

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Ր Բ Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Կ Ր Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսեհյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կարյան, Հ. Ա. Մանեթյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Յ. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզայան, Ա. Բ. Նալ-
բանդյան (գլխ. խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Յ. Ա. Յիր-Դանիելյան (գլխ. ծառայող)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Вардамян, С. А. Вартанян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацюк (зам. глав. редактора),
Ф. В. Мирзоян, А. Б. Налбандян (глав. редактор),
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7+542.944.03+66.040.27

СИНТЕЗ ХЛОРИДОВ ЖЕЛЕЗА ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАЗОФАЗНОЙ
ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА
НА ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)

А. А. МАНТАШЯН, В. А. МАРТИРОСЯН, Н. З. ЕДИГАРЯН и
Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступила 25 X 1984

Изучен процесс хлорирования оксида железа (III) в условиях воздействия цепной газофазной реакции хлорирования метана. Установлено, что образование хлоридов железа наблюдается начиная с ~ 650 К. При соотношении в смеси хлор-метан 1:1 Fe_2O_3 направленно превращается в $FeCl_3$. Увеличение содержания метана в четыре раза приводит к тому, что наряду с $FeCl_3$ образуется также $FeCl_2$. Изучены кинетические закономерности процесса в интервале 600—1200 К для двух указанных составов хлор-метан.

Рис. 5, библиографические ссылки 8.

В последнее время было показано, что цепные газофазные реакции при контактировании с твердыми неорганическими веществами могут вызвать интенсивные превращения в твердой фазе [1—4]. Так, проведение реакции окисления водорода и углеводородов в контакте с сульфидными металлами приводит к десульфуризации сульфидов с образованием сероводорода и других серосодержащих продуктов при сравнительно низких температурах [1, 3, 4]. Эффективным оказалось также воздействие газофазной реакцией хлорирования водорода на оксид железа (III), приводящее к образованию хлорида железа (III) [2]. В ходе этих процессов возникают высокие концентрации атомов и радикалов, обладающих исключительно высокой реакционной способностью [5], которые, естественно, могут реагировать также с твердыми веществами.

При хлорировании водорода в контакте с Fe_2O_3 образующиеся в цепной реакции атомы водорода являются активными восстановителями, а атомы хлора соответственно участвуют в процессе хлорирования. В результате процесс протекает с малой эффективной энергией активации ($E = 10,7 \pm 1,6$ кДж/моль) и при более низких температурах (673—973 К) по сравнению с процессом, в котором восстановление и последующее хлорирование оксида железа осуществляются в условиях воздействия молекулярным хлористым водородом ($E = 39,5 \pm 2,8$ кДж/моль) [2].

Очевидно, восстановительный процесс могут вести не только атомы водорода, но и другие свободные радикалы. Исходя из этого процессы восстановления оксида и хлорирования железа, по-видимому, можно осуществлять также путем воздействия другими цепными газофазными реакциями.

С этой целью в настоящей работе изучался процесс превращения Fe_2O_3 под воздействием цепной газовой реакции хлорирования природного газа. Процесс хлорирования железа и его оксидов представляет также практический интерес и может быть использован как для получения хлоридов железа, так и для очистки концентратов и руд от нежелательных примесей железа путем осуществления транспортной реакции.

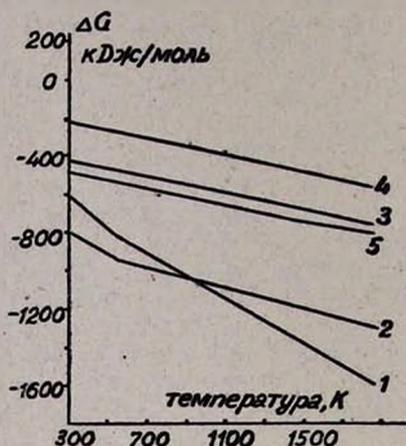
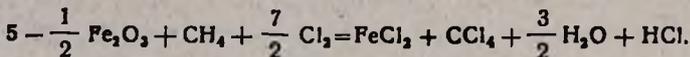
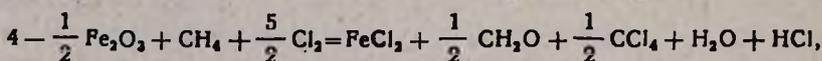
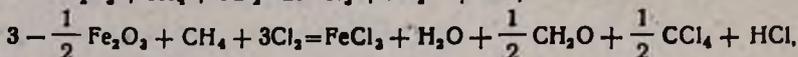
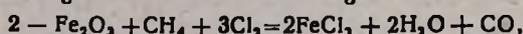
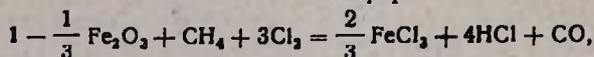


Рис. 1. Зависимость значения энергии Гиббса от температуры для реакции хлорирования:



Для оценки вероятности протекания превращений в системе $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ были рассчитаны изменения значений свободной энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ в широком интервале температур (300—1500 K) с использованием табличных термодинамических данных [6, 7]. Рассмотрены различные варианты брутто-уравнений, отражающих начальные и конечные состояния системы. Эти данные представлены на рис. 1. Полученные значения ΔG для различных случаев лежат в интервале $-100 \div (-1500)$ кДж/моль и свидетельствуют о возможности эффективного превращения в изученной системе. Изломы на кривых температурной зависимости ΔG связаны с фазовыми переходами FeCl_3 при $T = 576-592$ K, FeCl_2 при $T = 1285$ K.

Методика эксперимента

Опыты проводились на струевой установке, подробно описанной в работе [2]. Реактор — кварцевая цилиндрическая трубка с $d = 23$ мм и

$l=70$ см, обогревался в электрической печи, снабженной терморегулятором. Измерялась также температура непосредственно внутри реактора в зоне реакции с помощью платино-платинородиевой термопары в кварцевом чехле. В зону реакции через торец реактора помещалась кварцевая лодочка длиной 15 см с оксидом железа Fe_2O_3 марки «х. ч.» с размерами зерен 125—100 мкм. Образец взвешивался до и после опыта. В качестве углеводорода использовался природный газ, в котором содержание метана составляло 95—97% (остальные ~3% составляют этан, пропан и этилен). Хлор подавался из баллона. Расходы газов контролировались реометрами. Газы предварительно смешивались в шарообразном стеклянном смесителе и поступали в реактор. На выходе из реактора помещались две стеклянные ловушки—пустая и с раствором NaOH для улавливания хлоридов железа и HCl. Отходящие газы выбрасывались в атмосферу. Соотношения концентраций подаваемых в реактор газов— Cl_2 и углеводорода—варьировались в различных опытах. Опыты проводились в температурном интервале 673—1173 К, при атмосферном давлении с двумя смесями— $Cl_2:CH_4=4:1$ и 1:1. Варьировались также скорости газового потока. Образующиеся в реакции хлориды железа, оседавшие в коммуникациях в ловушке, на стенках реактора и оставшиеся в лодочке, в которой находился исходный оксид железа (III), отмывались и анализировались на содержание хлоридов железа. Хлорид железа (III) определялся трилонометрическим методом, хлорид железа (II)—перманганатометрическим, свободный хлор—методом вытеснения, а образовавшийся хлористый водород—нейтрализацией [8].

Результаты опытов и их обсуждение

Как показали опыты, при использовании смеси $Cl_2:CH_4=4:1$ наблюдается достаточно интенсивное, направленное превращение Fe_2O_3 в $FeCl_3$. В продуктах реакции в этих условиях $FeCl_2$ не обнаруживается.

Изучалась зависимость степени превращения оксида железа от продолжительности опыта при 673, 973 и 1173 К и постоянном расходе реагирующей смеси $V=0,05$ л/мин (рис. 2). Как видно, при прочих постоянных параметрах (скорость струи, температура и состав) превращение Fe_2O_3 в $FeCl_3$ на протяжении достаточно длительного времени и больших степеней превращения линейно зависит от продолжительности опыта. Отклонения от линейного роста наблюдаются лишь при больших продолжительностях опыта. При наивысшей температуре (1173 К) замедление наблюдается при продолжительности опыта 30 мин. Превращение при этом превышает 80%.

Исходя из этих результатов температурная зависимость степени превращения Fe_2O_3 в $FeCl_3$ изучалась при постоянной скорости подачи реагентов и продолжительности опыта $\tau=30$ мин. В области линейного роста превращения эти данные приводятся на рис. 3. Как видим, повышение температуры приводит к интенсификации процесса и увеличению степени превращения оксида железа в хлорид. Это следует также из данных, представленных на рис. 2. При температурах выше ~970 К

наблюдается сажевыделение в результате крекинга, которое становится все заметнее с повышением температуры. При низких температурах, особенно при 673 К, процесс сопровождается явно выраженными осцилляциями по температуре. Частота колебаний при этой температуре достигает ≈ 13 с, а амплитуда $20 \div 25$ К. С повышением температуры осцилляции затухают. Обработка данных по температурной зависимости изменения степени превращения Fe_2O_3 в FeCl_3 в координатах Аррениуса (рис. 3) показывает, что точки ложатся на две прямые с различными значениями энергий активации. При низких температурах (до 870 К) $E = 9,2 \pm 1,6$, а при более высоких $20,5 \pm 2,0$ кДж/моль. Эти результаты свидетельствуют, вероятно, о том, что с повышением температуры происходит смена лимитирующих стадий в сложном сопряженном процессе превращения Fe_2O_3 в условиях цепной газофазной реакции хлорирования. Это может быть связано, в частности, с диффузионными процессами. Однако низкие значения энергий активации говорят в пользу цепной природы процесса.

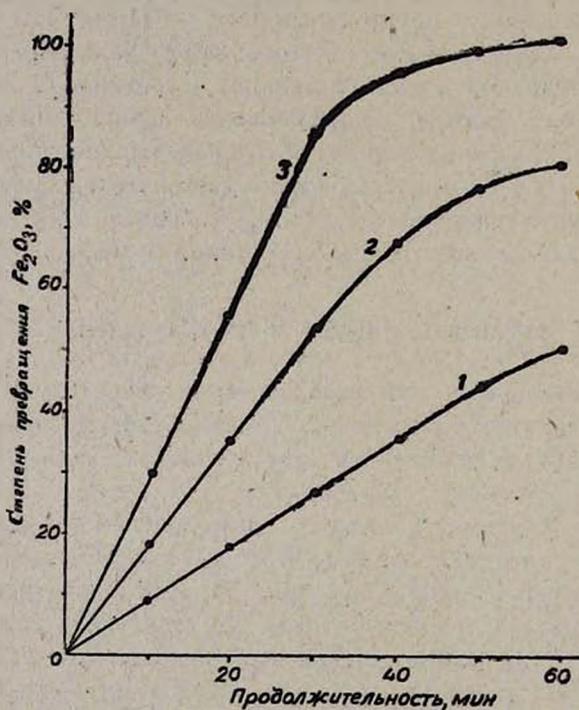


Рис. 2. Зависимость степени хлорирования Fe_2O_3 от продолжительности опыта при различных температурах для смеси состава $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 4 : 1$ при общем расходе $V = 0,05$ л/мин: 1 — 673, 2 — 973, 3 — 1173 К.

С повышением температуры усиливаются также превращения в самой газовой фазе, интенсифицируется образование HCl , падает содержание непревращенного хлора и растет содержание CO в отходящих газах (рис. 4).

Процесс хлорирования с использованием исходной смеси реагентов, более богатой углеводородом ($\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 1 : 1$), изучался при температурах 673, 783, 973 К также при продолжительности опыта 30 мин.

В этом случае изучалось и влияние скорости газового потока на процесс. Расход газовой смеси, подаваемой в реактор, изменяли в пределах от 0,0125 до 0,1000 л/мин. Установлено, что в этом случае в продуктах реакции обнаруживаются два хлорида железа— FeCl_3 и FeCl_2 . Дихлорид при этих температурах плохо возгоняется и в основном остается

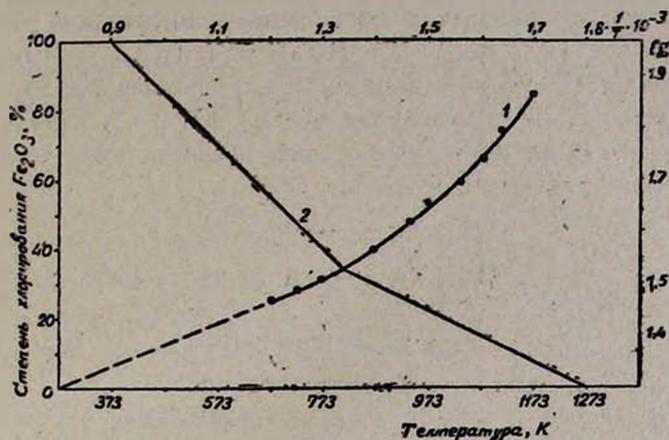


Рис. 3. 1 — Зависимость степени превращения Fe_2O_3 от температуры при соотношении $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 4 : 1$, продолжительности $\tau = 30$ мин и скорости струи $V = 0,05$ л/мин; 2 — зависимость $\lg C$ от $\frac{1}{T}$.

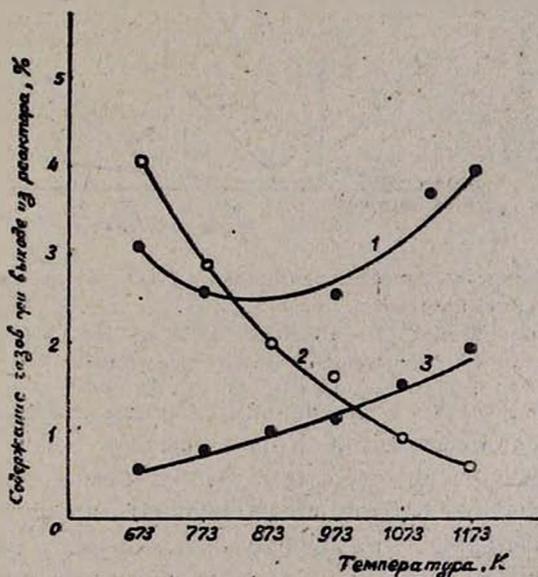


Рис. 4. Зависимость содержания компонентов в газовой смеси от температуры при выходе из реактора: 1 — HCl , 2 — Cl_2 , 3 — CO .

в лодочке, а FeCl_3 хорошо возгоняется и переходит в ловушки и коммуникации. Как показывают данные анализа, при трех изученных температурах относительное превращение в FeCl_2 намного превосходит превращение в FeCl_3 (рис. 5). В экспериментах со смесью $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 1 : 1$ в остатке Fe_2O_3 либо практически не обнаруживается, либо остается в

малых количествах (красная окраска практически исчезает). В лодочке обнаруживаются также Fe_3O_4 , FeO и полностью восстановленное железо. Эти результаты показывают, что восстановительная способность системы для данной газовой смеси более высокая. Она возрастает с увеличением содержания углеводорода в реагирующей смеси. С увеличением содержания углеводорода и уменьшением содержания хлора, естественно, может измениться соотношение концентраций углеводородных радикалов типа $\text{R}(\text{CH}_3)$, $\text{R}'(\text{CH}_2\text{Cl})$, $\text{R}''(\text{CHCl}_2)$ и атомов хлора, ведущих соответственно восстановление и хлорирование. Это связано с тем, что с изменением соотношения между CH_4 и Cl_2 изменяется соотношение скоростей элементарных стадий, обеспечивающих образование вышеуказанных радикалов и атомов Cl .

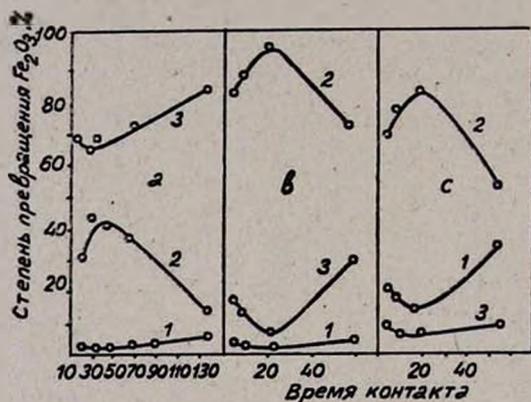
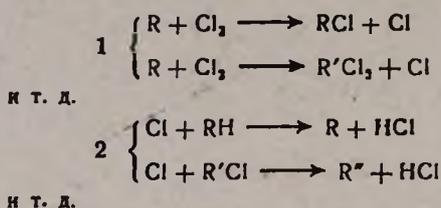


Рис. 5. Зависимость степени превращения Fe_2O_3 от времени контакта при различных температурах: а — 673, б — 873, с — 973 К и продолжительности опыта 30 мин. 1 — содержание FeCl_3 , 2 — содержание FeCl_2 , 3 — содержание лодочки после опыта.

Из рис. 5 видно, что с изменением скорости газового потока выходы хлоридов железа меняются. Кривые выхода FeCl_2 проходят через максимум, а FeCl_3 — через минимум. Это особенно четко проявляется при 973 К. Результаты опытов показывают, что время контакта оказывает существенное влияние на глубину превращения и соотношение концентраций продуктов. Совокупность полученных результатов свидетельствует о взаимосвязи превращений в твердой и газовой фазах. По ходу развития цепного процесса, в зависимости от времени пребывания реагирующей газовой смеси в реакторе, меняются глубина превращения различных радикалов и их соотношения. Это обстоятельство и может приводить к изменению соотношений выходов FeCl_2 и FeCl_3 .

Таким образом, полученные результаты и наблюдаемые закономерности показывают, что газофазные цепные реакции хлорирования

углеводородов, как и целная реакция хлорирования водорода [2], приводят к интенсифицированному превращению Fe_2O_3 в хлориды $FeCl_3$ и $FeCl_2$. Изменением состава реагирующей смеси можно повлиять на соотношение этих продуктов. При определенных составах процесс протекает с образованием только $FeCl_3$.

ԼՐԿԱԹԻ ՔԼՈՐԻՆԵՆՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՐԿԱԹԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՄԵԹԱՆԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԳԱԶԱՑԱԶ ՀՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻՎԱՑԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ե. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ, Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ն. Զ. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ Ե Գ. Յ. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երկաթի օքսիդի (III) քլորացման պրոցեսը քլոր-մեթանի գաղափազ շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ: Ցույց է տրված, որ երկաթի քլորիդների առաջացումն սկսվում է մոտ 650 K-ից: Քլոր-մեթանի խառնուրդի 4 : 1 հարաբերության դեպքում Fe_2O_3 -ը հիմնականում փոխարկվում է $FeCl_3$ -ի: Մեթանի բանակության մեծացումը ($Cl_2 : CH_4 = 1 : 1$) բերում է այն բանին, որ $FeCl_3$ -ի հետ միասին առաջանում է և $FeCl_2$: Ուսումնասիրված են այդ պրոցեսների կինետիկական օրինաչափությունները 600—1200 K շրջանատիճանային ինտերվալում քլոր-մեթան նշված երկու հարաբերությունների պայմաններում:

SYNTHESIS OF FERRUM CHLORIDES FROM FERRUM OXIDE BY THE ACTION OF THE CHLORINE—METHANE CHAIN REACTION

A. H. MANTASHIAN, V. H. MARTIROSSIAN, N. Z. EDIGARIAN
and G. Ts. VARDERESSIAN

The chlorination process of ferrum oxide (III) has been investigated by the action of chlorine-methane gasphase chain reaction. It has been shown that the formation of ferrum chlorides begins at about 650 K. In the case of a chlorine-methane mixture ratio of 4 : 1 Fe_2O_3 is transformed principally into $FeCl_3$.

An increase in the amount of methane ($Cl_2 : CH_4 = 1 : 1$) leads to the fact that $FeCl_2$ is also formed together with $FeCl_3$. The kinetic regularities of these processes have been investigated at a temperature interval of 600—1200 K under conditions of two ratios of chlorine-methane mixtures mentioned above.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манташян А. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, с. 523.
2. Мартиросян В. А., Манташян А. А., Гюльзадян А. А., Арсентьев С. Д. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, с. 751.
3. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 3.
4. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 73.
5. Семенов Н. Н. — О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
6. Булак Л. Г. — Методы термодинамики в металлургии. Л., Недра, 1974.
7. Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л. — Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Труды Московского химико-технологического института. М., 1961, т. 34.
8. Савинкова Е. И., Вильянский Я. Е., Цыганков Ю. М., Малышева Л. Н. — Сборник трудов Уральского политехнического института, 1966, с. 46.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934 : 661.842.532

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ МЕДЛЕННО
ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ФОСФОПОЛУГИДРАТА

II. ГИПСОИЗВЕСТКОВО-ШЛАКОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ
ФОСФОПОЛУГИДРАТА

Г. О. ГРИГОРЯН, Л. Г. БАГИНОВА, А. П. ЗАХАРОВА, А. Б. МУРАДЯН и
Б. Е. КРИСТОСТУРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VI 1984

Исследован процесс активации гранулированного доменного шлака медленно гидратирующимся фосфополугидратом (МГФП) в присутствии извести. Изучаемые образцы подвергнуты рентгенографическому, термографическому и физико-механическому испытаниям. Установлен механизм процесса и доказана возможность активации доменного шлака МГФП в присутствии извести с получением вяжущего повышенной водостойкости и с удлинненными сроками схватывания.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Ранее [1] нами было изучено влияние щелочей, фосфорной кислоты и солей на гидратацию медленно гидратирующегося фосфополугидрата (МГФП).

В данной работе приводятся результаты исследований по активации гранулированного доменного шлака МГФП в присутствии извести с получением гидравлического вяжущего повышенной водостойкости.

Гипс, как известно, отличается высокой прочностью, но низкой водостойкостью. Поэтому очень часто приходится использовать цемент там, где его вполне можно было бы заменить более дешевым гипсом.

В качестве гидравлического вяжущего повышенной водостойкости был предложен смешанный гидравлический гипс на базе высокопрочного полуводного гипса, гидравлических добавок, портландцемента или гранулированных шлаков [2]. Однако получение α -полугидрата сульфата кальция—процесс дорогостоящий.

Нами впервые рассмотрена возможность замены α -полугидрата сульфата кальция фосфополугидратом—отходом производства экстракционной фосфорной кислоты полугидратным методом [3].

Экспериментальная часть

Применялись МГФП Воскресенского п/о «Минудобрения» с содержанием P_2O_5 2%, доменный шлак Руставского комбината с модулями активности и основности: M_n —0,34; M_o —0,98, удельная поверхность измельченного в мельнице и пропущенного через сито № 02—4000 cm^2/g .

Приготавливалось трехкомпонентное гидравлическое вяжущее: фосфополугидрат, доменный шлак и известь. Доменный шлак добавлялся в количестве 10, 25 и 50%, а известь—2,5; 5 и 8%.

Гипсоизвестково-шлаковое вяжущее (ГИШВ) получалось смешением подсушенного МГФП, доменного шлака и извести в течение 10 мин. Затем смесь подавалась в репульпатор, заполненный водой в количестве, необходимом для получения пульпы с удельным весом $1,9 \text{ г/см}^3$ и влажностью 28—32%. После 10—20-минутного перемешивания получается вяжущее с началом схватывания более 2 ч, что дает возможность перекачивать пульпу насосом на дальние расстояния в течение 2 ч. Из этой пульпы были залиты образцы-балочки для физико-механических испытаний. Результаты представлены в таблице.

Таблица

Результаты физико-механических испытаний образцов

Компоненты, вес. %			Сроки схватывания, мин		Предел прочности образцов на сжатие, кгс/см^2 (сутки)												
					воздушное хранение					$\bar{\tau}_{\text{возд}} = 100\%$							
МГФП	дом. шлак	известь	начало	конец	1	7	K_p	28	K_p	1	7	K_p	28	K_p	год	K_p^*	
87,5	10	2,5	255	255									70	0,86	44	0,80	
85,0	10	5,0			35	95	0,41	140	0,44	46	72	0,78	88	0,78			
82,0	10	8,0						128	0,50		57	0,87	50	0,66			
72,5	25	2,5	150	260							80	1,2	105	0,98			
70,0	25	5,0			49	148	0,42	164	0,44	36	144	0,9	196	0,89	221	0,96	
67,0	25	8,0						103	0,53		82	0,96	98	0,86			
47,5	50	2,5	160	315							148	1,1	152	1,03			
45,0	50	5,0			40	135	0,39	141	0,52	11	166	0,92	263	0,92			
42,0	50	8,0									98	1,4	161	0,83			

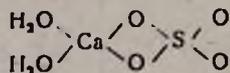
* K_p — коэффициент размягчения

Как видно из таблицы, балочки выдерживались на воздухе и во влажной среде в течение 1, 7, 28 суток и года. Увеличение содержания доменного шлака (при содержании извести до 5%) приводит к увеличению прочностных показателей через 7 суток. Так, при добавке 10, 25 и 50% доменного шлака образцы имели прочность на сжатие через 7 суток (кгс/см^2): при 2,5% извести—70, 80 и 148, а при 5% извести—72, 144 и 166, соответственно. Увеличение же добавки извести до 8% приводит к спаду прочности при всех сроках хранения. В этом случае в растворе образуется избыток оксида кальция и реакция между ним и твердыми алюминатами затягивается на длительное время, т. к. оксид кальция не успевает достаточно быстро входить в состав молекулы сульфоалюмината. При 25% доменного шлака и 5% извести наблюдается интенсивное наращивание прочности при хранении во влажных условиях. Соответственно имеются и высокие коэффициенты размягчения (K_p), что говорит о водостойкости образцов. Увеличение добавки доменного шлака до 50% при 5% извести приводит к снижению прочности в суточном возрасте, что объясняется уменьшением количества сульфатного возбудителя шлака.

- Исходя из результатов, приведенных в таблице, за оптимальный принят следующий состав вяжущего (%): МГФП—70, дом. шлак—25; известь—5. Образцы этого состава были подвергнуты рентгенофазовому и термографическому анализам.

Обсуждение результатов

В работе [4], исходя из представлений о решающей роли крупного катиона в кристаллической структуре силикатов [5] и проводя аналогию между механизмами гидратации полуводного гипса и силикатов, авторы приходят к заключению, что как в структуре гипса, так и в структуре полугидрата основным структурным фрагментом следует считать кальцийсерокислородный радикал.



Гидравлическая активность $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ объясняется неэквивалентностью ионов кальция в структуре и может быть увеличена деформацией полиэдров ионов кальция. При получении же трехкомпонентного вяжущего из МГФП, гранулированного доменного шлака и извести активизированный МГФП взаимодействует с доменным шлаком, в результате чего образуются малорастворимые соединения (гидроалюминаты, гидросиликаты и гидроалюмосиликаты кальция), повышающие водостойкость гипсового камня. Их образование подтверждается результатами химического, физико-химических и физико-механических анализов. Необходимо подчеркнуть, что гидросульфалюминаты образуются в результате реакций, происходящих в жидкой фазе между растворенными в ней компонентами и играют роль структурного компонента, не вызывающего разрушений гипсовых изделий.

На рис. 1 и 2 представлены рентгенограммы и термограммы образцов МГФП с добавкой 5% извести и 25% доменного шлака в разные сроки хранения.

Как видно из рис. 1, рентгенограммы № 1 и 2 имеют одинаковые дифракционные максимумы, уменьшение же интенсивности линий на рентгенограмме № 2 говорит о тенденции образца к образованию новых соединений. На рентгенограмме № 4, наряду с интенсивными линиями гипса, имеются линии новообразований типа двухосновных гидрокальцийсиликатов и алюминатов кальция (d/n —8, 19, 3, 86). Хотя линии двухосновного гидрокальцийсиликата с d/n —3,07; 2,80; 1,83; 1,62 близки к линиям двуводрата и на рентгенограмме отличить их затруднительно, однако наличие на ДТА эндозффекта при 790° и увеличение прочности образцов до 144 кг/см² позволяют сделать вывод об их образовании. Повышенная водостойкость образцов обусловлена образованием малорастворимых гидроалюминатов, гидросульфалюминатов и гидросиликатов кальция, способствующих уплотнению гипсовых изделий.

Оксид кальция и сульфат кальция, вошедшие в соприкосновение со шлаком, взаимодействуют с глиноземом и кремнеземом шлака, образуя гидроалюминаты, гидросульфалюминаты и гидросиликаты кальция с

характерными дифракционными максимумами (d/n): 9,65; 5,65; 5,07; 2,79; 2,68; 1,66 (рентгенограмма № 5). Кроме того, на рентгенограмме, наряду с интенсивными линиями двуводрата, проявляются и линии средней интенсивности гидросиликатов кальция с d/n : 1,98; 1,92; 1,87; 1,82; 1,78. На ДТА этих образцов имеется два эндозффекта в интервале 130—200°, соответствующие температурам дегидратации гипса и частично гидросиликатов кальция и гидросульфалюмината кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 30H_2O$. Эндозффект при 790°—вторая степень дегидратации гидросульфалюмината и гидросиликата кальция— $2CaO \cdot SiO_2 (2-4)H_2O$.

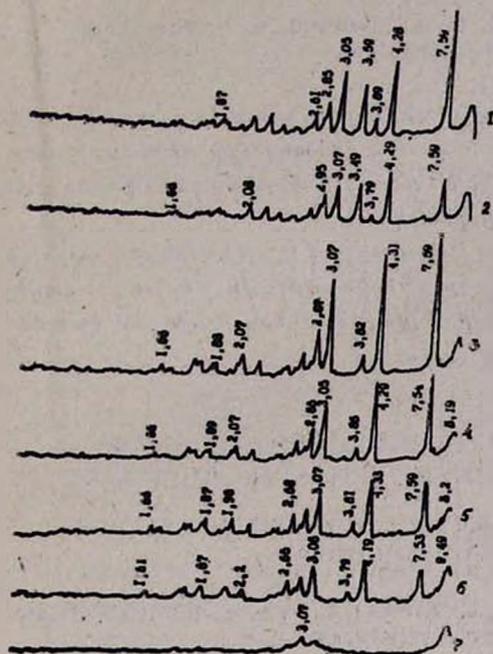


Рис. 1. Рентгенограммы образцов в различные сроки хранения: 1—МГФП—сутки; 2—ГИШВ—сутки; 3—МГФП—7 сут.; 4—ГИШВ—7 сут.; 5—ГИШВ—28 сут.; 6—ГИШВ—год; 7—доменный шлак.

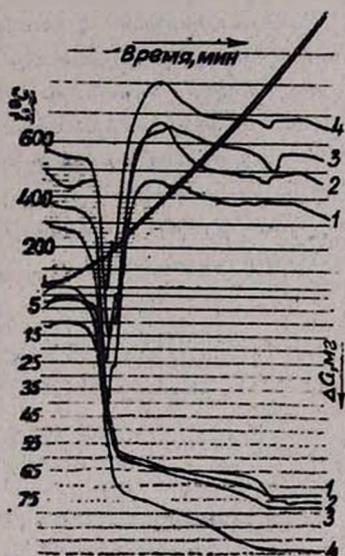


Рис. 2. Дериватогаммы образцов: 1—ГИШВ—год, 2—ГИШВ—7 сут., 3—МГФП—7 сут., 4—ГИШВ—28 сут.

На рентгенограмме № 6 интенсивность линий двуводрата еще более уменьшается, а наиболее интенсивными становятся линии гидроалюмосиликатов кальция с d/n : 7,37; 4,19; 2,75; 1,76. Имеются также линии средней и низкой интенсивности гидросиликатов кальция с d/n : 3,79; 3,02; 2,84; 2,65. Высокосульфатная форма гидросульфалюмината кальция в результате гидролиза переходит в низкосульфатную форму $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ с d/n : 9,48; 3,79; 2,75 с выделением $Al(OH)_3$, который частично кристаллизуется в гипсит. Линия 4,19 становится самой интенсивной, т. к. линия гипсита накладывается на интенсивную линию гидроалюмосиликата кальция. На ДТА эндозффект при 420° говорит о дегидратации гипсита, экзоэффект при 720°—о наличии низкосульфатной формы гидросульфалюмината кальция [6].

Таким образом, путем сочетания МГФП, доменного шлака и извести получено гидравлическое вяжущее повышенной водостойкости с K_p 0,96, которое может быть успешно применено при заполнении закрепного пространства в горных выработках, в конструкции дорожных покрытий и т. д. [3, 7].

ԴԱՆԴԱԿ ՀԻԴՐԱՏԱՑՎՈՂ ՅՈՍՅՈՎԻՍԱԶԻԴՐԱՏԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

11. ԴԻԳՍԱԿՐԱ-ԵՐԱՄԱՅԻՆ ԿԱԳԱԿՑՈՂ ՆՏՈՒՔ ՅՈՍՅՈՎԻՍԱԶԻԴՐԱՏԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ, Ա. Պ. ԶԱԽԱՐՈՎԱ, Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ
և Բ. Ե. ԿՐԻՍՏՈՍՏՈՒՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հատիկավորված դոմենյան խարամի ակտիվացման պրոցեսը դանդաղ հիդրատացվող ֆոսֆոկիսահիդրատով կրի ներկայությամբ: Փորձարկվող նմուշները ենթարկվել են ռենտգենոգրաֆիական, թերմոգրաֆիական և ֆիզիկոմեխանիկական փորձարկման:

Հաստատված է պրոցեսի բիմիզմը: Ապացուցված է, որ դոմենյան խարամի ակտիվացումը ֆոսֆոկիսահիդրատով կրի ներկայությամբ բերում է բարձր ջրակայունությամբ և ամրացման երկարաձգված ժամկետով օժտված կապակցող նյութի ստացմանը:

A STUDY OF THE HYDRATION PROCESS OF SLOW HYDROLIZABLE CALCIUM SULPHATE (PHOSPHOSEMIHYDRATE)

11. GYPSUM—LIME—SLAG BINDERS ON THE BASIS OF CALCIUM
SULPHATE (PHOSPHOSEMIHYDRATE)

G. H. GRIGORIAN, L. G. BAGINOVA, A. N. ZAKHAROVA, A. B. MOURADIAN
and B. E. KRISTOSTOURIAN

The activation process of granulated blast-furnace slag by slow hydrolizable phosphosemihydrate has been studied in the presence of lime.

The specimens under study have been tested by X-ray, thermographical and physicommechanical methods.

The chemism of the process has been established. It has been proved that the activation of the blast-furnace slag by phosphosemihydrate in the presence of lime leads to the formation of binders exhibiting high waterproof properties and a prolonged binding period.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Захарова А. П., Паронян Г. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 542.
2. Волженский А. В., Роговой М. И., Стамбулко В. И. — Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие и изделия. М., Госстройиздат, 1960, с. 51.
3. Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Захарова А. П., Кристостурян Б. Е. — Производство и применение в строительстве вяжущих и изделий на основе фосфогипса. Тезисы докладов. Каунас, 1983, с. 23.

4. Теймуров Г. С., Мустафаев Н. М., Чирагов М. И., Мамедов Х. С. — Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1979, т. 15, № 8, с. 1489.
5. Белов Н. В. — Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., Изд. АН СССР, 1961, с. 62.
6. Cumulative alphabetical and Grouped numerical Index of x-ray diffraction data ASTM Including the fifth Set of cards, 1953.
7. Прайнтис Э. А., Хохлянов В. Б., Кучеряева Г. Д., Бачаускене М. К., Розенберг Т. И. — Производство и применение в строительстве вяжущих и изделий на основе фосфогипса. Тезисы докладов. Каунас, 1983, с. 78.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 15—20 (1986 г.)

УДК 546.185 : 545.422.4

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИТИЕВЫХ ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Б. В. ПЕТРОСЯН, Ю. П. ТАРЛАКОВ, А. П. СИЗОНЕНКО и В. Д. ХАЛИЛЕВ

Поступило 2 XII 1983

Определена граница стеклообразования в системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—LiF}$, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3\text{—LiF}$ и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—MgF}_2\text{—LiF}$.

Исследована структура стекол этих систем методом ИК спектроскопии, а также идентифицированы продукты их кристаллизации методом рентгенофазового анализа.

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

Особый интерес для создания новых оптических материалов с высоким коэффициентом дисперсии представляют фторфосфатные стекла [1, 2], которым в настоящее время уделяется большое внимание.

Настоящая работа посвящена изучению роли фторидов (Li, Al, Mg) в литийфторосодержащих фторфосфатных системах на основе метафосфата бария.

Экспериментальная часть

Синтез стекол в количестве 30—40 г проводился по известной методике [3] в закрытых тиглях из стеклоуглерода марки СУ-2000 при 950°, в течение 60 мин в атмосфере осушенного аргона. Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол при температурах, соответствующих максимуму на кривых ДТА, сняты на дифрактометре ДРОН 1.5 CuK α с Ni-фильтром. ИК спектры стекол и продуктов их кристаллизации получены на спектрофотометре UR-20. Образцы для съемки готовились с использованием стандартной методики вакуумного прессования с бромидом калия.

Обсуждение результатов

Изучение стеклообразования в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—LiF}$ показало, что концентрации вводимых компонентов составляют (мол. %): $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 100—45, LiF—55. В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3\text{—LiF}$ за счет совместного

присутствия фторидов алюминия и лития область стеклообразования значительно расширяется, при этом получаются стекла с максимальной концентрацией AlF_3 до 45 мол. % и стекол с максимальной концентрацией LiF до 73 мол. %, суммарная же концентрация фторидов достигает 85 мол. %.

В работе [3] авторами была определена граница стеклообразования в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—MgF}_2$. Максимальная концентрация фторида бария доходила до 70 мол. %.

Наше исследование показало, что область стеклообразования в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—MgF}_2\text{—LiF}$ расположена равномерно между составами, обогащенными MgF_2 и LiF . Максимальная суммарная концентрация фторидов при этом составляет 75 мол. %.

Строение исходного стекла, состав которого соответствует метафосфату бария, подобно кристаллическому аналогу, определяется наличием одномерных цепочечных полифосфатных фрагментов, валентные колебания которых характеризуются в основном частотами, лежащими в интервалах 1310—1260, 1160—1060, 1020—870 и 770—670 см^{-1} , отвечающих колебаниям $\nu_{as}\text{PO}_2$, νPO_2 , $\nu_{as}\text{POP}$ и νPOP соответственно (рис. 1, (кр. 1, 1')).

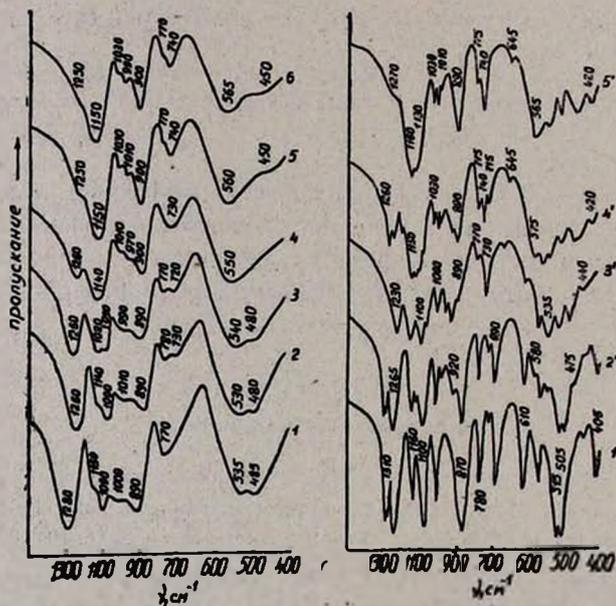


Рис. 1. ИК спектры поглощения некоторых стекол (1—6) и продуктов их кристаллизации (1'—5') системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—LiF}$ (4 мг в 700 мг КВг, скорость сканирования — 160 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$): 1, 1' — $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, 2, 2' — 10, 3, 3' — 30, 4, 4' — 50, 5*, 5'* — 60, 6* — 65 мол. % LiF .

* Стекла при отливе частично кристаллизовались.

Во всех случаях введение фторидов (LiF , $\text{LiF} + \text{AlF}_3$ и $\text{LiF} + \text{MgF}_2$) приводит к разрыву метафосфатных структурных единиц и появлению в структуре стекла фосфатных фрагментов с меньшей степенью полимеризации тетраэдров. Такое предположение сделано на основании монотонного уменьшения интенсивности полосы с максимумом $\approx 1260 \text{ см}^{-1}$

[4, 5], связанного, как известно, с уменьшением количества метафосфатных группировок.

Из спектров видно, что в псевдобинарной системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{LiF}$ наиболее существенные изменения наблюдаются начиная с концентрации $\text{LiF} \geq 50$ мол. %. При этом в структуре стекла преобладают пирофосфатные анионы с поглощениями при ≈ 1150 ($\nu_{as} \text{PO}_3$), 900 ($\nu_{as} \text{POP}$), $\approx 730-740$ ($\nu_s \text{POP}$), $\approx 560 \text{ см}^{-1}$ ($\delta_{as} \text{PO}_3$) (рис. 1, кр. 2—6). При этом появление полос с максимумами при ≈ 770 и $\approx 740 \text{ см}^{-1}$ дает основание предположить наличие в структуре стекла группировок типа (PO_3F) [3].

Изучение продуктов кристаллизации стекол с помощью рентгенограмм показывает, что до 20 мол. % LiF имеем в основном $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ($d = 4,25; 4,19; 3,48; 3,35 \text{ \AA}$) (кр. 1', 2'); при 30 мол. % — $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($d = 7,76; 3,63; 3,51; 3,35 \text{ \AA}$) (кр. 3'); при 40—50 мол. % и более — $\delta\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($d = 3,93; 2,81; 2,72 \text{ \AA}$), $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($d = 4,42; 4,05; 3,23; 2,91 \text{ \AA}$) и BaPO_3F ($d = 4,72; 3,43; 3,11; 2,19 \text{ \AA}$) (кр. 4', 5').

Как было отмечено ранее [4, 6], колебания связей $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ очень чувствительны к типу катиона и степени полимеризации. Действительно, в псевдотройной системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{AlF}_3 - \text{LiF}$ с эквимолекулярным соотношением фторидов уже начиная с 25 мол. % AlF_3 под влиянием катиона алюминия происходит разрушение метафосфатных цепей с образованием главным образом пирофосфатных структурных единиц (рис. 2, кр. 3—5), а также сильное смещение частот колебаний связей $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ (по сравнению с литиевым аналогом частоты валентных колебаний смешаются на $\approx 30-40 \text{ см}^{-1}$). Резкое увеличение полуширины полосы в области деформационных колебаний групп PO_3 ($500-700 \text{ см}^{-1}$) указывает на существование группировок типа $\text{Al}(\text{O,F})_6$ (рис. 2, кр. 4—5) [5, 7].

Смещение частот поглощения $765 \rightarrow 750 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_s \text{POP}$), $945 \rightarrow 920 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{as} \text{POP}$), $1180 \rightarrow 1150 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{as} \text{PO}_3$), а также уменьшение полуширины полосы при 575 см^{-1} в стекле состава $20\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 12\text{AlF}_3 - 68\text{LiF}$ подтверждают вышесказанное (рис. 2, кр. 5,6). Предполагается, что алюминий в таком количестве большей частью остается в виде фторидных группировок, а фосфатные структурные единицы в основном связаны с литием.

Соответственно происходят изменения составов кристаллических фаз (кр. 6'). На рентгенограммах кристаллической фазы основными для данного стекла являются полосы соединений BaPO_3F , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и LiAlF_4 ($d = 5,52; 3,58; 2,91; 2,27 \text{ \AA}$).

В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{MgF}_2 - \text{LiF}$ полосы поглощения стекол, содержащих более 30 мол. % фторидов, также изменяют свое расположение в интервале $1200-900$ и $600-400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, кр. 3—5). Следует отметить, что основной максимум в этом случае более узкий и менее разрешенный, чем в стеклах, содержащих алюминий (рис. 2, кр. 4, 5). Это можно объяснить, во-первых, более близкими частотами колебаний пирофосфатов бария, магния и лития и, кроме того, возможностью образования пиро- и ортофосфатных группировок со смешанными катионами, например: BaMgP_2O_7 ($d = 3,40; 3,18; 2,22; 2,20 \text{ \AA}$), LiBaPO_4 ($d = 4,39; 3,07; 2,20 \text{ \AA}$).

В области деформационных колебаний наблюдается незначительное увеличение полуширины полосы при $\approx 570 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром стекол, обогащенных алюминием (рис. 3, кр. 3—5 и рис. 2 кр. 4, 5).

Структура стекол многофторидной области (50 мол. % и более), как и предыдущих, определяется наличием пиро-, ортогруппировок, монофторфосфатных и фторидных группировок [3]. Судя по спектрам поглощения в этой области, частичное замещение MgF_2 на LiF (стекло состава 30 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ —65 LiF —5 MgF_2) не приводит к дополнительному изменению основных структурных единиц в стекле (рис. 2, кр. 4, 5). Изучение ИК спектров дает основание предположить плавное замещение Mg на Li в пирофосфатных и ортофосфатных группировках.

Таким образом, ИК спектральный и рентгенофазовый анализы показывают, что в системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — LiF , $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — AlF_3 — LiF и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — MgF_2 — LiF взаимодействует, в основном, с фосфатной составляющей и функционирует как компонент, разрушающий фосфатные цепи.

AlF_3 , кроме разрушения фосфатных группировок, по мере увеличения его количества способствует также их «вшиванию» с образованием смешанных алюмооксифторидных группировок. Предполагается, что участие MgF_2 при стеклообразовании осуществляется преимущественно в виде фторидных группировок.

ԼԻԻՆՈՒՄԱԿԱՆ ՆՏՐՈՆՈՍՅԱՏԱՏԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Վ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, ՅՈՒ. Պ. ՏԱՌԱԿՈՎ, Ա. Պ. ՍԻՋՈՆԵՆԿՈ Է Վ. Դ. ԿԱԼԻԼԵՎ

Որոշված է ապակեգոյացման սահմանը $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — LiF , $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — AlF_3 — LiF և $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — MgF_2 — LiF համակարգերում: Ուսումնասիրված է այդ համակարգերի ապակիների կառուցվածքը և սպեկտրոսկոպիական մեթոդով: Ոննտգենաֆազային անալիզի մեթոդով նույնականացված են նրանց բյուրեղացումից առաջացած նյութերը:

IR SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF LITHIUM FLUOROPHOSPHATE GLASSES

B. V. PETROSSIAN, Yu. P. TARLAKOV, A. P. SIZONENKO and V. D. KHALILEV

The vitrification limits in $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — LiF , $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — AlF_3 — LiF and $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — MgF_2 — LiF systems have been determined.

The structure of glasses in these systems has been investigated by IR spectroscopy while the products formed by their crystallization have been identified by X-ray diffraction.

Լ Ի Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Авт. свид. 535235, СССР /Васильяк Я., Вахрамеев И. В., Журавлев Г. И., Халилев В. Д., Борисов Б. А., Клоцвог. Е. Н.—Бюлл. изобр., 1978, № 22.
2. Авт. свид. 610811, СССР /Халилев В. Д., Игитханян Ю. Г., Джавукян С. Г., Журавлев Г. И.—Бюлл. изобр., 1978, № 22.

3. Халилев В. Д., Петровская М. Л., Николина Г. П.—Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 6, с. 508.
4. Черчес Г. Х., Печковский В. В., Кузьменков М. И., Бараникова Т. А.—Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 2, с. 233.
5. Тарлаков Ю. П., Халилев В. Д., Погосян М. А.—Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 2, с. 175.
6. Almeida R. M., Mackenzie D. J.—J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 40, p. 535.
7. Пронкин А. А., Ильин А. А., Макеев А. А., Торлаков Ю. П., Осипов Н. В.—Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 5, с. 622.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 20—31, (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.1+66:095.25+661.528+678.6

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Г. О. ТОРОСЯН и А. Х. НАЗАРЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VI 1984

В обзоре рассмотрены и систематизированы литературные данные по применению межфазного катализа в синтезе полимеров. Основное внимание уделено процессу катализа: выяснению влияния катализаторов, органических растворителей, щелочи на реакцию поликонденсации.

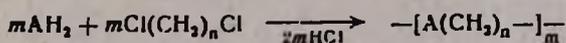
Метод межфазного катализа нашел широкое применение во многих областях органической химии. Он успешно применяется в синтезе симметричных и несимметричных эфиров и тиоэфиров, сложных эфиров, амидов и аминов, множества других органических реагентов [1—5]. При помощи межфазного катализа осуществляются реакции окисления, отщепления, силилирования, ряд именных реакций—Рейсера, Михаэля, Дарзана, Виттига, Хорнера, Кори и т. д. В последнее время начались исследования по применению метода межфазного катализа в реакциях поликонденсации.

Межфазная поликонденсация известна давно. Еще в 1898 году ее принципиальную возможность описал Айхорн [6]. Он получил поликарбонаты взаимодействием толуольного раствора фосгена с водно-щелочным раствором гидрохинона или резорцина. В 50 годы появились патенты по использованию четвертичных аммониевых солей в синтезе полимеров [7—9]. При обсуждении влияния третичных аминов на поликонденсацию фосгена с жирноароматическими гликолями высказано предположение, что третичные амины образуют с фосгеном соли аммония, которые, переходя из водной фазы в органическую, взаимодействуют с гликолем [10]. Систематические исследования по межфазной поликонденсации проведены Коршаком с сотр. [11]. С целью увеличения межфазной поверхности многие исследователи применяли различные эмульгаторы, например, Коршак с сотр. [12] предлагают применять катамин А (алкилбензилдиэтиламмонийхлорид, алкил —C₁₀—C₁₆), широко из-

вестный в настоящее время катализатор межфазного переноса [13, 14]. Считалось, что если поликонденсация имеет место на границе раздела фаз, то эмульгатор увеличивает поверхность раздела несмешивающихся жидкостей. Интересно отметить, что в описании эксперимента межфазной поликонденсации Коршак предлагает наряду с эмульгатором применять в качестве катализатора ТЭБАХ (триэтилбензиламмонийхлорид) — известный катализатор Макоши в реакциях межфазного катализа [15]. Катализ в реакциях поликонденсации обсуждался в недавнем обзоре [16], отдельная глава отводится катализу с помощью третичных аминов.

Каталитическое влияние четвертичных аммониевых солей на поликонденсацию фосгена с 2,2-ди(4-окси-3-метилфенил)пропаном отмечено Колесниковым с сотр. [17]. Авторы предполагают, что каталитическим действием обладают третичные амины и четвертичные аммониевые соли (ЧАС), не образующие нерастворимых продуктов при действии фосгена. Предполагается, что активны те ЧАС, которые способны претерпевать перегруппировки Стивенса и превращаться в третичные амины [17].

При исследовании поликонденсационных процессов модельной может служить реакция дигалоалканов с органическими кислотами в двухфазных каталитических системах [18—28] которую можно представить общей схемой:



Применение гликолей или тиогликолей наряду с дигалоалканами открывает возможность синтеза продуктов поликонденсации.

Имаи с сотр. при изучении поликонденсации бисфенола А с 4,4-дифенилоксиддисульфохлоридом сделано предположение, что в условиях межфазного катализа бисфенол образует ионную пару с четвертичным аммониевым катионом, которая лучше растворяется в органической фазе, чем бисфенолят любого щелочного металла [29]. Это приводит к улучшению контакта мономеров в органической фазе и увеличению молекулярной массы полимеров. В синтезе полисульфонатов высокую активность проявляют бромистый тетрабутиламмоний и дициклогексил-18-краун-6 (табл. 1). Высокую молекулярную массу обеспечивает применение хлорированных углеводов, а также нитробензол, анизол (табл. 2). В системах с краун эфирами лучше работать с едким кали, а в случае четвертичных аммониевых солей тип гидроокиси почти не влияет на ход реакции [29] (табл. 1).

Имаи с сотр. осуществили синтез эластомерных полисульфидов в условиях межфазного катализа по схеме [30]:



где $\text{R} = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_6, -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$; $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6, (\text{CH}_2)_{10}$

В качестве катализатора применяли краун-эфиры, четвертичные аммониевые соли. Наличие катализатора не влияет на выход полимера, однако увеличивает его вязкостные характеристики. Особенное увеличение молекулярной массы наблюдается в случае 18-членных краун-эфиров с

добензо- и дициклогексано-группами, а также в присутствии симметричной четвертичной аммониевой соли—тетрабутиламмонийхлорида. Наибольшая молекулярная масса (50000—75000) получается при 80° в отсутствие растворителя. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 1

Синтез ароматических полисульфонатов и полифосфонатов с различными катализаторами в системе CH_2Cl_2 —вода*

Катализатор	[η]**, дл/г			
	полисульфонаты		полифосфонаты	
	NaOH	KOH	NaOH	KOH
—***	0,20	—	0,05	0,05
Тетрабутиламмоний хлорид (ТБАХ)	1,44	—	0,58	0,36
Триэтилбензиламмоний хлорид (ТЭБАХ)	1,02	—	0,21	0,21
Цетильтриметиламмоний хлорид (ЦТМАХ)	1,19	—	0,60	0,70
Цетильтрибутилфосфоний бромид (ЦТБФБ)	—	—	0,33	0,28
15-Краун-5 (15-К-5)	1,31	1,28	0,09	0,21
18-Краун-6 (18-К-6)	0,99	1,11	0,14	0,30
Дибензо-18-краун-6 (ДБ-18-К-6)	0,95	1,02	0,09	0,59
Дициклогексано-18-краун-6 (ДЦ-18-К-6)	1,28	1,48	0,19	0,64
Дибензо-24-краун-8 (ДБ-24-К-8)	1,03	1,09	0,10	0,17
Дициклогексано-24-краун-8 (ДЦ-24-К-8)	0,80	1,13	0,24	0,50

* Поликонденсация проводится взаимодействием 2,5 ммол реагентов и 0,05 ммол катализаторов в 3,5 мл CH_2Cl_2 в 5 мл NaOH при 20° за 2—3 ч.

** [η] измерены в 1,1,2,2-трихлорэтаноле при 30°.

*** За 24 ч.

Таблица 2

Синтез ароматических полиэфиров в различных органических растворителях в присутствии ДЦ-18-К-6

Растворитель	T, °C	Время, ч	[η]*, дл/г
CH_2Cl_2	20	24	0,84
CHCl_3	20	24	0,53
1,2-Дихлорэтан	20	24	0,42
Нитробензол	20	24	0,47
"	80	2	0,51
"	100	1	0,42
Ацетофенон	20	24	0,33
Анизол	20	24	0,31

* [η] измерены в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле при 30°.

Синтез полисульфидных эластомеров из тех же реагентов в неводных средах приводит к более низкомолекулярным полимерам [31, 32].

Почти одновременно с этими сообщениями появились и другие работы о синтезе полисульфидов [33, 34], взаимодействием полисульфида натрия в 10—15% водном растворе NaOH с дихлорэтаном. В качестве катализатора применяется гидроокись тетрабутиламмония. Полиреакция в присутствии межфазного катализатора длится всего 5 мин, а в отсутствие его—45 мин. В качестве растворителя применяется дихлорметан, продукты поликонденсации которого не обнаружены. В связи с этим следует отметить, что при проведении ряда реакций алкилирования в двухфазной каталитической системе, где в качестве растворителя применяется дихлорметан, обнаруживаются и продукты его конденсации [18, 20].

Таблица 3

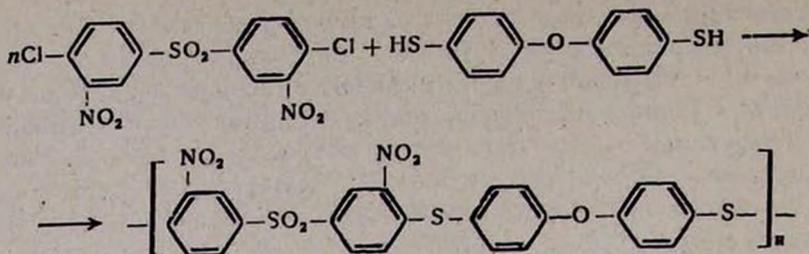
Влияние катализаторов на вязкостные характеристики полисульфидов [30], образованных поликонденсацией* 1,4-дибромбутана с 1,6-гексадитиолом

Катализатор (условные обозначения)	Выход полимера, %	$[\eta]**$, дл/г
15-К-5	99	0,73
18-К-6	88	0,73
ДБ-18-К-6	94	0,93
ДЦ-18-К-6	95	0,84
ДБ-24-К-8	92	0,63
ДЦ-24-К-8	90	0,49
ТБАХ	99	0,83
ЦТМАХ	83	0,58
ПЭГ-2000	93	0,55
Без катализатора	99	0,51

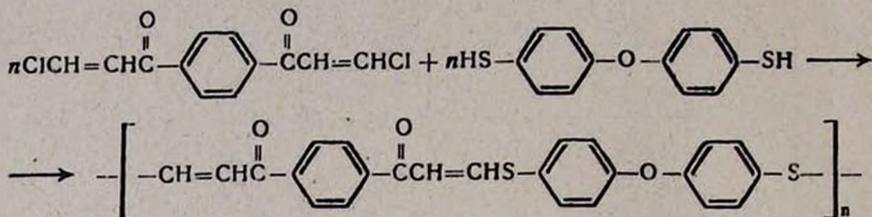
* Поликонденсация проводится взаимодействием 2,5 ммол мономеров и 0,05 ммол катализатора в 5 мл 1,01 н водного раствора едкого кали при 80° за 24 ч.

** $[\eta]$ измерены в хлороформе при 30°.

Известно, что нуклеофильное замещение в ароматическом кольце катализируется в условиях межфазного катализа [15, 35, 36]. В качестве модели такой реакции можно рассматривать нуклеофильное замещение 4-бромнитробензола под действием фенолята натрия [35]. Скорость реакции зависит от растворителя. Так, в неполярных растворителях реакция протекает значительно медленнее, чем в полярных. При добавлении краун-эфиров к неполярным растворителям скорость арилирования резко возрастает. Это использовано в синтезе полимеров, содержащих ароматические кольца в цепи [37]. Показано, что в реакцию поликонденсации с 4,4'-димеркаптодифенилоксидом успешно вступают соединения типа бис(4-хлор-3-нитрофенил)сульфона.

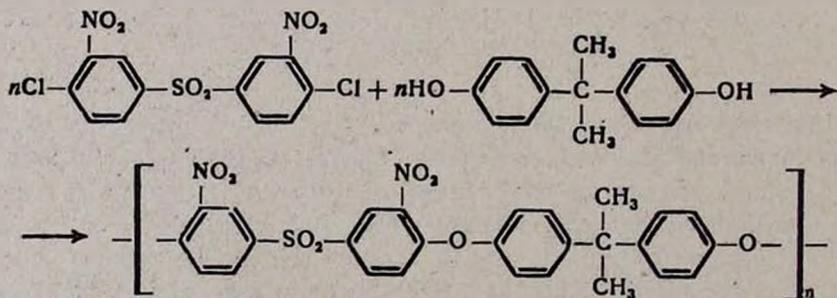


В качестве катализаторов применяются краун-эфиры, четвертичные аммониевые соли, соли фосфония. Та же реакция в апротонных растворителях осуществляется при более высокой температуре (80°), а молекулярная масса полученного полимера уступает таковой при межфазной поликонденсации. Теми же авторами осуществлено нуклеофильное замещение у кратной связи.



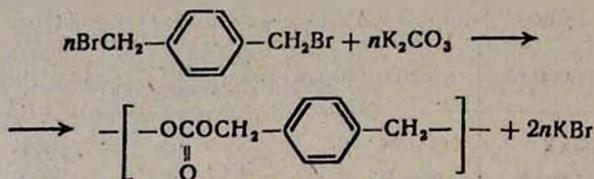
Если процесс осуществляется в двухфазной системе хлороформ—водный раствор едкого кали, то влияние катализатора незначительно. Однако присутствие краун-эфиров увеличивает начальную скорость процесса.

Известно, что ароматические полиэфиры (полифениленоксиды) с высокой молекулярной массой получают взаимодействием активированных ароматических дигалогенидов с бисфенолом А в полярных растворителях [38—40]. Иман с сотр. описывает аналогичную конденсацию в условиях межфазного катализа, приводящую к образованию соответствующего полимера с более высокой молекулярной массой [41]:



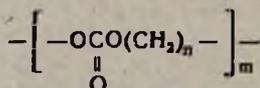
По результатам работы установлено, что дихлорметан эффективнее многих испробованных растворителей—хлороформа, нитробензола, анизола, 1,2-дихлорэтана. Следует отметить, что в этом случае не отмечены продукты поликонденсации дихлорметана. Испытан широкий спектр катализаторов—краун-эфиры, четвертичные аммониевые соли, полиэтиленгликоли, самый эффективный—дициклогексано-18-краун-6. Показа-

До последнего времени применение поташа в реакциях алкилирования ограничивалось лишь его щелочной функцией. Рядом японских авторов показана возможность использования поташа и в качестве мономера [45, 46]. В принципе применение поташа исключает синтез поликарбонатов с применением ядовитого фосгена. Оказалось, что поташ способен реагировать с 1,4-бис-бромметилбензолом и образовать полимер с относительно высокой молекулярной массой. Реакция имеет место в присутствии 18-краун-6 в бензоле и дioxане. Процесс исследован довольно детально. Наивысший выход (50—60%) и молекулярную массу (12000) получают в диглиме с каталитическим количеством 18-краун-6.



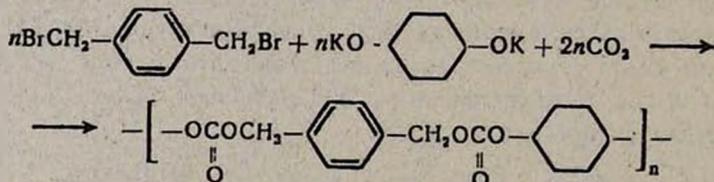
В этом случае полиэтиленгликоль является малоэффективным катализатором. Важно учитывать соотношение катализатор: поташ, наилучшие выходы получаются при соотношении 1:10. Следует отметить, что карбонаты лития и натрия малоэффективны, а карбонаты других металлов (Ag, Zn, Ba, Sr, Ca) совершенно неэффективны.

В случае 1,2-дибромэтана и 1,3-дибромпропана, как и следовало ожидать, получаются поликарбонаты с хорошими выходами и молекулярными массами (25000—30000).

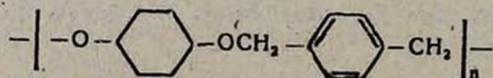


Интересно, что в обычном межфазном катализе применение поташа в синтезе эфиров угольной кислоты без использования фосгена, предложено значительно позже [47]. Однако здесь реакция идет лишь в присутствии кислого углекислого калия. В качестве катализатора применяется метилтриоктиламмонийхлорид.

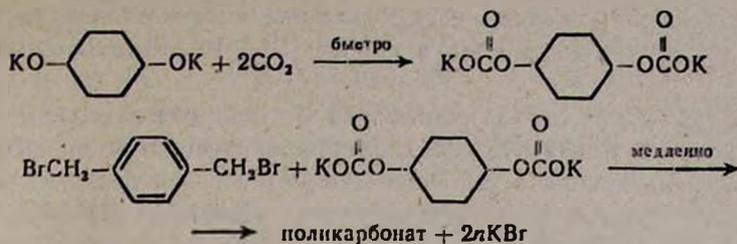
Предлагается синтез линейных поликарбонатов взаимодействием CO_2 с 1,4-дибромметилбензолом и дикалий гликолятом [48, 49].



Реакция осуществляется в среде дioxана, катализатор—18-краун-6. Очевидно, что в этом случае реализуется трехфазная каталитическая система газ—жидкость—твердое тело, которая не часто встречается на практике. В отсутствие катализатора получаются следы поликарбоната, а без CO_2 образуется.



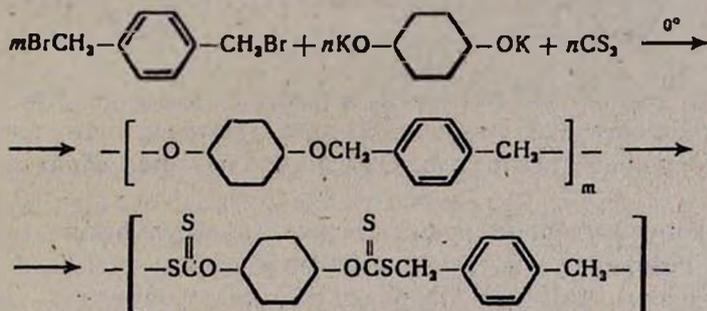
Авторами предлагается следующий механизм полиреакции.



Вторая стадия протекает медленнее в отсутствие катализатора. Авторами выявлено влияние различных краун-эфиров на реакцию поликонденсации [49].

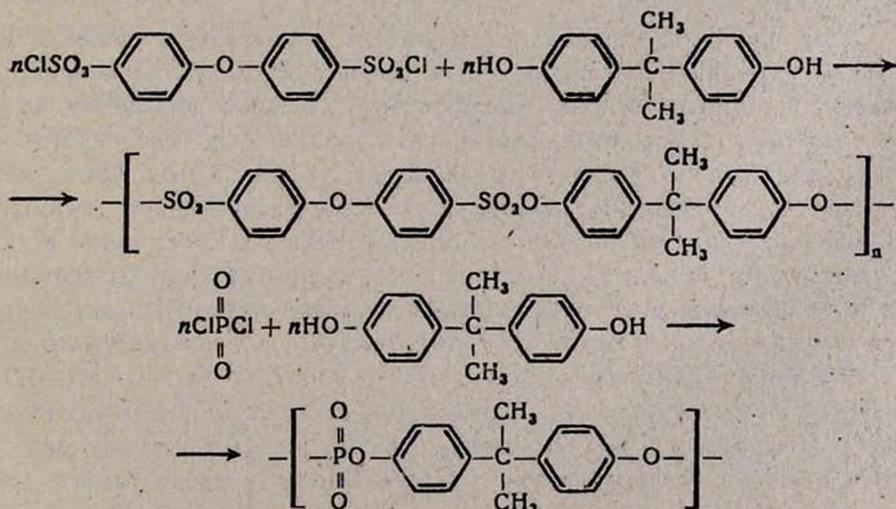
Поликарбонаты получают также при замене дикалиевой производной 1,4-циклогексанола аналогичными производными 1,4-диоксиметилбензола и бисфенола А.

Замена двуокиси углерода на сероуглерод приводит к синтезу интересных серосодержащих полимеров [50].



Предполагается, что одновременно имеют место нуклеофильная атака аниона алкоголята на бромпроизводное и присоединение тиокарбоната. Реакция осуществляется как в апротонных диполярных растворителях, так и в диоксане, бензоле и т. д. в присутствии 18-краун-6.

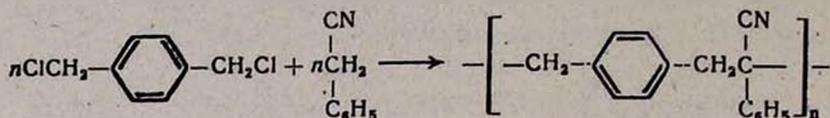
В условиях межфазного катализа синтезированы полисульфонаты и полифосфонаты [29, 51—54].



В отсутствие катализаторов получают низкомолекулярные продукты. Прекрасно иллюстрируется влияние катализаторов на молекулярную массу поликонденсата в работе [51]. Результаты приведены в табл. 1.

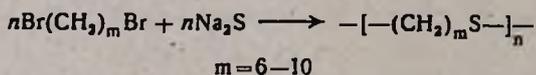
При синтезе сложных полиэфиров из дикалиевых солей дикарбоновых кислот и алифатических дибромидов проводится сравнение процесса поликонденсации в условиях межфазного катализа с таковыми в диполярных апротонных растворителях (ДМФА, ДМАА, ДМСО, ГМФТА). Однако для этого конкретного случая преимущества межфазного катализа не обнаружены [54].

Рассмотренные нами выше работы посвящены синтезу гетероцепных полимеров. Однако метод межфазного катализа можно распространить и на карбоцепные полимеры [55—57]. Синтез осуществляется поликонденсацией 1,4-бис-хлорметилбензола с фенилацетонитрилом и родственными соединениями.



В этом случае наибольшая молекулярная масса получается в присутствии четвертичной аммониевой соли. Интересно, что здесь едкий натр эффективнее едкого кали. Обычно наблюдается обратный эффект [2—5].

Высокомолекулярные ароматические полисульфиды получены в условиях межфазного катализа поликонденсацией сульфида натрия с дибромалканами [51, 58]. Наибольшую каталитическую активность проявляет цетилтрибутилфосфонийхлорид.



Полиэфиры синтезированы взаимодействием бисфенола А с 1,4- или 1,3-бис-бромметил(хлорметил)бензолами в условиях межфазного катализа [59].

Установлено, что природа растворителя, температура процесса, количество применяемой гидроокиси не влияют на молекулярную массу и выход полимера. Авторы отмечают относительное повышение выходов в случае применения бромметильных производных бензола. Эти же авторы синтезировали полимеры на базе 1,4- или 1,3-бис-бромметил-^βбензолов и себациновой кислоты. *пара*-Изомер проявляет меньшую активность по сравнению с *мета*-изомером. Реакция имеет место в смеси ацетонитрил: бензол (1 : 1) при 80°. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве катализатора аликвота-336. Однако следует отметить, что молекулярная масса полученных продуктов невысока—около 4000 [60].

Иман с сотр. изучали поликонденсацию 1,4-бис-хлорметилбензола с бензолсульфамидом [61]. Из широкого спектра применяемых растворителей наиболее эффективным оказался бензол, в среде которого по-

лучаются полимеры с наибольшим выходом и наибольшей вязкостью. Из катализаторов эффективными оказались ТЭБАХ, ЦТМАХ.

Попытка исследовать механизм поликонденсации в условиях межфазного катализа сделана в сообщениях [62, 63]. Изучены поликонденсации 2,2-бис(4-оксифенил)-1,1-дихлорэтана и бисфенола-А с изофталилхлоридом в системе дихлорметан—вода—гидроокись натрия в присутствии каталитических количеств ТЭБАХ или гидроокиси тетрабутил-аммония. Для доказательства протекания процесса поликонденсации в органической фазе через образование устойчивой ионной пары бисфенолятного аниона с катионом аммония авторами синтезированы и идентифицированы элементным анализом, ИК и ПМР спектральными методами бисфеноляты тетрабутиламмония и триэтилбензиламмония.

Установлено, что из водных растворов в дихлорметан экстрагируется ионная пара бисфенолятного аниона с тетрабутиловым катионом. Проведена оценка влияния на скорость реакции интенсивности перемешивания, типа катализатора, строения бисфенола и температуры реакционной смеси. Молекулярная масса возрастает с увеличением скорости перемешивания, а потом начинает падать. Это, по мнению авторов, связано с переходом процесса поликонденсации из диффузионной области в кинетическую. В результате последнего увеличивается выход продуктов побочной реакции гидролиза СОСI-группы. Следует отметить, что Коршак считает характерной особенностью межфазной поликонденсации ее гетерогенность [11], а в таких процессах, как известно, главная роль принадлежит диффузионным факторам.

Применение катализатора увеличивает скорость взаимодействия в 2—5 раз. Следует отметить, что менее липофильный триэтилбензиламмониевый катион не обеспечивает переход бисфенолятного аниона из водной фазы в органическую. Однако и в этом случае образуется полимер с большей молекулярной массой. Это ввело авторов в заблуждение при выяснении вопроса, где происходит реакция—в водной фазе или органической? Сложность механизма межфазной поликонденсации отмечал Коршак. Разбирая результаты собственных исследований, а также работы других авторов [11], он приходит к заключению, что каждый конкретный случай имеет свою зону протекания поликонденсации—водная, органическая фаза или же граница раздела фаз. По-видимому, это имеет место и в поликонденсации в условиях межфазного катализа, что отличается от обычной межфазной поликонденсации лишь применением фазовых катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Compendium of phase transfer reactions and related synthesis methods listed according to type of compound formed. Keller W. F., Switzerland, Fluka Ag. 1979, p. 165.
2. Dehmlow E. V., Dehmlow S. S. — Phase transfer catalysis Weinheim, Deertild. Beach Basel, Verlag Chemie, 1979, p. 316.
3. Starks Ch. M., Liotta Ch. — Phase transfer catalysis, principles and techniques, New York, San Francisco. Academic press, 1978, p. 373.

4. Вебер В., Гокель Г.—Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980, с. 327.
5. Яновская Л. А., Юфит С. С.—Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1982, с. 184.
6. *Einhorn A.* — *Lieb. Ann.*, 1898, Bd. 300, s. 35—36.
7. *Kohler R., Pielsch H.* — *Germ. pat.* 944995 (1956); *C. A.*, 53, 1831 (1959).
8. *Boffenbruch Z., Schnell H.* — *Germ. pat.* 959497 (1957); *C. A.*, 53, 13665 (1959).
9. *Conix A., Laridon U. L.* — *Belg. pat.* 563173 (1958); *C. A.*, 55, 25356 (1961).
10. *Schnell H.* — *Angew. Chem.*, 1961, v. 73, № 17—18, p. 629.
11. Коршак В. В., Виноградова С. В.—Неравновесная поликонденсация. М., Наука, 1972, с. 295.
12. Коршак В. В., Виноградова С. В.—Полярилаты. М., Наука, 1964, с. 125.
13. Паравян С. Л., Торосян Г. О., Бабаян А. Т.—*Арм. хим. ж.*, 1979, т. 32, № 9, с. 708—711.
14. Торосян Г. О., Гекчян Г. Г., Бабаян А. Т.—*ЖОрХ*, 1982, т. 18, вып. 8, с. 1628—1632.
15. Макоша М.—*Усп. хим.*, 1977, т. 46, вып. 12, с. 2174—2202.
16. Коршак В. В.—*Усп. хим.*, 1982, т. 51, вып. 12, с. 2096—211.
17. Колесников Г. С., Эль Саид Али Хасан, Смирнова О. В.—*ВМС*, 1965, т. 7, № 1, с. 129—134.
18. *Dehmlow E. V., Schmidt J.* — *Tetrah. Lett.*, 1976, № 2, p. 95—96.
19. *Bashall A. P.; Collins J. T.* — *Tetrah. Lett.*, 1975, № 40, p. 3489—3490.
20. *McKillop A., Flaud J. C., Hug R. P.* — *Tetrah.*, 1974, v. 30, № 11, p. 1379—1382.
21. *Calbids S., Maccotoni A., Secci M.* — *Synthesis*, 1976, № 12, p. 797—799.
22. Вейганд-Хильгетаз.—*Методы эксперимента в органической химии*. М., Химия, 1969, с. 354.
23. *Caudet G., Guillaument G., Laubinox B.* — *Synthesis*, 1976, № 7, p. 541—542.
24. *Dou H. M., Ludwikow M., Hassanaly P., Kister J., Metzger J.* — *Heteroc. Chem.*, 1980, v. 17, № 2, p. 393—395.
25. Люшин М. М., Биманос Я. Б., Хамада Б.—*ХГС*, 1983, № 8, с. 1040—1041.
26. *Makosza M., Serafinova B.* — *Roczn. Chem.*, 1966, v. 40, F. 10, f. 1647—1956.
27. *Makosza M., Blalecka B., Ludwikow M.* — *Tetrah. Lett.*, 1972, № 23, p. 2391—2394.
28. *Jonczyk A., Serafin B., Makosza M.* — *Roczn. Chem.*, 1971, v. 45, F. 12, p. 2097—2105.
29. *Imai J.* — *Macromol. Sci. Chem.*, 1981, v. A15, № 5, d. 833—852.
30. *Imai J., Kato A., Keda M.* — *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1979, v. 17, № 9, k, 579—583.
31. *Marrel C. S., Kotsh A.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, v. 73, № 1, p. 481.
32. *Marvel C. S., Aldrich P. M.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, v. 72, № 1, p. 1978—1981;
33. *Petit C. R.* — *J. Polym. Chem., Polym. Chem. Ed.*, 1980, v. 18, p. 345—354.
34. *Petit C. R., Pettit C. R. III* — *Chem. Ed.*, 1978, v. 85, № 3, p. 472.
35. Литвак В. В., Шейн С. М.—*ЖОрХ*, 1976, т. 12, вып. 8, с. 1723—1727.
36. Яновская Л. А.—*Изв. СО АН СССР, сер. хим.*, 1983, № 9, вып. 4, с. 11—20.
37. *Imai J., Ueda M., Komatsu M., Urushibata H.* — *Macromol. Chem., Rapid. Com m un.*, 1980, v.1, № 10, p. 681—685.
38. *Johnson R. N., Tarnham A. G., Clendinning R. A., Hale W. F. Merriam C. N.* — *Polym. Sci.*, 1967, v. A1. № 5, p. 2375—2378.
39. *Rose J. B.* — *Polymer*, 1974, v. 15, № 3, p. 456—461.
40. *Riffle J. S., Freelin R. G., Banthia A. K., McGrath J. E.* — *J. Macromol. Sci.*, 1981, v. A15, № 5, p. 967—993.
41. *Imai J., Ueda M., It M.* — *J. Polymer. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1979, v. 17, № 2, p. 85—89.
42. *Bantla A. K., Lansford D., Webster D. C., McGraft J. E.* — *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1981, v. A15, № 5, p. 943—946.
43. *Kellman R., Gerby D. I., Williams J. C., Welllams R. F., Bates R. B.* — *Am. Chem. Soc., Polym. Prep.*, 1982, v. 23, № 1 с. 174—176.

44. *Kellman R., Gerby D. J., Williams R. F., Morgan J. L.* — Am. Chem. Soc., Polym. Prep., 1980, v. 21, № 2, p. 264—165.
45. *Soga K., Hosoda S., Ikeda S.* — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1979, v. 17, p. 517—529.
46. *Soga K., Hosoda S., Ikeda S.* — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, v. 17, p. 611—612.
47. *Lissel M., Dehmlow E. V.* — Chem. Ber., 1981, v. 114, № 3, p. 1210—5215.
48. *Soga K., Toshida Y., Hosoda S., Ikeda S.* — Macromol. Chem., 1977, v. 178, № 11, p. 2747—2751.
49. *Soga K., Toshida Y., Hosoda S., Ikeda S.* — Macromol. Chem., 1978, v. 179, № 10, p. 2379—2386.
50. *Soga K., Toshida Y., Hattory, Nagata K., Ikeda S.* — Macromol. Chem., 1980, v. 181, № 5, p. 949—984.
51. *Imai J., Ueda M., It M.* — Macromol. Chem., 1978, v. 179, № 9, p. 2085—2087.
52. *Imai J., Sato M., Ueda M.* — Macromol. Chem., Rapid. Commun., 1980, v. 3, № 1, p. 905—908.
53. *Ueda M., Takasava R., Imai J.* — Macromol. Chem., Rapid. Commun., 1982, v. 3, № 12, p. 905—908.
54. *Ueda M., Sakai N., Imai J.* — Кобунси Робунси, 1981, v. 38, № 6, p. 443—445, PЖХ, 1983, 2С485.
55. *Imai J., Nguen T. Q., Ueda M.* — J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1981, v. 16, № 4, p. 205—210.
56. *Imai J., Komeyama A., Nguen T. Q., Ueda M.* — J. Polym. Sci., Chem. Ed., 1981, v. 19, № 18, p. 2997—3003.
57. *Imai J., Ueda M.* — Am. Chem. Soc., Polym. Prep., 1982, v. 23, № 1, d. 164—165.
58. *Ueda M., Olshl Y., Sakai J. N.* — Macromolecules, 1982, v. 15, № 2, p. 248—251.
59. *Gameron G. G., Low K. S.* — Macromol. Chem., Rapid. Commn., 1982, v. 3, № 2, p. 99—102.
60. *Gameron G. G., Low K. S.* — Polymer, 1981, v. 22, № 2, p. 272—275.
61. *Imai J., Komata H.* — Кобунси Ромбунси, 1983, v. 40, № 3, p. 165—165, PЖХ; 1983, 18С, 313.
62. *Brzozowski Z. K., Petrus J., Dubczynski J.* — Macromol. Sci., 1979, v. A13, № 7, p. 887—897.
63. *Brzozowski Z. K., Dubczynski J., Petrus J.* — Macromol. Sci., 1979, v. A13, № 7, c. 875—886.

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА И В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ ТВЕРДАЯ ФАЗА—ЖИДКОСТЬ

Э. М. АСАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 X 1984

Изучено дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) в хлоропрен в присутствии катализаторов межфазного переноса (МФП) и неорганических носителей в системе твердая фаза—жидкость.

Показано, что в интервале температур 90—25° в качестве катализаторов МФП целесообразно использовать четвертичные аммониевые соли (ЧАС), а в интервале 25—(—50°)—полиэфиры.

Установлено, что в зависимости от природы основного агента активность неорганических носителей существенно меняется.

Табл. 3, библиографических ссылок 12.

Дегидрохлорирование хлорорганических соединений в присутствии катализаторов МФП в системе жидкость—жидкость изучено достаточно хорошо [1], в частности, водно-щелочное дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в присутствии катамина АБ внедрено в Ереванском НПО «Наирит». Образование большого количества сточных вод с высоким содержанием органических примесей является существенным недостатком приведенного способа. Водный раствор щелочи способствует гидролизу дихлорбутенов и, следовательно, образованию побочных продуктов [2].

В литературе имеются единичные сообщения о дегидрохлорировании неопределенных хлорорганических соединений в системе твердая фаза—жидкость, не требующем применения водных растворов оснований [3].

Исходя из вышесказанного в настоящей работе исследовано дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен в системе твердая фаза—жидкость в присутствии различных катализаторов МФП и впервые изучено влияние неорганических носителей на ход этой реакции [4].

В табл. 1 приведены результаты дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен метилатом натрия в присутствии неорганических носителей и различных катализаторов МФП.

Оказалось, что в отсутствие растворителя реакция протекает экзотермично, сопровождается полимеризацией хлоропрена, выход последнего составляет 37%. С целью подавления полимеризации хлоропрена и выявления некоторых закономерностей по влиянию различных носителей и катализаторов МФП на ход реакции дегидрохлорирование проведено в среде толуола.

Таблица 1

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 метилатом натрия в системе
твёрдая фаза — жидкость

Температура реакции, °С	Неорганический носитель	Количество носителя, вес. % по 3,4-ДХБ-1	ЧАС	Количество ЧАС, % по 3,4-ДХБ-1	Полиэфир	Количество полиэфира, вес. % по 3,4-ДХБ-1	Выход хлоропрена, %
90°	—	—	—	—	—	—	37
90	—	—	—	—	—	—	60
90	Al ₂ O ₃	30	—	—	—	—	70
90	Al ₂ O ₃	60	—	—	—	—	76
90	Al ₂ O ₃	90	—	—	—	—	67
90	TiO ₂	60	—	—	—	—	81
90	SiO ₂	60	—	—	—	—	50
90	—	—	катамин АВ	0,1	—	—	85
90	—	—	катамин АВ	0,2	—	—	88
90	—	—	катамин АВ	1,0	—	—	88
90	—	—	катанол	0,2	—	—	95
90	—	—	ТЭБАХ	0,2	—	—	80
90	—	—	(CH ₃) ₄ N ⁺ Cl ⁻	0,2	—	—	78
90	—	—	(CH ₃) ₄ N ⁺ Br ⁻	0,2	—	—	82
90	—	—	—	—	дибензо-18-краун-6	5	77
90	—	—	—	—	—	10	86
90	—	—	—	—	—	15	81
90	—	—	—	—	18-краун-6	10	88
90	—	—	—	—	15-краун-5	10	72
90	Al ₂ O ₃	60	катанол	0,2	—	—	95
90	Al ₂ O ₃	60	—	—	дибензо-17-краун-6	—	81
90	—	—	катанол	0,2	—	—	96
50	—	—	—	—	—	—	50
50	Al ₂ O ₃	60	—	—	—	—	51
50	—	—	катанол	0,2	—	—	86
50	—	—	—	—	дибензо-18-краун-6	10	85
25	—	—	—	—	—	—	35
25	Al ₂ O ₃	60	—	—	—	—	52
25	—	—	катанол	0,2	—	—	70
25	—	—	—	—	дибензо-18-краун-6	10	75
10	—	—	—	—	—	—	10
10	Al ₂ O ₃	60	—	—	—	—	26
10	—	—	катанол	0,2	—	—	46
10	—	—	—	—	дибензо-18-краун-6	—	71
-15	—	—	—	—	—	—	следы
-15	Al ₂ O ₃	60	—	—	—	—	3
-15	—	—	катанол	0,2	—	—	9
-15	—	—	—	—	дибензо-18-краун-6	10	85
-50	—	—	—	—	—	—	—
-50	Al ₂ O ₃	60	—	—	—	—	—
-50	—	—	катанол	0,2	—	—	5
-50	—	—	—	—	дибензо-18-краун-6	10	81

* Опыт проводили без толуола.

Установлено, что при 90° окись алюминия способствует дегидрохлорированию, а при 50—25° почти не влияет на него. При более низкой температуре (10°) вновь проявляется ее активизирующее влияние. По-ви-

димому, в температурном интервале 50—25° происходит координация метилового спирта с окисью алюминия с образованием водородной связи, т. е. в данном случае спирт ведет себя как кислота, дезактивируя поверхность носителя, что согласуется с [5]. Благоприятное влияние окиси алюминия при 10° объясняется низким выходом хлоропрена и, следовательно, образованием малых количеств спирта, которые не в состоянии дезактивировать основную поверхность носителя. Появление же активирующего влияния окиси алюминия при 90° связано, с одной стороны, с практически полной отгонкой спирта из реакционной зоны в условиях реакции, с другой—с неустойчивостью образующейся водородной связи [6].

Предварительное нанесение основного агента на поверхность неорганического носителя не привело к существенному изменению в выходе продукта реакции [7, 8].

Данные табл. 1 показывают, что наиболее эффективным среди используемых носителей является окись титана.

В табл. 2 приведены различия в выходах хлоропрена в катализируемых полиэфиром дибензо-18-краун-6 или (C₁₀—C₁₆-алкил)бензилдиэтилоламмонийхлоридом (катанол) и некаталитической реакциях.

Таблица 2

Разница в выходах хлоропрена

Катализатор МФП	Температура, °С					
	90	50	25	10	—15	—50
Дибензо-18-краун-6	26	35	40	61	85	81
Катанола	35	36	35	36	9	5

Приведенные данные показывают, что с понижением температуры от 90 до —15° в случае дибензо-18-краун-6 разница в выходах каталитической и некаталитической реакций отчетливо возрастает. Роль полиэфира в этой реакции, по-видимому, заключается в сольватации катиона натрия с образованием растворимого в дихлорбутене комплекса, вследствие чего метилат-анион, связанный с сольватированным катионом, становится относительно свободным и поэтому весьма реакционноспособным. Комплексообразующие свойства используемых полиэфиров уменьшаются в ряду: 18-краун-6 > дибензо-18-краун-6 > 15-краун-5, что согласуется с литературными данными [9—11].

При высоких температурах увеличивается подвижность катионов натрия, из-за чего ухудшается их координация с кислородом полиэфира, поэтому в этих условиях комплексообразование менее эффективно, чем при низких температурах.

В отличие от полиэфиров при использовании в качестве катализатора МФП катанола понижение температуры от 90 до 10° практически не приводит к изменению в различиях выходов хлоропрена в каталитической и некаталитической реакциях.

к изоляции основного количества катионов натрия, что затрудняет связывание последних с хлор-ионом, в связи с чем выход хлоропрена существенно уменьшается.

Таблица 3

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 щелочами и их карбонатами в системе твёрдая фаза—жидкость

Основной агент	Температура реакции, °С	Неорганический носитель	Количество носителя, вес. % по 3,4-ДХБ-1	ЧАС	Количество ЧАС, вес. % по 3,4-ДХБ-1	Количество полиэфира дибензо-18-краун-6, вес. % по 3,4-ДХБ-1	Выход хлоропрена, %		
КОН	50	—	—	—	—	—	6		
		Al ₂ O ₃	30	—	—	—	14		
		Al ₂ O ₃	60	—	—	—	29		
		Al ₂ O ₃	90	—	—	—	41		
		Al ₂ O ₃	120	—	—	—	24		
		TiO ₂	90	—	—	—	6		
		SiO ₂	90	—	—	—	2		
		—	—	катамин АВ	0,05	—	—	27	
		—	—	катамин АВ	0,1	—	—	54	
		—	—	катамин АВ	0,2	—	—	65	
		—	—	катамин АВ	1,0	—	—	65	
		—	—	катанол	0,2	—	—	75	
		—	—	ТЭБАХ	0,2	—	—	53	
		—	—	ТЭБАХ*	0,2	—	—	55	
		—	—	(CH ₃) ₄ N ⁺ Br ⁻	0,2	—	—	9	
		—	—	(CH ₃) ₄ N ⁺ Cl ⁻	0,2	—	—	7	
		—	—	—	—	—	1	35	
		—	—	—	—	—	5	53	
		NaOH K ₂ CO ₃	50	—	—	—	—	10	72
				—	—	—	—	15	64
Al ₂ O ₃	90			катанол	0,2	—	75		
Al ₂ O ₃	90			—	—	10	72		
—	—			катанол	0,2	10	77		
Al ₂ O ₃	90			катанол	0,2	10	77		
—	—			—	—	—	24		
90**	Al ₂ O ₃			90	—	—	—	60	
—	—			катанол	0,2	—	—	71	
—	—			—	—	—	10	55	
NaOH K ₂ CO ₃	50	—	—	катанол	0,2	—	88		
		—	—	—	—	—	2		
		—	—	катанол	0,2	—	25		
Na ₂ CO ₃	—	—	—	—	—	—			
Na ₂ CO ₃	—	—	—	катанол	0,2	—	следы		

* Опыт проводили в присутствии 0,2 вес. % (по 3,4-ДХБ-1) воды.

** Опыт проводили в толуоле.

Сравнительный анализ влияния катализаторов МФП и неорганических носителей показал, что каталитическая активность катанола, дибонзо-18-крауна-6 и окиси алюминия при 90° в толуоле в случае применения едкого кали больше, чем метилата натрия (табл. 1, 3). Кроме того, изучено каталитическое влияние катанола в присутствии калиевых и натриевых оснований и показано, что каталитическая активность при использовании калиевых оснований (едкое кали и карбонат калия) больше, чем натриевых (табл. 3).

Экспериментальная часть

В круглодонной реакционной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, обратным холодильником и мешалкой при 90÷—50° при интенсивном перемешивании к смеси 0,11 моля метилата натрия (или 0,11 моля едкого натра, или 0,11 моля карбоната натрия, или 0,11 моля едкого кали, или 0,11 моля карбоната калия), 30—120 вес. % по 3,4-ДХБ-1 неорганического носителя, 0,05—1,0 вес. % по 3,4-ДХБ-1 ЧАС (или 5—15 вес. % по 3,4-ДХБ-1 полиэфира) в 0—30 мл толуола в течение часа прикапывали 0,1 моля 3,4-ДХБ-1. После доведения температуры реакционной смеси до комнатной разбавляли водой, отделяли органическую фазу, сушили над CaCl₂ и перегонкой выделяли продукты реакции. Опыт при 90° проводили с одновременной отгонкой хлоропрена. Чистоту хлоропрена определяли при помощи ГЖХ. ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, неподвижная фаза—5% апнезон L, 5% полиэтиленгликоль на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин. Размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°.

3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏՆԵՆԻ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՅՈՒՄԸ ԴԵՊԻ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆ ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ, ՓՈՒԱՆՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԿՐՈՂՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՊԻՆԴ ՅԱԶ-ԶԵՂՈՒԿ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Է. Մ. ԱՍԱՏԲԱՆ, Վ. Հ. ԿՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԿԱՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ըլորոպրենի ստացումը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի դեհիդրոքլորացմամբ միջֆազային կատալիզի պայմաններում և անօրգանական կրողների (ալյումինիումի, տիտանի, սիլիցիումի օքսիդներ) ներկայությամբ պինդ ֆազ-հեղուկ համակարգում:

Ցույց է տրված, որ 90—25° շերմաստիճանային տիրույթում նպատակահարմար է օգտագործել ըրրորդային ամոնիումային աղեր, իսկ 25—(—50°)-ում՝ պոլիեթիլեններ:

PREPARATION OF CHLOROPRENE BY DEHYDROCHLORINATION
OF 3,4-DICHLORO-1-BUTENE UNDER CONDITIONS
OF INTERPHASE CATALYSIS AND IN THE PRESENCE
OF INORGANIC CARRIERS IN A SOLID-LIQUID SYSTEM

E. M. ASSATRIAN, V. H. KIRAKOSSIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

The preparation of chloroprene by dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene under conditions of interphase catalysis and in the presence of inorganic carriers (aluminum, titanium and silicon oxides) in a solid-liquid system has been studied. It has been shown that it is convenient to use quaternary ammonium salts at a temperature interval of 20—25°, while polyethers have been found to be preferable at 25—(-50°).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кургиян К. А.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, с. 228.
2. Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 441.
3. Ростомян И. М., Израелян А. Г., Матосян В. А., Чухаджян Г. А.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 352.
4. Posner G. H.—Angew. Chem., 1978, vol. 90, p. 527.
5. Корсунов В. А., Чувишкин Н. Д., Жидомиров Г. Г. М., Казанский В. Б.—Кин. и кат., 1981, т. 32, с. 930.
6. Greenler G. R.—J. Chem. Phys., 1962, vol. 37, p. 2094.
7. Белецкая И. П., Малхасян А. Ц., Назарян Э. М., Мартиросян Г. Т.—ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 1129.
8. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 545.
9. Chelstensen J. J., Eatogh J. D., Jzatt M. R.—Chem. Rev., 1974, vol. 74, p. 351.
10. Gokel G. W., Durst H. D.—Synthesis, 1976, p. 168.
11. Pedersen C. J., Frensdorff H. K.—Angew. Chem., Int. Ed., 1972, vol. 11, p. 16.
12. Вебер В., Гокель Г.—Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980, с. 26.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 38—43 (1986 г.)

УДК 547.745

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ γ -АРИЛ- γ -(2-АРИЛ-5-ОКСО-
ПИРРОЛИНИЛИДЕН-4)МАСЛЯНЫХ КИСЛОТ

Э. В. САФАРЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

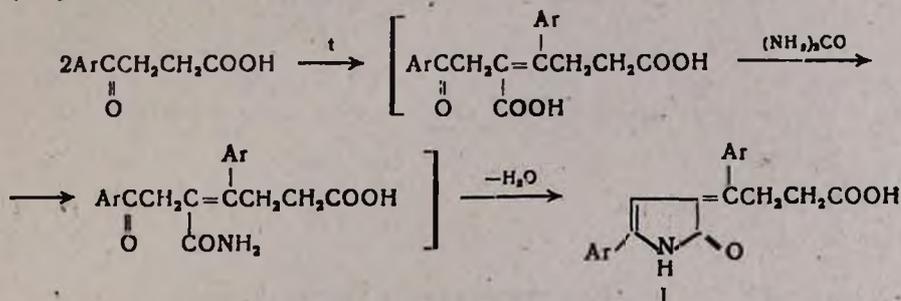
Поступило 7 XII 1984

Показано, что сплавлением β арилпропионовых кислот с мочевиной при 140—150° образуются γ -арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)масляные кислоты. Изучены некоторые химические превращения полученных кислот.

Табл. 5, библиограф. ссылок 6.

Одним из методов синтеза амидов алифатических, арилалифатических и ароматических кислот является сплавление кислот с мочевиной или тиомочевиной при 200—220° [1—4]. С целью получения амидов β-ароилпропионовых кислот была изучена их реакция с мочевиной.

Установлено, что β-ароилпропионовые кислоты входят в реакцию уже при 140—150°. Однако вместо ожидаемых амидов образуются азотсодержащие кислоты I с примерно вдвое большим молекулярным весом по сравнению с исходными кислотами. Поскольку β-ароилпропионовые кислоты, не имеющие заместителей в α-положении к карбоксильной группе, способны в определенных условиях конденсироваться, было сделано предположение, что в условиях опыта происходят конденсация и далее образование моноамида или продукта его внутримолекулярной циклизации.

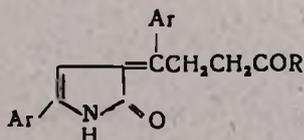


Ar = C₆H₅, *m*-CH₃C₆H₄, *p*-BrC₆H₄, *p*-ClC₆H₄, α-тенил, β-тетрагидронафтил.

В УФ спектрах кислот I в спирте и диоксане наблюдаются полосы поглощения при 263—273 (ε > 20000) и 385—400 нм (ε > 10000). Сопоставление спектров, снятых при различных концентрациях, показало, что при разбавлении не происходит смещения полосы поглощения. Следовательно, поглощение при 385—400 нм обусловлено наличием хромофорной системы ArC=CC=CAr, содержащей 8 сопряженных двойных связей, а не водородными связями. Интересно отметить смещение полосы поглощения в длинноволновую область (λ_{макс} = 418 нм), когда Ar = α-тенил.

Показано, что кислота I (Ar = C₆H₅) идентична известной в литературе γ-фенил-γ-(2-фенил-5-оксопирролинилиден-4)масляной кислоте, полученной взаимодействием β-бензоилпропионовой кислоты и ацетата аммония при 160—180° в обезвоживающем аппарате при кипячении в течение 13 ч. в бензоле [5]. Таким образом, сплавление мочевины с β-ароилпропионовыми кислотами является удобным способом получения ряда γ-арил-γ-(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)масляных кислот [6].

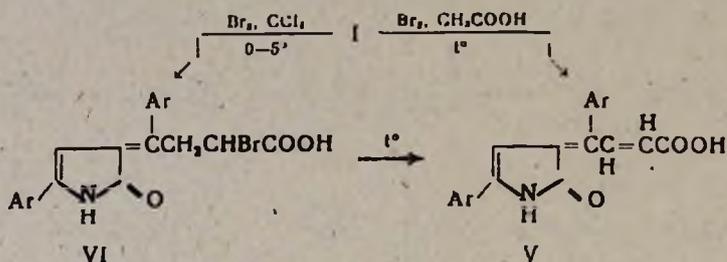
Поскольку производные пиррола обладают широким спектром биологической активности, были синтезированы производные кислот I: эфиры II, из них — гидразиды III и гидрохлориды гидразидов IV.



II. R = OCH₃, III. R = NHHN₂, IV. R = NHHN₂⁺Cl⁻.

Бромирование кислот I в кипящей уксусной кислоте приводит к образованию продуктов дегидробромирования, являющихся, согласно данным спектроскопии ПМР, *транс*- γ -арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинил-иден-4) кротоновыми кислотами.

Бромированием I при 0—5° в четыреххлористом углероде были синтезированы монобромкислоты, по-видимому, имеющие строение VI. Согласно данным масс-спектроскопии, они содержат атом брома в боковой цепи, что подтверждается также превращением их при нагревании до температуры плавления в кротоновые кислоты V. К сожалению, ограниченная растворимость в дейтерированных растворителях исключает возможность корректного определения α - или β -расположения атома брома методом спектроскопии ПМР.



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Химсдвиги приведены относительно ТМС.

УФ спектры получены на спектрофотометре «Specord UV-vis» в этаноле, ИК спектры—на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. ТСХ проводилась на пластинках «Silufol» в системах бензол—ацетон, 2 : 1; бензол—ацетон, 1 : 1; четыреххлористый углерод—эфир, 3 : 1; проявитель—пары йода.

γ -Арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинилден-4) масляные кислоты I. Смесь 0,2 моля β -арилпропионовой кислоты и 6 г (0,1 моля) мочевины нагревали при 140—150° 30 мин. Образовавшуюся твердую массу растворяли в теплой уксусной кислоте и сливали в воду. Отфильтрованные кристаллы промывали небольшим количеством ацетона, затем перекристаллизовывали из уксусной кислоты (табл. 1). ИК спектры, см^{-1} : 1680, 1700—1705 (C=O), 3170—3200 (NH). УФ спектры, λ_{max} (этанол), нм: 205, 263—273, 385—400 и 205, 290, 418 (Ar=тенил). Спектр ПМР, δ , м. д.: (I, Ar=C₆H₅), 2,31 т (2H, CH₂COOH, $J=7,2$ Гц), 3,58 т (2H, CCH₂, $J=7,2$ Гц), 6,00 с (1H=CH), 7,3—7,8 м (10H, C₆H₅), 10,50 м (1H, NH). (I, Ar=*n*-BrC₆H₄), 2,25 т (2H, CH₂COOH), 3,50 т (2H, CCH₂, $J=7,2$ Гц), 6,10 с (1H=CH), 7,4—7,8 м (8H, C₆H₄), 10,40 м (1H, NH).

Метилловые эфиры γ -арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинилден-4) масляных кислот II. 0,01 моля 1,10 мл абс. метанола и 2 капли серной кислоты кипятили 2 ч на водяной бане. Реакционную смесь сливали на воду и образовавшийся осадок перекристаллизовывали из метанола

(табл. 2). ИК спектры, $см^{-1}$: 1680, 1720—1730 (C=O), 3170—3200 (NH). УФ спектры, $\lambda_{\text{макс}}$ (спирт), $\mu\text{м}$: 205, 263—270, 385—400 и 205, 290, 418 (Ag= α -тенил).

Таблица 1

Кислоты I

Ag	Т. пл., °C (уксусная кислота)	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅	218—219	75,48	5,23	4,81	75,22	5,37	4,39	87
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	258—219	76,13	6,48	4,57	76,06	6,09	4,02	70
$\frac{1}{2}$ -Тетрагидрофталил	253—255	78,52	6,00	3,78	78,65	6,83	3,27	80
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	280	60,95	4,34	3,43	61,87	3,89	3,60	75
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	265	50,82	3,26	3,12	50,30	3,15	2,93	85
α -Тенил	200	57,45	4,24	4,40	57,99	3,95	4,22	71

Таблица 2

Эфиры II

Ag	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅	167 метанол	75,45	5,95	4,25	75,65	5,74	4,19	82
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	179 метанол	76,60	6,80	3,71	76,43	6,41	3,87	83
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	225—226 бензол	62,37	4,16	3,13	62,70	4,25	3,48	90
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	232 бензол	53,00	3,60	3,70	51,35	3,59	2,94	90
α -Тенил	153 метанол	59,42	4,97	4,25	59,11	4,37	4,05	84

Гидразиды γ -арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)масляных кислот III. 0,01 моля II, 0,55 г (0,011 моля) гидразингидрата в 5 мл спирта кипятили 4 ч, от реакционной смеси отгоняли спирт и перекристаллизовывали из бензола (табл. 3). ИК спектры, $см^{-1}$: 1660—1670 (C=O), 3100, 3200—3220, 3330, 3400 (NH, NH₂).

Гидрохлориды IV. Получали действием соляной кислоты на спиртовые растворы гидразидов при комнатной температуре (табл. 3).

γ -Арил- γ -(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)котоновые кислоты V. 0,01 моля кислоты I в 30 мл уксусной кислоты нагревали до 80°, при этой температуре прикапывали 1,62 г (0,01 моля) брома, растворенного в 7 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до прекращения выделения бромистого водорода в течение 2 ч, затем сливали на воду. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из уксусной кислоты (табл. 4). ИК спектры, $см^{-1}$:

1670—1680 (широкая полоса C = O), 3180—3200 (NH). Спектр ПМР. δ , м. д.: (V, Ar=C₆H₅) 9,20 д (1H, =CHCPh, J_{NH}=15,3 Гц), 7,2—7,7 м (10H, C₆H₅), 5,62 д (1H, =CHCOOH), 5,70с (1H, NC=CH), 4,3 м (OH, NH).

Таблица 3

Ar	Т. пл., °C (бензол)	N, %		Выход, %	Гидрохлориды, т. пл., °C (спирт)
		найдено	вычислено		
C ₆ H ₅	147	13,00	12,60	90	210
<i>n</i> -CH ₂ C ₆ H ₄	146	11,94	11,62	70	216
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄					171
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄					200

Таблица 4

Ar	Т. пл., °C (уксусная кислота)	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅	240	76,00	4,72	5,04	75,69	4,76	4,41	86
<i>n</i> -CH ₂ C ₆ H ₄	264	76,00	6,00	4,60	76,50	5,54	4,05	75
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	275	61,89	3,66	3,30	62,19	3,39	3,62	70

Таблица 5

Ar	Т. пл., °C (растворитель для кристаллизации)	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅	240 (спирт/вода)	59,84	3,96	4,32	60,31	4,04	3,51	74
<i>n</i> -CH ₂ C ₆ H ₄	242 (спирт/вода)	61,84	4,80	3,80	61,98	4,72	3,28	95
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	260 (CCl ₄)	43,38	3,00	2,40	43,20	2,53	2,51	72

α-Бром-(или *β*-бром)-*γ*-арил-*γ*-(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)масляные кислоты VI. К раствору 0,01 моля кислоты I в 20 мл четыреххлористого углерода при 0° при интенсивном перемешивании прикапывали 1,62 г (0,01 моля) брома, растворенного в 5 мл четыреххлористого углерода с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5°. Остаток после отгонки растворителя в вакууме

водоструйного насоса очишали из растворителей, указанных в табл. 5. ИК спектры, см^{-1} : 1670, 1690 (C=O), 3170—3200 (NH). УФ спектры, макс (спирт), $\mu\text{м}$: 205, 269—273, 395—400. Масс-спектр (VI, $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$), 353 (M-COOH), 317 (M-HBr), 272, 241—244, 158.

**ν -ԱՐԻԼ- γ -(2-ԱՐԻԼ-5-ՕՔՍՈՊԻՐՈԼԻՆԻԼԻԴԵՆ-4)ԿԱՐԱԳԱՔՔՈՒՆԵՐԻ
ՍԻՆՔԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

Է. Վ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Գ. Վ. ԴՐԻԳՐԻՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԳԲԱԼԻԱՆ

Յույց է տրված, որ β -արոլպրոպիոնաթթուները միզանյութի հետ 140—150°-ում հալեցնելիս առաջանում են ν -արիլ- γ -(2-արիլ-5-օքսոպիրոլինիլդեն-4)կարագաթթուներ:

Ուսումնասիրված են ստացված թթուների որոշ քիմիական փոխարկումները:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF γ -ARYL- γ -(2-ARYL-5-OXOPYRROLINILIDEN-4)BUTYRIC ACIDS

E. V. SAFARIAN, G. V. GRIGORIAN and S. G. AGBALIAN

It has been shown that β -aroylpropionic acids yield γ -aryl- γ -(2-aryl-5-oxopyrroliniliden-4)butyric acids when fused with urea at 140—150°. Certain chemical transformations of the acids thus obtained have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Arnstein H. R. V., Bentley R. — J. Chem. Soc., 1951, p. 3509—3510.
2. Hach V., Strof J. — Chem. Listy, 1952, Bd 46, S. 306—308.
3. Cherbullez E., Landolt F. — Helv. Chim. Acta, 1946, vol. 29, № 6, p. 1438—1446.
4. Rahmann A., Faroog M. O. — Naturwiss., 1953, Bd 40, S. 460—463.
5. Flesselmann H., Ehmman W. — Chem. Ber., 1958, Bd 91, № 8, S. 1713—1719.
6. Авт. свид. 1109389 (1983), СССР/Агбалиян С. Г., Сафарян Э. В., Григорян Г. В. — Бюлл. изобр., 1984, № 31.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

IX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДИАЗА- И 1,3,5-ТРИАЗААДАМАНТАНОВ С ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫМИ

Г. Г. МИНАСЯН, М. Б. МКРТЧЯН и Ц. Е. АГАДЖАНЯН

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

Поступило 7 XII 1984

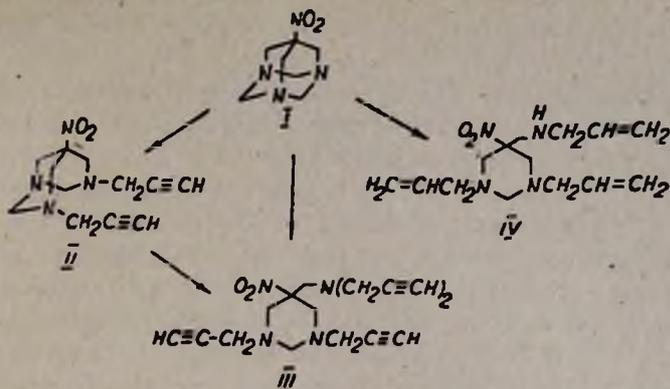
Установлено превращение 1,3,5-триазаадамантиана под действием пропаргилбромида в зависимости от соотношения реагентов и длительности реакции в производное 1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана или гексагидропиримидина, превращение 3,7-диалкил-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана в производное гексагидропиримидина под действием пропаргилбромида и хлорангирида карбоновой кислоты, а также превращение 1,3-дизааадамантиана в производное 3,7-дизаабицикло/3.3.1/нонана под действием бензилхлорида.

Библ. ссылок 3.

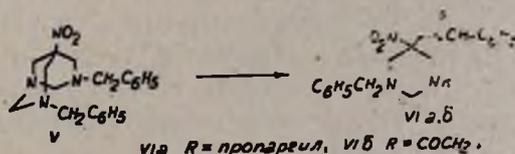
Нами ранее [1] было установлено, что при взаимодействии 7-нитро-1,3,5-триазаадамантиана (I) с алкилгалогенидами имеет место раскрытие кольца с образованием 3,7-диалкильного производного 1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана.

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию раскрытия колец 1,3-дизаа- и 1,3,5-триазаадамантианов галондопроизводными.

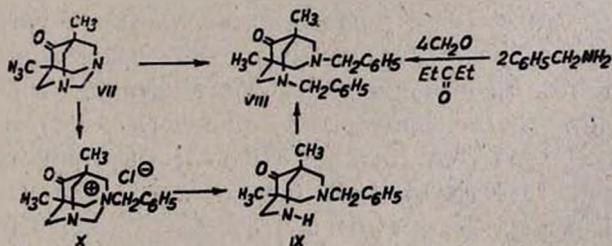
Установлено, что при взаимодействии I в водно-щелочной среде с пропаргилбромидом имеет место раскрытие кольца 1,3,5-триазаадамантиана с образованием в зависимости от соотношения реагентов и длительности реакции производного 1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана или гексагидропиримидина. Так, при взаимодействии I с пропаргилбромидом при мольном соотношении 1:2 в течение 4 ч выделен 3,7-дипропаргил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонан (II) [1], а при соотношении 1:4 в течение 6 ч—1,3-дипропаргил-5-(N,N-дипропаргиламиннометил)-5-нитрогексагидропиримидин (III). При взаимодействии I с аллилбромидом в соотношении 1:3 получен 5-(N-аллиламминометил)-1,3-диаллил-5-нитрогексагидропиримидин (IV). С помощью ТСХ установлено, что синтез III протекает через промежуточное образование II. Отдельным опытом II в условиях реакции под действием пропаргилбромида при соотношении реагентов 1:2 превращен в III.



Аналогично 3,7-дибензил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонан (V) [1] превращается в смешанные производные гексагидропиримидина под действием пропаргилбромида или хлористого ацетила в соотношении 1 : 2.



Установлено, что при взаимодействии 5,7-диметил-6-оксо-1,3-диазаадамантиана (VII) [2] с бензилхлоридом в соотношении 1 : 2 образуется 3,7-дибензил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабнбицикло/3.3.1/нонан (VIII). Соединение VIII нами получено также встречным синтезом—реакцией Манниха из диэтилкетона, формальдегида и бензиламина, аналогично [3]. С другой стороны, нами установлено, что монотетрвичная соль X, полученная взаимодействием VII в сухом бензоле с бензилхлоридом в соотношении 1 : 1, превращается в присутствии водной щелочи в 3-бензил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабнбицикло/3.3.1/нонан (IX). Последний взаимодействием с бензилхлоридом в соотношении 1 : 1 превращен в VIII.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта TMC, масс-спектры—на MX-1320. ТСХ проведе-

на на силуфоле UV-254 в системах ацетон—гексан, 1 : 2 (А); *n*-пропанол—вода, 7 : 3 (Б); хлороформ—метанол, 1 : 1 (В). Проявитель—пары йода.

1,3-Дипропаргил-5-(N,N-дипропаргиламинометил)-5-нитрогексагидропиримидин (III). а) К раствору 5,52 г (0,03 моля) I в смеси 150 мл диоксана и 40 мл воды прибавляют 20 г (0,24 моля) бикарбоната натрия и 2 г хлористого натрия. К смеси при перемешивании и нагревании при 70° прибавляют в течение 2 ч 14,3 г (0,12 моля) пропаргилбромиды. Перемешивают еще 4 ч при той же температуре, диоксановый слой отделяют и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в смеси 200 мл эфира и 50 мл воды, эфирный раствор промывают водой (30 мл), сушат сульфатом магния и упаривают в вакууме. Остаток протирают гексаном (2×30 мл) и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Получают 6,5 г (69%) масла, R_f 0,37 (А). Мол. вес 311 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1545 (NO_2), 2130, 3300 ($\text{C}\equiv\text{CH}$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 2,67—3,5 м (16H, 8CH₂), 2,12—2,4 м (4H, 4CH₃),

б) Аналогично методу а) из 0,12 г (0,0005 моля) II, 0,2 г (0,0024 моля) бикарбоната натрия, 0,1 г хлористого натрия и 0,12 г (0,001 моля) пропаргилбромиды в течение 4 ч получают 0,14 г (90%) III, R_f 0,37 (А).

Через раствор 3 г III в 100 мл этилацетата пропускают сухой HCl до прекращения выпадения осадка и фильтруют. Получают 3,3 г (98%) гидрохлорида III, т. пл. 170—172° (с разл., этанол), R_f 0,67 (Б). Найдено %: С 58,6; Н 6,0; Cl⁻ 10,1; N 16,2. C₁₇H₂₀N₄O₂·HCl. Вычислено %: С 58,5; Н 6,1; Cl⁻ 10,2; N 16,1. Смешанные пробы образцов гидрохлоридов III, полученные методами а) и б), не дают депрессии т. пл.

5-(N-Аллиламинометил)-1,3-диаллил-5-нитрогексагидропиримидин (IV). Получают по методу а) для III из 5,52 г (0,03 моля) I, 15 г (0,18 моля) бикарбоната натрия, 2 г хлористого натрия и 11 г (0,09 моля) аллилбромиды. После упаривания эфирного экстракта к остатку прибавляют 40 мл гексана и оставляют на ночь. Выход 3,8 г (45%), т. пл. 97—98° (вода), R_f 0,5 (А). Мол. вес 279 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1550 (NO_2), 1650, 3090 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 3320 (NH). Найдено %: С 60,2; Н 8,7; N 19,8. C₁₄H₂₄N₄O₂. Вычислено %: С 60,0; Н 8,6; N 20,0.

1-Бензил-5-(N-бензил-N-пропаргиламинометил)-5-нитро-3-пропаргилгексагидропиримидин (VIa). Аналогично предыдущему из 3,5 г (0,01 моля) V, 5 г (0,06 моля) бикарбоната натрия, 1 г хлористого натрия и 2,4 г (0,02 моля) пропаргилбромиды (75°, 6 ч) получают 2,6 г (62%) масла, R_f 0,63 (А). Мол. вес 416 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1545 (NO_2), 1600 (аром.), 2120, 3290 ($\text{C}\equiv\text{CH}$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 7,1 м (10H, 2C₆H₅), 2,5—4,0 м (16H, 8CH₂), 2,2 м (2H, 2HC₃). В 50 мл этилацетатного раствора 2,0 г VIa пропускают HCl и фильтруют. Осадок промывают сухим эфиром и сушат в вакууме над хлористым кальцием. Получают 2,4 г (98%) дигидрохлорида VIa, т. пл. 182—185° (с разл., абс. этанол), R_f 0,58 (Б). Найдено %: Cl⁻ 14,4. C₂₅H₂₈N₄O·2HCl. Вычислено %: Cl⁻ 14,5.

1-Ацетил-5-(N-ацетил-N-бензиламинометил)-3-бензил-5-нитрогексагидропиримидин (VIб). К раствору 3,5 г (0,01 моля) V в смеси 150 мл этилацетата и 40 мл воды прибавляют 5 г (0,06 моля) бикарбоната натрия. Прибавляют при перемешивании в течение 1 ч 4 г (0,05 моля) хлористого ацетила и продолжают перемешивать еще 2 ч. Этилацетатный слой промывают водой (50 мл), сушат сульфатом магния и упаривают в вакууме. Остаток кристаллизуют 50 мл гексана и перекристаллизовывают из смеси этанол-вода (2 : 1). Получают 2,4 г (57%) VIб, т. пл. 134°, R_f 0,75 (Б). Мол. вес 424 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1545 (NO_2), 1600 (аром.), 1670 ($C=O$ амид). Найдено %: С 65,0; Н 6,5; N 13,1. $C_{23}H_{28}N_4O_4$. Вычислено %: С 65,0; Н 6,7; N 13,2.

3,7-Дибензил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабицикло(3.3.1)нонан (VIII).

а) К раствору 3,6 г (0,02 моля) VII в 150 мл диоксана при кипячении прибавляют 5,1 г (0,04 моля) бензилхлорида, нейтрализуя реакционную среду триэтиламинном (4,5 г, 0,45 моля). Перемешивают еще 6 ч и фильтруют. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в 200 мл этилацетата. Этилацетатный раствор промывают водой (2×50 мл), сушат сульфатом магния и через него пропускают сухой HCl до прекращения выделения осадка и фильтруют. Получают 5,5 г (65%) гидрохлорида VIII, т. пл. 236—237° (абс. этанол), R_f 0,72 (Б). Найдено %: С 72,0; Н 7,22; Cl⁻ 9,6; N 7,12. $C_{23}H_{28}N_2O \cdot HCl$. Вычислено %: С 71,76; Н 7,59; Cl⁻ 9,21; N 7,28. Бикарбонатом натрия гидрохлорид VIII превращают в VIII, т. пл. 74—76° (метанол-вода, 2 : 1), R_f 0,5 (В). Мол. вес 348 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (аром.), 1720 ($C=O$ кетон).

б) Смесь 7,6 г (0,1 моля) диэтилкетона, 18,6 г (0,2 моля) бензиламина, 12 г (0,4 моля) параформальдегида и 100 мл этанола при перемешивании кипятят 6 ч, отгоняют этанол. Прибавляют 70 мл воды и экстрагируют этилацетатом (150 мл). Этилацетатный раствор промывают водой (2×50 мл), сушат сульфатом магния и через него пропускают сухой HCl. Получают 22 г (57%) гидрохлорида VIII, т. пл. 236—237° (абс. этанол), R_f 0,72 (Б). Бикарбонатом натрия гидрохлорид VIII превращают в VIII, т. пл. 74—76°, R_f 0,5 (В).

в) К раствору 1,3 г (0,05 моля) IX в 50 мл диоксана прибавляют 5 мл диоксанового раствора 0,64 г (0,005 моля) бензилхлорида и 0,7 г (0,007 моля) триэтиламина. Кипятят раствор 5 ч и фильтруют. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в 70 мл этилацетата, промывают водой, сушат сульфатом магния и упаривают. Получают 1,5 г (87%), т. пл. 74—76°, R_f 0,5 (В). Смешанные пробы образцов VIII, полученные методами а), б), в), не дают депрессии т. пл.

Хлорид 5,7-диметил-6-оксо-1-аза-3-бензилазонаадамантана (X). К раствору 18 г (0,1 моля) VII в 150 мл абс. бензола прибавляют 12,6 г (0,1 моля) бензилхлорида и кипятят 4 ч. Осадок фильтруют, промывают абс. бензолом. Получают 25 г (82%), т. пл. 242—247° (с разл.), R_f 0,3 (Б). Найдено %: С 67,0; Н 8,0; Cl 12,2; N 8,75. $C_{17}H_{23}ClN_2O$. Вычислено %: С 66,55; Н 7,55; Cl 11,55; N 9,13.

3-Бензил-1, 5-диметил-9-оксо-3,7-диазабицикло(3.3.1)нонан (IX). К раствору 5,5 г (0,0018 моля) X в 40 мл воды прибавляют 5 г (0,09 моля) гидроокиси калия и перемешивают 1 ч. Осадок фильтруют, промывают

водой до pH 7,5 и перекристаллизуют из смеси этанол-вода (2:1). Выход 2,4 г (52%) IX, т. пл. 204—205° R, 0,38 (Б). Мол. вес 258 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 (аром.), 1710 (C=O кетон), 3320 (NH). ПМР спектр (CDCl₃), δ , м. δ : 7,2 с (5H, C₆H₅), 3,76—4,0 м (1H, NH), 3,27 с (2H, CH₂), 2,0—3,23 м (8H, 4NCH₂N), 0,8 с (6H, 2CH₃). Найдено %: C 74,2; H 8,8; N 11,17. C₁₆H₂₂N₂O. Вычислено %: C 74,38; H 8,58; N 10,84.

ՊՈԼԻԴԻՆԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

IX. 1,3-ԴԻԱԶԱ- Ե 1,3,5-ՏՐԻԱԶԱԱԴԱՄԱՆՏԱՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՐԻՎՅՈՒՆԸ
ՀԱՆՐԱԿՆԱԾԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ՀԵՑ

Հ. Կ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Մ. Բ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ Ե Ց. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 7-նիտրո-1,3,5-տրիազաադամանտանի և պրոպարգիլ-բրոմիդի փոխազդեցության դեպքում, կախված ռեագենտների հարաբերությունից և ռեակցիայի տևողությունից, առաջանում է 1,3,7-տրիազաբիցիկլո [3.3.1] նոնանի կամ հեքսահիդրոպիրիմիդինի ածանցյալ: Նման ձևով պրոպարգիլբրոմիդի ազդեցությամբ 3,7-դիալկիլ-1,3,7-տրիազաբիցիկլո [3.3.1] նոնանները փոխարկված են հեքսահիդրոպիրիմիդինի ածանցյալների: Ցույց է տրված 1,3-դիազաադամանտանի օղակի բացումը բենզիլքլորիդի ազդեցության տակ:

**SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF
POLYHEDRAL COMPOUNDS**

IX. INTERACTION OF 1,3-DIAZA AND 1,3,5-TRIAZAADAMANTANES
WITH HALOGENDERIVATIVES

H. G. MINASSIAN, M. B. MKRTCHIAN and Ts. Ye. AGHAJANIAN

It has been demonstrated that a derivative of either 1,3,7-triazabicyclo[3,3,1]nonane or hexahydropyrimidine is formed during the interaction of 7-nitro-1,3,5-triazaadamantane with propargyl bromide, depending on the ratio of the reagents and the duration of the reaction. Similarly 3,7-dialkyl-1,3,7-triazabicyclo[3,3,1]nonanes have been transformed into hexahydropyrimidine derivatives, under the action of propargyl bromide. The opening of the 1,3-diazaadamantane ring under the action of benzylchloride is established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агаджанян Ц. Е., Минасян Г. Г., Мовсисян Р. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 530.
2. Агаджанян Ц. Е., Арутюнян Г. Л. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 11, с. 963.
3. Chiavarelli S., Settini G., Alves H. M. — Gazz. chim. Ital., 1957, vol. 87, p. 109.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.322+547.71+547.466.5

СТЕРЕОХИМИЯ ОКИСЛЕНИЯ *цис*- И *транс*-1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, Б. Э. БАЯТЯН и Р. С. АВОЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 16 II 1983

В настоящее время достаточно обстоятельно исследован механизм фотохимического и радиационно-химического окисления три- и тетрахлорэтиленов [1—4]. Однако подход к решению этого вопроса несколько односторонен, поскольку выводы целиком базируются на кинетических данных. Между тем, всесторонняя оценка механизма невозможна без изучения стереохимии реакции и учета влияния структурных факторов. Данные по стереохимии окисления галоидвиниловых соединений молекулярным кислородом в литературе отсутствуют.

В данной работе нами изучена стереохимия жидкофазного окисления (ЖФО) *цис* и *транс*-1,3-дихлор-2-бутенов при 50—90°.

Установлено, что из обоих геометрических изомеров хлоролефина образуется смесь продуктов, состоящая из *цис*- и *транс*-хлороксиранов и изомерного им α -хлоркарбонильного соединения.

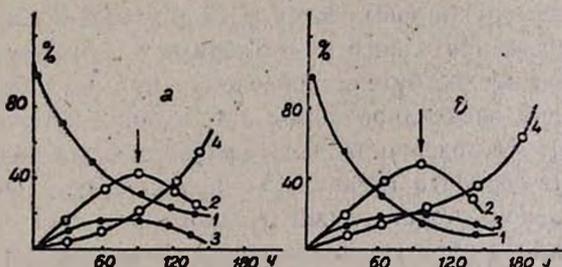


Рис. Кинетические кривые расходования: а. *цис*-1,3-дихлор-2-бутена (1) б. *транс*-1,3-дихлор-2-бутена (1) и накопления продуктов окисления: окиси *транс*-1,3-дихлор-2-бутена (2); окиси *цис*-1,3-дихлор-2-бутена (3); 3,4-дихлор-2-бутанона (4). Концентрация *цис*-1,3-дихлор-2-бутена — 9,28 моль/л; O_2 — 10 л/час, при 70°. Стрелкой указано время прекращения подачи O_2 .

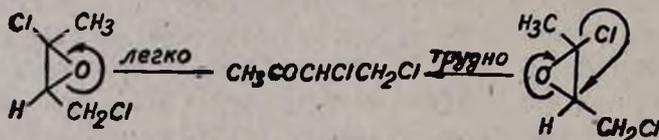
Заслуживает внимания тот факт, что как из *цис*-, так и из *транс*-1,3-дихлор-2-бутенов образуется одна и та же смесь хлороксиранов в соотношении ~ 1 : 3 (рис. а и б), причем это соотношение мало зависит от температуры реакции.

Применение ГЖХ метода позволило провести точный анализ смесей изомеров—*цис*-, *транс*- оксидей 1,3-дихлор-2-бутена и 3,4-дихлор-2-бутанона без их разделения из оксидата. Идентификация *цис*- и *транс*- оксидей 1,3-дихлор-2-бутена проведена путем добавки заведомой смеси, по-

лученной эпоксицированием 1,3-дихлор-2-бутена (*цис* : *транс* = 1 : 4) надбензойной кислотой по [5], при котором соотношение *цис*- и *транс*-оксиранов мало отличается от соотношения *цис*- и *транс*-1,3-дихлор-2-бутенов в исходной смеси. Достоверность идентификации была подтверждена методом изменения сорбента (целит 545 и порapak Q).

Полученные данные указывают на то, что при автоокислении хлорвиниловых соединений происходит изменение конфигурации с преимущественным образованием одного геометрического изомера (в нашем случае, по-видимому, *транс*-оксирана). При этом принимается, что олефин с большим временем удерживания должен соответствовать оксирану также с большим временем удерживания на хроматограмме.

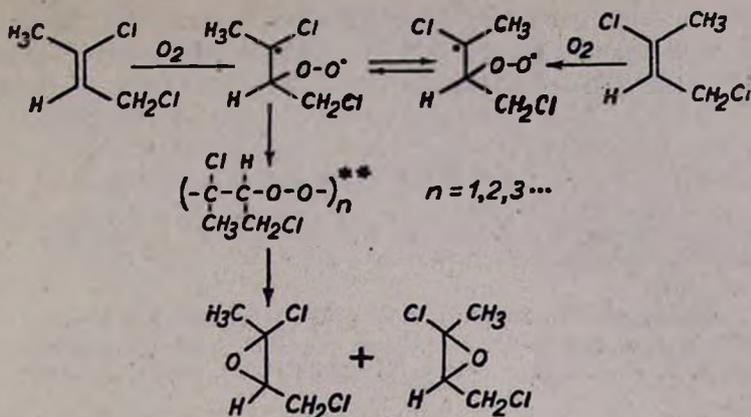
Следует отметить, что *транс*-окись 1,3-дихлор-2-бутена, получающаяся в большем количестве, перегруппировывается в 3,4-дихлор-2-бутанон легче *цис*-изомера. Так, например, смесь, состоящая из *цис*-, *транс*-окисей и 3,4-дихлор-2-бутанона в соотношении 15 : 48 : 37 (ГЖХ) после 5-дневного стояния (при комнатной температуре) превратилась в смесь с соотношением 14 : 15 : 71, т. е. *цис*-окись осталась почти неизменной. Этот факт можно объяснить тем, что к перегруппировке хлороксиранов предъявляются определенные стерические требования.



При температурах выше 120° *цис*- и *транс*- окиси 1,3-дихлор-2-бутена полностью перегруппировываются в 3,4-дихлор-2-бутанон.

Факт преобладания одного из изомерных хлороксиранов при *цис*- и *транс*-окиси 1,3-дихлор-2-бутена проведена путем добавки заведомой смеси, полученной эпоксицированием 1,3-дихлор-2-бутена надбензойной кислотой по [5]. Достоверность идентификации была подтверждена методом изменения сорбента (целит 545 и порapak Q). ЖФО *цис* и *транс*-1,3-дихлор-2-бутенов может служить основанием для предположения, что в первоначально образующемся пероксидном триплетном бирадикале* происходит свободное вращение вокруг C₂—C₃ связи со скоростью, превышающей скорость рекомбинации радикалов, и достаточной для достижения конформационного равновесия между β-пероксихлоралкильными радикалами. Состав смеси *цис*- и *транс*-хлороксиранов зависит от положения этого равновесия, а не от конфигурации исходного хлороlefина. Эти предположения можно представить следующей упрощенной схемой:

* Бирадикальный механизм заимствован из работ по автоокислению стирола [6].



Промежуточные пероксиды определяли йодометрически по ходу реакции. Оказалось, что их максимальное содержание в оксидате не превышает 10—12% и значительно ниже по сравнению с пероксидами гсм-дихлоролефинов [7].

Экспериментальная часть

ГЖХ анализы проведены на приборе ЛХМ-7А, детектор по теплопроводности, коленка 3 м×4 мм, носитель порapak Q, температура колонки 50—110°, газ-носитель (He) 60 мл/мин.

Разделение *цис*- и *транс*-1,3-дихлор-2-бутенов осуществлено на препаративном хроматографе марки «Nester-Faust», сорбент Сром А, пропитанный силиконовым эластомером Е-30 (25%), длина колонки 170 см, температура колонки 75°, гелий 65 мл/мин. *цис*-1,3-Дихлор-2-бутен, содержащий 1,8% *транс*-изомера, т. кип. 61°/70 мм, d_4^{20} 1,1575, n_D^{20} 1,4698, получен по [10]. *транс*-1,3-Дихлор-2-бутен, содержащий 2,5% *цис*-изомера, т. кип. 64—65°/70 мм, d_4^{20} 1,1528, n_D^{20} 1,4725, получен по [10].

Смесь *цис*- и *транс*-окисей 1,3-дихлор-2-бутена для сравнения получена эпoxidированием 1,3-дихлор-2-бутена (*цис* : *транс* = 1 : 4) надбензойной кислотой в хлороформе по [5]. Т. кип. 79—83°/84 мм, d_4^{20} 1,2440, n_D^{20} 1,4575 [5]. Соотношение *цис*-, *транс*-окисей-1,3-дихлор-2-бутена \approx 2 : 5.

Окисление *цис*-1,3-дихлор-2-бутена кислородом. Через 10 г (0,08 моля) *цис*-1,3-дихлор-2-бутена, содержащего 1,8% *транс*-изомера, при 70° пропускают кислород со скоростью 1,0 л/ч в течение 90 ч. Из 5,65 г оксидата, содержащего 42% *транс*-окиси 1,3-дихлор-2-бутена, 14% *цис*-окиси-1,3-дихлор-2-бутена и 18% 3,4-дихлор-2-бутанона*** (по ГЖХ методом добавок заведомых образцов), перегонкой при атмосферном давлении получают 3,16 г (56%) 3,4-дихлор-2-бутанона с т. кип. 158—162°/680 мм, d_4^{20} 1,2913, n_D^{20} 1,4640 [11]. Найдено %: С 33,96; Н 4,45; Cl 50,70. С₄Н₆Cl₂O. Вычислено %: С 34,07; Н 4,20; Cl 50,43.

Окисление *транс*-1,3-дихлор-2-бутена. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 5,65 г оксидата, содержащего 46% *транс*-окиси 1,3-ди-

** Аналогичное строение для пероксидов некоторых других хлорвиниловых соединений приведено в литературе [8, 9].

*** 3,4-Дихлор-2-бутанон получен по [11].

хлор-2-бутена, 20% *цис*-окиси 1,3-дихлор-2-бутена и 15% 3,4-дихлор-2-бутанона, перегонкой получают 3,3 г (58%) 3,4-дихлор-2-бутанона с т. кип. 158—162°/680 мм [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Huybrechts G., Meyers L.* — *Trans. Far. Soc.*, 1966, vol. 62, № 8, p. 2191—2199.
2. *Huybrechts G., Pibregest I., Thomas K.* — *Trans. Far. Soc.*, 1967, vol. 63, № 6, p. 1647—1649.
3. *Полуектов В. А., Азеев Н. Г.* — *Кин. и кат.*, 1971, т. 12, вып. 1, с. 27—32.
4. *Полуектов В. А., Мехрюшев Ю. Я.* — *Кин. и кат.*, 1971, т. 12, вып. 4, с. 833—837.
5. *Дургарян А. А., Титанян С. А.* — *Изв. АН Арм.ССР, ХН*, 1960, т. 13, вып. 4, с. 263—267.
6. *Денисова Л. Н., Денисов Е. Т.* — *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1965, № 9, с. 1702—1704.
7. *Шахназарян Г. М., Баятян Б. Э.* — *ЖПХ*, 1979, т. 52, № 10, с. 2307—2311.
8. *Talzo U., Kelnosuke Y.* — *Chem. High. Polymer*, 1957, vol. 14, p. 448—454.
9. *Lederer M.* — *Angew. Chem.*, 1959, vol. 71, p. 162.
10. *Трегер Ю. А., Пименов И. Ф., Гольфанд Е. А.* — В кн.: *Справочник по физико-химическим свойствам хлоралкилатических соединений C₁—C₅*. Л., Химия, 1973, стр. 100, 120.
11. *Bellst.*, 1959, VIII, № 1, p. 2787.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 52—53 (1986 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 541.15

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ ДОЗ ДО 1500 Гр НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ТИТАНА

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

Ереванский государственный университет

Исследованию влияния радиационного облучения гетерогенных систем посвящено огромное число работ. Основной задачей является исследование радиационного дефектообразования и их взаимодействия со средой облучения. Малый выход парамагнитных центров на поверхности приводит к необходимости длительной экспозиции до доз 10^5 Гр.

В настоящей работе рассматривается область малых доз, представляющих практический интерес. Облучение на воздухе уже при дозе 100 Гр приводит к значительным изменениям поверхности рутила — уменьшается адсорбция триэтиламина. С этим результатом коррелируют данные по термодесорбции воды с поверхности ионообменных форм рутила — наблюдается увеличение доли кислотных и уменьшение доли основных гидроксильных групп.

Большая величина выхода кислых центров ($\sim 10^3/100$ эВ) обусловлена радиационно-индуцированным структурно-базовым переходом в

приповерхностном слое. Данные рентгенофазного анализа показали образование полиморфной модификации оксида титана — брукита. Температура отжига эффекта совпадает с литературными данными о максимуме скорости превращения брукит-рутил на кривых ДТА.

Слибчатое изменение кривых адсорбции и интенсивность отражения брукита на дифрактограммах, а также уменьшение пикнометрической плотности подтверждают вывод, что модифицирование рутила обусловлено реконструкцией поверхности в результате полиморфного превращения в поле действия радиации.

Настоящая работа является одной из немногих, посвященных систематическому исследованию этого явления. Сделано предположение, что экстремальная зависимость кривых свойство-доза обусловлена биографическими дефектами структуры решетки и их превращениями после достижения оптимума облучения. Эффективность модифицирования, т. е. глубина полиморфного превращения, определяется в конечном счете соотношением поглощенной энергии радиации и избыточной энергии кристаллической решетки при переходе из одной полиморфной модификации в другую.

В настоящее время предпринимаются попытки исследования механизма этого явления.

Рис. 3, библиографические ссылки 9.

Поступило 13 IX 1985

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 7131—1385

от 9 октября 1985 г.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 53—54 (1986 г.)

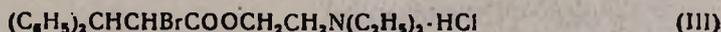
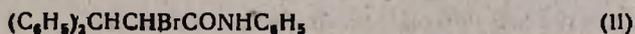
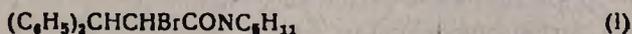
УДК 542 : 547

СИНТЕЗ АМИДОВ И ЭФИРОВ α -БРОМ- β,β - ДИАРИЛПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. А. ВАРТАНЯН, Е. А. АРАРАТЯН и Э. В. ПИРУЗЯН

Ереванский физический институт

При получении ряда стильбенов из коричной кислоты в качестве промежуточных соединений были выделены α -бром- β,β -диарилпропионовые кислоты, близкие по строению к ряду лекарственных препаратов, таких как метацин, димедрол, спазмолитин и др. В работе приводятся синтезы трех биологически активных веществ:



Взаимодействием хлорангидрида α -бром- β,β -диарилпропионовой кислоты и пиперидина в бензольном растворе получен пиперидид α -бром- β,β -дифенилпропионовой кислоты (I) (87%), температура плавления

193°, спектр поглощения 0,53/208 нм, растворяется в ацетоне, горячем спирте, не растворяется в воде, спирте. Испытан на психотропное свойство и обнаружен слабый стимулирующий эффект.

Взаимодействием того же хлорангирида и анилина в петролейном эфире получен анилид α -бром- β,β -дифенилпропионовой кислоты (II) (80%), температура плавления 216—217°, спектр поглощения 1,5/215 нм, растворяется в хлороформе, эфире, горячем спирте, не растворяется в воде, спирте. Испытан на нейротропное свойство и обнаружен слабый противосудорожный эффект.

Взаимодействием того же хлорангирида и диэтиламиноэтанола в этилацетате получен хлоридрат диэтиламиноэтилового эфира α -бром- β,β -дифенилпропионовой кислоты (III) (57,5%), температура плавления 151—153°, спектр поглощения 1,295/210 нм, растворяется в воде, спирте, не растворяется в бензоле, этилацетате. Испытан на гипотензивное свойство и обнаружен эффект в дозах, граничащих с токсическими.

Табл. 1, библиографические ссылки 2.

Поступило 20 IV 1984

Полный текст статьи дешифрован в ВИНТИ.
Регистрационный № 6934—В85
от 2 октября 1985 г.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 54—55 (1986 г.)

УДК 678—13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ЦИАНФУРАНА С ЭПИХЛОРИДРИНОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Литературные данные показывают, что гетероциклические нитрилы не исследованы в качестве мономеров. Исследование полимеризации и сополимеризации таких соединений дало бы возможность получить новый класс полимеров, содержащих гетероциклы. Одним из доступных соединений этого типа является α -цианфуран (α -ЦФ).

Известно, что фурфурол полимеризуется, а также сополимеризуется по катионному механизму со стиролом и виниловыми эфирами. При полимеризации и сополимеризации со стиролом реакция протекает за счет альдегидной группы и фуранового кольца, а с виниловыми эфирами — только за счет альдегидной группы. Известно также, что алифатические и ароматические нитрилы сополимеризуются с эпихлоридрином (ЭХГ) и тетрагидрофураном за счет нитрильной группы. Имея ввиду вышесказанное, интересно было выяснить, как будет вести себя α -ЦФ при катионной сополимеризации.

В данной работе исследована сополимеризация α -ЦФ с ЭХГ под действием хлорной сурьмы и хлорного олова в массе при 0 и 35°. Установлено, что α -ЦФ в данных условиях не полимеризуется, но сополимеризуется с ЭХГ с образованием почти бесцветных растворимых сополи-

меров. В ИК спектрах сополимеров отсутствует поглощение $C\equiv N$ группы и имеются поглощения: $C\equiv N$ группы при 1638 и 1698 cm^{-1} , $OC\equiv$ связи при 1266 cm^{-1} , $C-N$ связи фуранового кольца при 3102—3100 cm^{-1} . Эти данные показывают, что фурановое кольцо в основном не участвует в реакции, реакция протекает за счет нитрильной группы с образованием имидной связи. Это заключение подтверждается также данными зависимости состава сополимера от состава исходной смеси, аналогичной зависимостям, полученным при сополимеризации бензонитрила с ЭХГ. Температурная зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мала и состав сополимера в основном зависит от катализатора. На основе данных зависимости состава сополимера от состава исходной смеси рассчитаны константы сополимеризации (c и r_1) по уравнению:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = (1 + c) + (1 + c) r_1 s,$$

где $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$, $c = \frac{k'_{21}}{k_{21}}$, $\frac{[M_1]}{[M_2]} = s$

Таблица

Рассчитанные значения констант сополимеризации c и r_1 при сополимеризации α -ЦФ с ЭХГ (M_1)

Катализатор	Температура, °C	c	r_1
$SnCl_4$	0	1,2	0,47
$SbCl_3$	0	0,9	0,43
$SnCl_4$	35	1,5	0,73
$SbCl_3$	35	0,6	0,11

Значения констант показывают, что α -ЦФ активнее ЭХГ относительно активного центра ЭХГ и не присоединяется к собственному иону. При сополимеризации имеет место реакция замещения концевой нитрильной единицы активного центра молекулой ЭХГ.

Характеристическая вязкость сополимера $[\eta] = 0,030—0,040$ dl/g (определена в 1,2-дихлорэтано при 25°) и не зависит от состава сополимера, катализатора и температуры.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 11.

Поступило 29 III 1984

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 6933—В85

от 2 октября 1985 г.

Х Р О Н И К А

МАНВЕЛ ГАРЕГИНОВИЧ МАНВЕЛЯН

Наука Советской Армении понесла тяжелую утрату. На семьдесят третьем году жизни скончался видный ученый в области неорганической химии и технологии, заслуженный деятель науки Армянской ССР, академик Академии наук Армянской ССР Манвел Гарегинович Манвелян.

М. Г. Манвелян родился в 1913 г. в Западной Армении в г. Ване. В 1915 г. семья Манвелянов переселилась в Ереван. В 1931 г. М. Г. Ман-



велян поступил на электрохимический факультет Ереванского политехнического института, по окончании которого до 1946 г. работал в этом же институте в качестве ассистента и старшего преподавателя кафедры неорганической химии. В 1934—1939 гг. М. Г. Манвелян работал научным сотрудником Армянского отделения Всесоюзного института минералогии и геохимии, а в 1941—1957 гг.—в Химическом институте АН Армянской ССР (до 1943 г. АрмФАН СССР) в качестве старшего научного сотрудника, а затем руководителя организованного им сектора неорганической химии. В 1957 г. на базе этого сектора по инициативе М. Г. Манвеляна при Совнархозе АрмССР был органи-

зован научно-исследовательский институт химии, который он возглавлял до 1968 г. В 1968—1970 гг. М. Г. Манвелян является заместителем директора по науке Института общей и неорганической химии (ИОНХ) АН АрмССР, а с 1970 г. по 1975 г.—директором этого института.

По инициативе М. Г. Манвеляна были созданы лаборатории по различным направлениям неорганической химии и технологии, тематика которых в основном была связана с комплексной переработкой алюмосиликатных пород Армении. Одновременно с созданием нового научно-технического направления по переработке щелочно-алюмосиликатных пород под руководством М. Г. Манвеляна была создана крупная опытно-промышленная база для претворения в жизнь научных разработок института.

С именем М. Г. Манвеляна связано создание теории и технологии гидротермальной переработки щелочных алюмосиликатных пород, по-

зволющее разработать оригинальный безотходный способ переработки нефелиновых и псевдолейцитовых пород на глинозем, содопродукты, не содержащие хлор калийные удобрения и ряд силикатных продуктов. В дальнейшем способы получения вышеуказанных продуктов стали самостоятельными научно-техническими направлениями, из которых можно отметить производство метасиликата натрия и кальция (волластонит), «Ереванита», специальных шихт и диоксида кремния высокой чистоты и на их основе оптических и кварцевых стекол.

Исследования, проведенные М. Г. Манвеляном в области равновесных систем оксидов натрия, калия, кремния и алюминия в гидротермальных условиях, являлись основой для разработки новых технологических процессов и синтеза новых силикатных материалов. В эти годы были разработаны технология получения пенотуфов, электроизоляторов из туфов, стекловолокна из горных пород Армении, новые способы обескремнивания алюминатных растворов, переработки перлитов в фильтровальные порошки, увеличения содержания молибдена в молибденовом концентрате и его реализация в промышленном масштабе.

Значительна заслуга М. Г. Манвеляна в организации исследований в области утилизации фосфогипса и электроварки стекол. Научное направление электроварки стекол развилось далее и явилось основой для создания нового научно-производственного предприятия. В настоящее время в различных институтах страны и промышленных объектах подтверждается научно-хозяйственное значение продуктов метасиликатов натрия, кальция (волластонита), стекольных шихт и диоксидов кремния на базе «Ереванитов».

В 1956 г. Манвел Гарегинович Манвелян избирается членом корреспондентом АН АрмССР, а в 1963 г.—действительным членом АН АрмССР. В 1971 г. ему было присвоено звание «Заслуженный деятель науки и техники АрмССР».

Под руководством академика М. Г. Манвеляна были подготовлены высококвалифицированные научные кадры, кандидаты и доктора наук, которые сегодня руководят лабораториями, научными учреждениями и научно-производственными объединениями республики.

Наряду с научной работой М. Г. Манвелян вел активную общественную работу. Он избирался депутатом Верховного Совета АрмССР четвертого и пятого созывов, являлся членом бюро Отделения химических наук АН АрмССР, членом редколлегии «Армянского химического журнала».

Партия и правительство высоко оценили заслуги М. Г. Манвеляна. Он награжден орденами Трудового Красного Знамени, «Знак Почета» и медалями.

Светлая память о Манвеле Гарегиновиче Манвеляне, видном ученом и организаторе науки навсегда останется в наших сердцах.

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохимия
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобр.
Вестники государственных университетов, например, Ленинградского	Вест. ЛГУ
Высокомолекулярные соединения	ВМС
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Мен- делеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОрХ
Журнал прикладной спектроскопии	ЖПС
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал Русского физико-химического общества	ЖРФХО, ЖРХО
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химическая	Изв. АН АрмССР, сер. хим.
Кинетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Оптика и спектроскопия	Опт. и спектр.
Пластические массы	Пласт. массы
Промышленность Армении	Пром. Армении
Промышленность неорганической химии	Пром. неорг. хим.
Промышленность органической химии	Пром. орг. хим.
Реакционная способность органических соединений	Реакц. способн. орг. соед.
Реферативный журнал „Химия“	РЖХ
Сборник „Органические реакции“	Орг. реакции
Синтезы гетероциклических соединений	Синт. гетер. соед.
Синтезы органических препаратов	Синт. орг. преп.
Словарь органических соединений	Словарь орг. соед.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Успехи химии	Усп. хим.
Ученые записки государственных университетов, наприм- ер, Ереванского	Уч. зап. ЕГУ
Фармакология и токсикология	Фарм. и токс.

Химико-фармацевтический журнал
Химическая промышленность
Химия гетероциклических соединений
Химия природных соединений
Электрохимия

Хим.-фарм. ж.
Хим. пром
ХГС
ХПС
Электрохимия

Acta Chemica Scandinavica
Acta chimica academiae scientiarum Hungaricae

Acta Chem. Scand.
Acta chim. acad. sci.
Hung.

Acta Crystallographica
Analytical Chemistry
Angewandte Chemie
Angewandte Chemie, International Edition
Annalen der Chemie (Justus Liebig's Annalen der Chemie)
Annales de chimie (Paris)
Annali di chimica (Rome)
Australian Journal of Chemistry
Beilstein's Handbuch der organischen Chemie
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (до 1974 г)
Biochemical Journal
Biochemische Zeitschrift
Biochemistry
Bulletin de la société chimique de France
Bulletin des Sociétés chimique Belgas
Bulletin of the Chemical Society of Japan
Canadian Journal of Chemistry
Chemical Abstracts
Chemical Communications
Chemical and Engineering News
Chemical Reviews
Chimie analytique
Chemiker Zeitung
Chemische Berichte
Chemisches Zentralblatt
Chemistry and Industry
Collection of Czechoslovak Chemical Communications

Acta Cryst.
Anal. Chem.
Angew. Chem.
Angew. Chem. Int. Ed.
Lieb. Ann.
Ann. chim.
Ann. chim. (Rome)
Austral. J. Chem.
Beilst.
Ber.
Biochem. J.
Biochem. Z.
Biochemistry
Bull. soc. chim. France
Bull. Soc. chim. Belg.
Bull. Chem. Soc. Japan
Can. J. Chem.
C. A.
Chem. Commun.
Chem. Eng. News
Chem. Rev.
Chim. analyt.
Chem. Ztg.
Chem. Ber.
Zbl
Chem. and Ind.
Coll. Czech. Chem.
Commun.

Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie
des Sciences

C. r.
Gazz. chim. Ital.
Helv. Chim. Acta
Indian J. Chem.
Ind. Eng. Chem.
Inorg. Chem.
J. Am. Chem. Soc.
J. Appl. Chem.
J. Biol. Chem.
J. Chem. Phys.
J. Chem. Soc.
J. chim. phys.
J. Electrochem. Soc.
J. Heterocycl. Chem.
J. Indian Chem. Soc.
J. Inorg. Nucl. Chem
J. Org. Chem.
J. Organomet. Chem.

Gazzetta chimica italiana
Helvetica Chimica Acta
Indian Journal of Chemistry
Industrial and Engineering Chemistry
Inorganic Chemistry
Journal of the American Chemical Society
Journal of Applied Chemistry
Journal of Biological Chemistry
Journal of Chemical Physics
Journal of the Chemical Society (London)
Journal de chimie physique et de physicochimie biologique
Journal of the Electrochemical Society
Journal of Heterocyclic Chemistry
Journal of the Indian Chemical Society
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry
Journal of Organic Chemistry
Journal of Organometallic Chemistry

Journal of Physical Chemistry	J. Phys. Chem.
Journal of Polymer Science	J. Polym. Sci.
Journal für praktische Chemie	J. pr. Chem.
Justus Liebig's Annalen der Chemie	Lieb. Ann.
Makromolekulare Chemie	Makromol. Chem.
Monatshefte für Chemie	Monatsh. Chem.
Nature (London)	Nature
Die Naturwissenschaften	Naturwiss.
Organic Mass Spectrometry	OMS
Organic Magnetic Resonance	OMR
Proceedings of the Chemical Society	Proc. Chem. Soc.
Proceedings of the Royal Society (London)	Proc. Roy. Soc.
Pure and Applied Chemistry	Pure Appl. Chem.
Quarterly Reviews (London)	Quart. Rev.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. trav. chim.
Ročnicki Chemii	Ročzn. chem.
Spectrochimica acta	Spectrochim. acta
Tetrahedron	Tetrah.
Tetrahedron Letters	Tetrah. Lett.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Far. Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie	Z. analyt. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. allg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturforsch.
Zeitschrift für physikalische Chemie (DDR) (BDR)	Z. phys. Chem. (DDR) (BDR)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.

Не вошедшие в список журналы и периодические издания сокращаются в соответствии с сокращениями, принятыми в реферативных журналах.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В «Армянском химическом журнале» печатаются статьи, письма в редакцию и дискуссионные статьи по вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии высокомолекулярных соединений и химической технологии.

2. Представленные работы должны содержать новые, ранее не опубликованные данные. Статьи, материал которых лишь дополняет ранее опубликованные данные, в журнале не публикуются. Объем статьи не должен превышать восьми машинописных страниц.

3. Письма в редакцию должны содержать новые важные данные, требующие срочного опубликования. Их объем не должен превышать двух страниц.

4. В журнале печатаются также итоговые (обзорные) статьи по специальному заказу редакции, посвященные современному состоянию важнейших проблем химии и химической технологии.

5. Рукописи статей представляются в редакцию в двух экземплярах, напечатанных через два интервала, подписанных всеми авторами с указанием адреса для переписки и телефона (домашний и служебный).

6. При оформлении статей необходимо придерживаться следующего порядка: УДК (сверху, справа), инициалы и фамилии авторов, полное название учреждения и город, дата поступления статьи, аннотация с изложением краткого содержания работы (примерно полстраницы машинописного текста) и указанием (в конце) количества рис., табл. и библиографических ссылок, описание и обсуждение результатов работы, экспериментальная часть, литература.

7. К статье на отдельных листах прилагаются английское и армянское резюме, отражающие основное содержание работы (примерно на полстраницы).

8. Рисунки (не более четырех) выполняются тушью и прилагаются к статье в двух экземплярах в отдельном конверте. Рекомендуется применение нескольких масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписях к рисункам. Приведение на рисунках структурных и других формул нежелательно.

Подписи к рисункам даются на отдельном листе в конце статьи, а в тексте на полях указывается место рисунка. На обороте рисунков указываются фамилии авторов, номер рисунка. Не допускается дублирование материала в таблицах, рисунках и в тексте.

9. Таблицы должны иметь заголовки и порядковый номер, на который дается ссылка в тексте. Необходимо придерживаться следующего порядка чередования граф в таблицах: номер соединения (римскими цифрами без скобок); название соединения или радикал в общей формуле (структурные формулы в таблицах приводить не рекомендуется); выход, %; т. кип., °С/мм; т. пл., °С (в скобках указывается разрывитель для перекристаллизации); физико-химические константы — d , ρ_D , MK_D (последняя графа делится на две — найдено и вычислено), анализ (найденно %: С; Н и т. д., формула, вычислено %: С; Н... и т. д.); молекулярная масса (M , найдено, вычислено), характеристики полос спектров; т. пл. различных производных, °С.

10. Химические формулы должны быть четко вписаны в текст, а сложные формулы даются, кроме того, в виде отдельно выполненного рисунка. Формулы и соединения следует нумеровать римскими цифрами.

11. Спектральные данные должны быть оформлены следующим образом: а). На спектрограммах электронных спектров по нижней оси абсцисс откладываются данные волн (в $m\mu$) в возрастающем порядке слева направо; по верхней оси абсцисс могут быть даны, кроме того, волновые числа (в cm^{-1}). По оси ординат слева откладывается логарифм коэффициента молярной экстинкции, в случае необходимости — коэффициент молярной экстинкции. В тексте положения экстремумов обозначаются λ_{max} и λ_{min} (в $m\mu$).

б) При изображении инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния света на нижней оси абсцисс откладываются волновые числа (в см^{-1}) в равномерной шкале или в соответствии со шкалой спектрометра, в нисходящем порядке слева направо; по верхней оси абсцисс могут быть даны длины волн (в $\mu\text{м}$). По оси ординат слева дается пропускание, % (для ИК спектров) или интенсивность (для КРС спектров).

в) На спектрограммах ЯМР приводятся по оси абсцисс миллионные доли поля (м. д.); максимум сигнала растворителя или сигнал стандарта могут быть вне пределов рисунка. Рекомендуется приводить уменьшенные фотокопии экспериментальных спектров. При описании спектров указывается сокращенно: с—синглет, д—дублет, т—триплет, к—квартет, м—мультиплет. Химические сдвиги протонов приводятся в шкале δ , например: $\nu 5,24 \text{ м (2H)}$. Химические сдвиги ядер ^{13}C , ^{31}P и другие приводятся в соответствии с рекомендациями ИЮПАК (сдвиг в слабое поле со знаком +, в сильное со знаком —, например $\delta_{\text{с}} 115 \text{ м. д.}$, $\delta_{\text{р}} - 24 \text{ м. д.}$).

г) Масс-спектры приводятся в виде числовых величин m/e и относительных интенсивностей ионного тока.

д) Для приводимых спектров указываются марка прибора, растворитель, концентрация вещества, интервал измерения. Для ИК спектров, кроме того, указывается толщина слоя и призма. В случае различной толщины слоя для разных участков спектра это отмечается на спектрограмме.

е) Точные величины волновых чисел или длины волн максимумов поглощения помещать в экспериментальной части. Газожидкостные хроматограммы (ГЖХ) приводятся в исключительных случаях. Тонкослойные хроматограммы (ТСХ) не приводятся.

В начале экспериментальной части для ГЖХ указывается марка прибора (и детектор) и условия съемки (температура, длина и диаметр колонки, стационарная фаза, твердый инертный носитель, содержание стационарной фазы в процентах от твердого носителя, газ-носитель), для ТСХ—адсорбент, элюент, проявитель.

12. Формулы и все обозначения четко вписываются от руки чернилами.

Если заглавные и строчные буквы одинаковы по начертанию, напр., V и v, Z и z, K и k, необходимо заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные отметить двумя черточками сверху. Курсивные буквы надо подчеркивать волнистой линией, греческие буквы—красным карандашом, латинские—синим.

Индексы, показатели степеней и линии связей должны стоять точно на нужных местах и не вызывать ни малейшего сомнения при наборе.

13. Размерность единиц дается в соответствии с международной системой единиц СИ: г, кг, мг; см, мм (микрометр, микрон); нм (нанометр, миллимикрон), $\mu\text{к}$ (микрометр), А (ангстрем); с (секунда), мин, ч (час); Гц (герц), МГц (мегагерц); Э (эрстед), Гс (гаусс), В (вольт), эВ (электронвольт), А (ампер), Ом, Па (паскаль), МПа (мегапаскаль), ГПа (гектапаскаль). Дж (джоуль), К (кельвин), °С (градус Цельсия).

14. Используются следующие сокращения: моль, г-ат, г-эв, кал, ккал, н (нормальный), М (молярный), г/см³, г/л, г-экв/л, М (молекулярная масса).

Можно применять в формулах следующие условные обозначения: алкил — Alk арил — Ar, гетерил — Ht, галоген — Hg, CH₃ — Me, C₂H₅ — Et, C₃H₇ — Pr (i-Pr), C₄H₉ — Bu (соответственно: s-Bu, t-Bu, i-Bu), C₆H₅ — Ph, CH₃CO — Ac, мезил — Ms, тозил — Ts.

15. Ссылки на литературу должны быть пронумерованы строго в порядке упоминания в тексте. Каждый номер ссылки должен относиться только к одной работе. Все ссылки даются в оригинальном написании следующим образом:

а) Журналы—фамилии и инициалы всех авторов, сокращенное название журнала, год, том, номер, страница.

Петросян В. П.—Ари. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 291.

б) Книги—фамилии и инициалы всех авторов, полное название книги, место издания, издательство, год, страница, фамилии редакторов книг приводятся после их названий. В книге указываются страницы, на которые дается ссылка.

Погосян Г. М., Мацолян С. Г.—Синтез и полимеризация замещенных в ядре стиролов. Ереван, АН Арм. 1983, 198 с.

Мюллер Р. Л.—Сб. Химия твердого тела. Л., ЛГУ, 1965, с. 15.

в) Авторефераты диссертаций—фамилия, инициалы автора, название диссертации, степень, город, год, страница.

Согомолян Б. М.—О роли растворителя в реакции перекиса бензоила с триметиламинол. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1977, 23 с.

г) Патенты—номер патента, год, страна (фамилии и инициалы всех авторов) с обязательной ссылкой на реферативный журнал или Chemical Abstracts.

В ссылках на авторское свидетельство СССР необходимо указать публикацию в Бюллетене изобретений.

Пат. 2697089 (1954), США/фамилия...—С. А. 1955, vol. 49, 14027 в.

Авт. свид. 610811 (1978), СССР/Халилев В. Д., Игитханян Ю. Г., Джавукян С. Г., Журавлев Г. И.—Бюлл. изобр. 1978, № 22.

15. В случае возвращения автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в редакцию вместе с новым текстом. При задержке авторам статьи более чем на месяц без уважительной причины первоначальная дата поступления не сохраняется.

16. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

17. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок типографии, никаких изменений в текст вносить не разрешается.

Յիզիկական Բիմիւ

Մանրայան Ա. Հ., Մարտիրոսյան Վ. Հ., Նդիգարյան Ն. Զ., Վարգերեսյան Գ. Ց. —
Նրկաթի ըւրբիչներ սինթէզը երկաթի օքսիդի վրա մեթանի ըւրբացման
զազաֆօզ շղթայական սեւեղիտի ազդեցութեամբ

3

Անօրգանական Բիմիւ

Գրիգորյան Գ. Հ., Բագինովա Լ. Գ., Զախարովա Ա. Գ., Մուրադյան Ա. Բ., Քրիս-
տոստուրյան Բ. Ն. — Դանդաղ հեղրատացման ֆոսֆոհիսանհեղրատի հեղրա-
տացման պրոցեսի ուսումնասիրութեանը: II. Գիպսա-հրա-խարամային
կապակցող նյութ ֆոսֆոհիսանհեղրատի նիման վրա
Գեւորսյան Բ. Վ., Տառլակով Յու. Գ., Սիգոնեկո Ա. Գ., Խալիլով Վ. Գ. — Լի-
թիումական ֆոսֆոսֆատային ապակիների ԻԿ սպեկտրոսկոպիական
ուսումնասիրութեանը

10

13

Օրգանական Բիմիւ

Քօրոսյան Գ. Հ., Նազարետյան Ա. Խ. — Գոլիմերների սինթէզը միջֆազային կա-
տալիզի պայմաններում
Ասատրյան Է. Մ., Կիրակոսյան Վ. Հ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. —
3,4-Դիբյուր-1-բուտենի զեհեղրաքլորացումը զեպի ըւրբուղին միջֆազային
փոխանցման պայմաններում և անօրգանական կրողների ներկայութեամբ
պինգ ֆազ-կեզուկ համակարգում
Սաֆարյան Է. Վ., Գրիգորյան Գ. Վ., Աղբալյան Ս. Գ. — Կ-Արէլ-Կ-(3-արիլ-5-օք-
սոպրոլինիլիզին-4)կարագոթթուներ սինթէզը և փոխազդեցումները
Մինասյան Հ. Գ., Մկրտչյան Մ. Բ., Աղաջանյան Յ. Ն. — Գոլիմերիկ միացութեան-
ների սինթէզը և փոխազդեցումները: IX. 1,3-Դիպոլ- և 1,3,5-տրիպոլ-
ազամանանների փոխազդեցութեանը հալոգենածանցյալների հետ

20

32

38

44

Կարճ Եզրագրումներ

Շաննազարյան Գ. Մ., Բայարյան Բ. Է., Ավոյան Ի. Ս. — Մուկուլային թթվածնով
ցիս- և արանս-1,2-զիբլուր-2-բուտենների օքսիդացման ստերեոչիմիան

49

ԳՄՑԻՀԻ-ում զեպանացված հոգվածների օւնիերուսներ

Բակլաչեվ Է. Ա., Ղազարյան Հ. Ա., Բեյլերյան Ն. Մ. — Միջև 1500 Հա բաժին
մարզում ազդեցիկն հառազայթահարման ազդեցութեանը տիտանի օք-
սիդի մակերևութային հատկութեանը վրա
Վարդանյան Ա. Ա., Արարատյան Ն. Ա., Փիրուզյան Է. Վ. — α-բրոմ-β,β-զիպրիլ-
պրոպիլոնաթթվի ածխների և էթերների սինթէզը
Դուրգարյան Ա. Հ., Քերիմեզյան Ժ. Ն. — α-Ցիանֆուրանի համազլիմերացումը
էպիբլուրիդրինի հետ

52

53

54

Խ ր ա ճ Ի կ ա

Մ. Գ. Մ ա ն Վ Ե Լ Ե Ն

56

Ամառքերի անվանումների պայմանական կրճատումներ

58

Կանոններ հեղինակների համար

61

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Физическая химия

<i>Мантян А. А., Мартиросян В. А., Едигарян Н. Э., Вардерески Г. Ц.</i> — Синтез хлоридов железа воздействием газофазной цепной реакции хлорирования метана на оксид железа (III)	3
---	---

Неорганическая химия

<i>Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Захарова А. П., Мурадян А. Б., Кристо- стуриян Б. Е.</i> — Исследование процесса гидратации медленно гидрати- рующегося фосфополугидрата. II. Гипсоизвестково-шлаковое вяжу- щее на основе фосфополугидрата	10
<i>Петросян Б. В., Тарлаков Ю. П., Сизоненко А. П., Халилев В. Д.</i> — ИК спектроскопические исследования литиевых фторфосфатных стекол	18

Органическая химия

<i>Торосян Г. О., Назаретян А. Х.</i> — Синтез полимеров в условиях межфаз- ного катализа	20
<i>Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.</i> — Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен в условиях межфазного переноса и в присутствии неорганических носителей в системе твердая фаза — жидкость	32
<i>Сафарян Э. В., Григорян Г. В., Агбалян С. Г.</i> — Синтез и превращения γ -арил- γ -(2-арил-5-оксопирролидин-4)масляных кислот	38
<i>Минасян Г. Г., Мкртчян М. Б., Агаджанян Ц. Е.</i> — Синтез и превраще- ния полиэдрических соединений. IX. Взаимодействие 1,3-диаза- и 1,3,5- триазаадамантанов с галондопроизводными	44

Краткие сообщения

<i>Шахназарян Г. М., Баян Б. Э., Авоян Р. С.</i> — Стереохимия окисления цис- и транс-1,3-дихлор-2-бутенов молекулярным кислородом	49
---	----

Рефераты статей, депонированных в ВИНТИИ

<i>Баклачев Э. А., Казарян Г. А., Бейлерян Н. М.</i> — Влияние радиационного облучения в области доз до 1500Гр на поверхностные свойства окси- да титана	52
<i>Вартамян С. А., Араратян Е. А., Пирюзян Э. В.</i> — Синтез амидов и эфи- ров α -бром- β , β -диарилпропионовой кислоты	53
<i>Дургарян А. А., Терлемезян Ж. Н.</i> — Сополимеризация α -цианфурана с эпи- хлоргидрином	54

Х р о н и к а

М. Г. Манвелян	56
Условные сокращения названий журналов	58
Правила для авторов	61

CONTENTS

Physical Chemistry

- Mantashian A. H., Martirosian V. H., Edigarian N. Z., Varderesian G. Ts.* — Synthesis of Ferrum Chlorides from Ferrum Oxide by the Action of the Chlorine-Methane Chain Reaction 3

Inorganic Chemistry

- Grigorian G. H., Bagnova L. G., Zakharova A. N., Mouradian A. B., Kristostourian B. E.* — A Study of the Hydration Process of Slow Hydrolyzable Calcium Sulphate (Phosphosemihydrate). II. Gypsum-Lime-Slag Binders on the Basis of Calcium Sulphate (Phosphosemihydrate) . . . 10
- Petrosian B. V., Tarlakov Yu. P., Sizonenko A. P., Khalilev V. D.* — IR Spectroscopic Investigations of Lithium Fluorophosphate Glasses . . . 15

Organic Chemistry

- Torosian G. H., Nazaretian A. Kh.* — Interphase Catalysis in Polycondensation Reactions 20
- Assatrian E. M., Kirakossian V. H., Malkhassian A. Ts., Martirosian G. T.* — Preparation of Chloroprene by Dehydrochlorination of 3,4-Dichloro-1-butene under Conditions of Interphase Catalysis and in the Presence of Inorganic carriers in a Solid-Liquid System 32
- Safarian E. V., Grigorian G. V., Aghballian S. G.* — Synthesis and Transformations of γ -Aryl- γ -(2-aryl-5-oxopyrrolinylidene-4)butyric Acids . . . 38
- Minassian H. G., Mkrtchian M. B., Aghajanian Ts. Ye.* — Synthesis and Transformations of Polyhedral Compounds. IX. Interaction of 1,3-Diazole and 1,3,5-Trisubstituted Adamantanes with Halogenderivatives 44

Short Communications

- Shahnazarian G. M., Bayatlian B. E., Avoyan R. S.* — The Stereochemistry of the Oxidation of *cis*- and *trans*-1,3-Dichloro-2-butenes with Molecular Oxygen 49

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

- Baklachov E. A., Kazarian H. A., Beylerian N. M.* — The Influence of Radioactive Radiation in Range of Doses up to 1500 g. on the Surface Properties of Titanium Oxide 51
- Vardanian S. A., Araratian E. A., Piruzian E. V.* — Synthesis of Amides and Ethers of α -Bromo- β,β -diarylproplonic Acids 53
- Durgarian A. H., Terlemezian Zh. N.* — Copolymerization of α -Cyanofurane with Epichlorohydrine 54

Chronicle

- M. G. A.* 56

