ спектр,  $m\mu$ : 273. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1650—1680 (C=O), 3400—3420 (NH), ТСХ (силуфол) (ацетон : гептан : спирт—10 : 10 : 5),  $R_f$  0,51.

1,3-ди[(Индолил-3)пропиламинометил]-4,6-диметилбензол (IV). Раствор 0,01 моля III в 150 мл сухого ТГФ прикапывают к эфирному раствору 0,1 моля АГЛ. Нагревают 24 ч, разлагают водой, экстрагируют эфиром. После удаления эфира остаток—гигроскопичные кристаллы. Выход 35,8%. Найдено %: С 80,06; Н 7,46; N 11,34.  $C_{32}H_{38}N_4$ . Вычислено %: С 80,65; Н 7,98; N 11,78. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3300—3400, (NH индола), ТСХ (силуфол) (ацетон : гептан : спирт—10 : 10 : 5),  $R_f$  0,47. Дигидрохлорид: т. пл. 140—142°. Найдено %: Cl 12,39. Вычислено %: Cl 12,88.

1,3-ди(Карбэтоксиацетамидометил)-4,6-диметилбензол (V). Суспензию 0,8 моля порошкообразного параформа в 175 мл лед. уксусной кислоты и 22,5 конц. серной кислоты перемешивают при 50° до полного растворения параформа. Раствор охлаждают до 35° и прикапывают 0,8 моля этилового эфира циануксусной кислоты. По охлаждении прибавляют 0,4 моля *m*-ксилола. Смесь перемешивают 3 ч, затем добавляют 25 мл воды и отгоняют при уменьшенном давлении уксусную кислоту. Остаток разбавляют 100 мл ледяной воды и подщелачивают 20% раствором едкого натра до слабощелочной реакции. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 50,3%, т. пл. 270—273°. Найдено %: С 60,94; Н 7,44; N 6,91.  $C_{20}H_{28}N_2O_6$ . Вычислено %: С 61,22; Н 7,14; N 7,14. ИК спектр;  $cm^{-1}$ : 1670 (C=O), 3400—3450 (NH).

1,3-ди(Карбэтоксиметиламинометил)-4,6-диметилбензол (VI): Смесь 0,02 моля этилового эфира монобромуксусной кислоты, 0,04 моля 1,3-ди(аминометил)-4,6-диметилбензола в 100 мл сухого бензола кипятят 10—12 ч. Смесь отфильтровывают. После отгонки бензола остаток—густое, неперегоняющееся масло. Выход 35,1%. Найдено %: С 63,99; Н 8,40; N 8,43.  $C_{18}H_{28}N_2O_4$ . Вычислено %: С 64,28; Н 8,51; N 8,51. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3300—3500 (NH).

Дигидразид 1,3-ди(карбэтоксиметиламинометил)-4,6-диметилбензола (VIII). 0,01 моля VII и 50 мл гидразингидрата кипятят 48 ч. Смесь сливают в воду, осадок отфильтровывают. Перекристаллизация из метанола. Выход 33%. Дигидразид гигроскопичен. Найдено %: С 54,30; Н 7,55; N 26,87.  $C_{14}H_{23}N_6O_2O_2$ . Вычислено %: С 54,72; Н 7,49; N 27,36. ТСХ (силуфол) (хлороформ: спирт—10 : 1),  $R_f$  0,57. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1630 (C=O); 3200—3400 (NH<sub>2</sub>, CONH).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. L. Paris, R. M. Christensen, J. Org. Chem., 25, 1888 (1960).