

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵՐ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Կ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իճեիկյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մառտիրոսյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մասոյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Ա. Բ. Նալբանդյան (*գլխ. խմբագիր*), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (*պատ. քարտուղար*)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартамян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),
А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+527.821

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА,
ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ—
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. М. АКОПЯН, А. М. КАЙФАДЖЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VIII 1983

Установлено, что система персульфат (Р)—диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ) эффективно инициирует полимеризацию акриламида (АА) в водных растворах при комнатной температуре. При $[AA]_0 \gg [DMAEM]_0$ скорость полимеризации в стационарной области описывается классическим уравнением:

$$W_p = k_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} \cdot [DMAEM]_0^{1/2} \cdot [AA]$$

Как в отсутствие, так и в присутствии ДМАЭМ в одинаковых условиях образуется гель, что указывает на то, что ДМАЭМ не обеспечивает образования линейного полиакриламида.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

В предыдущих работах [1—3] показано, что системы, состоящие из персульфата калия, третичных аминов или аминок спиртов, являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации акриламида в водных растворах. Согласно работе [4], амины, кроме акта иницирования, участвуют в передаче цепи. По мере увеличения числа оксигрупп в молекуле третичного амина увеличивается способность аминок спирта индуцировать гомолиз персульфата и передавать цепь, уменьшая при этом среднюю степень полимеризации. Отсюда следует, что для получения высокомолекулярного полиакриламида надо искать подходящий третичный амин, обеспечивающий, с одной стороны, подходящую скорость иницирования, следовательно, и скорость полимеризации в целом, с другой—плохо передающий цепь.

С этой точки зрения определенный интерес могут представить диалкиламиноалкиловые эфиры метакриловой (акриловой) кислоты, в частности β -диметиламиноэтилметакрилат.

ДМАЭМ хорошо растворяется в воде, в небольших количествах его полимер растворим в водных растворах. Персульфат калия хорошо инициирует его полимеризацию, причем, согласно работе [5], возможно радикалообразование при бимолекулярной реакции $P + DMAEM$.

Целью настоящей работы являлось исследование макрокинетики полимеризации АА в водных растворах, инициированной персульфатом калия в присутствии малых количеств ДМАЭМ.

Экспериментальная часть

Методы очистки Р и АА, а также подробности dilatометрического метода определения скорости полимеризации (W_p). АА описаны в ра-

ботах [1—3]. ДМАЭМ очищался перегонкой при 3 тор и 56° в бескислородной среде. Во всех опытах использовались свежеперегнанный ДМАЭМ и бидистиллят. Дилатометр заполнялся при остаточных давлениях $\leq 10^{-4}$ тор. Применялся гелий марки «о.ч.». В качестве ингибитора полимеризации использовали иминоксильный стабильный радикал (2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил), зарекомендовавший себя как эффективный ингибитор полимеризации АА [1—3].

Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации АА при 30° при различных концентрациях персульфата, на основании которых можно показать, что $W_n \sim [P]_0^{1/2}$. Аналогично, меняя концентрацию ДМАЭМ в интервале $(5 + 100) \cdot 10^{-4}$ М и оставляя без изменений концентрации остальных ингредиентов, установлено, что $W_n \sim [\text{ДМАЭМ}]_0^{1/2}$ (рис. 2).

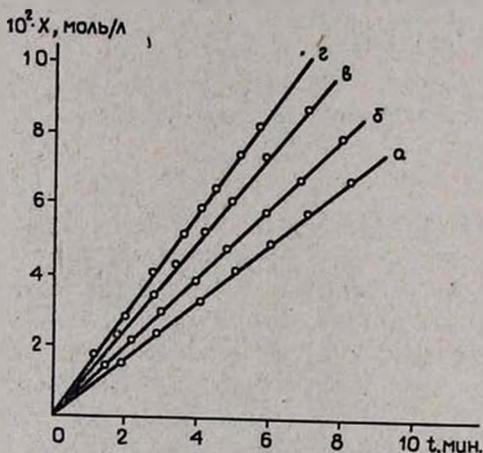


Рис. 1. Влияние начальной концентрации персульфата на кинетику полимеризации акриламида. $[\text{ДМАЭМ}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{АА}]_0 = 0,25$ М, $t = 30^\circ\text{C}$. $[P]_0$: а — $5 \cdot 10^{-4}$, б — $2 \cdot 10^{-3}$, в — $4 \cdot 10^{-3}$, г — $8 \cdot 10^{-3}$ М.

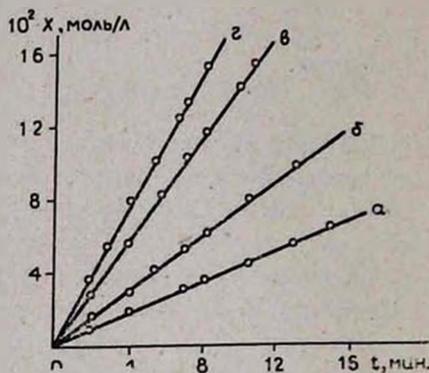


Рис. 2. Влияние начальной концентрации ДМАЭМ на кинетику полимеризации акриламида. $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{АА}]_0 = 0,25$ М, $t = 30^\circ$. $[\text{ДМАЭМ}]_0$: а — $5 \cdot 10^{-4}$, б — $1 \cdot 10^{-3}$, в — $5 \cdot 10^{-3}$, г — $1 \cdot 10^{-2}$ М.

Из рис. 3 следует, что $W_n \sim [\text{АА}]_0$, откуда в стационарной области

$$W_n = - \frac{d[\text{АА}]}{dt} = k_{\text{эф}} \cdot [P]_0^{1/2} \cdot [\text{ДМАЭМ}]_0^{1/2} \cdot [\text{АА}] \quad (1)$$

где

$$k_{\text{эф}} = \frac{2,3}{[P]_0^{1/2} \cdot [\text{ДМАЭМ}]_0^{1/2} \cdot t} \lg \frac{[\text{АА}]_0}{[\text{АА}]_0 - x} \quad (2)$$

Температурная зависимость $k_{\text{эф}}$ определялась по (2), исходя из зависимости $\lg \frac{[\text{АА}]_0}{[\text{АА}]_0 - x}$ — время (t) в температурном интервале 19 + 35°. Полученные значения удовлетворяют уравнению Аррениуса

$$k_{\text{эф}} = (3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{10} \exp[(-13500 \pm 800)/1,98 \cdot T] \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (3)$$

Скорость иницирования определялась методом ингибирования:

$$W_{\text{ин}} = \frac{[\text{RNO}\cdot]_0}{\tau} \text{ M} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (4)$$

На основании данных рис. 4 получено, что при 30° в указанных под рисунками условиях $W_{\text{ин}} = 3,12 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{мин}^{-1}$. Экспериментально установлено, что

$$W_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} \cdot [\text{P}]_0 [\text{ДМАЭМ}]_0 \quad (5)$$

Из (1) и (5) вытекает, что ДМАЭМ в основном участвует в акте иницирования. Если бы он участвовал также в акте роста цепи, то в простейшем случае $W_{\text{п}}$ зависела бы от $[\text{ДМАЭМ}]_0$ в степени $3/2$.

Исходя из зависимости $k_{\text{ин}}$ от температуры ($20, 25, 30$ и 35°) рассчитано значение энергии активации акта иницирования, равное $13,4 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}$.

Принимая, что

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{ин}}^{1/2} \cdot \frac{k_{\text{р}}}{k_{\text{обр}}^{1/2}} \quad (6)$$

и пользуясь данными таблицы, получаем, что $E_{\text{р}} - \frac{1}{2} E_{\text{обр}} = (6,8 \pm \pm 0,5) \text{ ккал/моль}$.

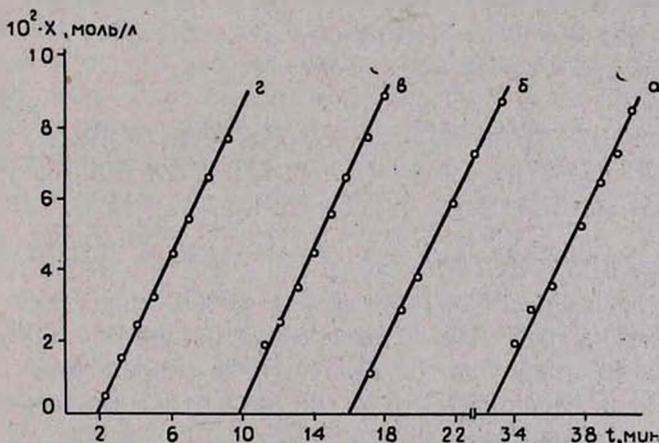


Рис. 4. Кинетические кривые при различных концентрациях $[\text{RNO}\cdot]_0$: а — $1 \cdot 10^{-5}$, б — $2,5 \cdot 10^{-5}$, в — $5 \cdot 10^{-5}$, г — $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. $[\text{P}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{AA}]_0 = 0,25$, $[\text{ДМАЭМ}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $t = 30^\circ \text{C}$.

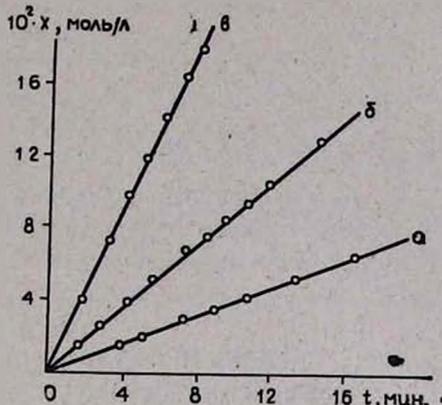


Рис. 3. Влияние начальной концентрации акриламида на кинетику полимеризации. $[\text{P}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{ДМАЭМ}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $t = 30^\circ$. $[\text{AA}]_0$: а — $0,125$, б — $0,25$, в — $0,50 \text{ M}$.

Этот результат интересен тем, что в присутствии триэтиламина и третичных аминоспиртов $E_p - \frac{1}{2} \cdot E_{06p} \approx 0$. Эта разность в среднем равна 2,0, если в качестве инициатора используется только персульфат [6, 7].

Таблица

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35
$k_p/\sqrt{k_{06p}}$	7,5	9,5	9,9	12,8
$M^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$				

Нам не удалось в условиях проведенных опытов получить полностью растворимый в воде полиакриламид. В основном получался гель, что не дало возможности определить среднюю степень полимеризации.

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒԹՅՆԵՐՈՒՄ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ—
ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԷԹԻԼՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ա. Մ. ԿԱՅՅԱՋՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ սենյակային շերմաստիճանում պերսուլֆատ-դիմեթիլ-ամինաէթիլմետաքրիլատ (ԴՄԱէՄ) համակարգը շրային լուծույթում ակրիլ-ամիդի (ԱԱ) պոլիմերացման արդյունավետ հարուցիչ է: Պարզված է, որ ստացիոնար տիրույթում պոլիմերացման արագութունն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով:

$$W_p = k_{t\phi} [P]_0^{1/2} [\text{ԴՄԱէՄ}]_0^{1/2} [\text{ԱԱ}]$$

ԴՄԱէՄ-ի ներկայությամբ և բացակայությամբ հիմնականում ստացվում է պոլիակրիլամիդի գել: Այս հանգամանքը ցույց է տալիս, որ ԴՄԱէՄ-ն չի նպաստում գծային պոլիԱԱ ստանալուն:

THE KINETICS OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION
IN AQUEOUS SOLUTIONS INITIATED WITH PERSULPHATE-
DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE SYSTEM

R. M. AKOPIAN, A. M. KAYFAJIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been shown that the system persulphate (P)-dimethylaminoethylmethacrylate (DMAEM) is an effective initiator for acrylamide (AA) polymerization in aqueous solutions at room temperatures. It has been found that in the stationary region the polymerization rate is expressed by the following equation:

$$W_p = k [P]_0 [DMAEM]_0 [AA]$$

In the presence or absence of DMAEM mainly polyacrylamide gel is obtained. Hence, this indicates that DMAEM does not favour linear polyacrylamide formation.

1. Р. М. Акопян, И. М. Оганян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
2. Р. М. Акопян, З. Э. Бояджян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
3. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. М. Кайфаджян, Арм. хим. ж., 38, 139 (1983).
4. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 340 (1979).
5. Т. Matsumoto, М. Okubo, S. Onoe, Kobunshi Ronbunshu, 32, 162 (1975).
6. I. P. Riggs, F. Rodriguez, J. Poly. Sci., A-1, 5, 3652 (1967).
7. В. Ф. Грозов, Канд. дисс., М., 1969.

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 679—683 (1984 г.)

УДК 542.974.03 : 547.315.2.24

ГАЗОФАЗНОЕ АДИАБАТИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ БУТАДИЕНА

А. М. АМБАРЦУМЯН, С. К. АКОПЯН, С. М. МИРАКЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 IX 1983

Изучено газофазное хлорирование бутадиена в адиабатическом реакторе в лабораторных условиях. Исследовано влияние линейной скорости газов в средней зоне реактора, мольного соотношения бутадиена и хлора, температуры бутадиена и температуры в средней зоне реактора на выходы изомерных дихлорбутенов и побочных продуктов. Установлено, что наибольший выход изомерных дихлорбутенов (96 ÷ 96,8 мол. %) наблюдается при мольном соотношении бутадиен: хлор 4,8 : 1, температуре подаваемого бутадиена 125 ÷ 135° и температуре в средней зоне реактора 190 ÷ 210°. При этом выход побочных продуктов минимален (4 ÷ 3,2 мол. %). Варьирование линейной скорости газового потока в реакторе не оказывает существенного влияния на выход продуктов, т. к. реакция протекает в кинетической области.

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 6.

Газофазное хлорирование бутадиена лежит в основе промышленного синтеза хлоропрена, бутендиолов, бутандиолов, тетрагидрофурана, гексаметилендиамина, адипиновой кислоты и т. д.

Основными целевыми продуктами газофазного хлорирования бутадиена являются 3,4-дихлор-1-бутен (I) и 1,4-дихлор-2-бутен (II) в виде *цис*- и *транс*-изомеров (*цис*-II и *транс*-II). Наряду с целевыми продуктами в результате побочных реакций образуются монохлорбутен (МХБ), хлористый водород (HCl) и продукты более глубокого хлорирования, которые объединены в одну группу под названием «высококипящие» (ВК). Последние, с одной стороны, осложняют технологическое оформление процесса, с другой—ухудшают технико-экономические показатели производства.

Цель настоящей работы—изучение влияния технологических параметров на выход целевых продуктов.

Опыты по газофазному хлорированию бутадиена проводились на лабораторной непрерывной установке в адиабатическом полом реакторе из нержавеющей стали (рис. 1), состоящем из смесителя (а), зоны смешения (б) и зоны завершения реакции (в).

На основании данных [1—4] исследование газофазного хлорирования бутадиена было построено на реализации полного факторного эксперимента по четырем основным переменным, влияющим на количественный выход изомерных дихлорбутенов: мольного соотношения бутадиена и хлора, температуры подаваемого бутадиена, линейной скорости газового потока и температуры в средней зоне реактора.

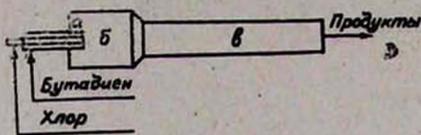


Рис. 1. Реактор хлорирования бутадиена.

Анализ результатов по исследованию влияния мольного соотношения бутадиена и хлора показал, что при увеличении его от 4 до 4,8

наблюдаются существенное повышение суммарного выхода изомерных дихлорбутенов с 93 до 96,5 мол.%, увеличение соотношения *цис*- и *транс*-изомеров-II от 0,36 до 0,38 и заметное понижение суммарного выхода побочных продуктов от 7 до 3,5 мол.% (рис. 2).

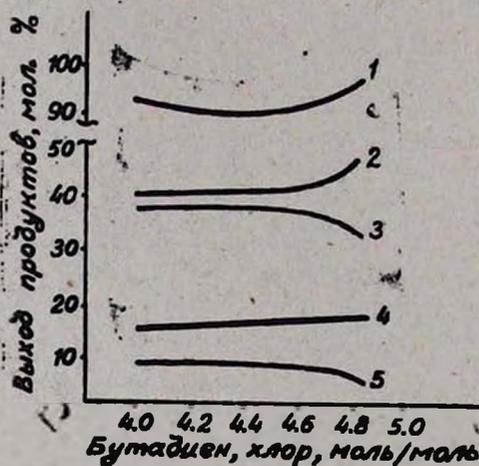


Рис. 2. Влияние мольного соотношения бутадиена: хлор на выход продуктов; температура 150—270°C; 1 — смесь изомеров I и II; 2 — *транс*-II; 3 — I; 4 — *цис*-II; 5 — побочные продукты.

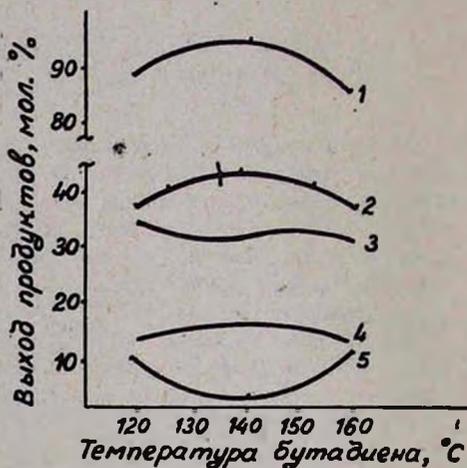


Рис. 3. Влияние температуры бутадиена на выход продуктов; мольное соотношение бутадиена: хлор 4,8:1; перепад температуры в реакторе 130°C; 1 — смесь изомеров I и II; 2 — *транс*-II; 3 — I; 4 — *цис*-II; 5 — побочные продукты.

Известно, что большое влияние на реакцию хлорирования бутадиена в газовой фазе оказывает величина поверхности реактора [5]. В [4] указано, что с увеличением отношения поверхности реактора S к его объему V выход изомерных дихлорбутенов падает, несмотря на увеличение средней линейной скорости газов в реакторе. Для определения влияния средней линейной скорости газового потока на выходы I и II при постоянном S/V были проведены исследования, результаты которых сведены в табл. 1. Данные показывают, что возрастание средней линейной скорости газового потока в реакторе в указанных пределах не оказывает существенного влияния на степень превращения ис-

ходных компонентов, т. е. процессы внешнего переноса не лимитируют скорость реакции, и она происходит в кинетической области.

Таблица 1

Влияние средней линейной скорости
на выход продуктов.

Мольное соотношение бутадиев : хлор 4,8 : 1,
конверсия хлора 100%, температура в реакторе
150-275°, S/V—для зоны (б) 0,4, для зоны (в) 0,8

Линейная скорость газов в реакторе, м/с	Суммарный выход дихлор- бутенов, мол. %	Суммарный выход побоч- ных продуктов, мол. %
0,058	96,2	3,8
0,071	95,8	4,2
0,079	96,6	3,4

Наблюдаемое же некоторое изменение концентраций целевых и побочных продуктов объясняется разным временем пребывания газов в зоне реакции. В табл. 2 приведены значения выходов целевых продуктов по хлору в зависимости от условного времени пребывания газов в реакторе.

Таблица 2

Влияние времени пребывания реакционной смеси в реакторе
на выход целевых продуктов по хлору.

Бутадиев : хлор 4,8 : 1; конверсия хлора 100%,
S/V=0,8, температура бутадиев 140°

Время пре- бывания, с	Начальная концентрация хлора, г·моль/л	Концентрация дихлорбутенов, г·моль/л	Выход целе- вых продук- тов по хлору, %
17,7	0,0047	0,00461	98,08
18,1	0,0048	0,0045	97,08
18,5	0,0048	0,00448	96,42
21,7	0,0047	0,00428	91,07

Анализ состава изомерных дихлорбутенов показал, что существенное влияние оказывает и температура поступающего бутадиев. Повышение температуры бутадиев от 120 до 150° способствует увеличению суммарного выхода I и II от 89 до 94,5 мол. % с максимумом при 140° в 95,5 мол. %, повышению соотношения *транс*- и *цис*-изомеров II от 2,846 до 87 и соответственно понижению суммарного выхода побочных продуктов от 11 до 4,5 мол. %. Дальнейшее повышение температуры бутадиев оказывает отрицательное воздействие: при 160° наблюдается резкое уменьшение выхода I и II до 87,5 мол. % и увеличение выхода побочных продуктов до 12,5 мол. % (рис. 3). Аналогичное влияние на выход продуктов реакции хлорирования оказывает и температура в средней зоне реактора (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что повышение температуры в средней зоне реактора (в) (рис. 1) на 20° при температуре бутадиена 130° ускоряет реакцию глубокого хлорирования и, следовательно, понижает суммарный выход I и II (\approx на 1 мол. %), а при температуре бутадиена 150° имеет место более ощутимое понижение выхода I и II (\approx на 2 мол. %) и интенсивное образование побочных продуктов.

Таблица 3

Влияние температуры на выход продуктов реакции,
мольное соотношение бутадиев : хлор 4,8 : 1

Температура поступающего бутадиена, °С	Температура в средней зоне реактора, °С	Суммарный выход	
		I и II, мол. %	побочных веществ, мол. %
130	200	96,86	3,14
	220	95,97	4,03
150	250	96,23	3,77
	255	95,66	4,34
	270	94,35	5,65

Экспериментальная часть

Предварительно осушенные хлор (конц. серной кислотой) и бутадиев (цеолитом 4А) через соответствующие ротаметры и подогреватели (змеевик и глицериновая баня) подавались по смесителю (а) типа форсунки (рис. 1) в зону смешения (б) и зону завершения реакции (в). Продукты реакции поступали в систему последовательных холодильников, охлаждаемых соответственно водой и смесью ацетон-сухой лед. Несконденсировавшиеся газы, состоящие из бутадиев и некоторого количества хлористого водорода, через гидрозатвор (5% NaOH) выбрасывались в атмосферу.

Полученный конденсат анализировали на содержание изомерных дихлорбутенов и побочных продуктов методом ГЖХ на приборе «Цвет-100» с детектором по теплопроводности. Длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, скорость газов 60 мл/мин. Насадка: 25% NPS на целите 545. Газ-носитель—гелий с программированием температуры термостата от 60 до 180°.

Проверка воспроизводимости экспериментальных данных проводилась по критерию Кохрена [6]. С этой целью были реализованы повторные (параллельные) опыты с измерением вектора выходных параметров в различных точках области, экспериментирования. Расчеты показали, что для 95% доверительной вероятности, при соответствующем количестве оценок дисперсий и числе степеней свободы, измерения на лабораторной установке можно считать воспроизводимыми, а оценки дисперсий—однородными.

Ա. Մ. ՆԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ, Ս. Կ. ՆԱԿՈՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱԿՅԱՆ Ե Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Լաբորատոր պայմաններում ադիաբատ ռեակտորում ուսումնասիրված է բուտադիենի քլորացումը գազային ֆազում:

Ցույց է տրված, որ իզոմեր դիքլորբուտենների առավելագույն ելքը (96÷96,8% մոլ.) ստացվում է, երբ բուտադիենի քլոր հարաբերությունը կազմում է 4,8:1, տրվող բուտադիենի ջերմաստիճանը՝ 125—135°, ռեակտորի միջին մասի ջերմաստիճանը՝ 190—210°: Գազային հոսանքի գծային արագության փոփոխությունն էական ազդեցություն չի գործում դիքլորբուտենների ելքի վրա, քանի որ ռեակցիան ընթանում է կինետիկական մարզում:

GAS-PHASE ADIABATIC CHLORINATION OF BUTADIENE

A. M. AMBARTSUMIAN, S. K. AKOPIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The gas-phase chlorination of butadiene in an adiabatic reactor has been studied in laboratory conditions.

It has been shown that the highest yield of the isomeric dichlorobutenes (96—96.8 mol. %) has been obtained at a butadiene: chlorine molar ratio of 4.8:1, temperature of supplied butadiene in the range of 125—135°C and temperature in the middle zone of the reactor from 190 to 210°C. The variation in the linear rate of the gas flow exerts no appreciable effect upon the yields of dichlorobutenes as the reaction proceeds in the kinetic region.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. P. Argabright, (To Monsanto Chemical), U. S. Patent 3.050.568 (Aug. 21. 1962).
2. F. J. Bellringer Leatherhead, H. P. Glocker, Lower Kloguod (To Distillers Company Limited). U. S. Patent 2.928.884 (March 6. 1957).
3. Kenneth C. Eberly, Akron and Robert J. Reid (To Firestone Fire Rubber Company). U. S. Patent 2.581.929 (December 6. 1948).
4. Т. Ф. Овчинникова, Н. А. Симанов, С. И. Крюков, М. И. Фарберов, Нефтехим., 17, 607 (1977).
5. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Изд. «Высшая школа», М., 1969, стр. 432.
6. Л. П. Рузинов, Статистические методы оптимизации химических процессов, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 200.

АДАПТИВНАЯ МОДЕЛЬ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ДИХЛОРБУТЕНОВ

Г. Г. АРУНЯНЦ, Г. Т. МАРТИРОСЯН, В. А. КОСТАНДЯН,
В. А. ИВАНОВ и Г. Г. МАРДЖАНЯН

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 30 X 1983

Приведены результаты разработки математического описания процесса каталитической изомеризации дихлорбутенов в системе «реактор—кипятильник». Экспериментальными исследованиями дрейфа характеристик объекта в процессе его функционирования доказана его принадлежность к классу квазистационарных. Предложены алгоритмы определения интервала квазистационарности и адаптации математической модели объекта по результатам измерений температурного профиля по высоте ректификационной колонны в дискретных точках.

Рис. 2, библи. ссылок 4.

В промышленных условиях процесс изомеризации дихлорбутенов (технологическая схема приведена на рис. 1) характеризуется непрерывностью, большим количеством взаимосвязанных входных и выходных параметров и факторов, наличием возмущений, возникающих в ходе технологического процесса, многие из которых носят случайный характер и вызывают дрейф характеристик объекта.

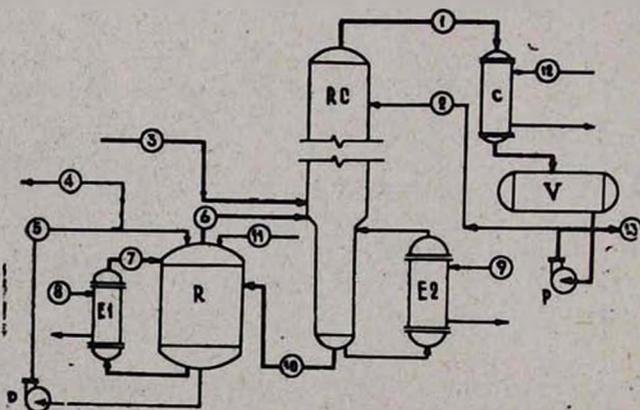


Рис. 1. Технологическая схема узла «реактор—ректификационная колонна»: *R* — изомеризатор, *RC* —ректификационная колонна, *E1*, *E2* — кипятильники, *C* — дефлегматор, *V* — емкость, *P* — насос, 1, 10, 3 — соответственно верхний, кубовый продукты и питание ректификационной колонны, 2 — поток флегмы, 4 — отводимый поток части реакционной смеси, 5 — циркуляционный поток реакционной смеси, 6, 7 — потоки испаренных продуктов реакции, 8, 9, 12 — потоки тепло- и хладоагентов, 11 — поток свежего катализатора, 13 — отбор дистиллята.

Все это исключает возможность интуитивного отыскания оператором эффективных режимов и требует разработки и внедрения системы

управления, обеспечивающей оперативность действия по устранению возмущений и оптимальное ведение процесса.

Эффективное решение этой задачи связано с достаточно полным рассмотрением физической сущности процесса и анализом его особенностей. При этом первоочередной задачей является построение математической модели объекта управления, позволяющей осуществлять выбор структуры и параметров системы управления, формирование критериев оптимальности и ограничений, решение задач прогнозирования и т. д. [1].

В настоящей работе приводятся результаты исследования и разработки математической модели каталитической изомеризации дихлорбутенов и алгоритма адаптации, обеспечивающего ее адекватность в процессе функционирования объекта.

В отличие от процесса ректификации дихлорбутенов, осуществляемой в колонке РС, при описании которого могут быть эффективно использованы известные модели [2], процесс изомеризации дихлорбутенов относится к числу малоизученных, что является определенным сдерживающим фактором при интенсификации действующих и создании новых высокоэффективных производств хлоропрена из бутадиена. Это в определенной степени объясняется сравнительно недавним освоением промышленного процесса изомеризации дихлорбутенов в отечественной практике, многостадийностью протекающих химических превращений, а также противоречивыми представлениями об их механизмах.

В связи с этим на первом этапе разработки математического описания процесса изомеризации была получена система дифференциальных уравнений, описывающая процесс изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1, катализируемый нафтеном меди [3].

В допущении о возможности представления гидродинамических режимов реактора и кипятильника моделями, идеального смешения, сформулированном на основе практического опыта работы и моделирования подобных процессов, нестационарная модель процесса изомеризации «реактор—кипятильник» представляется в виде системы дифференциальных уравнений материального и энергетического балансов:

$$\frac{dX_j}{d\tau} = \frac{1}{\rho V} (l_{10}X_j^{(10)} - l_5X_j - G_6Y_j + V\theta w_j) \quad (1)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{\rho V} \left[\frac{1}{C_p} (l_{10}C_p^{(10)}T_{10} + l_{11}C_p^{(11)}T^{(k)} + \bar{K}F(T_k - T)) - (l_4T + G_6T_k) \right] + \frac{1}{C_p} \Delta H\theta \sum_{j=1}^J w_j, \quad j = \overline{1, J} \quad (2)$$

при начальных условиях:

$$\tau = 0, \quad X_j(0) = X_j^{(0)}, \quad T(0) = T^{(0)}$$

Концентрации компонентов паровой фазы определяются из условия равновесного состояния системы пар—жидкость, выражаемого соотношением:

$$Y_j = \gamma_j \frac{P_j(T_k)}{P} X_j \quad (3)$$

Упругость паров j -го компонента при температуре кипения (T_k), определяется из соотношения:

$$P_j = \exp\left(a_j - \frac{b_j}{c_j - T_k}\right) \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4): X_j , Y_j — концентрации j -ых компонентов реакционной смеси и паровой фазы (поток 6), соответственно, моль/моль; T , V , ρ — температура, объем и плотность реакционной смеси в реакторе R , K , m^3 , kg/m^3 , соответственно; L_{10} , L_4 , G_6 — расходы потоков 10, 4 и 6, соответственно, $kg/ч$; L_{11} — расход свежего катализатора, $kg/ч$; $X_j^{(10)}$ — концентрации j -го компонента потока L_{10} на входе в реактор, моль/моль; C_p , $C_p^{(10)}$, $C_p^{(11)}$, $C_p^{(6)}$ — удельные теплоемкости реакционной смеси и потоков L_{10} , L_{11} , L_6 , соответственно, $kJ/kg \cdot \text{град}$; T_k , T_{10} , T_{11} — температура кипения реакционной смеси и температуры потоков L_{10} , L_{11} , соответственно, K ; \bar{K} — коэффициент теплопередачи от греющего пара к жидкой фазе, $Вт/м^2 \cdot \text{град}$; F — поверхность теплообмена, m^2 ; ΔH — тепловой эффект химической реакции, $kJ/моль$; P — общее давление в системе, $МПа$; $P_j(T_k)$ — упругость паров чистого компонента, $МПа$; a_j , b_j , c_j — коэффициенты Антуана; θ — показатель активности каталитической системы; w_j — скорость химического превращения по j -ому компоненту, $кмоль/м^3 \cdot ч$; γ_j — коэффициент активности j -го компонента.

Анализ уравнений (3), (4) показывает существование множественности их решений. Физически реализуемое решение получается при выполнении требования $T_k = T_{\text{равн}}$.

В процессе решения системы (1)–(2) на каждом временном слое значение T_k рассчитывается при выполнении требования $\sum_{j=1}^J Y_j = 1$ с применением модифицированного метода простой итерации. Задача сводится к уточнению корня нелинейного уравнения (3), при определении которого был применен один из наиболее быстро сходящихся методов — метод Ньютона [4], алгоритм решения которого задается соотношением:

$$T^{(n+1)} = T^{(n)} - \frac{F}{dF/dT} \quad (5)$$

где $F = \sum_{j=1}^m Y_j - 1$, F — функция невязки, n — количество итераций.

Расход водяного пара (g_8), подаваемого в кипятильник $E1$, определяется решением уравнения теплового баланса:

$$G_6 = \frac{g_8 (r_n - C_p^{(c)} T^{(c)})}{r + C_p^{(6)} T_k - C_p T} \quad (6)$$

где r_n , r — соответственно теплоты парообразования водяного пара и реакционной смеси, $\kappa\text{Дж}/\text{кг}$; $C_p^{(c)}$, $T^{(c)}$ — удельная теплоемкость и температура конденсата, $\kappa\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{град}$, K , соответственно.

Приведенная математическая модель процесса изомеризации дихлорбутенов в промышленном реакторе может быть использована совместно с известными моделями ректификационных процессов для расчета и выбора оптимальных технологических режимов действующей промышленной установки с целью ее интенсификации, а также при проектировании новых объектов.

Предварительный анализ данных и условий эксплуатации промышленной установки показали, что процесс изомеризации дихлорбутенов должен быть отнесен к классу нестационарных вследствие постоянного воздействия на него ряда неконтролируемых, стохастически изменяющихся во времени факторов, важнейшими из которых являются состав реакционной смеси и количество полимеров, накапливающихся в зоне реакции, влияющих на активность каталитической системы в целом.

Экспериментальное доказательство наличия дрейфа характеристик исследуемого объекта подтвердило предположения о невозможности представления его моделью с постоянными коэффициентами и необходимости применения специальных методов, обеспечивающих адекватность описания процесса в течение всего периода функционирования объекта.

Анализ работы промышленной установки за длительное время пробега показал, что изменение активности каталитической системы изомеризатора характеризуется достаточно малой скоростью, позволяющей отнести рассматриваемый процесс к классу квазистационарных.

В этих условиях адекватное математическое описание процесса может быть получено включением в модель дифференциальных уравнений, описывающих состояние активности каталитической системы в зависимости от изменяющихся во времени параметров объекта. Однако этот путь в настоящее время представляется неприемлемым для рассматриваемого объекта вследствие малой изученности природы влияния различных факторов на состояние активности каталитической системы, а также известных трудностей использования таких моделей в реальных системах управления.

Другой путь, широко используемый в практике, связан с уточнением (адаптацией) исходной математической модели по мере накопления информации об объекте в процессе управления им с частотой, определяемой выбранным интервалом квазистационарности (τ_c).

В результате проведенного анализа различных методов построения адаптивных моделей, особенностей непоисковых алгоритмов, отражающихся на их сходимости, а также учитывая отсутствие надежных средств непосредственного измерения состава потоков на выходе изомеризатора и узла в целом, была показана возможность адаптации математической модели узла «изомеризатор—ректификационная колонна» (корректировка значений показателя активности θ в уравнениях (1), (2)) по измерениям температурного профиля по высоте ректификационной колонны в дискретных точках.

С этой целью был разработан алгоритм поиска значения параметра адаптации θ , основанный на минимизации критерия:

$$J = \sum_{k=1}^k \left(\frac{1}{\alpha} \sum_{j=1}^{\alpha} (T_{kj} - \hat{T}_{kj}) \right)^2 \quad (7)$$

где T_{kj} , \hat{T}_{kj} — соответственно расчетное и измеренное значения температуры в k -ой точке по высоте колонны в j -ом опыте, k — число точек измерения, α — число опытов в выборке, соответствующей τ_c .

При машинной реализации принятого алгоритма корректировки θ в оперативной памяти хранится массив экспериментальных данных в виде «скользящей матрицы», содержащей α строк, представляющих собой результаты измерений n параметров за период времени τ_c .

Учитывая зависимость точности аппроксимации температурного профиля и соответственно оценки значений концентраций верхнего продукта ректификационной колонны от k , минимально возможное значение k определялось исходя из заданной точности расчета концентраций, имитацией процесса адаптации на ЭВМ.

Величина τ_c для системы «изомеризатор—ректификационная колонна» определялась анализом массива экспериментальных данных $N \times n$ (N —число опытов, n —число контролируемых входных и выходных параметров), собранных на промышленной установке за полный пробег изомеризатора по нижеследующему алгоритму.

По первым $(1 - n'_1)$ опытам исходной матрицы данных рассчитывалась величина $(\bar{Y}_s - \bar{Y}_p)$, где \bar{Y}_s , \bar{Y}_p — соответственно средние значения выходной величины (температура на контрольной тарелке колонны RC) по выборке из n'_1 опытов и рассчитанной по откорректированной для каждого опыта математической модели (поиск θ в этом случае проводился по критерию (7) при $\alpha=1$). Величина $(\bar{Y}_s - \bar{Y}_p)$ запоминается.

Затем по следующей группе данных $(2 - (n'_1 + 1))$ вычислялась и запоминалась величина $(\bar{Y}_s - \bar{Y}_p)$. Аналогичный расчет проводился для всех выборок размером n'_i исходного массива экспериментальных данных. В конце цикла расчета вычислялась величина дисперсии:

$$\sigma_1^2 = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (\bar{Y}_s^{(m)} - \bar{Y}_p^{(m)})^2 \quad (8)$$

где m — количество проанализированных выборок по n'_i опытов в каждой.

Аналогичный расчет дисперсии $\sigma_2^2, \sigma_3^2, \dots, \sigma_l^2$ проводился по новым выборкам из того же исходного массива, но с числом опытов на один больше числа опытов предыдущего цикла, т. е. при $n'_2 = n'_1 + 1$; $n'_3 = n'_2 + 1, \dots$ и т. д.

Завершается расчет построением кривой зависимости $\sigma^2 = f(n')$ (рис. 2), по которой определялась ордината (α) точки пересечения кривой с линией $\sigma^2 = \alpha_3^2$ (α_3^2 — заданное значение дисперсии, опреде-

ленное как необходимая точность оценки выходных параметров), соответствующая наибольшему отрезку времени τ_c , в течение которого математическая модель сохраняет адекватность процессу.

Эффективность разработанного алгоритма адаптации математической модели в процессе функционирования объекта оценивалась сравнением действительных и расчетных по модели значений выходных параметров объекта на различных временных участках его функционирования. Анализ полученных результатов показал, что ошибка оценки параметров по математической модели на всем диапазоне исследования не превышала 5% при сохранении ее адекватности, оцениваемой по критерию Фишера.

С учетом достаточной продолжительности интервала квазистационарности ($\tau_c = 38$ ч) была показана возможность применения рациональной, сравнительно просто реализуемой стратегии оптимального управления на интервалах квазистационарности с использованием разработанной адаптивной модели, адекватно

описывающей сложный нестационарный процесс изомеризации. Эта стратегия и была принята при разработке системы оптимального управления узлом «реактор—ректификационная колонна» в производстве хлоропрена из бутадиена на Ереванском НПО «Наирит».

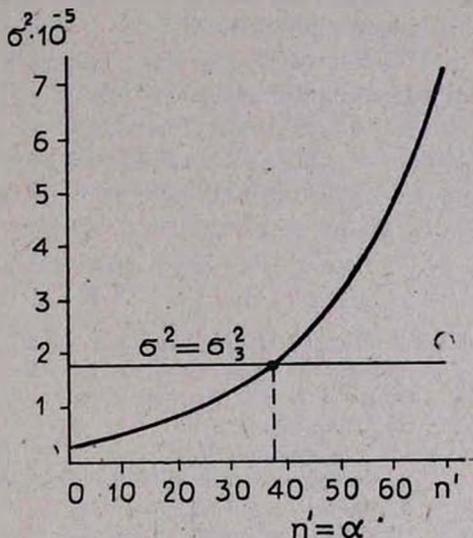


Рис. 2. Зависимость σ^2 от величины выборки n' .

ԴԻՔԼՈՐԱՌԻՏԵՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԻԶՈՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՉ ՍՏԱՅԻՈՆԱՐ ՊՐՈՑԵՍԻ ԱԴԱՊՏԻՎ ՄՈԴԵԼԸ

Գ. Գ. ԱՐՈՒՆՅԱՆ, Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԻՅԱՆ,
Վ. Ա. ԽՂԱՆՈՎ և Գ. Գ. ՄԱՐՋԱՆՅԱՆ

Ներկայացված են «ոռնակտոր-հոուցիչ» համակարգում դիքլորոտենների կատալիտիկ իզոմերացման պրոցեսի մաթեմատիկական մոդելի մշակման արդյունքները: Օբյեկտի տեղական աշխատանքի ընթացքում նրա բնութագրերի փոփոխման փորձական հետազոտությունների արդյունքներով ապացուցվում է, որ վերջինս պատկանում է կվադրատացիոնարայինների դասին:

Առաջարկվում են կվադրատացիոնարության տիրույթի որոշման և ռեկտիֆիկացիոն աշտարակի բարձրության շերմաստիճանային պրոֆիլի չափման արդյունքներով մաթեմատիկական մոդելի ադապտացիայի ալգորիթմները:

AN ADAPTIVE MODEL OF THE NON-STATIONARY PROCESS OF THE CATALYTIC ISOMERIZATION OF DICHLOROBUTENES

G. G. ARUNYANTS, G. T. MARTIROSSIAN, V. A. KOSTANDIAN,
V. A. IVANOV and G. G. MARJANIAN

The results of a mathematical model construction of the catalytic isomerization process of dichlorobutenes in a "reactor-boller" system have been presented.

It has been proved to belong to the quasi-stationary class by means of experimental research results in changes in character during its permanent functioning. The algorithm for the determination of the quasi-stationary interval and that of the mathematical model adaptation by means of results obtained by measuring the temperature profile along the height of the rectification column have been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Кафаров, В. П. Мешалкин, В. Л. Перов, Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. Методология проектирования и теория разработки оптимальных технологических схем, Изд. «Химия», М., 1979, стр. 320.
2. И. В. Анисимов, В. И. Бодров, В. Б. Покровский, Математическое моделирование и оптимизация ректификационных установок, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 216.
3. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Н. Л. Саакян, В. А. Костандян, Г. Г. Марджанян, Г. Г. Арумянц, Арм. хим., 37, 81 (1984).
4. Н. С. Бахвалов, Численные методы (анализ, алгебра, обыкновенные дифференциальные уравнения), Изд. «Наука», М., 1975, стр. 632.

Армянский химический журнал т. 37, № 11, стр. 690—694 (1984 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.73+546.86+546.16.

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—}(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ ПРИ 25°C

А. А. ШАХНАЗАРЯН, Г. Р. МХИТАРЯН, Р. Т. МКРТЧЯН и Г. С. ПАНОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 IX 1983

Методом растворимости изучена система $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—}(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ при 25°. Показано, что в результате взаимодействия фторидов кобальта и сурьмы (III) в 2% растворе плавиковой кислоты образуется соединение $\text{CoF}_2\cdot 2\text{SbF}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Максимальная растворимость фторида кобальта достигает 14,2%. Установлены концентрационные области существования $\text{CoF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoF}_2\cdot 2\text{SbF}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SbF_3 . Проведены рентгенографическое и термографическое исследования $\text{CoF}_2\cdot 2\text{SbF}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В литературе имеются многочисленные данные, посвященные синтезу фторантимонатов щелочных элементов и их систематическому исследованию [1, 2]. Однако сведения о взаимодействии фторидов пере-

ходных элементов и сурьмы (III) очень ограничены. В работе [3] описан синтез тетрафторантимонатов некоторых металлов в среде плавиковой кислоты при нагревании. Данные по систематическому исследованию фторидов кобальта и сурьмы (III) отсутствуют.

В настоящей работе методом изотермической растворимости в 2% растворе плавиковой кислоты изучено взаимодействие фторидов кобальта и сурьмы (III). В качестве исходных веществ использовали фториды кобальта и сурьмы (III), синтезированные растворением карбоната кобальта и окиси сурьмы в плавиковой кислоте с последующим испарением избытка кислоты. Составы воздушно-сухих проб синтезированных соединений соответствуют формулам $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и SbF_3 . Смеси готовили таким образом, чтобы содержание фторида сурьмы (III) в равновесных растворах увеличивалось от пробы к пробе.

Таблица 1

Растворимость в системе $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—(HF + H}_2\text{O)}$ при 25°. HF=2 масс. %

Состав жидкой фазы, масс. %		Состав донной фазы, масс. %		Состав соединений
CoF ₂	SbF ₃	CoF ₂	SbF ₃	
1,6	—	—	—	CoF ₂ ·4H ₂ O
3,2	6,1	52,8	0,8	"
5,5	15,6	50,1	2,5	"
6,6	19,1	48,6	3,6	"
7,8	22,9	50,6	3,7	"
9,4	31,6	48,1	5,8	"
9,8	35,5	50,5	5,6	"
10,7	41,6	49,6	7,5	"
12,1	47,3	47,9	9,8	"
14,2	51,3	28,5	44,4	CoF ₂ ·4H ₂ O + CoF ₂ ·2SbF ₃ ·6H ₂ O·
10,0	59,6	16,3	62,9	CoF ₂ ·2SbF ₃ ·6H ₂ O
8,6	63,2	15,6	63,8	"
6,9	67,9	16,1	64,0	"
6,1	70,5	15,2	65,1	"
4,9	75,1	8,9	77,2	CoF ₂ ·2SbF ₃ ·6H ₂ O + SbF ₃
—	83,2	—	—	SbF ₃

В некоторых опытах из-за высокой растворимости применяли метод изотермического испарения до образования твердой фазы. Твердые и жидкие фазы после установления равновесия анализировали на содержание в них кобальта—комплексометрически [4], сурьмы (III)—броматометрически [5], фтора—методом отгонки [6]. Экспериментальные данные, полученные при исследовании растворимости в системе $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—(HF+H}_2\text{O)}$, сведены в табл. 1 и изображены на рис. 1.

Как видно, изотерма растворимости системы состоит из трех ветвей, соответствующих кристаллизации соединений $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SbF_3 , $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Присутствие фторида сурьмы (III) в растворе повышает растворимость фторида кобальта до 14,2%. Выше 51,3% фто-

рида сурьмы (III) растворимость фторида кобальта падает и кристаллизуется координационное соединение состава $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Все соединения отличаются по внешнему виду: $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — розовый мелкокристаллический порошок, $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) — хорошо оформленные крупные двусосные кристаллы ($N_p = 1,522$, $N_g = 1,527$) темно-красного цвета, конгруэнтно растворимые в воде, SbF_3 — бесцветные кристаллы.

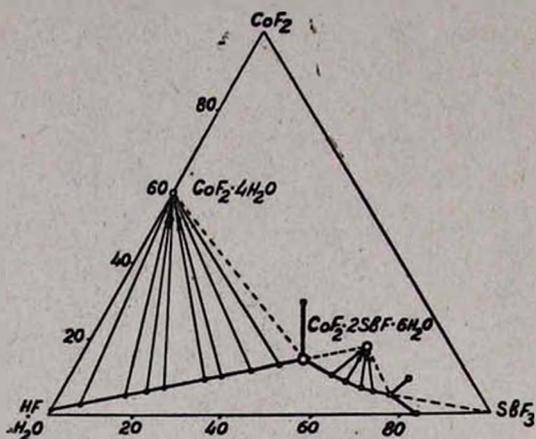


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—}(\text{HF}+\text{H}_2\text{O})$ при 25°C .



Рис. 2. Микрофотография кристаллов $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

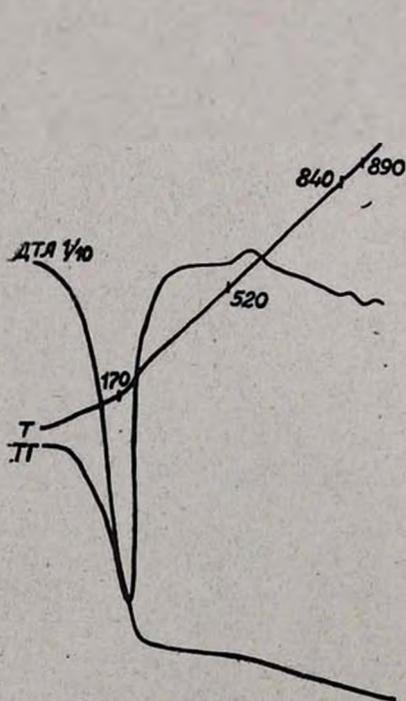


Рис. 3. Дериватограмма $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

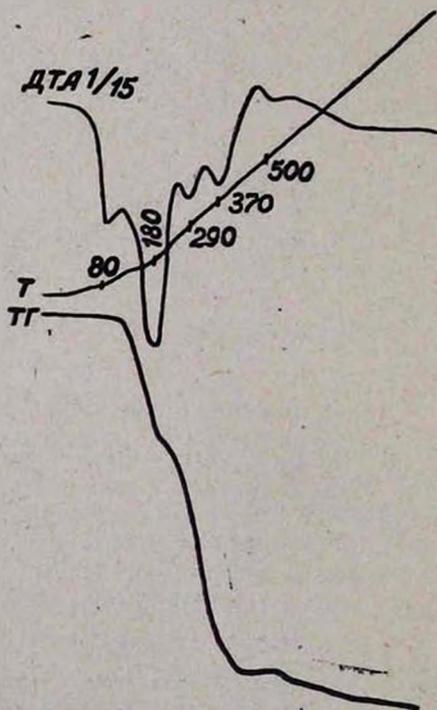


Рис. 4. Дериватограмма $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Проведен химический анализ отжатых под прессом осадков Найдено, масс. %: CoF_2 — 57,16; H_2O — 42,8. Для $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, масс. %: CoF_2 — 57,38; H_2O — 42,62. Найдено, масс. %: CoF_2 — 17,1; SbF_3 — 63,5; H_2O — 19,4. Для $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, масс. %: CoF_2 — 17,2; SbF_3 — 63,6; H_2O — 19,2.

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа соединений SbF_3 , $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

SbF_3		$\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
J/J_1	$d, \text{Å}$	J/J_1	$d, \text{Å}$	J/J_1	$d, \text{Å}$
55	3,728	40	9,11	100	4,69
100	3,621	20	6,477	30	4,10
16	3,580	20	5,260	4	3,80
4	3,317	67	4,780	2	3,58
4	2,597	100	4,481	20	3,14
6	2,221	67	4,361	30	2,90
6	2,123	60	4,026	15	2,76
6	2,083	73	3,815	7	2,56
2	2,059	27	3,687	6	2,45
2	2,040	40	3,641	5	2,32
2	2,028	47	3,412	6	2,24
2	1,981	33	3,241	15	2,16
2	1,892	7	3,09	20	2,03
8	1,864	20	2,97	9	1,96
20	1,810	33	2,232	8	1,89
14	1,805	33	2,194	13	1,79
2	1,790	13	2,138	15	1,75
2	1,656	47	2,084	2	1,66
2	1,633	13	2,008	2	1,62
2	1,628			2	1,58
2	1,487			2	1,54
2	1,461			5	1,49
				4	1,42
				4	1,39

Рентгенофазовые исследования указанных соединений, проведенные на дифрактометре ДРОН-2 с фильтром марганец и излучателем железа, подтвердили их индивидуальность (табл. 2). Термографическое исследование выделенных соединений проведено в атмосфере воздуха на дериватографе. Использована платина-платинородиевая термопара, в качестве эталона взят прокаленный оксид алюминия, скорость нагрева—10 град/мин.

Известно, что фторид сурьмы (III) плавится при 292° и кипит при 319°. На термограмме $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) имеются три эндотермических и один экзотермический эффекты. Первый при 170° соответствует

удалению четырех молекул воды. Экзотермический эффект (520°) соответствует перекристаллизации безводного фторида кобальта. Остальные эффекты связаны с превращением фторида кобальта в его оксид (CoO), что подтверждено химическим анализом. На термограмме $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4) имеются пять эндотермических эффектов при $80, 180, 290, 370, 500^{\circ}$. Первый соответствует растворению соединения в своей кристаллизационной воде. Эффект при 180° соответствует удалению шести молекул воды (сначала двух, затем—четырех) и разложению безводного соединения. Остальные эффекты связаны с удалением фторида сурьмы (III) и пиролизом остатка, который при 950° полностью превращается в оксид кобальта (II)— CoO .

ԻԶՈԹԵՐՄԱԿԱՆ ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{CoF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ $25^{\circ}-\text{ՈՒՄ}$

Ա. Ա. ՇԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Ռ. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ, Ր. Տ. ՄԿՐՏՅՅԱՆ և
Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Լուծելիության մեթոդով ուսումնասիրված է $\text{CoF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ համակարգը 25° -ում: Ցույց է տրված, որ 2% -ոց ֆտորաջրածնական թթվի լուծույթում կոբալտի և անտիմոնի ֆտորիդների փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ միացությունը: Կոբալտի ֆտորիդի առավելագույն լուծելիությունը հասնում է $14,2\%$: Հաստատված են $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ և SbF_3 միացությունների գոլուցիան մարդերը: Կատարված է $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ միացության ռենտգենոգրաֆիական և թերմոգրաֆիական ուսումնասիրությունը:

ISOTHERMAL SOLUBILITY IN $\text{CoF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$
SYSTEM AT 25°C

A. A. SHAKHNAZARIAN, G. R. MKHITARIAN, R. T. MKRTCHIAN
and G. C. PANOSIAN

The system $\text{CoF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ has been studied by a solubility method at 25°C . It has been shown that the compound $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is formed during the interaction of cobalt and antimony fluorides in a 2% solution of hydrofluoric acid. The maximum solubility of cobalt fluoride amounts to $14,2\%$. The existence regions for the compounds $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and SbF_3 have been established. Crystalloptical, roentgenographical and thermographical investigations of the compound $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Я Харитонов, Р. Л. Давидович, В. И. Костин, Л. А. Зеленухова, В. И. Сергиенко, ЖНХ, 17, 1316 (1972).
2. Г. В. Зимица, Л. А. Садохика, Н. В. Филипова, В. Е. Плющев, ЖНХ, 21, 1619 (1976).
3. R. Muller, C. Dathe, Z. anorg. allgem. chem. B349, 131 (1967).
4. Г. Шварценбах, Г. Флашка, Комплексонометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1970, стр. 243.
5. И. М. Кольцов, Е. Б. Сендел, Количественный анализ, Госхимиздат, Л., 1941, стр. 518.
6. И. В. Тананаев, ЖПХ, 5, 83 (1932).

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗО-НАТРИЕВЫХ СИЛИКАТОВ В ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ РАСТВОРАХ И ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ НИХ

М. С. МОВСЕСЯН и А. Ц. ГЕВОРГЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 IV 1982

Исследована растворимость оксида и гидроксида железа (III) в растворах метасиликата натрия. Выявлена природа образовавшихся железо-натриевых силикатов. Показано, что применение кальцийсодержащих осадителей позволяет перевести растворимый комплексный силикат в малорастворимый. Отделение образовавшегося осадка с целью очистки силикатного раствора проводилось методом центрифугирования.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 5.

В работах [1] показано, что силикат железа (III) в щелочно-силикатных растворах образует легкорастворимый двойной силикат натрия и железа (III). Это приводит к повышению содержания железа в указанных растворах и в дальнейшем в продуктах карбонизации щелочно-силикатных растворов—ереванитах.

В настоящей работе продолжено изучение растворимости оксида и гидроксида железа (III) в растворе метасиликата натрия, а также исследование природы образовавшихся железо-натриевых силикатов с целью их удаления и очистки щелочно-силикатных растворов.

Исследования проводили в условиях, указанных в [1], по методике [2].

Результаты исследования растворимости силиката, гидросиликата и оксида железа (III) в растворах метасиликата натрия приводятся в табл. 1, из которой видно, что растворимость гидроксида железа (III) в растворе метасиликата натрия ниже, чем силиката железа (III) приблизительно в тех же условиях, еще ниже растворимость оксида железа (III). Растворимость гидроксида и оксида железа, как и силиката железа, увеличивается с увеличением концентрации раствора силиката натрия. При этом образуется силикат железа, который с метасиликатом натрия образует растворимые железо-натриевые силикаты состава: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,6\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ [1].

С целью изучения природы железонатриевых силикатов было проведено исследование в поле постоянного тока. В U-образный сосуд с раствором метасиликата натрия с концентрацией Na_2O —130, SiO_2 —125 г/л были опущены платиновые электроды с разностью потенциалов 1—2 В. Опыт проводили при 35° в течение 1 ч. Из обеих частей сосуда были взяты пробы для определения содержания железа в растворе. Результаты анализа показали, что содержание железа в растворе в анодной зоне сосуда составляет $2,6 \cdot 10^{-2}$, а в катодной— $4,3 \cdot 10^{-3}$ г/л, что в два раза меньше, чем в исходном растворе ($8,8 \cdot 10^{-3}$ г/л). При даль-

нейшем увеличении времени пропускания тока содержание железа в растворе у анода увеличивается, следовательно, железо входит в состав отрицательно заряженных комплексных ионов. Это дает основание предположить образование комплексных солей: $\text{Na}[0,8\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}[\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, которые в жидкой фазе легко диссоциируют на катион Na^+ и комплексный анион $[\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2]^-$. Соединения подобной структуры распространены в природе, например анальцит и натролит [3].

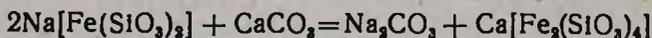
Таблица 1

Данные растворимости $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и Fe_2O_3 в растворах метасиликата натрия

С о с т а в р а с т в о р а , г/л					
Na_2SiO_3	$\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$	Na_2SiO_3	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Na_2SiO_3	Fe_2O_3
0	0,106	0	0	—	—
40,00	12,20	49,6	—	59,3	0,016
26,5	24,50	100,0	0,35	109,6	0,019
145,00	47,10	149,0	0,86	173,00	0,018
214,00	67,10	198,0	1,91	223,0	0,020
198,00	87,60	257,0	2,77	—	—
313,00	164,00	320,00	2,42	330,9	0,021
218,00	158,00	390,0	4,51	389,0	0,041
345,00	185,00	620,0	12,83	—	—
430,00	232,00	495,0	10,75	440,0	0,055
478,00	248,00	512,0	8,32	585,6	0,207

Ввиду большой растворимости этих солей в данной среде необходимо найти пути уменьшения их растворимости для удаления из щелочно-силикатных растворов, что позволит получить ереваниты, очищенные от красящих элементов.

При применении осадителей, содержащих кальций, его катионы вытесняют ионы натрия из комплексной соли. При этом образуется малорастворимая комплексная соль со структурой, подобной анортиту:



Остальная часть осадителя, реагируя с метасиликатом натрия, образует силикат кальция, который имеет большую удельную поверхность и адсорбционную способность. Образованный силикат кальция адсорбирует на своей поверхности малорастворимую комплексную соль, частицы укрупняются, тяжелеют, и становится возможным вывести их из раствора с помощью центробежной силы.

В опытах в качестве осадителя применяли кальцийсодержащие осадители: свежесажженный мел, карбонизированный и некарбонизированный метасиликат кальция, оксид кальция. Так как при фильтровании мелкие частицы примесей забивают поры фильтрующей перегородки [4], был опробован более совершенный метод очистки силикатных растворов—разделение на центрифуге осадительного типа [5].

С этой целью на лабораторной центрифуге ЦЛК-1 изучен процесс отделения частиц примесей (железа и алюминия) без применения осадителя и с ним (рис. 1, 2). Из рисунков видно, что без осадителя—осажденного мела—время центрифугирования составляет 90—120°, а с осадителем оно сокращается до 30—60°.

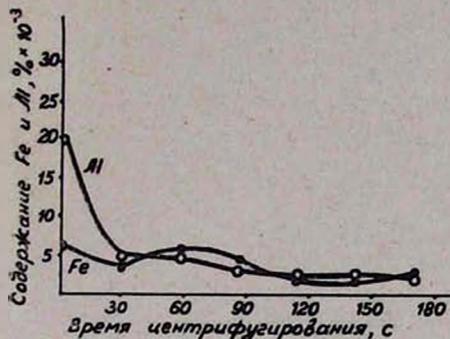


Рис. 1. Зависимость содержания железа и алюминия в растворе метасиликата натрия от продолжительности центрифугирования при 70°С.

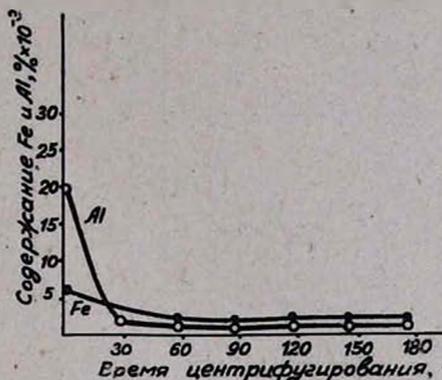


Рис. 2. Зависимость содержания железа и алюминия в растворе метасиликата натрия от продолжительности центрифугирования после добавления осадителя при 70°С.

Испытания очистки раствора метасиликата натрия на отстойной центрифуге АОГ-800 в опытно-заводских условиях привели к результатам, аналогичным лабораторным.

В табл. 2 приведены данные спектрального анализа ереванитов, полученных из очищенных растворов центрифугированием силикатных растворов. Пробы ереванитов, по 250—300 г каждая, были отобраны при выходе из карбонизатора в начале процесса карбонизации и последовательно через каждые 30 мин до его окончания. После тщательного перемешивания всех проб была взята средняя проба. Из табл. 2 видно, что в средней пробе содержание железа в ереваните составляет $3,10^{-3}$ %, что позволяет применять его для варки специальных стекол, хрустала и сортовой посуды.

Таким образом, для удаления примесей тяжелых и красящих элементов, находящихся в растворах метасиликата натрия в виде комплексных силикатов натрия и железа, необходимо добавление в растворы осадителей—солей кальция, образующих с силикатом железа малорастворимые комплексные соли, удаляемые центрифугированием.

**ԵՐԿԱՔՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՔԻՄԻՉՄԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ՀԻՄՆԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐԻ
ՄԱՔՐՈՒՄԸ ՆՐԱՆՑԻՑ**

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Ա. Յ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Հետազոտված է երկաթի (III) օքսիդի և հիդրօքսիդի լուծելիությանը նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթներում:

Ուսումնասիրված է երկաթնատրիումական սիլիկատների բնույթը՝ հիմնասիլիկատային լուծույթները վերոհիշյալ աղերից մաքրելու նպատակով:

Таблица 2

Данные спектрального анализа ереванитов, полученных из растворов метасиликата натрия, очищенных центрифугированием с применением осадителя

Вид продукта	Время отбора проб, мин	Э л е м е н т ы, - масс. %									
		Fe	Mn	Mg	Pb	Cr	Al	Ca	V	Ti	Cu
Ереванит-25	0	$7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	необн.	исобн.	$2,5 \cdot 10^{-2}$	необн.	необн.	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$
"	30	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$.	.	$1,7 \cdot 10^{-2}$.	.	$9 \cdot 10^{-4}$.
"	60	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$.	.	$1,5 \cdot 10^{-2}$.	.	$7 \cdot 10^{-4}$.
"	90	$4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$.	.	$6 \cdot 10^{-3}$.	.	$8 \cdot 10^{-4}$.
"	120	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$.	.	$6 \cdot 10^{-3}$.	.	$6 \cdot 10^{-4}$.
Средняя проба ереванита-25	—	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$.	.	$3,5 \cdot 10^{-3}$.	.	$6 \cdot 10^{-4}$.

A STUDY OF THE CHEMISTRY OF SODIUM AND FERRUM DOUBLE SILICATE SALTS IN BASE-SILICATE SOLUTIONS AND THEIR PURIFICATION

M. S. MOVSESSIAN and A. Ts. GUEVORKIAN

The solubility of ferrum oxide and hydroxide in comparison with that of its silicate has been studied in sodium metasilicate solutions.

The nature of ferrum and sodium double silicate salts has been elucidated for purification purpose of base-silicate solutions from salts in question using precipitators by centrifugal means.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Мовсесян, М. Е. Манукян, Ш. К. Манукян, Арм. хим. ж., 34, 540 (1981).
2. М. С. Мовсесян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., 23, 568 (1970).
3. К. Некицеску, Общая химия, Изд. «Мир», М., 1968, стр. 697.
4. М. С. Мовсесян, Арм. хим. ж., 30, 946 (1977).
5. М. С. Мовсесян, Авт. свид. СССР № 605790, Бюлл. изобр. № 29 (1970).

Армянский химический журнал, т. 37, №11, стр. 699—702 (1984 г.)

УДК 660.1.022 : 543.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕННОЙ ХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ШИХТЫ СОСТАВА ЛИСТОВОГО СТЕКЛА МЕТОДОМ ПРЕССОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

М. С. МОВСЕСЯН и А. Ц. ГЕВОРГЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VI 1983

Проведено исследование осажденной из щелочно-силикатных растворов химически активированной шихты состава листового стекла методом прессования под давлением 30—70 тысяч атмосфер. Рентгенографически показано, что при прессовании в указанном интервале давления без повышения температуры происходит силикатообразование с образованием кристаллических кальций-алюмосиликатов типа мейонита и анортита. С повышением температуры до 700° под давлением 70 тысяч атмосфер из аморфной основы шихты, минуя силикатообразование, образуется α -кварц.

Повышенные давление и температура не способствовали превращению шихты в стекло, минуя стадию варки.

Рис. 1, библиографические ссылки 6.

В последнее время опубликован ряд работ, в которых показана возможность синтеза стекол нетрадиционными—химическими методами [1—3]. Методы основаны на получении коллоидного раствора, к которому добавляются концентрированные растворы соединений, содержащих те катионы, которые желательны ввести в стекло. Полученный раствор осаждается в виде геля. Высушенный гель и представляет собой шихту, из которой синтезируется стекло. При синтезе стекла по-

лучается энергетический выигрыш, т. к. температура варки стекол значительно снижается, а время сокращается.

В работе [4] предполагается, что при использовании давления можно без варки получить стекло из указанной шихты в области интервала стеклования.

Нами разработана технология получения химически активированной шихты листового стекла путем ее осаждения из щелочно-силикатных растворов с последующими добавлением остальных шихтообразующих компонентов и фильтрацией [5, 6].

Исследования показали, что в процессе приготовления такой шихты происходит разрушение кристаллической решетки основной части стеклообразующих компонентов с образованием различных гидросиликатов аморфного характера. Электронно-микроскопические исследования показали, что в осажденной шихте в процессе ее приготовления происходит частичное стеклообразование [5]. Поэтому было сделано предположение, что под воздействием высокого давления отдельные частицы стеклофазы можно соединить в стекло, минуя стадию варки.

Целью настоящей работы является исследование процессов, протекающих в осажденной из щелочно-силикатных растворов химически активированной шихте состава листового стекла, при ее прессовании под высоким давлением.

Исследуемая шихта получена для листового стекла следующего состава (масс. %): $72,5\text{SiO}_2$, $2,0\text{Al}_2\text{O}_3$, $6,6\text{CaO}$, $4,0\text{MgO}$, $14,8\text{Na}_2\text{O}$, $0,7\text{SO}_4$.

Для получения осажденной шихты щелочно-силикатный раствор (Na_2O —160—165, SiO_2 —240—250 г/л) с кремневым модулем 1,5 и удельной массой $1,33$ г/см³ подвергали карбонизации 25% диоксидом углерода при 70° [6], затем к полученной пульпе добавляли не растворимые в воде компоненты шихты: природный измельченный доломит и глинозем в количествах по рецепту. После перемешивания и фильтрации к полученному осадку добавляли растворимые в воде компоненты-осветлители: сульфат и нитрат натрия и перемешивали.

Испытания вышеуказанной шихты под высоким давлением в интервале 30—70 тысяч атмосфер проводились в Институте физики высоких давлений АН СССР под специальными прессами. Предел прессования 70 тыс. атм., т. к. свыше этого пресс-формы не выдерживали.

Для изучения процессов, протекающих в шихте при воздействии больших усилий, были сняты рентгенограммы исходной шихты, обработанной при различных давлениях и температурах (рис.) Идентификация рентгенограмм показала, что в исходной шихте почти отсутствует кристаллическая фаза (кр. 1), несмотря на то, что в нее заложено ~40—45% кристаллических веществ: измельченного природного доломита и соды. Как показали исследования [5], эти вещества усваиваются аморфной составляющей шихты уже в процессе ее приготовления.

Рентгенограммы шихты, обработанной при давлениях 30—70 тысяч атмосфер при комнатной температуре (кр. 2—6), идентичны. Их идентификация показала наличие в пробе кристаллической фазы в виде кальций-алюмосиликатов состава: $3\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ (мейонит) и $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ (анортит).

Образование указанных кристаллических соединений объясняется тем, что при воздействии высокого давления происходит перегруппировка молекул аморфных гидросиликатов, образованных в процессе приготовления осажденной шихты, в кристаллическую форму. В указанном процессе, по-видимому, при высоком давлении отщепляется кристаллизационная вода, чему способствует и повышение температуры в процессе прессования. В условиях варки стекла без давления процесс образования кристаллических силикатов в шихте протекает в интервале 500—700°.

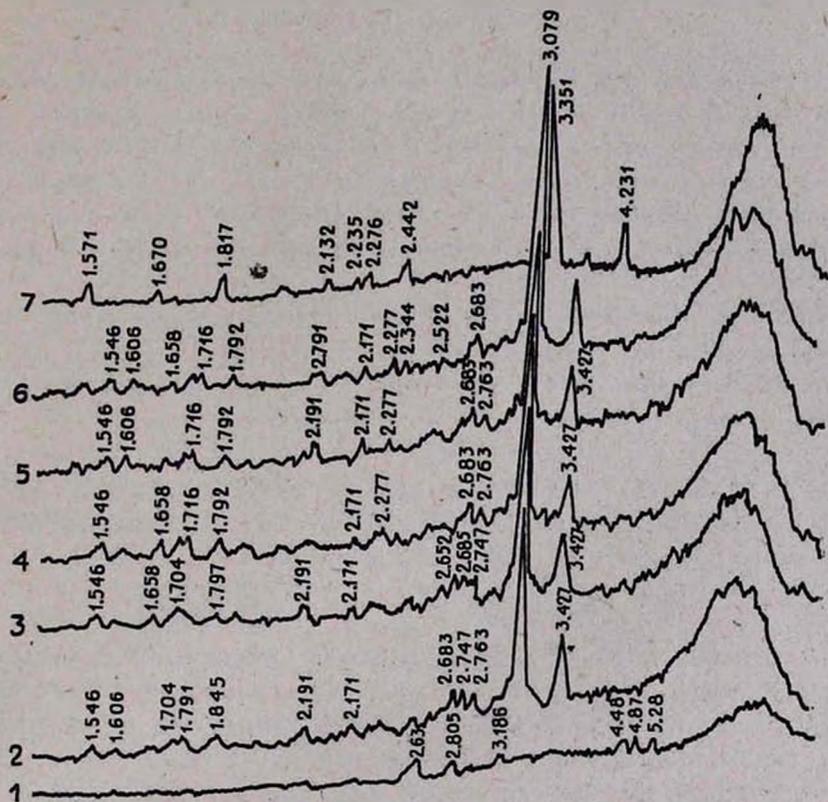


Рис. Рентгенограммы химически активированной шихты листового стекла: 1 — исходная, 2—6 — обработанная под высоким давлением в 30—70 тысяч атмосфер при комнатной температуре, 7 — обработанная под давлением 70 тысяч атмосфер, температура 700°.

Рентгенограммы (кр. 2—6) показывают, что превращения шихты в стекло под высоким давлением не происходит. Поэтому в процессе прессования одновременно была повышена температура до 700°. Рентгенограмма пробы при этой температуре (кр. 7) полностью отличается от рентгенограмм проб, выдавливаемых без термообработки. В пробе появляется кристаллический кварц, который отсутствует в предыдущих образцах, а кристаллические кальций-алюмосиликаты отсутствуют. Повышение температуры также не способствовало превращению шихты в стекло.

Таким образом, проведенные исследования показали, что повышен-

ные давление и температура не могут способствовать превращению осажденной химически активированной шихты в стекло. Для этого требуется процесс варки стекла, но температура варки при воздействии дополнительного давления намного снижается.

**ԹԵՐԹԱՎՈՐ ԱՊԱԿՈՒ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՔԻՄԻԱՊԵՍ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ
ԲՈՎԱԵԱՌՆՈՒՐԴԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՐՁՐ ՃՆՇՄԱՆ
ՏԱԿ ՄԱՄԼՄԱՆ ՄԵԹՈՂՈՎ**

Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ և Ա. Յ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է թերթավոր ապակու հիմնասիլիկատային լուծույթներից նստեցված քիմիապես ակտիվացման բովախառնուրդը մամլման մեթոդով 30—70 հազար մթն. ճնշման տակ: Ռենտգենոգրաֆիական անալիզի մեթոդով ցույց է տրված, որ առանց ջերմաստիճանի բարձրացման ճնշման նշված ինտերվալում մամլման ջնթացքում տեղի է ունենում սիլիկատազոյացում՝ մեյոնիտի և անորտիտի ձևով բյուրեղական կալցի-ալյումոսիլիկատների առաջացումով:

70 հազար մթն ճնշման տակ 700°-ում բովախառնուրդի ամորֆ հիմքից շրջանցելով սիլիկատազոյացումը գոյանում է α -կվարց:

Ճնշման և ջերմաստիճանի բարձրացումը շի նպաստում բովախառնուրդի եփման պրոցեսի շրջանցմամբ ապակու վերածվելուն:

**INVESTIGATION OF CHEMICALLY PRECIPITATED ACTIVATED
CHARGES OF SHEET GLASS UNDER HIGH PRESSURES BY
A PRESSING METHOD**

M. S. MOVSESIAN and A. C. GUEVORKIAN

Chemically active charges of sheet glass precipitated from alkaline silicate solutions have been investigated by a pressing method within a pressure range of 30 to 70 thousand atmospheres. It has been shown by X-ray analysis that within the pressure interval mentioned above silicate formation occurs during the pressing process and crystalline potassium-alumosilicates of meyonite and anorthite types are formed. At higher temperatures up to 700°C and under a pressure of 70 thousand atmospheres α -quartz is formed from the charge of the amorphous base excluding silicate formation. Increases in temperature and pressure do not favour the conversion of charge into glass, excluding the glass-cooking process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 52, 52 (1969).
2. H. Dislich, Glastechn. Ber., 44, 1 (1971).
3. W. L. Konijnendijk, M. Van Duuren, H. Groenedijk, Verres et refract, 27, 11 (1973)
4. И. Д. Тыкачинский, Э. П. Длин, Е. П. Раевская, О. А. Гладушко, Г. А. Дубровская, Физ. и хим. стекла, № 5, 4 (1978).
5. Отчет ИОНХ АН Арм.ССР, в сб. НИР и ОКР химии и хим. технологии. 1981, № 25, стр. 11.
6. Р. М. Киракосян, Канд. дисс., М., 1982.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.565.2.554

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XX. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРОХЛОРИДОВ 1-(3-МЕТОКСИФЕНОКСИ)-3-N-АРИЛАЛКИЛАМИНО-2-ПРОПАНОЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ β -АДРЕНОБЛОКИРУЮЩИМ СВОЙСТВОММ. Р. БАРХУДАРЯН, А. А. ВАРТАНЯН, О. С. НОРАВЯН,
О. М. АВАКЯН и Э. А. МАРКАРЯНИнститут тонкой органической химии им. А. Л. Мяджояна
АН Армянской ССР, Ереван

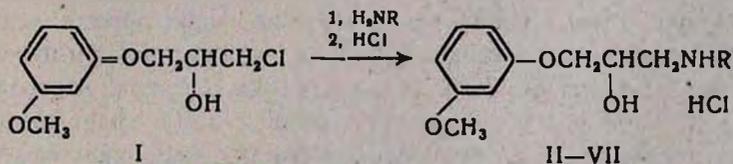
Поступило 24 V 1984

Взаимодействием 1-(3-метоксифенокси)-3-хлор-2-пропанола с арилалкиламинами синтезирован ряд 1-(3-метоксифенокси)-3-N-арилалкиламино-2-пропанолов. Конденсацией синтезированных IV с сероуглеродом и V с формальдегидом получены соответствующие оксазолидинтион VIII и оксазолидин IX. Гидрохлориды всех полученных соединений обладают β -адреноблокирующими свойствами.

Табл. 1, библиографические ссылки 3.

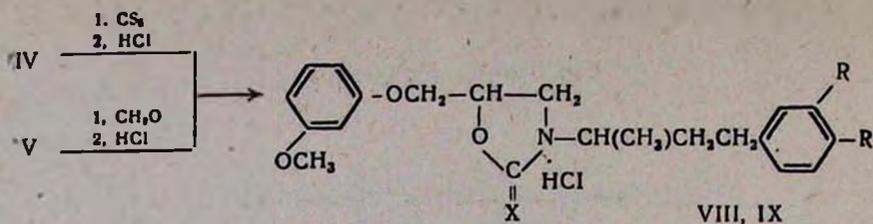
Известно, что большинство соединений, в молекуле которых имеется 1-арилокси-3-амино-2-пропанольный фрагмент, обладает β -адреноблокирующим действием. Ряд препаратов подобного строения (пропранолол, алпренолол, индолол и др.), применяемых в клинической практике, в качестве заместителей у азота содержат алкильные радикалы [1]. Ранее было показано, что наличие арилалкильного заместителя у атома азота в ряду арил- и диарилпропиламинов положительно влияет на биологическую активность [2].

С целью дальнейшей проверки этого факта нами были синтезированы 1-арилокси-3-амино-2-пропанола с N-арилалкильными заместителями (II—VII). Синтез осуществлен взаимодействием 1-(3-метоксифенокси)-3-хлор-2-пропанола (I) с арилалкиламинами в этиловом спирте..



- | | |
|---|---|
| II. R = CH ₂ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ ; | V. R = CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ (3,4-OCH ₃) ₂ |
| III. R = CH(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅ ; | VI. R = CH ₂ CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂ |
| IV. R = CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ ; | VII. R = CH(CH ₃)CH ₂ CH(C ₆ H ₅) ₂ |

Интересно было сравнить изменение β -адреноблокирующих свойств при переходе от полученных аминпропанола к соответствующим циклическим производным. С этой целью осуществлена конденсация IV с сероуглеродом и V с формальдегидом [3, 4].



VIII. R=H, X=S; IX. R=OCH₃, X=H₂

Соединения II—IX охарактеризованы в виде гидрохлоридов; строение их доказано данными ПМР (II—VII) и ИК спектроскопии (II—IX).

Изучено β-адреноблокирующее, а также гипотензивное и хронотропное действие соединений. Опыты, проведенные на наркотизированных нембуталом крысах по описанной ранее методике [5, 6]; показали, что соединение III оказывает умеренное блокирующее влияние на положительный хронотропный и депрессорный эффект изадрина и одновременно вызывает отрицательное хронотропное действие.

Исследования показали, что из изученных соединений наибольший интерес представляет соединение IV с R=CH—CH₂CH₂C₆H₅, обла-

дающее выраженной β-адреноблокирующей активностью и вызывает некоторое учащение сердечбиений.

Экспериментальная часть

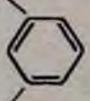
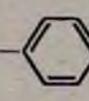
ИК спектры сняты в вазелиновом масле на приборе UR-20 (ГДР), ПМР спектры—на спектрометре T-60 (60 МГц) фирмы «Вариан» (США). Растворитель—CDCl₃. В качестве стандарта использовался ТМС. Хроматография осуществлена на пластинках «Силуфол» марки UV-254 (ЧССР).

Гидрохлориды 1-(3-метоксифенокси)-3-N-арилалкиламино-2-пропанолов (II—VII). Смесь 2,0 г (0,01 моля) 1-(3-метоксифенокси)-3-хлор-2-пропанола [7] и 0,03 моля соответствующего арилалкиламина в 30—40 мл этилового спирта кипятят 15—20 ч. Отгоняют спирт и к остатку добавляют абс. эфир. Выпавшие кристаллы гидрохлорида исходного амина отфильтровывают, отгоняют эфир и удаляют вакуум-перегонкой остаток непрореагировавшего исходного амина. Остаток растворяют в 5 мл абс. этанола и осторожно приливают к нему эфирный раствор хлористого водорода до слабо-кислой реакции. Выделившийся осадок переосаждают из смеси спирт-эфир (1:6). Получают белые кристаллы, физико-химические константы которых приведены в таблице.

Гидрохлорид 3-(1-метил-3-фенилпропил)-5-(3-метоксифенокси)метиленаксазолидин-2-тиона (VIII). Смесь 5 г 20% водного раствора гидроксида калия, 3,65 г (0,01 моля) гидрохлорида IV и 1 г свежеперегнанного сероуглерода в 30 мл этилового спирта с обратным холодильником кипятят 7 ч. Отгоняют этанол, остаток растворяют в воде и при охлаждении льдом приливают разбавленную соляную кислоту до кислой реак-

Гидрохлориды 1-(3-метоксифеноксиз-N-арилалкиламино-2-пропанолов

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	R _f *	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹			ПМР спектр, м. д.				Т. пл. основания***, °С
				N	Cl	N	Cl	=CO	C=C	NH, OH асоц.			OCH ₃	CHCH ₃	
II	67	152—153	0,75	4,10	10,19	3,98	10,08	1260 1275	1550 1600	3295	6,25—6,57	7,15 с	3,7 с	—	68—70
III	50	125—126	0,71	4,72	10,51	3,98	10,08	1275	1540 1605	3310	6,33—6,57	7,2 с	3,7 с	1,47 д	44—46
IV	54	123—124	0,79	4,18	9,96	3,83	9,70	1270	1585 1620	3375	6,2—6,55 6,9	7,1 с	3,65 с	1,45 д	53—54
V	58	128—129	0,51	3,67	9,00	3,28	8,33	1245 1265	1525 1600	3300	6,13—6,56	6,63 с	3,67 с 3,7 с 3,77 с	1,3 д	74—75
VI	63	193—195	0,78	3,85	8,70	3,27	8,29	1270	1605	3360	6,37—6,67	7,17 с	3,7 с	—	79—80
VII	54	185—186	0,71	3,54	8,22	3,17	8,03	1275	1600	3365	6,2—6,5	7,1 с	3,6 с	1,16 д	—

* Подвижная фаза бутанол—уксусная кислота—вода (10:1:3).

*** Основания получают разложением гидрохлоридов 20% водным раствором едкого кали.

цин. Осадок фильтруют и сушат на воздухе. После перекристаллизации из метанола получено 2,32 г (57%) VIII, т. пл. 94—96°. Найдено %: N 3,50; S 7,90; Cl 9,0. $C_{21}H_{26}NO_3SCl$. Вычислено %: N 3,43; S 7,86; Cl 8,69. R_f 0,75 (бензол—этанол, 3:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1275 (=CO), 1375 (C=S), 1585, 1615 (C=C аром.), отсутствуют поглощения в области 3200—3600 (NH, OH).

Гидрохлорид 3-[1-метил-3-(3,4-диметоксифенил)пропил]-5-(3-метоксифенокси)метиленоксазолидина (IX). 4,26 г (0,01 моля) аминокспирта V (т. пл. 74—75°), 1 г (0,01 моля) формальдегида кипятят в 30 мл абс. этилового спирта 5—6 ч, отгоняют спирт, остаток растворяют в эфире, добавляют эфирный раствор хлористого водорода, получают белый осадок. От гидрохлорида исходного аминокспирта избавляются многократной перекристаллизацией из этилового спирта. Получено 2,7 г (60%) IX, т. пл. 105—107°. Найдено %: N 3,43; Cl 7,68. $C_{23}H_{32}NO_5Cl$. Вычислено %: N 3,19; Cl 8,11, R_f 0,68 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:5:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1215, 1260 (X=CO), 1530, 1600 (C=C аром.), отсутствуют поглощения в области 3200—3600 (NH, OH).

ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՏԱՆՑՑԱԼՆԵՐԸ

XX. β -ԱՐԻՆՆՈՐԻՈՎԱՏՈՐԱՑԱՆ ԶԱՏՎՈՒԹՅԱՄ ԾՃՏՎԱՄ 1-(3-ՄԵՓՕՔՍԻՖԵՆՕՔՍԻ)-3-N-ԱՐԻԼ-ԱԿԻԼԱՄԻՆՈ-2-ՊՐՈՊԱՆՈԼՆԵՐԻ ԶԻՐՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵՋԸ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱԿՈՒՄՆԵՐԸ

Մ. Ռ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Հ. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ,
Հ. Մ. ԱՎԱԳՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

1-(3-Մեթօքսիֆենօքսի)-3-քլոր-2-պրոպանոլի և արիլալկիլամինների փոխազդեցությամբ սինթեզված են 1-(3-մեթօքսիֆենօքսի)-3-N-արիլալկիլամին-2-պրոպանոլներ: Ստացված միացություններից 1-(3-մեթօքսիֆենօքսի)-3-[N-(1-մեթիլ-3-ֆենիլ) պրոպիլ] ամին-2-պրոպանոլը կոնդենսված է ծծմբածխածնի հետ և ստացված է 3-[1'-մեթիլ-3'-(3'',4-դիմեթօքսիֆենիլ) պրոպիլ]-5-(3-մեթօքսիֆենօքսիմեթիլեն)օքսազոլիդին: Իսկ 1-(3-մեթօքսիֆենօքսի)-3-N-[1-մեթիլ-3-(3',4'-դիմեթօքսիֆենիլ)պրոպիլ] ամին-2-պրոպանոլի և ֆորմալդեհիդի կոնդենստմից ստացված է 3-(1'-մեթիլ-3'-ֆենիլպրոպիլ)-5-(3-մեթօքսիֆենօքսիմեթիլեն)օքսազոլիդին-2-թիոն: Սինթեզված միացությունների հիդրոքլորիդները ցուցաբերում են β -ադրենոլոկատորային հատկություններ:

DERIVATIVES OF ARYLALKYLAMINES

XX. SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 1-(3-METHOXYPHENOXY)-3-N-ARYLALKYLAMINO-2-PROPANOL HYDROCHLORIDES DISPLAYING β -ADRENOBLOCKING PROPERTIES

M. R. BARKHUDARIAN, A. A. VARTANIAN, O. S. NORAVIAN,
O. M. AVAKIAN and E. A. MARKARIAN

A number of 1-(3-methoxyphenoxy)-3-N-arylalkylamino-2-propanols have been synthesized by the interaction of 1-(3-methoxyphenoxy)-3-chloro-2-propanol with arylalkylamines. Among the products thus obtained

1-(3-methoxyphenoxy)-3-[N-(1-methyl-3-phenyl)propyl]-amine-2-propanol was condensed with carbon disulphide yielding 3-[1'-methyl-3'-(3'',4''-dimethoxyphenyl)propyl]-5-(3-methoxyphenoxy)methylene)-oxazolidine. Condensation of 1-(3-methoxyphenoxy)-3-{N-[1-methyl-3-(3',4'-dimethoxyphenyl)propyl]}amino-2-propanol with formaldehyde produced 3-(1'-methyl-3'-phenylpropyl)-5-(2-methoxyphenoxy)methylene)oxazolidine-2-thion.

The hydrochlorides of the synthesized compounds display β -adrenoblocking properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. М. Авакян, Вещества, действующие на симпато-адреналовую систему, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1980, стр. 134.
2. Э. А. Маркарян, Р. С. Балазян, О. М. Авакян, А. А. Калдрикян, Авт. свид. СССР № 696009, Бюлл. изобр. № 41 (1978), Англ. пат. № 1541197 (1979); Э. А. Маркарян, М. Р. Бархударян, Э. А. Асоян, А. А. Вартанян, О. С. Нораян, Арм. хим. ж., 34, 156 (1981).
3. A. F. Crowther, D. J. Gilman, B. J. McLoughlin, L. H. Smith, R. W. Turner, T. M. Wood, J. Med. Chem., 12, 638 (1969).
4. T. Kametani, K. Kigasawa, M. Hiragi, H. Ishimara, Chem. Pharm. Bull., 17 (11), 2353 (1969).
5. О. М. Авакян, О. С. Нораян, Биол. ж. Армении, 29, 41 (1976).
6. О. С. Нораян, О. М. Авакян, Журн. экспер. и клинич. медицины, 16, 8 (1976).
7. O. Stephenson, J. Chem. Soc., 1954, 1571.

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 707—712 (1984 г.)

УДК 547.833.1 : 547.833.3

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

XXIII. СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1-АРИЛАЛКЕНИЛ-6,7-ДИМЕТОКСИ-4-СПИРОЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОХИНОЛИНА И ИХ НЕЦИКЛИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

Г. К. АИРАПЕТЯН, Ж. С. АРУСТАМЯН, Д. З. ПАРТЕВ,
Л. М. САРКИСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

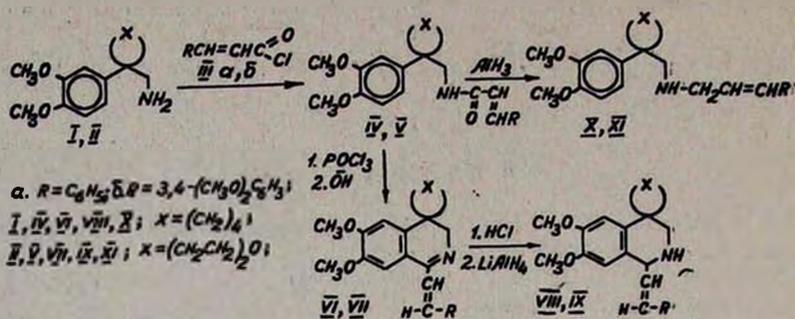
Поступило 14 XI 1983

Осуществлен синтез гидрированных производных изохинолина с арилалкенильными заместителями в первом и спирозаместителями в четвертом положениях. Получены их нециклические аналоги—производные арилалкениламиннов. Для синтеза целевых продуктов применено избирательное восстановление алюмогидридом лития (АГЛ) и гидридом алюминия (ГА) амидной и иминной групп, сопряженных с углерод-углеродной двойной связью. Изучены некоторые биологические свойства полученных соединений.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

В ранних работах были описаны 1-арилалкенил- и 4-спирозамещенные производные изохинолинов, обладающие различной биологической

активностью [1—5]. В продолжение указанных работ нами синтезированы производные изохинолинов, сочетающие эти фрагменты в одной молекуле, с целью изучения зависимости биологических свойств от наличия в структуре С=С связи и спироциклоалканового заместителя.



Ключевыми соединениями в синтезе служат N-арилалкиламида: коричной и 3,4-диметоксикоричной кислот IV, V, полученные с выходом более 90% конденсацией хлорангидридов соответствующих кислот IIIa, б с арилалкиламинами I—II. В ИК спектрах амидов IV, V присутствуют полосы поглощения N—H (3290—3320 $см^{-1}$), С=О (1650—1660 $см^{-1}$) и С=С (1630—1640 $см^{-1}$) связей.

Амиды IV, V с помощью хлорокиси фосфора были циклизованы в 3,4-дигидроизохинолины VI, VII, выделенные и охарактеризованные как в виде кристаллических оснований, так и их гидрохлоридов. С целью получения 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов VIII, IX избирательному восстановлению АГЛ были подвергнуты гидрохлориды соответствующих 3,4-дигидроизохинолинов VI, VII [5]. В ИК спектрах 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов VIII, IX присутствуют полосы поглощения С=С и N—H связей (1630—1645 и 3280—3340 $см^{-1}$) и нет поглощения С=N связи при 1650—1660 $см^{-1}$, имеющегося у 3,4-дигидроизохинолинов VI, VII. В ПМР спектрах 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов VIII, IX присутствуют сигналы протонов у С=С связи в первом положении при $\delta = 3,6$ и $5,2$ м. δ .

N-Арилалкиламида α, β -ненасыщенных кислот IV, V служат также исходными соединениями для синтеза нециклических аналогов 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов—N-арилалкениламинов X, XI, которые получают избирательным восстановлением ГА амидов IV, V [6]. В ИК спектрах N-арилалкениламинов X, XI отсутствует поглощение карбонильной группы при 1650—1660 $см^{-1}$, в спектрах ПМР имеются химические сдвиги протонов у С=С связи при 3,2 и 4,8 м. δ .

Ранее полученные 4-спирозамещенные изохинолины обладали спазмолитическими и коронарорасширяющими свойствами [2—4]. Для соединений VI—XI, отличающихся наличием арилалкенильного заместителя, эти свойства слабо выражены, а наиболее характерным является действие на ЦНС. Изучение влияния гидрохлоридов VIII—XI на температуру и поведение белых мышей, а также их действия на эффекты апоморфина и гексенала показывает, что только IXa, б и Xa, б в дозе

100 мг/кг в течение 3 ч после введения вызывают понижение температуры тела на 1,5°, небольшое повышение двигательной активности, слабый экзофтальм, а Xб, помимо этого, обладает также каталептогенным действием. Гидрохлорид Ха в дозе 50 мг/кг не влияет на эффекты апоморфина и гексенала, а Xб, введенный в той же дозе мышам, за 1 ч усиливает апоморфиновую гипотермию, достоверно предупреждает развитие стереотипии и уменьшает продолжительность гексеналового сна.

Изучение противосудорожной активности производных изохинолина VI—IX на белых мышах показало, что все они не предупреждают судороги, вызванные никотином, однако производные, содержащие у С=С связи незамещенный фенильный радикал, в дозах 100 мг/кг предупреждают судороги, вызванные ареколином и электрическим током.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60» в четыреххлористом углероде, внутренний стандарт—ТМС. ТСХ проверена на окиси алюминия II степени активности.

N-[2-(3,4-Диметоксифенил)-2-спироциклолорентил]этиламид коричной кислоты (IVa). Смесь 16,7 г (0,1 моля) хлорангидрида коричной кислоты (IIIa), 23,5 г (0,1 моля) амина I и 9,1 г (0,1 моля) пиридина в 200 мл бензола кипятят 6 ч. Реакционную смесь обрабатывают разбавленной HCl (1:3) до pH 2—3, бензольный слой отделяют, промывают 10% раствором NaOH до pH 9—10. После удаления бензола амид IVa кристаллизуется из петролейного эфира (табл. 1). Аналогично получают амиды IVб, Va, б (табл. 1).

Таблица I

N-Арилалкиламиды коричной и 3,4-диметоксикоричной кислот (IV, V)

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С (из эфира)	R_f^*	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	N	С	Н	N
IVa	99	115—116	0,67	3290; 1660; 1640	75,9	7,8	4,0	75,6	7,5	3,8
IVб	98	136—137	0,62	3310; 1650; 1630	70,3	7,3	3,4	70,6	7,4	3,3
Va	95	142—143	0,64	3320; 1660; 1630	72,5	7,2	4,0	72,4	7,1	3,7
Vб	98	174—175	0,62	3310; 1650; 1630	67,7	7,3	3,4	68,0	7,1	3,2

* Элюент — бензол—ацетон (5:1).

6,7-Диметокси-4-спироциклопентан-1-стирил-3,4-дигидроизохинолин (VIa). Смесь 18,2 г (0,5 моля) амида IVa и 10,7 г (0,07 моля) POCl_3 в 200 мл толуола кипятят 6 ч. Растворитель и избыток POCl_3 отгоняют в вакууме водоструйного насоса, остаток растворяют в минимальном количестве воды и подщелачивают 10% раствором Na_2CO_3 до pH 9—10, экстрагируют бензолом (2×100 мл). После удаления толуолбензола остаток кристаллизуют из эфира (табл. 2).

Аналогично получают VIб, VIIa, б (табл. 2).

Гидрохлориды получают в бензольном растворе действием эфирного раствора хлористого водорода и перекристаллизовывают из ацетона (табл. 2).

Таблица 2

Гидрохлориды тетрагидроизохинолинов VI—IX

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С (т. пл. основания)	R_f^{**}	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	Найдено, %				Вычислено, %			
					С	Н	N	Cl*	С	Н	N	Cl ⁻
VIa	71	182—183 (160—161)	0,59	1650; 1630	79,3	7,0	3,9	8,9	79,5	7,3	4,0	9,2
VIб	78	144—145 (139—140)	0,61	1640; 1620	73,8	7,2	3,7	8,0	73,7	7,2	3,4	8,0
VIIa	95	178—179 (162—163)	0,57	1660; 1630	75,9	7,2	3,8	9,2	76,0	6,9	3,9	8,9
VIIб	94	139—140 (127—128)	0,56	1640; 1620	71,0	7,1	3,6	8,0	70,9	6,9	3,4	7,7
VIIIa	70	158—159	0,61	3330, 1640	72,0	7,5	3,8	8,9	71,8	7,3	3,6	9,2
VIIIб	56	192—193	0,63	3300; 1630	67,0	7,1	3,0	7,8	67,3	7,2	3,1	8,0
IXa	68	171—172	0,58	3340; 1640	68,4	7,1	3,7	8,8	68,7	7,0	3,5	8,8
IXб	57	238—239	0,60	3320; 1630	65,3	6,8	2,8	7,7	65,0	7,0	3,0	7,7

* Для VI—IX приводится полный анализ основания и анализ Cl⁻ для гидрохлоридов.

** Элюент — хлороформ—метанол (1:2).

6,7-Диметокси-4-спироциклопентан-1-стирил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (VIIIa). К суспензии 3,8 г (0,01 моля) гидрохлорида 3,4-дигидроизохинолина VIa в 150 мл абс. эфира при 0—2° прикапывают эфирный раствор 0,015 моля АГЛ, перемешивают при этой температуре 6—8 ч. После разложения избытка АГЛ и комплекса 10 мл 5% раствора NaOH смесь отфильтровывают, фильтрат промывают 50 мл воды, эфир удаляют, остаток кристаллизуют из эфира или растворяют в абс. бензоле и получают гидрохлорид, который перекристаллизовывают из ацетона (табл. 2).

Аналогично получают VIIIб, IXa, б (табл. 2).

N-Арилалкенильные производные замещенных фенил-, циклоалкилметиламинов (X, XI). К эфирному раствору 0,015 моля ГА [5] при 0—2° прибавляют по каплям 0,01 моля соответствующего амида IV, V, растворенного в 150 мл абс. тетрагидрофурана, продолжают перемешивание при той же температуре 6 ч. Избыток ГА и комплекс разлагают 100 мл эфира и 10 мл 5% раствора едкого натра. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 100 мл бензола, фильтрат промывают 50 мл воды и растворитель удаляют. Остаток растворяют в абс. эфире и получают гидрохлорид, который перекристаллизовывают из ацетона (табл. 3).

Гидрохлориды аминов X, XI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f^*	ИК спектр, ν , см^{-1}	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl ⁻	C	H	N	Cl ⁻
Xa	63	69—70	0,54	3340; 1650	71,0	7,7	3,9	9,2	71,2	7,8	3,6	9,1
Xб	57	196—197	0,63	3320; 1640	66,8	7,3	3,2	7,9	67,0	7,6	3,1	7,9
XIa	61	234—235	0,45	3300; 1630	68,7	7,0	3,8	8,4	68,4	7,5	3,5	8,8
XIб	50	229—230	0,60	3310; 1640	64,3	7,6	3,4	8,0	64,7	7,4	3,0	7,6

* Элюент — метанол—хлороформ (2:1)

ԻԶՈՔԻՆՈՒԼԻՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXIII. 1-ԱՐԻԼԱԿԵՆԻԼ-6,7-ԴԻՄԵԹՕՄԻ-4-ՍՊԻՐՈՏՆԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ ԻԶՈՔԻՆՈՒԼԻՆԻ ՀԻԴՐՎԱԾ ԵՎ ՉՑԻԿԼԻԶԱԾ ԱՆԱԼՈԳՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ՈՒ ԿԵՆՍԱՐԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Կ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ժ. Ս. ԱՌՈՒՅՏԱՄՅԱՆ, Դ. Զ. ՊԱՐԹԵՎ, Լ. Մ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ
Ե Է Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Իրականացված է 1 դիրքում արիլալկենիլ- և 4 դիրքում սպիրոտեղակալիչ պարունակող իզոքինոլինի հիդրված ածանցյալների սինթեզը: Ստացված են նաև նրանց շքիկված անալոգները՝ համապատասխան արիլալկիլամինների ածանցյալները: Նպատակային նյութերի ստացման համար կիրառվել են ածխածին-ածխածնային կրկնակի կապի հետ զուգորդված ամիդային և իմինային խմբերի ընտրողական վերականգնումը ըրթիումի ալյումահիդրիդով և ալյումինի հիդրիդով: Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների որոշ կենսաբանական հատկությունները:

ISOQUINOLINE DERIVATIVES

XXIII. SYNTHESIS AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF 1-ARYLALKENYL-6,7-DIMETHOXY-4-SPIROSUBSTITUTED HYDROGENATED AND NON-CYCLIZED ISOQUINOLINE ANALOGUES

G. K. AYRAPETIAN, Zh. S. ARUSTAMIAN, D. Z. PARTEV,
L. M. SARKISIAN and E. A. MARKARIAN

The synthesis of hydrogenated isoquinoline derivatives containing arylalkenyl and spiro-substituents in the first and fourth positions, respectively, has been realized. Their non-cyclized analogues, the derivatives of the corresponding arylalkylamines have also been obtained. A selective reduction with lithium aluminum hydride and aluminum hydride of the amide and imine groups conjugated with carbon-carbon double bonds was used for the preparation of the planned compounds. Certain biological properties of the obtained compounds have been studied.

1. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 829 (1975).
2. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Э. С. Марашян, ХГС, 1971, 637.
3. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Т. С. Мартиросян, Л. П. Соломина, Э. С. Марашян, ХГС, 1971, 1683.
4. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 29, 591 (1976).
5. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 31, 757 (1978).
6. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Хим.-фарм. ж., 1978, № 10, 59.

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 712—716 (1984 г.)

УДК 547.541.64/678—547.58 : 58.1.5

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ бис-АМИДОВ ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

М. В. ШАКАРЯНЦ, Т. Г. ҚАРАПЕТЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1983

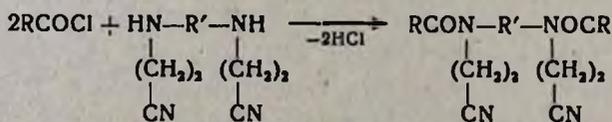
Взаимодействием хлорангидридов 2-, 3- и 4-винилбензойных кислот с *N,N'*-бис-(β-цианэтил)этилендиамином и *N,N'*-бис-(β-цианэтил)гексаметилендиамином получены соответствующие бис-амиды. Изучены некоторые закономерности их полимеризации в растворе ДМФА. Установлено, что мономеры по полимеризационной активности располагаются в ряд: *n*-бис-амиды > *m*-бис-амиды > *o*-бис-амиды.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Исследования в области полимеризации дивинильных соединений ароматического ряда весьма ограничены. Закономерности полимеризации указанных соединений описаны для изомерных дивинилбензолов [1, 2].

С целью получения новых полифункциональных дивинильных соединений, полимеры которых могут найти применение в различных областях, нами синтезирован ряд цианэтилированных бис-амидов изомерных винилбензойных кислот (ВБК) и изучены некоторые закономерности их полимеризации.

Синтез указанных бис-амидов осуществляли по схеме:



I—VI

- I. R=2-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₂; II. R=2-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₆;
 III. R=3-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₂; IV. R=3-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₆;
 V. R=4-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₂; VI. R=4-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₆

Взаимодействием N,N' -бис(β -цианэтил)диаминов, полученных, в свою очередь, действием акрилонитрила на соответствующие диамины [6], с хлорангидридами винилбензойных кислот с хорошими выходами синтезированы бис-амиды I—VI.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК спектроскопии, а индивидуальность — методом ТСХ. В ИК спектрах бис-амидов I—VI имеются полосы поглощений при 1610, 1615, 1625, 3050, 3065, 3070, 730—770, 2260—2265 см^{-1} , характерные для CON , CN , $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$ аром. групп, соответственно.

Выходы и некоторые физико-химические константы полученных бис-амидов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Выходы и некоторые физико-химические константы I—VI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %			R_f
			C	H	N	C	H	N	
I	91	107—109	73,56	5,63	13,19	73,45	5,45	13,32	0,52
II	85	119—121	74,99	6,71	11,71	74,57	6,92	11,54	0,58
III	90	113—115	73,56	5,63	13,19	73,72	5,19	13,41	0,51
IV	86	126—128	74,99	6,71	11,71	75,26	6,29	11,69	0,53
V	92	151—153	73,56	5,63	13,19	73,23	5,84	13,48	0,51
VI	88	109—111	74,99	6,71	11,71	74,44	6,95	11,98	0,56

Предварительные опыты по полимеризации указанных мономеров показали возможность получения растворимых полимеров при небольших глубинах превращения. Изучение полимеризационной способности синтезированных мономеров проводили в присутствии динитрила азобис-изомасляной кислоты (ДАК) в диметилформамиде (ДМФА) дилатометрическим методом при выбранных стандартных условиях: концентрация мономеров $[M] = 0,5$ моль/л и инициатора $[I] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для количественной оценки способности к полимеризации определены начальные скорости (v) при небольших степенях превращения (до 10%) мономеров и вычислены эффективные константы скоростей (K) из обычного уравнения цепной полимеризации для стирольных мономеров в жидкой фазе $v = K [M] \cdot [J]^{1/2}$. Суммарная энергия активации (E) и предэкспоненциальные множители (A) определены графически из величин K при 60, 70, 80°.

Определены также характеристические вязкости $[\eta]$ полученных полимеров. Результаты исследований представлены на рис. 1—4 и в табл. 2.

Из полученных данных видно, что изученные мономеры по скорости полимеризации заметно отличаются между собой и располагаются в следующий ряд: $V > III > I > VI > IV > II$. При сопоставлении кинетических кривых видно также, что увеличение углеводородного радикала в амидных группировках приводит к уменьшению скорости полимери-

зации, а в изомерных рядах бис-амидов ВБК по способности к полимеризации наблюдается следующая последовательность: 4-ВБК > 3-ВБК > 2-ВБК. Аналогичная последовательность наблюдалась и в работе [1]. Различие в скоростях полимеризации рассмотренных бис-амидов изомерных ВБК следует приписать разнице в реакционной способности этих мономеров вследствие изменения пространственного расположения амидной группы относительно винильного активного центра полимеризации.

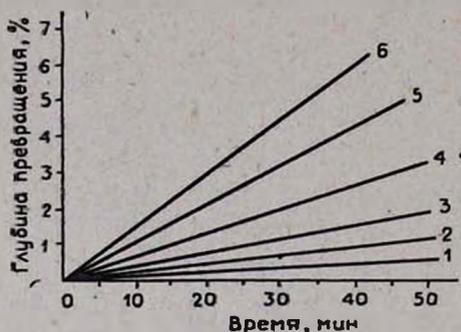


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации бис-амидов 2-ВБК: 1 — II, 60, 2 — II, 70, 3 — II, 80, 4 — I, 60, 5 — I, 70, 6 — I, 80°.

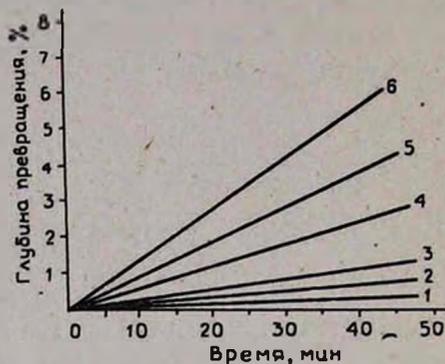


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации бис-амидов 3-ВБК: 1 — IV, 60, 2 — IV, 70, 3 — IV, 80, 4 — III, 60, 5 — III, 70, 6 — III, 80°.

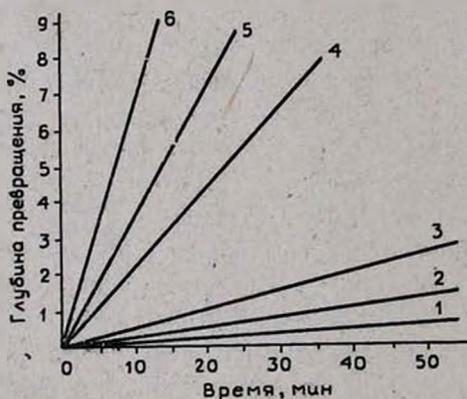


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации бис-амидов 4-ВБК: 1 — VI, 60, 2 — VI, 70, 3 — VI, 80, 4 — V, 60, 5 — V, 70, 6 — V, 80°.

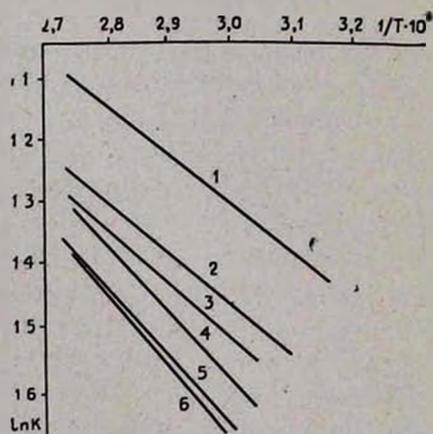


Рис. 4. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) бис-амидов I—VI от $1/T$: 1 — V, 2 — III, 3 — I, 4 — VI, 5 — IV, 6 — II.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в брикетах. ТСХ осуществлена на пластинках силуфол UV-254, проявитель—шары йода, под-

вижная фаза—бутиловый спирт : этиловый спирт : вода : уксусная кислота (10 : 7 : 3 : 1).

Исходные вещества. Хлорангидриды 2-, 3- и 4-винилбензойных кислот получены по методикам [3—5]. *N,N'*-бис(β-цианэтил)этилендиамин и *N,N'*-бис(β-цианэтил)гексаметилендиамин очищены перегонкой [6].

Таблица 2

Полимеризация цианэтилированных бис-амидов ВБК I—VI

Мономер	Температура полимеризации, °C	V · 10 ³ , моль/л · с	K · 10 ³ , л/моль · с	E, ккал/моль	A · 10 ⁷	[η] полимера при 20°C (ДМФА)
I	60	0,0343	0,237	18,26	5,57	0,36
	70	0,078	0,54			
	80	0,22	1,51			
II	60	0,0094	0,066	22,35	2,27	0,24
	70	0,032	0,22			
	80	0,092	0,63			
III	60	0,056	0,389	17,53	5,65	0,37
	70	0,105	0,724			
	80	0,24	1,64			
IV	60	0,011	0,076	19,74	2,53	0,26
	70	0,035	0,24			
	80	0,096	0,66			
V	60	0,316	2,18	16,09	5,72	0,38
	70	0,748	5,16			
	80	0,28	8,8			
VI	60	0,02	0,17	19,37	4,66	0,29
	70	0,065	0,45			
	80	0,17	1,21			

бис-Амиды винилбензойных кислот. К раствору 0,03 моля хлорангидрида *o*-, *m*- или *p*-винилбензойной кислоты в 50 мл сухого эфира при перемешивании прибавляют 0,015 моля соответствующего диамина и 6 мл триэтиламина в 50 мл сухого эфира. Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно промывают эфиром, прибавляют 50 мл воды, энергично перемешивают в течение 5 мин, затем фильтруют, промывают водой, перекристаллизовывают из 70% водного раствора ацетона и сушат в вакуум-эксикаторе.

Полимеризацию бис-амидов изомерных винилбензойных кислот проводили dilatометрическим методом в растворе ДМФА. Образовавшиеся полимеры осаждали в метаноле и сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе. Вязкость полимеров определяли в капиллярном вискозиметре Оствальда в растворе ДМФА при 20°.

ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՒԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՑԻԱՆԷԹԻԼԱՑՎԱԾ ԲԻՍ-ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Մ. Վ. ՇԱՔԱՐՅԱՆ, Թ. Գ. ԿԱՐԱԳԵՏՅԱՆ, Լ. Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

2-, 3- և 4-վինիլբենզոական թթուների ընդհանրացված քլորանհիդրիդների փոխազդեցությամբ *N,N'*-բիս(β-ցիանէթիլ)էթիլէնդիամինի և *N,N'*-բիս(β-ցիանէթիլ)հէքս-

սամեթիլենդիամինի հետ ստացված են համապատասխան րիս-ամիդներ: Աստանասիրված է նրանց դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում պոլիմերացման որոշ օրինաչափությունները: Պարզված է, որ պոլիմերման ակտիվությունը նրանք կազմում են հետևյալ շարքը՝ պ-րիս-ամիդներ > մ-րիսամիդներ > օ-րիս-ամիդներ:

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SOME CYANETHYLATED VINYLBenzoic ACID AMIDES

M. V. SHAKARIANTS, T.G. KARAPETIAN and G. M. POGOSSIAN

The corresponding acid *bis*-amides have been synthesized by the interaction of 2,3- and 4-vinylbenzoic acid chlorides with N,N'-*bis*(β -cyanethyl)ethylene and N,N'-*bis*(β -cyanethyl)hexamethylenediamines. Certain polymerization regularities have been studied in dimethylformamide solution and it has been shown that their polymerization activity decreases as follows: *p*-*bis*-amides > *m*-*bis*-amides > *o*-*bis*-amides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Аптова, Ю. А. Бабушкин, Е. А. Гукасова, Е. В. Егоров, ВМС, 12, 1246 (1970).
2. B. Storey, J. Polymer. Sci., A3, 265 (1965).
3. Т. Г. Карапетян, Г. М. Погосян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 6, 139 (1970).
4. Г. М. Погосян, С. Г. Григорян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 28, 207 (1972).
5. Н. А. Адрова, К. К. Хоменкова, ЖОХ, 32, 2267 (1962).
6. J. Lincoln, B. Ellis, G. Richardson, Англ. пат., 613807 (1948); [С. А., 43, 5414 (1949)].

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 716—721 (1984 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.944.13 : 7.001.57 : 661.7 : 547.315.2.24

КИНЕТИКА И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ГАЗОФАЗНОГО АДИАБАТИЧЕСКОГО ХЛОРИРОВАНИЯ БУТАДИЕНА

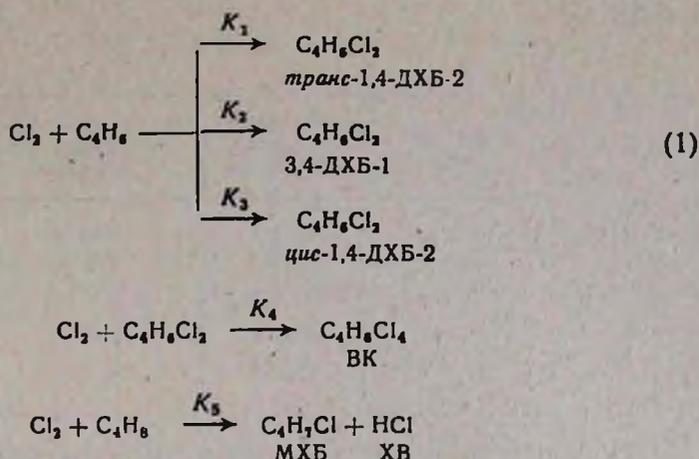
А. М. АМБАРЦУМЯН, Ю. И. АВАКЯН,
В. А. АСЛАНЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 5 XI 1983

Ранее нами было установлено, что при стационарном режиме ведения процесса газофазного высокотемпературного хлорирования бутадиена основными целевыми продуктами являются *транс*-1,4-дихлор-2-бутен (*транс*-1,4-ДХБ-2), 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) и *цис*-1,4-дихлор-2-бутен (*цис*-1,4-ДХБ-2). Наряду с ними образуются полихлориды, объединенные в одну группу под названием высококипящие (ВК), монохлорбутены (МХБ) и хлористый водород (ХВ).

Образование перечисленных продуктов можно представить следующей схемой:



где $K_1 \div K_5$ — константы скорости реакций образования хлорпроизводных бутадиена.

Цель настоящей работы заключалась в определении кинетических параметров образования целевых и побочных продуктов и математическом описании процесса.

Предварительно по критерию Кохрена [1] были проведены экспериментальные данные [2] на воспроизводимость. Расчеты показали, что для 95% доверительной вероятности и соответствующем количестве оценок дисперсий и числе степеней свободы процесс на лабораторной установке можно считать воспроизводимым.

Принимая, что в газовой фазе реакции образования всех продуктов протекают последовательно-параллельно, имеют первый порядок по реагентам [3, 4] и за время пребывания в зоне реакции изомеризации полученных дихлорбутенов не происходит [5], были составлены кинетические уравнения, описывающие (1).

Исходя из принципа независимости различных элементарных стадий, протекающих в одной системе [6], предварительные оценки кинетических констант были проведены по выражениям [3].

$$K_x = \frac{1}{(C_1^0 - C_i^0) \tau} \ln \frac{(C_1^0 - C_j) C_i^0}{C_1^0 (C_i^0 - C_j)} \quad (2)$$

где C_1^0 , C_i^0 — начальные концентрации исходных реагентов, г-моль/л; C_j — текущие концентрации образующихся продуктов, а каждому значению индекса „ k “ соответствуют значения индексов „ i “ и „ j “, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

k	1	2	3	4	5
i	2	2	2	7	3
j	4	5	6	8	9

Методом наименьших квадратов были оценены значения энергий активаций E_k и предэкспоненциальных множителей $K_{ок}$, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Константа скорости	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальные множители, л/моль·с
K_1	70 ± 5	$7,1 \cdot 10^6$
K_2	68 ± 5	$4,9 \cdot 10^6$
K_3	73 ± 5	$4,7 \cdot 10^6$
K_4	10 ± 2	0,945
K_5	67 ± 5	$5,5 \cdot 10^6$

На основании полученных данных проведен расчет лабораторного реактора хлорирования бутадиена в интервале температур $423 \div 563$ °К, при давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па и времени пребывания 18 с с учетом изменения температуры смеси реакционных газов T в зависимости от условного времени пребывания τ в реакторе по выражению

$$1/T = 0,00243707 - 0,00003502\tau \quad (3)$$

В табл. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные по найденным значениям кинетических параметров концентрации исходных реагентов, целевых и побочных продуктов [7] на выходе реактора.

Таблица 3

Компоненты	Концентрации на входе в реактор, моль/л	Концентрации на выходе реактора, моль/л	
		экспер.	расчт.
Хлор	0,004157	0,0	0,0
Бутадиен	0,031514	0,027514	0,027600
Бутен	0,001240	0,001170	0,001180
ХВ	0,004959	0,005029	0,005013
транс-1,4-ДХБ-2	0,0	0,002500	0,002400
3,4-ДХБ-1	0,0	0,001120	0,001102
цис-1,4-ДХБ-2	0,0	0,000410	0,000405
МХБ	0,0	0,000070	0,000062
ВК	0,0	0,000130	0,000150
Суммарные ДХБ	0,0	0,004030	0,003907

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о достоверности полученных значений кинетических параметров.

1. Л. П. Рузинов, Статистические методы оптимизации химических процессов, Изд. «Химия» М., 1972.
2. А. М. Амбарцумян, С. К. Акопян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 37, 679 (1984).
3. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Изд. «Химия», Л., 1968.
4. В. И. Косорогов, Р. В. Джагацпаян, Кин. и кат., 14, вып. 2, 498 (1973).
5. Т. Ф. Овчинникова, Н. А. Симонов, С. И. Крюков, М. И. Фарберов, Нефтехим., 17, № 4, 607 (1977).
6. А. А. Базденежных, Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчет кинетических констант, Изд. «Химия», 1973, стр. 12.
7. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Кинетика и механизм газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1974.

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 719—721 (1984 г.)

УДК 542.94.459+547.22

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

ХИ. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛХЛОРИДА

И. М. РОСТОМЯН, А. Г. ИСРАЕЛЯН, В. А. МАТОСЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 24 II 1984

В продолжение исследований по дегидрохлорированию хлорорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса [1, 2] интересно было осуществить дегидрохлорирование дихлорэтана в винилхлорид (ВХ) в различных органических растворителях в присутствии ряда четвертичных аммониевых солей и краун-эфиров. В литературе известно всего несколько работ по дегидрохлорированию с использованием краун-эфиров [3—5].

Изучение дегидрохлорирования дихлорэтана в ароматических растворителях (бензол, толуол) показало, что в присутствии четвертичных аммониевых солей и едкого кали реакция в основном протекает с количественным выходом, при использовании краун-эфиров выход ВХ несколько ниже (94—95%). При замене едкого кали едким натром в присутствии четвертичных аммониевых солей выход винилхлорида снижается до 80%. Дегидрохлорирование дихлорэтана в органических растворителях можно проводить при меньших соотношениях КОН: дихлорэтан (1,5:1), чем в водном растворе (2:1) [2]. При проведении указанной реакции в отсутствие катализаторов в бензоле образуются лишь незначительные количества ВХ (5%).

Результаты дегидрохлорирования в присутствии ряда четвертичных аммониевых солей и краун-эфиров в различных органических растворителях сведены в таблицу, из которой видно, что при равных условиях

в бензоле и толуоле выход ВХ выше по сравнению с другими растворителями.

Таблица

Дегидрохлорирование ДХЭ гидроокисью калия в различных растворителях в присутствии ряда четвертичных аммониевых солей и краун-эфиров
 ДХЭ : КОН = 1 : 1,5 (ДХЭ — 0,2 моля, КОН — 0,3 моля),
 количество растворителя 30 мл, температура опыта —
 температура кипения реакционной смеси, продолжительность
 реакции 3 ч, количество катализатора 2—3 вес. % по ДХЭ

Растворитель	Катализатор	Выход, %
Бензол	—	5
"	Катамин АВ	99
"	Катинал LB-80	98
"	Цетилпиридинийхлорид*	99
"	ТЭБАХ	99
"	ТМАХ	99
"	15-краун-5	94
"	18-краун-6	95
"	Дибензо-18(-краун-6)	84
"	Краун- $C_{18}H_{27}O_6$	83
Толуол	Катамин-АВ	99
Ксилол	"	96
Хлорбензол	"	70
Этилбензол	"	50
Диоксан	"	80
Гексан	"	75

* Получен по [6].

Экспериментальная часть

В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, верхняя часть которого соединена с ловушкой-приемником, помещенным в сосуд Дьюара ($-40 \div -50^\circ$), помещали 30 мл ароматического растворителя, 0,5—1 г катамина АВ (или другого катализатора) и при интенсивном перемешивании добавляли 16,8 г (0,3 моля) КОН. Температуру реакционной смеси нагреванием доводили до кипения растворителя, затем медленно в течение часа прикапывали 19,8 г (0,2 моля) ДХЭ. Через 10—15 мин начиналось энергичное выделение ВХ, основная часть которого выделялась в течение 1—1,5 ч. Для полного завершения процесса дегидрохлорирования реакционную смесь перемешивали еще 1—1,5 ч до полного выделения ВХ. Через 3 ч в ловушке конденсировалось 12,3 г (99,5%) ВХ.

Чистота ДХЭ и полученного винилхлорида установлена ГЖХ.

1. К. А. Кургиян, А. Е. Калайджян, Г. А. Чухаджян, Авт. свид. СССР № 771081, Бюлл. изобр. № 38 (1980).
2. Г. А. Чухаджян, Э. Т. Саркисян, И. М. Ростомян, А. Г. Израелян, Арм. хим. ж., 34, 519 (1981).
3. С. М. Миракян, Н. М. Дпотян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, А. А. Ахназарян, Арм. хим. ж., 35, 131 (1982).
4. E. V. Denlow, M. Lissel, Ann. chim., 1, 1 (1980).
5. A. Bortsch Richard, Cho Bong Rae. J. Org. Chem., 45, 4057 (1980).
6. М. В. Рубцов, А. Т. Байчков, Синтетические химико-фармацевтические препараты, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 179.

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 721—723 (1984 г.)

УДК 547.513.4.322+542.944.1

ЖИДКОФАЗНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1,2,4-ТРИХЛОР-2-И 2,3,4-ТРИХЛОР-1-БУТЕНОВ

Г. Г. МКРЯН, С. К. АКОПЯН, А. М. МКРТЧЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

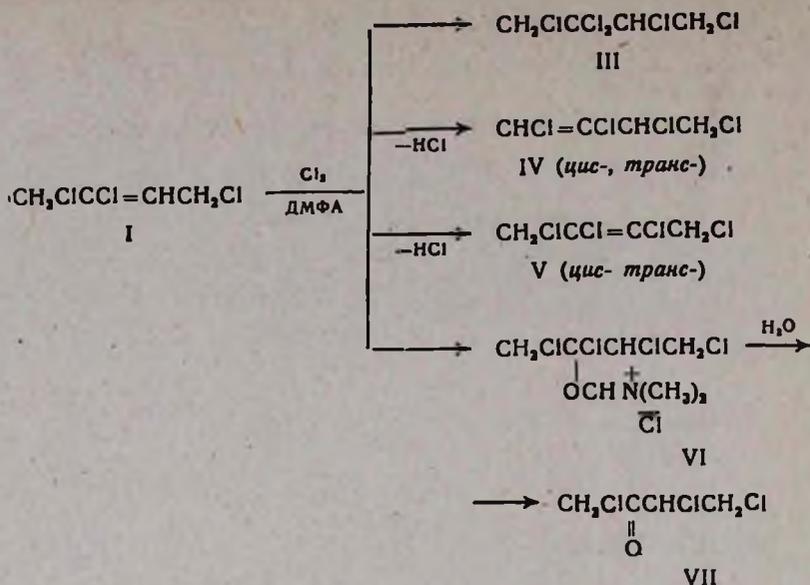
Поступило 9 IX 1983

Хлорирование 1,2,4-трихлор-2-(I)- и 2,3,4-трихлор-1-(II) бутенов представляет несомненный интерес, поскольку первый получается с хорошим выходом низкотемпературным хлорированием β -хлоропрена [1], а второй является крупнотоннажным продуктом [2].

Нами было осуществлено хлорирование этих соединений в среде четыреххлористого углерода (CCl_4) в температурном интервале $0 \div 70^\circ$ и в среде диметилформамида (ДМФА) при $0 \div 20^\circ$.

Установлено, что I (смесь *цис*-, *транс*- изомеров, 1 : 9) в CCl_4 (молярное соотношение I : CCl_4 , 1 : 4) при температурах $0 \div 35^\circ$ образует только продукт присоединения—1,2,2,3,4-пентахлорбутан (III). При температурах выше 35° , согласно ГЖХ, наблюдалось также образование небольших количеств (0,5—1%) продукта заместительного хлорирования—*транс*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена (V). При пропускании слабого тока хлора (8—8,5 л/ч) в течение 5 ч при $65 \div 70^\circ$ было получено 96% III.

В ДМФА, при молярном соотношении I : Cl_2 : ДМФА, 1 : 1 : 4, наряду с III, *цис*- и *транс*-V, получены *цис*- и *транс*-1,2,3,4-тетрахлор-1-бутены (IV) и продукт сопряженного хлорирования—хлористый N,N-диметил-2-(1,2,3,4-тетрахлорбутаноксиметил)ниммоний (VI), выход которого определяли по продукту его гидролиза—1,3,4-трихлорбутан-2-ону (VII).

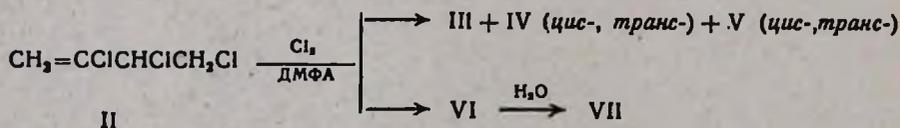


При $0 \div 5^\circ$ соединения III, *цис*-, *транс*-IV, *цис*-, *транс*-V и VII образуются, согласно ГЖХ, в процентных соотношениях 13,4 : 3,6 (*цис*-2,6; *транс*-1) : 0,5 : 11,3, а при 20° —в процентных соотношениях 19,4 : 4,6 (*цис*-3; *транс*-1,6) : 3,4 (*цис*-2; *транс*-1,4) : 10,2, соответственно. Трихлоркетон VII выделен с выходом 18%.

Согласно [1], хлорирование II избытком хлора при 0° без добавок в специальном реакторе приводит к продукту присоединения III с 88% выходом.

Показано, что при хлорировании эквимольным количеством хлора при 0° в CCl_4 реагирует только 2,3% II, при 20° —6,5% II, 94% конверсия II достигнута при $65 \div 70^\circ$ после 9,5 ч хлорирования слабым током хлора (8—8,5 л/ч), при этом наряду с 88,5% III образуется 5,5% *транс*-V (по ГЖХ).

В ДМФА (молярное соотношение II : Cl_2 : ДМФА, 1 : 1 : 4) II так же образует соединения III, *цис*-, *транс*-IV, *цис*-, *транс*-V и VII.



Так, при $0 \div 5^\circ$ процентное соотношение III, IV, V и VII составляет 20,8 : 4 (*цис*-2,5; *транс*-1,5) : 4,6 (*цис*-3; *транс*-1,6) : 6, а при 20° —43,4 : 8,2 (*цис*-5; *транс*-3,2) : 6 (*цис*-3,5; *транс*-2,5) : 3,4, соответственно (по ГЖХ).

Таким образом, для обоих трихлорбутенов с повышением температуры существенно возрастает выход продукта присоединения. Хотя понижение температуры ниже 0° при сопряженном хлорировании и способствует увеличению выхода иммониевой соли, однако скорость реакции резко падает.

Экспериментальная часть

Анализ и идентификацию продуктов осуществляли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором—катарометром. Колонка 3 м×3 мм с карбовакс 20М и апиезон L по 4% на целите 545, газ-носитель—гелий, 40 мл/мин, температура 150—170°.

Методика хлорирования трихлорбутенов в CCl₄. В раствор 39,8 г (0,25 моля) соответствующего трихлорбутена и 154 г (1 моль) CCl₄ подавали 17,7 г (0,25 моля) хлора со скоростью 12,5 л/ч (скорость подачи хлора регулировалась с помощью ротаметра). Реакционную смесь перемешивали еще 1 ч, дегазировали азотом, сушили над CaCl₂ и после ГЖХ анализа фракционированием выделяли пентахлорбутан III, т. кип. 87°/10 мм, п²⁰_D 1,5157 [3].

При хлорировании избытком хлора со скоростью 8—8,5 л/ч каждые 30 мин в пробе хроматографически определяли количество прореагировавшего трихлорбутена.

Методика хлорирования трихлорбутенов в ДМФА. В раствор 32 г (0,2 моля) трихлорбутена, 58,4 г (0,8 моля) ДМФА подавали 17,7 г (0,25 моля) хлора со скоростью 12,5 л/ч и перемешивали еще 1,5 ч. Брали пробу для ГЖХ (1—2 г реакционной смеси сливали в воду, после перемешивания отделяли и сушили над CaCl₂). Основную часть разбавляли охлажденным (−5÷0°) сухим эфиром до полного высаживания иммониевой соли. Наряду с солью VI высаживались также гидроклориды ДМФА [4] (хлористый водород образуется при получении IV и V). Для определения выхода VI осадок отделяли и сливали в воду, охлажденную до 5° (при этом иммониевая соль количественно переходит в хлоркетон VII). Образовавшийся органический слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl₂. После отгонки эфира фракционированием на эффективной лабораторной колонке выделяли VII с т. кип. 89—90°/10 мм, п²⁰_D 1,4975 [5].

Соединения IV и V идентифицировали в реакционных смесях методом ГЖХ, сравнением с эталонными образцами, полученными соответственно по [6, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 50 (1965).
2. Методы элементоорганической химии. Хлор, под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, 1973, стр. 288.
3. W. H. Carothers, C. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 1628 (1933).
4. C. R. Redpath, J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc., 58, 462 (1962).
5. J. R. Catch, D. F. Elliott, D. H. Hey, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc., 3, 278 (1948).
6. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавидян, ЖОХ, 33, 2965 (1965).
7. В. О. Бабалян, А. А. Петров, ЖОрХ, 1, 421 (1965).

СИНТЕЗ 1-(2-ФЕНЭТИЛ)-2,2-ДИМЕТИЛПИПЕРИДИН-4-ОНА

Р. С. ВАРТАНЯН, В. О. МАРТИРОСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 3 III 1983

Известно, что 1-(2-фенэтил)-пиперидин-4-оны широко используются в качестве исходных соединений для получения новых синтетических обезболивающих веществ класса 4-анилинопиперидинов [1].

В связи с этим нами впервые разработан и осуществлен синтез 1-(2-фенэтил)-2,2-диметилпиперидин-4-она. Надо отметить, что ранее синтез 2,2-дизамещенных пиперидин-4-онов считался весьма проблематичным. В качестве исходного соединения в работе использован диметилвинилэтилкарбинол, известными методами [2] превращенный в смесь β,β -диметилдивинилкетона и его метоксипроизводных, взаимодействие которой с β -фенэтиламином приводит к искомому пиперидону.

Полученный пиперидон выделить из реакционной смеси перегонкой не удалось. Его очистка осуществлена при помощи колоночной хроматографии.

Экспериментальная часть

ИК спектр снят на приборе UR-20, ПМР спектр—на «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Подготовка силикагеля для колоночной и тонкослойной хроматографии описана в [3].

1-(2-Фенэтил)-2,2-диметилпиперидин-4-он. Смесь 68 г β,β -диметилдивинилкетона и его метоксипроизводных, 37 г фенэтиламина и 55 мл воды нагревают на кипящей водяной бане 10 ч. Охлаждают, добавляют конц. соляную кислоту до pH 2—3, экстрагируют эфиром, водный слой нейтрализуют 40% раствором гидроксида натрия. Экстрагируют эфиром и сушат сульфатом магния. Отгоняют растворитель, остаток (35 г) очищают при помощи колоночной хроматографии: растворяют его в 100 мл бензола и вводят в колонку (70×10 см) с 1 кг силикагеля КСК (200—250 м), активированного в течение 6 ч при 170°. Вымывают искомый пиперидон 2000 мл бензола. После отгонки бензола получают 20 г (30%) вязкой жидкости. R_f 0,72 (бензол—ацетон, 5:1). ИК спектр (тонкий слой): 1600 (C_6H_5), 1700 cm^{-1} (C=O). Спектр ПМР (в CCl_4): 7,22 с (5H, C_6H_5); 3,00—2,80 м (4H, 5- CH_2 , 6- CH_2); 2,62 с (2H, 3- CH_2); 2,43—2,00 м (4H; $-NCH_2CH_2-$); 1,0 с, м. д. (6H, 2 CH_3). Найдено %: C 78,0; H 9,3; N 5,80. M^+ 230. $C_{15}H_{21}NO$. Вычислено %: C 77,9; H 9,1; N 6,1. M^+ 230.

1. Dr. C. Janssen, Pat. Fr., 1, 344, 366 (1963).
2. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН, 559 (1940).
3. А. Г. Паносян, Г. М. Аветисян, В. А. Мнацаканян, Т. А. Асатрян, С. А. Варганян, Р. Г. Борозян, С. Г. Батраков, Биоорганич. хим., 5, 242 (1979).

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 725—728 (1984 г.)

УДК 547.56+547.564.4

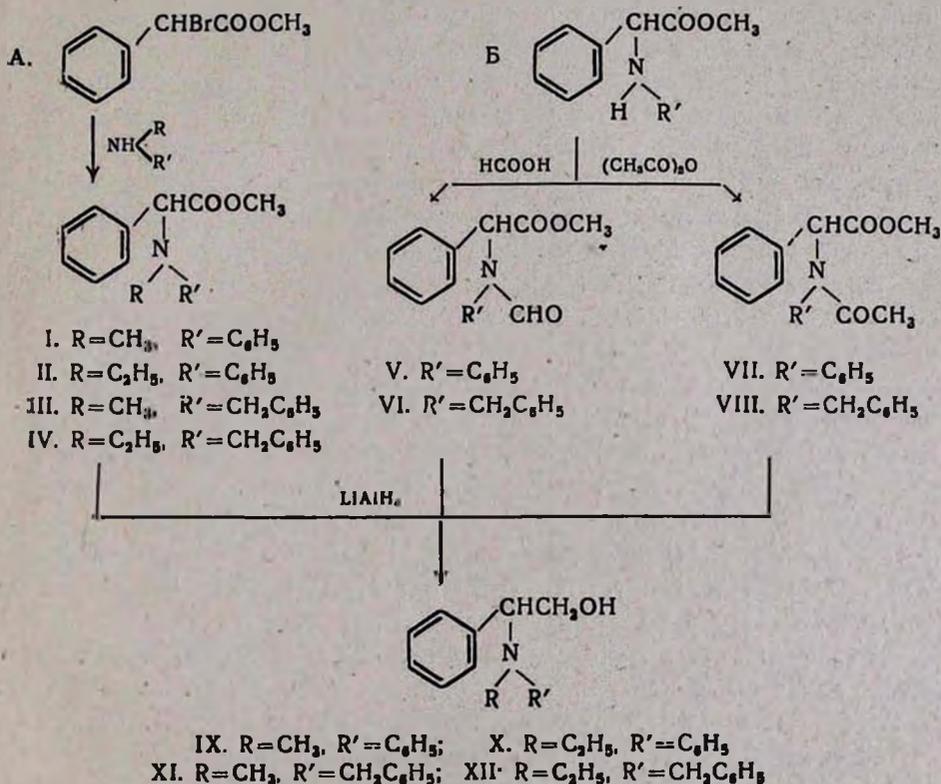
β-ФЕНИЛ-β-АМИНОЭТАНОЛЫ

С. М. ДАВТЯН, Г. Л. ПАПАЯН и В. П. АКОПЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский медицинский институт

Поступило 17 X 1983

В продолжение начатых работ [1] в настоящем сообщении описываются два метода синтеза новой группы β-фенил-β-аминоэтанолов по схеме.



По методу А метиловые эфиры аминофенилуксусных кислот получены конденсацией метилового эфира α-бромфенилуксусной кислоты с соответствующими аминами (I—IV). По методу же Б ранее синтези-

рованные метиловые эфиры α -аминофенилуксусных кислот (I) подвергнуты формилированию или ацетилированию в V—VIII. Восстановление обоих рядов соединений алюмогидридом лития привело к идентичным аминостанолам IX—XII, причем выходы почти одинаковы.

Фармакологическое исследование гидрохлоридов соединений I—IV, IX—XI, проведенное на кафедре фармакологии Ереванского медицинского института, показало, что они слабо действуют на артериальное давление, мозговое кровообращение и на тонус кишечника кошек и кроликов. Гидрохлориды соединений IX—XII обладают незначительной мутагенной активностью.

В ИК спектрах соединений I—IV имеются полосы поглощения фенильного кольца ($1590\text{--}1610\text{ см}^{-1}$), сложноефирной группы ($1720\text{--}1760\text{ см}^{-1}$), а в спектрах аминостанолов—широкая полоса поглощения спиртового гидроксила в области $3300\text{--}3450\text{ см}^{-1}$,

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

Метиловые эфиры α -аминофенилуксусных кислот I—IV. К раствору 22,9 г (0,1 моля) метилового эфира α -бромфенилуксусной кислоты и каталитического количества иодистого натрия в 100 мл сухого бензола при перемешивании добавляют по каплям 0,2 моля соответствующего амина. Смесь кипятят 20 ч, отфильтровывают образовавшийся гидробромид исходного амина, фильтрат подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1). Водный слой отделяют и нейтрализуют углекислым натрием. Выделившееся масло экстрагируют эфиром, сушат над безводным сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Гидрохлориды получены прибавлением эфирного раствора хлористого водорода к эфирному раствору I—IV, очищают осаждением из спиртового раствора эфиром (табл. 1).

Метиловый эфир N-формиланилинофенилуксусной кислоты V. К раствору 24,1 г (0,1 моля) метилового эфира α -анилинофенилуксусной кислоты в 250 мл 85% муравьиной кислоты при перемешивании добавляют по каплям 85 мл уксусного ангидрида при $50\text{--}55^\circ$. Перемешивание продолжают еще 30 мин при той же температуре, затем 2 ч при комнатной температуре. К смеси добавляют 80 мл ледяной воды, экстрагируют эфиром, высушивают над безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выход 22,9 г (85, 1%), т. кип. $218\text{--}223^\circ/4\text{ мм}$. R_f 0,81 (Al_2O_3 , хлороформ, ацетон—3:1). Найдено %: С 71,74; Н 5,14; N 5,61. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 71,38; Н 5,57; N 5,20.

Соединение VI получено аналогично Выход 72,3%, т. кип. $234\text{--}238^\circ/4\text{ мм}$. R_f 0,73 (Al_2O_3 , хлороформ, ацетон—2:1). Найдено %: С 72,32; Н 6,24; N 5,23. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Вычислено %: С 72,09; Н 6,01; N 4,94.

Метиловый эфир N-ацетиланилинофенилуксусной кислоты VI. Смесь 24,1 г (0,1 моля) метилового эфира α -анилинофенилуксусной кислоты, 11,9 г (0,117 моля) уксусного ангидрида, 4,25 г (0,05 моля) растертого в порошок ацетата натрия и 150 мл сухого бензола при перемешивании кипятят 6 ч. После охлаждения содержимое колбы выливают в

Таблица 1

Метилловые эфиры α -аминофенилуксусных кислот I—IV

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	R_f^*	Т. пл. гидрохлорида, °С	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	N	Cl ⁻	C	H	N	Cl ⁻
I	77,1	195—196/4	47—48	0,58	155—156	75,57	6,34	5,37		75,29	6,67	5,49	
II	66,2	193—194/3	—	0,60	169—170	76,46	6,61	5,02		75,83	7,06	5,20	
III	77,2	200—205/4	55—56	0,68	161—162	66,59	6,42	4,72	11,59	66,77	6,52	4,58	11,62
IV	61,5	185—193/2	42—43	0,44	151—152	68,00	7,15	4,59	11,29	67,60	6,89	4,38	11,10

* ТСХ на Al_2O_3 II ст. активности, элюат—хлороформ : бензол, 1 : 1 (I, II) и на силуфол. Элюат—хлороформ : ацетон : эфир, 5 : 3 : 1 (III, IV).

Таблица 2

 β -Фенил- β -аминоэтанолы (IX—XII)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	R_f^*	Т. пл. гидрохлорида, °С	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl ⁻	C	H	N	Cl ⁻
IX	82,4	210—211/3	0,54	169—170	68,59	6,62	5,38	13,64	68,31	6,83	5,32	13,47
X	98,3	194—197/4	0,59	173—174	68,80	7,56	4,75	13,25	69,16	7,20	5,04	12,79
XI	87,6	196—198/3	0,53	126—127	69,42	7,38	5,20	12,70	69,15	7,20	5,04	12,79
XII**	89,5	190—195/2	0,58	151—152	69,63	7,70	5,45	12,22	69,99	7,54	4,80	12,18

* ТСХ на Al_2O_3 II ст. активности, элюат—хлороформ : ацетон, 1 : 1.

** Т. пл. основания 68—69°.

стакан с 200 мл холодной воды, отделяют бензольный слой, промывают 100 мл 5% раствора углекислого натрия, затем водой. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 40,6 г (71,4%), т. кип. 200—205°/2 мм, т. пл. 73—74°. R_f 0,85 (Al_2O_3 , хлороформ, ацетон-5:1). Найдено %: С 71,47; Н 6,36; N 5,01. $C_{17}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 72,09; Н 6,01; N 4,94.

Аналогично получено соединение VIII. Выход 87,5%, т. кип. 188—190°/6 мм. R_f 0,8 (Al_2O_3 , хлороформ, ацетон-1:1). Найдено %: С 72,42; Н 6,52; N 5,51. $C_{18}H_{19}NO_3$. Вычислено %: С 72,72; Н 6,40; N 4,72.

β-Фенил-*β*-аминоэтанола (IX—XII). а) К перемешиваемому раствору 5,7 г (0,15 моля) АГЛ в 150 мл сухого эфира прикапывают эфирный раствор 0,1 моля метилового эфира α -аминофенилуксусной кислоты. Смесь кипятят на водяной бане 24 ч, охлаждают и осторожно разлагают водой. Эфирный слой отделяют, осадок тщательно промывают эфиром. Сушат над безводным сернистым натрием и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме.

б) К перемешиваемому раствору 11,4 г (0,3 моля) АГЛ в 300 мл сухого эфира постепенно прибавляют эфирный раствор 0,1 моля метилового эфира α -N-формил(ацетил)аминофенилуксусной кислоты. Дальнейшую обработку проводят по вышеописанному способу. Прибавлением эфирного раствора хлористого водорода к эфирному раствору IX—XII, синтезированных по способам А и Б, получены соответствующие гидрохлориды, смешанная проба которых не дает депрессии т. пл. Очистку гидрохлоридов проводят осаждением из спиртового раствора эфиром (табл 2).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. М. Давтян, Г. Л. Папаян, С. Н. Асратян, Арм. хим. ж., 23, 251 (1970).

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 728—730 (1984 г.)

УДК 54.541.64 : 678/68 + 547.58

ИЗУЧЕНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ АНГИДРИДАМИ ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Д. Н. ОГАНЕСЯН, С. С. НИКОГОСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН
и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 X 1983

Ранее [1] проведена полимеризация ангидридов винилбензойных кислот (АВБК) и показано, что при этом образуются неплавкие и нерастворимые термостойкие полимеры. Кроме того, *о*- и *м*-АВБК предложены в качестве эффективных отвердителей для эпоксидных композиций горячего отверждения [2]. В работе [3] изучено отверждение

эпоксидных смол ангидридами янтарной, малеиновой и фталевой кислот, и показано, что изменение диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) не зависит от химической структуры отвердителя.

В связи с этим представляло интерес изучение влияния изомерных АВБК на процесс отверждения эпоксидной смолы ЭД-20. Кинетику отверждения эпоксидиановой смолы изучали методом диэлектрической релаксации [4], результаты которой приведены на рис. 1 и 2. На рис. 1 приведена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) при 150° указанных систем от частоты (f) и времени воздействия. Из этого рисунка видно, что во всех случаях $\text{tg } \delta$ изменяется симбатно и его максимумы в процессе отверждения проявляются при частоте 80 кГц , колеблясь в интервале от $2 \cdot 10^{-2}$ до $4 \cdot 10^{-2}$. Такая закономерность наблюдалась и при отверждении эпоксидиановой смолы тетрагидрофталевым ангидридом [5]. Необходимо отметить также, что при продолжении нагревания отверждаемой смолы еще в течение часа изменение значения $\text{tg } \delta$ очень незначительно, что, по-видимому, связано с глубокой степенью отверждения ($80\text{--}85\%$). Отсюда следует, что процесс отверждения ЭД-20 с помощью АВБК (18 масс. \% от смолы, 150°) фактически завершается в течение $6,5\text{--}7 \text{ ч}$.

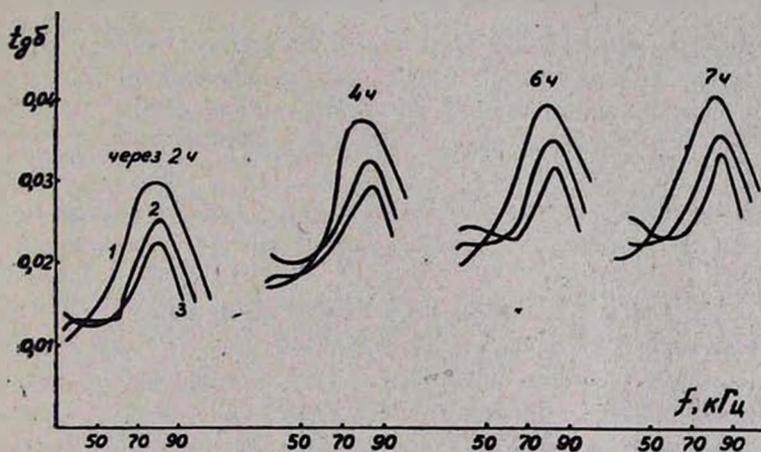


Рис. 1. Зависимость $\text{tg } \delta$ от частоты и времени воздействия при 150° : 1 — *n*-АВБК, 2 — *m*-АВБК, 3 — *o*-АВБК.

Исходя из данных диэлектрической релаксации были построены кинетические кривые зависимости глубины отверждения от продолжительности реакции (рис. 2). Из этого рисунка следует, что изученные отвердители по активности отличаются между собой и образуют ряд: $n\text{-АВБК} > m\text{-АВБК} > o\text{-АВБК}$. Такая последовательность активностей изученных ангидридов объясняется, очевидно, тем, что нарушено сопряжение вследствие орто-эффекта в случае *o*-АВБК по сравнению с *n*-АВБК. Вместе с тем очевидно, что при высокой температуре протекает полимеризация указанных мономеров за счет терминальных двойных связей, которая происходит одновременно с раскрытием оксирановых циклов. В результате этого имеет место структурирование, способствующее увеличению термостойкости таких композиций [2].

Исходя из данных значений $\text{tg } \delta$ можно предположить, что полученные компаунды могут найти применение в практике, не уступая компаунду на основе промышленного отвердителя—изометилтетрагидрофталевого ангидрида, у которого $\text{tg } \delta$ при 150° составляет $5 \cdot 10^{-2}$ [6].

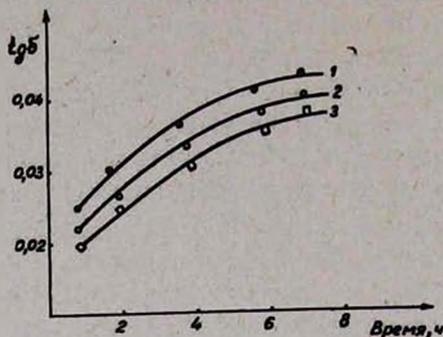


Рис. 2. Зависимость глубины отверждения композиций от продолжительности реакции при 150° : 1 — п-АВБК, 2 — м-АВБК, 3 — о-АВБК.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Эпоксидиановую смолу очищали переосаждением петролевым эфиром из раствора в диэтиловом эфире с последующим высушиванием в вакууме до постоянной массы. Молекулярная масса эпоксиолигомера равна 475 (эбулиометрически), n_D^{20} 1,5775, d_4^{20} 1,1631.

Ангидриды изомерных винилбензойных кислот (АВБК) синтезировали взаимодействием соответствующих кислот с их хлорангидридами [2, 7].

Диэлектрические измерения проводили на приборе Р 5010 с цифровой индикацией и измерением добротности Е 4—4 при частоте 50—100 кГц с использованием жидкостной ячейки и ячейки с плоскопараллельным охранном кольцом по ГОСТ 6433 [4].

Глубину отверждения определяли по способу исчерпывающей экстракции отвержденных образцов в ацетоне [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Оганесян, В. Б. Гавалян, Т. Г. Карпетян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 35, 607 (1982).
2. Д. Н. Оганесян, Т. Г. Карпетян, Г. М. Погосян, Авт. свид. СССР № 9584 (1982). Бюлл. изобр. № 34 (1982).
3. Е. М. Бляхман, Т. И. Борисова, Ц. М. Левицкая, ВМС, 12А, 1544 (1970).
4. О. Эме, Диэлектрические измерения, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 105.
5. М. Kolote, H. Loll, J. Electrochim., 65, 662 (1961).
6. Справочник по пластическим массам, Изд. «Химия», М., т. 2, 1975, стр. 226.
7. Н. А. Адрова, К. К. Хоменкова, А. К. Дубнова, ЖОХ, 34, 1545 (1964).
8. Т. С. Баженова, В. И. Пахомова, А. А. Данова, В. П. Пшеницина, Н. И. Молоткова. Пластмассы, 5, 13 (1976).

ԸՅՊԵՑՈՒՄ և Ֆիզիկական Բիւրիւ

Հակոբյան Ռ. Մ., Կայֆաջյան Ա. Մ., Բնյիւրյան Ն. Մ. — *Ջրային լուծույթներում աղբիւրմիջի պերուլիֆատ-զիմեթիլմիմեթիլմեթիլմեթիլատ համակարգով հարուցված պւլիմերացման կինետիկան* 675

Համբարձումյան Ա. Մ., Հակոբյան Ս. Կ., Միրաքյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *Բուստազիենի ազիտազ զազաֆազ ջլորացումը* 679

Արունյանց Գ. Գ., Մարտիրոսյան Գ. Թ., Կոստանդյան Վ. Ա., Իվանով Վ. Ա., Մարչանյան Գ. Գ. — *Դիջլորբուստազիենների կատալիտիկ իզոմերացման ոչ սասցիոնար պրոցեսի ազապտիվ մոդելը* 684

Անօրգանական Բիւրիւ

Շահնագարյան Ա. Հ., Մխիթարյան Գ. Ռ., Մկրտչյան Ռ. Ց., Փանոսյան Գ. Ս. — *Իզոթերմական լուծելիութունը $CoF_2-SbF_3-(HF + H_2O)$ համակարգում 25° -ում* 690

Մովսիսյան Մ. Ս., Գևորգյան Ա. Ց. — *Ծրկաթնաաբիւրումական սիլիկատների առաջացման քիմիզմի կետագրութումը հիմնասիլիկատային լուծույթներում և լուծույթների մաքրումը նրանցից* 693

Մովսիսյան Մ. Ս., Գևորգյան Ա. Ց. — *Թերթավոր ապակու նստեցված քիմիադեսակտիվացված բովախառնուրդի ուսումնասիրութունը բարձր ենշման սակմուման մեթոդով* 699

Օրգանական Բիւրիւ

Քարխուղարյան Մ Ռ., Վարդանյան Ա. Ա., Նորավյան Հ. Ս., Ավագյան Հ. Մ., Մարգարյան Է. Ա. — *Արիլալիլումիմենների սծանցյալներ, XX. β -Ազրենուրլուկատորային հատկությամբ օժտված 1-(3-մեթօքսիֆենօքսի)-3-N-արիլալիլումիմեն-3-պրօպանօլների հեզրօլորիդների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները* 703

Հայրապետյան Գ. Կ., Առուստամյան Ժ. Ս., Պարբև Գ. Չ., Սարգսյան Լ. Մ., Մարգարյան Է. Ա. — *Իզօքիմիլիկի սծանցյալներ, XXII. 1-Արիլալիկենիլ-6,7-զիմեթօքսի-4-օպիբրոտեղակալված իզօքիմիլիկի հեզրված և չցիկլված անալոգների սինթեզն ու կենսաբանական հատկությունները* 707

Շաքարյանց Մ. Վ., Կարապետյան Թ. Գ., Պողոսյան Գ. Մ. — *Վինիլբենզոլական թթուների մի քանի ցիանեթիլացված բիս-ամիդների սինթեզը և պոլիմերացումը* 712

Կարճ հազարգումներ

Համբարձումյան Ա. Մ., Ավագյան Յու. Ի., Ասլանյան Վ. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *Բուստազիենի ազիտազ զազաֆազ ջլորացման կինետիկան և մաթեմատիկական նկարագրումը* 716

Ռոստամյան Ի. Մ., Իօրայանյան Ա. Գ., Մարոսյան Վ. Ա., Չուխաջյան Գ. Ա. — *Հալոգենօրգանական միացությունների զեհիզրօնալոգիկանացումը միջֆազային կատալիզատորների օգտադրծմամբ: XII. Վինիլբլորիդի սասցման մեթոդ* 719

Մկրյան Գ. Գ., Հակոբյան Ս. Կ., Մկրտչյան Ա. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *1,2,4-Տրիբլոր-2- և 2,3,4-տրիբլոր-1-բուտենների հեզոկիֆազային ջլորացման արդյունքները* 721

Վարդանյան Ռ. Ս., Մարտիրոսյան Վ. Օ., Վարդանյան Ս. Հ. — *1-(3-Ֆենեթիլ)-2,2-զիմեթիլպիպերիդին-4-ոնի սինթեզը* 724

Դավրյան Ս. Մ., Պապյան Հ. Լ., Հակոբյան Վ. Պ. — *β -Ֆենիլ- β -ամիմոնեթանոլներ* 724

Հովհաննիսյան Դ. Ն., Նիկողոսյան Ս. Ս., Կարապետյան Թ. Գ., Պողոսյան Գ. Մ. — *Իզոմերային վինիլբենզոլական թթուների անհիզրիդներով ԵԴ-20 հպօքսիդային խեծի պնզեցման պրոցեսի սրոշ օրինաշափություններ* 725

Общая и физическая химия

<i>Акопян Р. М., Кайфаджян А. М., Бейлерян Н. М.</i> — Кинетика полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат—диметиламиноэтилметакрилат в водных растворах	675
<i>Амбарцумян А. М., Акопян С. К., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Газофазное адиабатическое хлорирование бутадиена	679
<i>Арунянц Г. Г., Мартиросян Г. Т., Костандян В. А., Иванов В. А., Марджанян Г. Г.</i> — Адаптивная модель нестационарного процесса каталитической полимеризации дихлорбутенов	684

Неорганическая химия

<i>Шахназарян А. А., Мхитарян Г. Р., Мкртчян Р. Т., Паносян Г. С.</i> — Изотермическая растворимость в системе $\text{CoF}_2\text{—SbF}_5(\text{HF}+\text{H}_2\text{O})$ при 25°C	690
<i>Мовсисян М. С., Геворгян А. Ц.</i> — Исследование химизма образования железо-натриевых силикатов в щелочно-силикатных растворах и очистка растворов от них	695
<i>Мовсисян М. С., Геворгян А. Ц.</i> — Исследование осажденной химически активированной шихты состава листового стекла методом прессования под высоким давлением	699

Органическая химия

<i>Бархударян М. Р., Вартамян А. А., Нораян О. С., Авакян О. М., Маркарян Э. А.</i> — Производные арилалкиламинов. XX. Синтез и некоторые превращения гидрохлоридов 1-(3-метоксифенокси)-3-N-арилалкиламино-2-пропанолов, обладающих β -адреноблокирующим свойством	703
<i>Айрапетян Г. К., Арустамян Ж. С., Партев Д. Э., Саркисян Л. М., Маркарян Э. А.</i> — Производные изохинолина. XXIII. Синтез и биологические свойства 1-арилалкенил-6,7-диметокси-4-спирозамещенных гидрированных производных изохинолина и их нециклических аналогов	707
<i>Шакарянц М. В., Карапетян Т. Г., Погосян Г. М.</i> — Синтез и полимеризация некоторых цианэтилированных бис-амидов винилбензойных кислот	712

Краткие сообщения

<i>Амбарцумян А. М., Авакян Ю. И., Асланян В. А., Мартиросян Г. Т.</i> — Кинетика и математическое описание газофазного адиабатического хлорирования бутадиена	716
<i>Ростомян И. М., Израелян А. Г., Матосян В. А., Чухаджян Г. А.</i> — Дегидрогалогенирование галогидроорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. XII. Метод получения винилхлорида	719
<i>Мкрян Г. Г., Акопян С. К., Мкртчян А. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Жидкофазное хлорирование 1,2,4-трихлор-2- и 2,3,4-трихлор-1-бутенов	721
<i>Вартамян Р. С., Мартиросян В. О., Вартамян С. А.</i> — Синтез 1-(2-фенэтил)-2,2-диметилпиперидин-4-она	724
<i>Давтян С. М., Папаян Г. Л., Акопян В. П.</i> — β -Фенил- β -аминоэтанола	724
<i>Оганесян Д. Н., Никогосян С. С., Карапетян Т. Г., Погосян Г. М.</i> — Изучение отверждения эпоксидной смолы ангидридами винилбензойных кислот методом диэлектрической релаксации	725

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Akopian R. M., Kayfajtan A. M., Beylertan N. M.</i> — The Kinetics of Acrylamide Polymerization in Aqueous Solutions Initiated with Persulphate-Dimethylaminoethylmethacrylate System	675
<i>Ambartsumian A. M., Akopian S. K., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Gas-Phase Adiabatic Chlorination of Butadiene	679
<i>Arunyantz G. G., Martirosian G. T., Kostandian V. A., Ivanov V. A., Marjanian G. G.</i> — An Adaptive Model of the Non-Stationary Process of the Catalytic Isomerization of Dichlorobutenes	684

Inorganic Chemistry

<i>Shakhnazarian A. A., Mkhitarian G. R., Mkrtchian R. T., Panosian G. C.</i> — Isothermal Solubility in $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—}(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ System at 25°C	690
<i>Moussessian M. S., Guevorkian A. Ts.</i> — A Study of the Chemistry of Sodium and Ferrum Double Silicate Salts in Base—Silicate Solutions and Their Purification	695
<i>Moussessian M. S., Guevorkian A. C.</i> — Investigation of Chemically Precipitated Activated Charges of Sheet Glass under High Pressures by a Pressing Method	699

Organic Chemistry

<i>Barkhudarian M. R., Vartanian A. A., Noravian O. S., Avakian O. M., Markarian E. A.</i> — Derivatives of Arylalkylamines. XX. Synthesis and Some Transformations of 1-(3-methoxyphenoxy)-3-N-arylalkylamino-2-propanol Hydrochlorides Displaying β -Adrenoblocking Properties	703
<i>Ayrapetian G. K., Arustamian Sh. S., Pariev D. Z., Sarkissian L. M., Markarian E. A.</i> — Isoquinoline Derivatives. XXIII. Synthesis and Biological Properties of 1-Arylalkenyl-6,7-dimethoxy-4-spirosubstituted Hydrogenated and Non-Cyclized Isoquinoline Analogues	707
<i>Shakarants M. V., Karapetian T. G., Pogossian G. M.</i> — Synthesis and Polymerization of Some Cyanethylated Vinylbenzoic Acid Amides	712

Short Communications

<i>Ambartsumian A. M., Avakian Y. I., Aslanian V. A., Martirosian G. T.</i> — Kinetics and Mathematical Expression of Gas-Phase Adiabatic Butadiene Chlorination	716
<i>Rostomian I. M., Israellian A. G., Matossian V. A., Chukhajian G. A.</i> — Dehydrohalogenation of Organic Halides in the Presence of Interphase Transfer Catalysts. XII. A Method of Vinyl Chloride Preparation	719
<i>Mkrian G. G., Akopian S. K., Mkrtchian A. M., Martirosian G. T.</i> — Results of Liquid-Phase Chlorination of 1,2,4-Trichloro-2- and 2,3,4-Trichloro-1-butenes	721
<i>Vartanian R. S., Martirosian V. O., Vartanian S. A.</i> — Synthesis of 1-(2-Phenethyl)-2,2-dimethylpiperidine-4-on	724
<i>Davtian S. M., Papayan G. L., Akopian V. P.</i> — β -Phenyl- β -aminoethanols <i>Ovannissian D. N., Nikogossian S. S., Karapetian T. G., Pogossian G. M.</i> — Hardening of Epoxide Resins with Isomeric Vinylbenzoic Acid Anhydrides by Dielectric Relaxation Methods	725