

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Ի Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Կ Ի Ս

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իճեհյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագրի), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Ջևր-Դանիելյան (պատ. խմբագրի)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛАМИНА ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Э. Р. САРУХАНЫАН и Дж. М. НАЛБАНДЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1985

Исследована реакция окисления диэтиламина пероксидом бензоила в диметилформамиде в аэробных и анаэробных средах в интервале температур 0—45°.

Показано, что макрокинетический закон скорости в среде диметилформамида меняется и не обусловлен ни радикально-цепным механизмом реакции, ни автокатализом конечными стабильными продуктами реакции. Предполагается, что переменный и дробный порядок по компонентам обусловлен образованием аддукта пероксида бензоила с диметилформамидом и его реакциями.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылок 12.

Из литературных данных известно, что окисление диэтиламина (ДЭА) пероксидом бензоила (ПБ) в эфире, бензоле, диоксане, пиридине [1], в ряде бинарных смесей [2] описывается уравнением второго порядка:

$$dx/dt = k ([\text{ПБ}] - x) ([\text{ДЭА}] - \alpha x) \quad (1)$$

Один из конечных продуктов реакции—бензойная кислота (БК)—ингибирует реакцию. Известно также, что ПБ и ДЭА образуют полярный комплекс, который в указанных растворителях разлагается на продукты реакции преимущественно без образования свободных радикалов. В пользу полярной природы активированного комплекса говорит тот факт, что при замене неполярного растворителя (гексан, бензол) более полярным (пиридин) энтропия активации реакции становится более отрицательной величиной [2].

В литературе имеются кинетические исследования окисления триэтилоламина (ТЭОЛА) и диэтилэтилоламина (ДЭЭОЛА) пероксидом бензоила в диметилформамиде (ДМФА). Выявлено, что: а) реакция окисления ТЭОЛА ПБ в ДМФА в отличие от вышеуказанных растворителей не имеет радикально-цепного характера [3]; б) окисление ДЭЭОЛА, не имеющее четко выраженного радикально-цепного характера, протекает по механизму, аналогичному в растворителях, использованных в [4].

Поскольку ДМФА, в отличие от вышеуказанного ряда растворителей,—типичный диполярный апротонный растворитель и т. к. механизм окисления ТЭОЛА изменяется в среде ДМФА, было интересно выявить влияние ДМФА на реакцию ДЭА-ПБ.

Ниже приводятся результаты исследования влияния изменения концентраций реагентов и температуры, бензойной кислоты на скорость и характер взаимодействия ПБ с ДЭА в ДМФА в аэробных условиях.

Исследования проводились в интервале температур от 0,5 до 40°. За скоростью реакции следили иодометрическим определением расхода ПБ во времени.

Оказалось, что скоростью термического распада ПБ ($k_{эф} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$ при 20°) по сравнению со скоростью его распада в присутствии амина можно пренебречь:

$$W_{\text{общ}} = W_{[\text{ДЭА}] \rightarrow 0} + W_{[\text{ДЭА}] \rightarrow 0} \approx W_{[\text{ДЭА}] \rightarrow 0} \quad (2)$$

1. Влияние изменения концентраций реагирующих веществ. Для вывода макрокинетического закона скорости реакции изучено влияние на нее изменения концентраций ДЭА и ПБ при 20° (табл. 1, 2). Экспериментальные данные показывают, что на один моль амина расходуется один моль ПБ ($\alpha=1$), кислород не влияет на общую скорость расходования ПБ (рис 1). Макрокинетический закон скорости реакции меняется в зависимости от отношения концентраций амина и ПБ. При отношении $[\text{ДЭА}]_0/[\text{ПБ}]_0 < 5$ порядок по пероксиду первый, а при его больших значениях порядок равен 3/2 (табл. 1, рис. 2). В последнем случае зависимость $1/\sqrt{[\text{ПБ}] - x} - t$ прямолинейная и тангенс угла наклона пропорционален первой степени концентрации амина. Зависимость $W - [\text{ДЭА}]$ для разных исходных концентраций ПБ также прямолинейная (табл. 1). Следовательно, при $[\text{ДЭА}]_0/[\text{ПБ}]_0 \leq 5$

$$W = k_1 [\text{ДЭА}] [\text{ПБ}] \quad (3)$$

и $[\text{ДЭА}]_0/[\text{ПБ}]_0 \geq 5$

$$W = k_2 [\text{ДЭА}] [\text{ПБ}]^{3/2}, \quad (4)$$

откуда $k_1 = 1,6 \text{ моль/л} \cdot \text{мин}^{-1}$ и $k_2 = 15 (\text{моль/л})^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$. Это подтверждается при изучении скорости реакции при различных концентрациях $[\text{ДЭА}]_0 = [\text{ПБ}]_0$ (рис. 1). Сравнение начальных скоростей показало, что уравнение (3) соблюдается ($k = k_1 = 1,1 \text{ моль/л} \cdot \text{мин}^{-1}$).

Таблица 1
Зависимость начальной скорости реакции
ДЭА—ПБ от $[\text{ПБ}]_0$ при 20° на воздухе
и в инертной среде

$[\text{ПБ}]_0 \cdot 10^3,$ моль/л	$(W \pm 0,5) \cdot 10^5, \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$	
	$[\text{ДЭА}]_0 = 1 \cdot 10^{-2},$ моль/л	$[\text{ДЭА}]_0 = 11 \cdot 10^{-2},$ моль/л
2	2,9	—
4	7,5	—
5	7,5	56
7,5	9,5	—
10	10,5	150
15	14,5	290
20	—	450

Следовательно, с изменением отношения концентраций амина и пероксида меняется макрокинетический закон скорости, т. е. механизм

реакции. Для установления механизма реакции изучено влияние ингибитора—иминоксильного стабильного радикала ($\text{RNO}\cdot$) на ее скорость. Как видно из рис. 1, $\text{RNO}\cdot$ (как и кислород) не влияет на скорость процесса, т. е. реакция ДЭА-ПБ в ДМФА нецепная.

Таблица 2
Зависимость начальной скорости реакции
ДЭА—ПБ от $[\text{ДЭА}]_0$ при 20° на воздухе
и в инертной среде

$[\text{ДЭА}]_0 \cdot 10^3$, моль/л	$(W \pm 0.5) \cdot 10^5$, моль/л·мин	
	$[\text{ПБ}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, моль/л	$[\text{ПБ}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$, моль/л
0,25	1,8	—
0,35	2,8	—
0,5	3,0	—
1,0	5,8	25
1,5	11,0	—
2,0	20,0	—
3,0	—	45
4,0	25,0	—
5,0	—	70
6,0	40,0	—
8,0	76,0	100
10,0	95,0	—
13,0	—	215
19,0	—	330
20,0	180,0	430

Для установления радикального механизма реакция изучалась методами хемилюминесценции (ХЛ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследования проводились при $20\text{--}40^\circ$, $[\text{ПБ}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[\text{ДЭА}]_0 = (0\text{--}7,5)$ моль/л. Экспериментальные данные показали, что ни изменение концентрации амина в широком концентрационном интервале, ни барботаж кислородом и аргоном не приводят к изменению интенсивности сигнала ЭПР предварительно внесенного в систему $\text{RNO}\cdot$ и свечения, которое наблюдается при $[\text{ДЭА}]_0 = 0$.

Литературные данные, относящиеся к системам амин—пероксид [5, 6], указывают на образование и последующее окисление енамина, именно этот процесс сопровождается свечением в видимой области. Из полученных методами ХЛ и ЭПР данных можно заключить, что в этом случае если даже образуется енамин, то его дальнейшее окисление не происходит радикальным путем. Следовательно, дробный порядок по перекиси не обусловлен радикально-цепным механизмом реакции.

Известно, что образование активированного комплекса той или иной структуры между ПБ и амином зависит от полярности среды [7, 8]. Из экспериментальных данных следует, что в ДМФА полярный амин-ПБ комплекс разлагается без образования радикалов.

Таким образом, при $[\text{ДЭА}]_0/[\text{ПБ}]_0 \leq 5$ механизм реакции аналогичен механизму в ранее исследованных растворителях, а при $[\text{ДЭА}]_0/[\text{ПБ}]_0 \geq 5$ отличается от него.

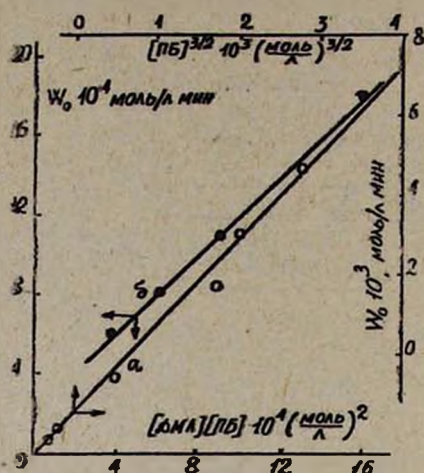


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции ДЭА—ПБ: а — от произведения исходных концентраций реагентов при равных их концентрациях, б — от концентрации $[\text{ПБ}]^{3/2}$ при $[\text{ДЭА}]/[\text{ПБ}] > 5$, $t = 20^\circ$.

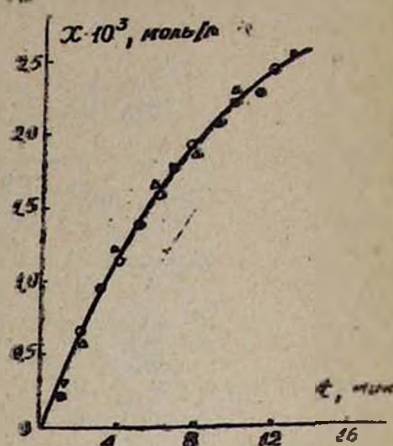


Рис. 2. Кинетические кривые расходования ПБ при 20° и $[\text{ПБ}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{ДЭА}] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ в присутствии (Δ) и в отсутствие $\text{RNO}^\bullet$ на воздухе ($\bullet$) и в инертной среде ($\circ$).

2. Влияние бензойной кислоты. Вышеописанное изменение механизма реакции нельзя объяснить и автокатализом конечными стабильными продуктами, что характерно для некоторых реакций амин-ПБ [9, 10]. При наличии автокатализа кинетическая кривая должна была бы иметь s-образную форму, чего не наблюдается. БК как один из стабильных продуктов реакции не ускоряет процесс.

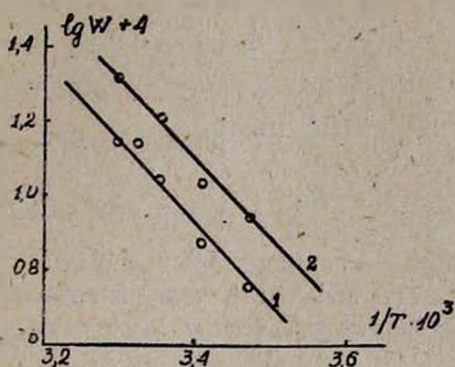
Таблица 3
Зависимость начальной скорости реакции ДЭА—ПБ от $[\text{БК}]_0$ при 20° и $[\text{ПБ}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ в ДМФА

$[\text{БК}] \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	$(W \pm 0,05) \cdot 10^4, \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$	
	$[\text{ДЭА}]_0 = 0,1, \text{ моль/л}$	$[\text{ДЭА}]_0 = 0,06, \text{ моль/л}$
0	9,0	3,3
0,2	8,9	3,2
0,5	—	3,2
1,0	8,0	3,3
1,5	8,5	—
10,0	8,8	3,2
15,0	8,5	—
20,0	8,5	2,6
40,0	8,5	1,0
60,0	8,8	0,5

Исследования проводились при двух разных соотношениях амина и ПБ ($[ДЭА]_0/[ПБ]_0 = 20$ и 12) (табл. 3), причем в обоих случаях амин взят в избытке.

В первом случае влияния БК в интервале концентраций $0-6 \cdot 10^{-2}$ моль/л на W реакции не наблюдается. Во втором случае замедляющее влияние кислоты проявлялось при $[БК] > 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, надо отметить, что в обоих случаях зависимость $1/\sqrt{[ПБ] - x} - t$ независимо от концентрации БК прямолинейная. Все это говорит о том, что механизм реакции в присутствии БК не меняется, автокатализа нет и только при соизмеримых концентрациях амина и БК проявляется отрицательное влияние кислоты. Таким образом, изменение в механизме реакции в ДМФА не обусловлено влиянием кислоты.

Рис. 3. Зависимость скорости реакции от температуры при $[ПБ]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1— $[ДЭА]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (в аэробной и инертной среде), 2— $[ДЭА]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$ моль/л (в инертной среде).

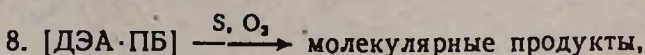
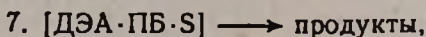
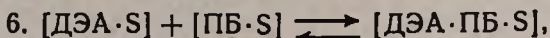
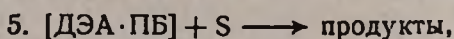
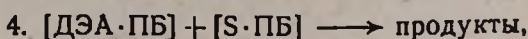
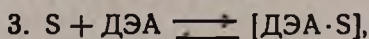
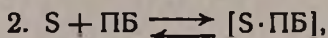
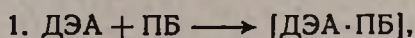


3. Влияние температуры. Влияние температуры изучено при двух соотношениях ДЭА и ПБ [4, 12] (рис. 3) в температурном интервале $0,5-40^\circ$ в аэробных и анаэробных условиях. Сравнение экспериментальных данных показывает, что выше 20° в обоих случаях начальные скорости в аэробных и анаэробных условиях совпадают. С понижением температуры в аэробных условиях скорость реакции значительно больше, причем с понижением температуры эта разница увеличивается. Зависимость $1/\sqrt{[ПБ] - x} - t$ при всех температурах и отношениях концентраций амина и ПБ прямолинейная. Следовательно, кислород не меняет механизма реакции, только увеличивает ее скорость. Это предположение подтверждается литературными данными о том, что кислород вызывает существенное изменение в электронных спектрах органических соединений [11, 12]. Замеченное нами явление нуждается в дополнительных исследованиях, но можно предположить, что кислород с ДМФА и ДЭА образует некоторый аддукт, который каталитически влияет на реакцию. С увеличением температуры устойчивость этого аддукта уменьшается и разница в скоростях исчезает. Возможно, именно это является причиной того, что на воздухе аррениусовская зависимость не сохраняется. Чтобы исключить это влияние, были сравнены данные выше 20° .

Сравнивая значения энергии активации с величинами, полученными в других растворителях [2], видим, что в ДМФА значения энергии активации уменьшаются. Следовательно, в ДМФА облегчается разложение активированного комплекса.

Переменный и дробный порядок по компонентам, по нашему мнению, обусловлен взаимодействием ПБ и ДМФА с образованием аддукта, реакционность и состав которого зависят от соотношения концентраций.

Взаимодействие между ПБ и ДМФА экспериментально подтверждается тем, что продукты этого взаимодействия способствуют разложению амин-пероксидного комплекса [3].



где S — растворитель (ДМФА).

Не исключено также взаимодействие промежуточных веществ и ПБ, приводящее к осложнению реакции.

ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴԻՄ

Է. Բ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ջ. Մ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիէթիլամինի օքսիդացումը բենզոլիլի պերօքսիդով դիմեթիլֆորմամիդում թթվածնի ներկայությամբ և բացակայությամբ 0—45° միջակայքում: Ցույց է տրված, որ դիմեթիլֆորմամիդում արագության մակրոկինետիկական օրենքը փոխվում է:

Բաղադրիչների կոտորակային և փոփոխական կարգը պայմանավորված չէ ոչ ռեակցիայի ռադիկալային շղթայական բնույթով, ոչ կայուն վերջանյութերի ավտոկատալիզով: Ննթադրվում է, որ այն պայմանավորված է բենզոլիլի պերօքսիդի և դիմեթիլֆորմամիդի փոխազդեցությունից առաջացած ադդուկտի առկայությամբ:

A STUDY OF THE KINETICS OF DIETHYLAMINE OXIDATION WITH BENZOYL PEROXIDE IN DIMETHYLFORMAMIDE

E. R. SAROUKHANIAN and J. M. NALBANDIAN

The oxidation of diethylamine with benzoyl peroxide in dimethylformamide in the presence and absence of oxygen within a temperature range of 0 to 45°C has been studied.

It has been shown that the microkinetic law of the rate changes and the fractional and altering order of the components is conditioned neither by the nature of the radical chain reaction nor by the autocatalysis of the stable reaction products.

It is assumed to be conditioned by the presence of the adduct formed by the interaction between benzoyl peroxide and dimethylformamide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р. — Изв. АН Арм. ССР, 1964, т. 17, с. 21.
2. Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р. — Кин. и кат., 1974, т. 15, вып. 4, с. 862.
3. Согомонян Б. М. — Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1977, с. 15.
4. Саруханян Э. Р. — Уч. зап. ЕГУ, 1984, № 3, с. 88.
5. Акопян С. А. — Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1972, с. 16.
6. Грагеров И. П., Скрунц Л. К., Геллер Б. А. — Усп. хим., 1982, т. 11, вып. 1, с. 119—152.
7. Уманский Ю. И. — Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Уфа, 1968, с. 7.
8. Kachino S., Mygino G., Hasegawa Sh. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, vol. 40, p. 2004.
9. Карапетян Ф. А. — Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1982, с. 5.
10. Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р., Чалтыкян О. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 3, с. 57.
11. Михалко В. К., Жидомиров Г. М., Лебедев О. Л. — ЖСХ, 1984, т. 25, с. 3.
12. Бучаченко А. Л. — Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. М., Наука, 1984, с. 124—148.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 77—81 (1986 г.)

УДК. 541.124

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛАМИНА ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ СМЕСИ ДИМЕТИЛФОРМАМИД-БЕНЗОЛ

Э. Р. САРУХАНИЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1985

Изучена кинетика окисления диэтиламина пероксидом бензоила в бинарной смеси диметилформамид (ДМФА)-бензол. Показано, что зависимость начальной скорости реакции от концентрации ДМФА немонотонная. Для выбранных температур и концентраций ДМФА скорость реакции описывается одинаковым макрокинетическим законом.

Показано также, что пренебречь влиянием бензола на механизм реакции нельзя.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Известно, что изучение кинетики реакции в бинарных растворителях дает дополнительную информацию о влиянии растворителей на механизм жидкофазных реакций. Этот метод использован нами для изучения влияния ДМФА на кинетику реакции диэтиламин (ДЭА)—пероксид бензоила (ПБ) в бензоле.

Ранее была показана независимость закона скорости реакции ДЭА—ПБ от природы растворителя в гексане, бензоле, пиридине, их смесях, что указывало на то, что механизм реакции в общих чертах один и тот же [1, 2]. Однако в диметилформамиде механизм реакции иной. Согласно литературным данным, система бензол—ДМФА «неидеальная» [3, 4]. В работе [3] в качестве меры сольватации бензола выбрана разность химических сдвигов (Δ) протонов двух метильных групп в ДМФА, которые в сольватационной оболочке различным образом расположены относительно молекулы бензола. Предполагается, что основную роль в сольватации играет взаимная ориентация молекул бензола и ДМФА, при которой плоскости молекул параллельны друг другу, что и является причиной «неидеальности».

В работе [4] на основании концентрационной зависимости химических сдвигов протонов амидных метильных групп в ароматическом углеводороде и тетрачлоруглероде рассчитаны константы комплексообразования для комплекса состава 1 : 1. Высказано предположение, что комплекс донорноакцепторный. Таким образом, можно считать установленным образование комплекса между соразтворителями, изученными в работах [3, 4].

Исследование влияния концентрации ДМФА на реакцию ДЭА—ПБ в бензоле показало, что увеличение концентрации ДМФА увеличивает начальную скорость реакции (W) (табл. 1, 2). Зависимость $W = f[\text{ДМФА}]$ немонотонная (см. рис. 1).

Таблица 1

Зависимость скорости реакции ДЭА—ПБ от концентрации ДМФА при 20°C

[ДМФА], моль/л	$(W \pm 0,5) \cdot 10^4$, моль/л·мин	
	[ДЭА] = $2,5 \cdot 10^{-2}$, моль/л [ПБ] = $4 \cdot 10^{-2}$, моль/л	[ДЭА] = $8 \cdot 10^{-2}$, моль/л [ПБ] = $1 \cdot 10^{-2}$, моль/л
13	3,9	10,0
12	—	12,5
10,5	7,0	14,0
9,2	3,6	10,6
7,0	2,2	6,7
4,3	1,8	6,1
1,3	1,8	2,6
0	2,4	1,9

Влияние ДМФА на W при 20° изучалось при двух соотношениях исходных концентраций амина и перекиси ($[\text{ДЭА}]_0/[\text{ПБ}]_0 = 1$ и 8). Установлено, что в обоих случаях вид зависимости $W = f[\text{ДМФА}]$ одинаков.

Для всех температур и концентраций ДМФА зависимость $1/V[\text{ПБ}] - x - t$ прямолинейная и порядок по амину первый (рис. 2, 3). Следовательно, в смеси ДМФА-бензол механизм реакции анало-

гичен механизму в чистом ДМФА, т. е. бензол как соразстворитель почти не влияет на скорость и механизм реакции ДЭА-ПБ в бинарной смеси бензол-ДМФА. К такому же заключению приводит проверка применимости уравнения аддитивного действия растворителей, которая показала, что

$$W_{\text{общ}} \neq W_{\text{ДМФА}} + W_{\text{бенз}} \quad (1)$$

и

$$W_{\text{общ}} \simeq W_{\text{ДМФА}},$$

где $W_{\text{ДМФА}} = W_{\text{ДМФА}}^0 \cdot [\text{ДМФА}]_0$, $W_{\text{бенз}} = W_{\text{бенз}}^0 \cdot [\text{бенз.}]_0$, а $W_{\text{ДМФА}}^0$ и $W_{\text{бенз}}^0$ — скорости, соответствующие одному молю данного растворителя. Этот факт, а также прямолинейность зависимостей $\lg W - 1/T$ и $1/V[\text{ПБ}] - x$ — $1/T$ указывают на то, что основной средой проте-

кания реакции является ДМФА, бензол же — просто разбавитель. В пользу такого представления говорит и то, что кинетические данные в чистом ДМФА и в смесях ДМФА-бензол описывается законом, выведенным для чистого ДМФА.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции ДЭА-ПБ при $[\text{ДЭА}]_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ и $[\text{ПБ}]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$, моль/л. 1. $W = 10^4$, 2. $W_{\text{бенз}}^0 \cdot 10^4$, 3. $\Delta W \cdot 10^4$, моль/л·мин

[ДМФА], моль/л	[бенз.], моль/л	11°			25°			30°			35°		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
13,0	0	8,0	0	0	21,8	0	0	24,0	0	0	35,0	0	0
12,0	1,2	8,0	0,03	2,0	22,0	0,10	3,3	24,0	0,14	2,0	33,0	0,20	0,6
10,6	2,4	7,0	0,05	0,6	14,0	0,15	-0,2	24,0	0,23	3,5	30,0	0,35	1,1
9,0	3,7	6,5	0,10	0,9	14,0	0,30	0	19,0	0,46	2,4	24,0	0,70	-0,3
7,0	5,5	6,0	0,20	1,8	10,0	0,60	-0,1	16,0	0,90	3,1	20,0	1,80	1,1
4,7	7,4	4,5	0,30	1,7	8,0	1,10	0,7	12,0	1,60	3,4	17,0	2,50	4,3
2,4	9,2	4,2	0,44	2,7	6,8	1,40	3,2	8,3	2,10	4,1	12,8	3,30	6,6
1,2	10,3	1,0	0,54	0,7	4,5	1,60	2,6	5,5	2,40	3,4	10,0	3,50	7,9
0	10,8	0,6	0,60	0,6	1,8	1,80	1,8	2,6	2,60	2,6	3,9	3,90	3,9
$W_{\text{ДМФА}}^0 \cdot 10^5$, моль/л·мин		6,0			15,6			18,4			27		
$W_{\text{бенз}}^0 \cdot 10^5$, моль/л·мин		0,5			1,5			2,3			3,5		

Однако немонотонность зависимости W от $[\text{ДМФА}]$ и тот факт, что энергия активации $E_a^{\text{эф}} = f([\text{ДМФА}])$ проходит через минимум, говорит о том, что пренебречь влиянием бензола нельзя (рис. 4).

Следовательно, правдоподобно предположение, что смесь проявляет себя как отдельный «новый растворитель», в котором существуют ассоциаты или сольваты [3, 4], но не отдельные молекулы растворителей.

Обобщая полученные данные, можно заключить, что подчинение закону аддитивного действия растворителей должно проявляться только

в бинарных смесях с хаотическим распределением (бензол-пиридин, бензол-гексен) [5], где действуют молекулы индивидуальных растворителей. Однако в этих случаях не должна сохраняться прямолинейность аррениусовской зависимости.

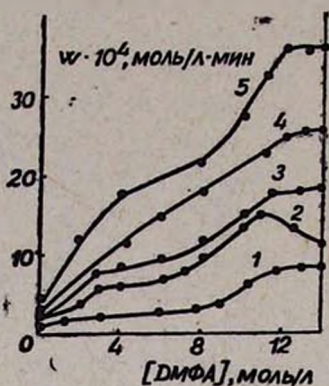


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции ДЭА—ПБ от концентрации ДМФА при $[ПБ]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[ДЭА]_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при температурах: 1—11, 2—20, 3—25, 4—30, 5—35°.

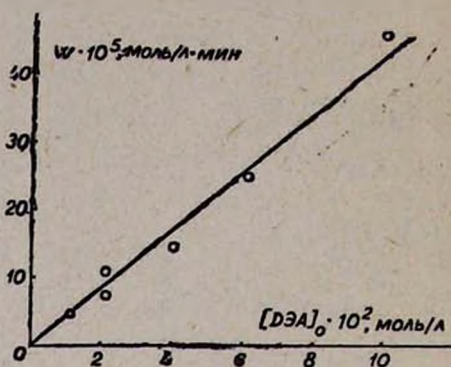


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации ДЭА при 20°. $[ПБ]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

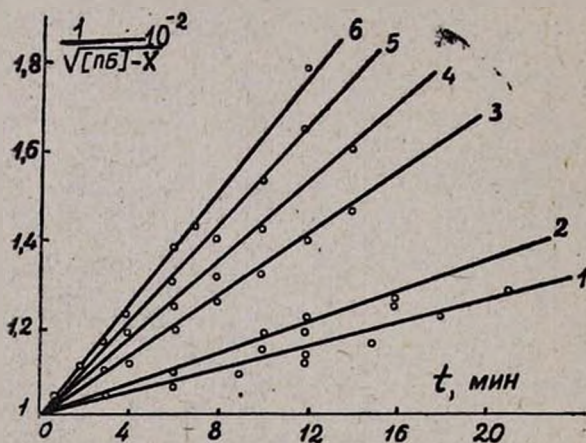


Рис. 3. Зависимость $1/\sqrt{[ПБ]_0 - x} - t$ при $[ПБ]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[ДЭА]_0 = 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л $t = 20^\circ$. $C_{ДМФА}$ (моль/л): 1—2,3; 2—4,2; 3—7,4; 4—8,8 5—10,4; 6—13.

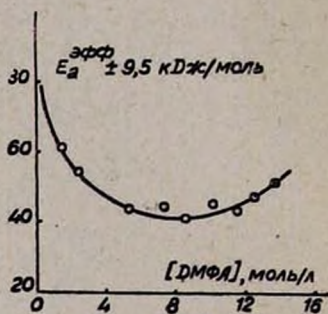


Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации реакции ДЭА—ПБ от состава бинарной смеси.

С другой стороны, если аррениусовские зависимости прямолинейны, это значит, что $E_a^{\text{эфф}}$ в отдельных растворителях равны или образуется бинарная смесь с нехаотическим распределением, где действует «коллектив растворителей», ассоциаты (ДМФА-бензол).

ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ՍՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴ-ԲԵՆԶՈԼ
ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒԴՈՒՄ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ

Ցույց տված, որ բենզոլի պերօքսիդով դիէթիլամինի օքսիդացման ռեակցիայի արագությունը կախված բենզոլ-դիմեթիլֆորմամիդ (ԴՄՖԱ) խառնուրդի բաղադրությունից ունի ոչ համընթաց բնույթ: Ընտրված ջերմաստիճանային միջակայքում և ԴՄՖԱ-ի տարբեր կոնցենտրացիաների դեպքում ռեակցիան նկարագրվում է նույն մակրոկինետիկական օրենքով: Չնայած որ

$$W_{\text{total}} = W_{\text{DMF}} + W_{\text{benz}} \approx W_{\text{DMF}},$$

բենզոլի ազդեցությունը ռեակցիայի վրա անտեսել և միայն նոսրացնող համարել չի կարելի:

INVESTIGATION OF THE DIETHYLAMINE OXIDATION REACTION
WITH BENZOYL PEROXIDE IN DIMETHYLFORMAMIDE-BENZENE
BINARY MIXTURES

E. R. SAROUKHANIAN

It has been shown that the dependence of the oxidation reaction rate with benzoyl peroxide upon the initial concentrations of benzene—dimethylformamide mixtures has an extremal character. The reaction is described by the same macrokinetic law within the temperature range chosen and in the case of various dimethylformamide concentrations. In spite of the fact that $W_{\text{overall}} = W_{\text{DMF}} + W_{\text{benz}} \approx W_{\text{DMF}}$ the action of benzene of the reaction cannot be overlooked and considered as that of dilution only.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р. — Изв. АН Арм.ССР, 1964, т. 17, с. 21.
2. Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р. — Кин. и кат., 1974, т. 15, вып. 4, с. 862.
3. Radezlla R. — Ber. Bunsenges phys. chem., 1967, vol. 71, № 9—10, p. 1145—1149.
4. Битрих Х. И., Киц Э., Кириш Д., Зайдель П. — В сб.: XI Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. М., Наука, 1975 № 10, с. 24—27.
5. Тунин М. С., Шахпаронова М. И. — ЖФХ, 1961, т. 35, с. 2783.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОНОГЛИЦЕРИДА СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. С. АРУТЮНЯН, С. Г. МИНАСЯН, Т. А. КОСТАНИЯН, С. М. ГАБРИЕЛЯН,
А. А. АВЕТИСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский завод химических реактивов

Поступило 19 VII 1985

Изучены коллоидно-химические свойства (поверхностная активность, адсорбция, мицеллообразование) некоторых производных моноглицерида стеариновой кислоты в системах вода/толуол и вода/бензол при 25°. Показано, что изученные моноглицериды являются поверхностно-активными и мицеллообразующими ПАВ. Коллоидно-химические свойства в основном зависят от числа и природы полярных групп в заместителе моноглицерида, а также от природы органической фазы. Некоторые моноглицериды можно использовать в качестве эмульгаторов и гомогенизаторов.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Моноглицериды карбоновых кислот применяются в различных областях народного хозяйства и, в частности, в медицине и пищевой промышленности [1]. Это обусловлено их безвредностью и коллоидными свойствами. Для целенаправленного подхода к применению моноглицеридов и их производных необходимо всестороннее изучение их коллоидно-химических свойств.

В настоящей работе изучено влияние некоторых нами синтезированных производных моноглицерида стеариновой кислоты (ПМГС) на межфазное натяжение, поверхностную активность и величину адсорбции на границе раздела фаз вода/толуол и вода/бензол. Определены также критические концентрации мицеллообразования (ККМ) ПМГС в этих системах.

Межфазное натяжение измерялось методом максимального давления в пузырьках на приборе Ребиндера [2] при $25 \pm 0,1^\circ$. Использовались толуол и бензол марки «ч. д. а». Чистота синтезированных ПМГС определялась хроматографически.

Полученные зависимости межфазного натяжения (σ) от концентрации моноглицеридов приведены на рис. 1—3. Как следует из этих данных, изученные ПМГС значительно уменьшают σ , причем это уменьшение зависит от природы заместителя. Следует отметить, что они практически не влияют на σ раздела фаз воздух/толуол. По изотермам межфазного натяжения была определена поверхностная активность (G) моноглицеридов, представляющая собой максимальное значение производной σ по концентрации [3].

$$G = -(d\sigma/dC)_{C=0} \quad (1)$$

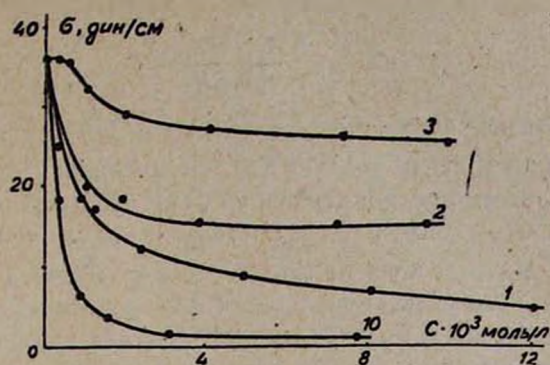


Рис. 1.

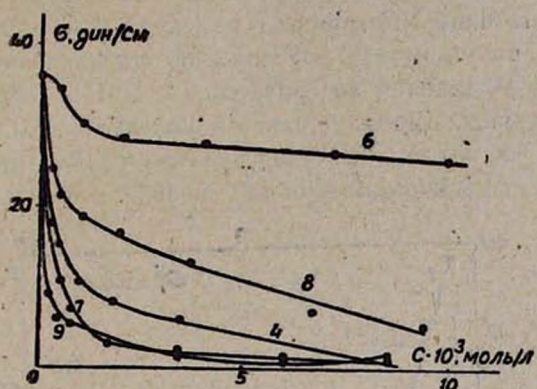


Рис. 2.

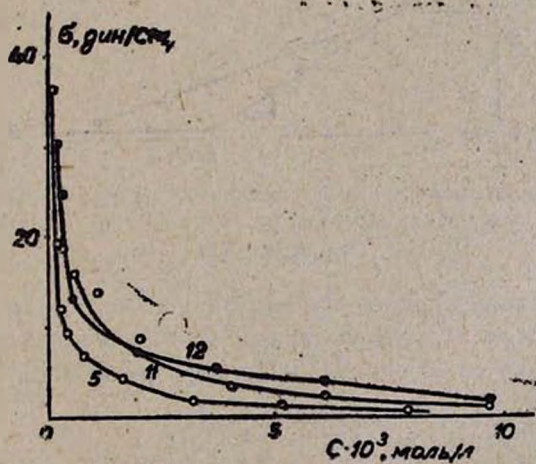


Рис. 3.

Рис. 1—3. Изотермы межфазного натяжения производных моноглицерида стеариновой кислоты. Номера кривых на рисунках соответствуют номерам моноглицеридов в таблице.

Для мицеллообразующих ПАВ при ККМ G определяется также по формуле

$$G_{\text{ККМ}} = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{\text{ККМ}}, \quad (2)$$

где σ_0 — межфазное натяжение в отсутствие ПАВ, $\sigma_{\text{ККМ}}$ — межфазное натяжение в присутствии ПАВ. ККМ определялись из графика зависимости σ от логарифма концентрации ПАВ [4] (рис. 4). Полученные значения G и $G_{\text{ККМ}}$, ККМ и $\sigma_{\text{ККМ}}$ приведены в таблице. Сопоставление данных, приведенных на рис. 1—3 и в таблице, показывает, что σ уменьшается в большей степени, если молекула содержит карбоксильные группы. Если же в молекуле моноглицерида заместитель содержит только ацетатные группы, то его влияние на σ меньше, и в целом молекула менее поверхностно-активна, чем моноглицерид стеариновой кислоты. Аналогичная картина имеет место и в случае хлорсодержащих ПМГС. Присутствием NH группы в молекуле моноглицерида N-ацетил-DL- α -аланина, по-видимому, обусловлена большая поверхностная активность этого соединения по сравнению с ПМГС, содержащими только ацетатные группы. Двойная связь в молекуле ПМГС (№ 12) значительно влияет на коллоидные свойства при сравнении с моноглицеридом (№ 11), не содержащим двойной связи.

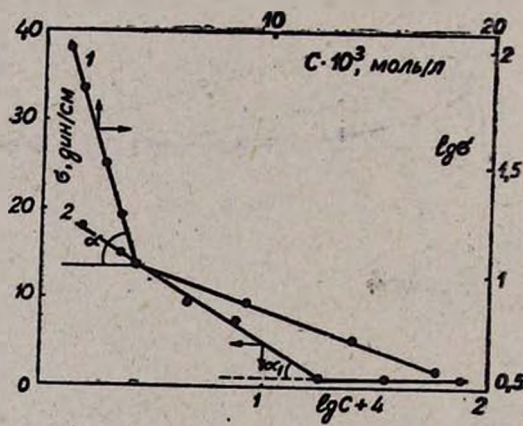


Рис. 4. Зависимость межфазного натяжения от логарифма концентрации (2) и зависимость логарифма межфазного натяжения от концентрации моноглицерида (1).

В качестве характерного параметра коллоидных свойств моноглицеридов часто используется молярный коэффициент межфазного натяжения (S) [1], который определяется по зависимости

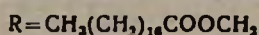
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-SC) \quad (3)$$

где C — концентрация моноглицерида (моль/л), σ — межфазное натяжение при данной концентрации (C) ПМГС. S — определялся из графика зависимости $\lg \sigma - f(C)$ как тангенс угла α (рис. 4). Полученные значения S приведены в табл., из которой видно, что они находятся в хорошей корреляции со значениями σ или G .

Коллоидно-химические характеристики некоторых производных
моноглицерида стеариновой кислоты

№	ПМГС	$G \cdot 10^{-6}$ дин·см/моль	$G_{\text{ККМ}} \cdot 10^{-6}$ дин·см/моль	$\Gamma_{\text{max}} \cdot 10^{10}$ моль/см ²	$S_{\text{мин}} \cdot 10^{10}$ см	$S \cdot 10^{-3}$ л/моль	$-\Delta G$ кДж/моль	$\text{ККМ} \cdot 10^3$ моль/л	$\sigma_{\text{ККМ}}$ дин/см
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OH} \end{array}$	45	—	4,8	3,5	0,13	—	—	4,7
2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCHCH}_3 \\ \\ \text{OCOSCH}_3 \end{array}$	36	4,6	2,9	6,3	0,13	19,0	4,37	15,5
3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCHCHCH}_3 \end{array}$	7	0,6	2,5	6,6	0,03	15,3	19,5	24,5
4	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{NHC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \end{array} \\ \quad \diagdown \quad \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCHCH}_2\text{COOH} \end{array}$	88	4,0	4,4	3,7	0,27	17,3	8,71	0,4
5	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \end{array} \\ \quad \diagdown \quad \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	116	9,8	3,3	5,1	0,28	19,5	3,63	1,0
6	$\begin{array}{c} \text{OCOSCH}_3 \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_3 \end{array}$	12	1,0	1,4	11,9	0,07	17	9,9	26,0
7	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{CH}_3\text{OSO} \\ \quad \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CH} \\ \\ \text{HOOC} \end{array}$	60	17,7	6,4	2,6	1,0	21,1	1,91	0,4
8	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{OSNH} \end{array}$	50	3,61	5,1	3,3	0,1	17,3	8,51	4,5
9	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{CH}_3\text{OSNH} \\ \quad \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CHCOOH} \end{array}$	140	6,3	2,5	6,5	0,3	18,1	5,6	0,3
10	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OCOSCH}_3 \\ \quad \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCHCHCOOH} \\ \\ \text{OCOSCH}_3 \end{array}$	87	20,0	9,5	1,7	0,73	21,4	1,62	1,5
11	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	85	6,7	5,2	3,2	0,27	18,7	4,9	2,0
12	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCHCH}_2\text{OCOSH}=\text{CHCOOH} \end{array}$	10	3,6	4,2	3,9	0,28	17,1	9,59	1,0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
вода/бензол									
7	$\begin{array}{c} \text{RCHCH}_2\text{OSOCH}_2\text{CHSOOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \text{CH}_2\text{OSO} \end{array}$	90	19,6	4,1	3,1	9,57	22,1	1,5	6,0



Изучаемые ПМГС практически не растворяются в воде при температуре экспериментов. Однако при адсорбции на границе раздела фаз вода/толуол происходит гидратация полярных групп молекул ПМГС и, следовательно, увеличивается взаимодействие молекул ПМГС с водой. Вследствие этого на границе раздела фаз увеличивается количество молекул ПМГС, т. е. происходит положительная адсорбция. Величина адсорбции будет зависеть от числа и природы полярных групп, что подтверждается экспериментально (табл.). Величина адсорбции определялась из выражения

$$\Gamma_{\max} = \text{tg } \alpha_1 / RT, \quad (4)$$

где $\text{tg } \alpha_1$ определяется из графика зависимости $\sigma = f(\lg C)$ рис. 4. По значениям $\Gamma_{\max}$ определялась площадь (S_{mln}), приходящаяся на одну молекулу ПМГС в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела фаз:

$$S_{\text{mln}} = 1/\Gamma_{\max} \cdot N, \quad (5)$$

где N — число Авогадро. Из данных таблицы видно, что адсорбция больше, а площадь, занимаемая одной молекулой ПМГС в насыщенном адсорбционном слое, меньше для тех ПМГС, молекулы которых содержат полярные группы.

Коллоидно-химические свойства во многом зависят от природы фаз. С изменением природы органической фазы изменяется ее взаимодействие как с молекулами ПМГС, так и с водной фазой. Естественно, что это должно влиять на адсорбцию вещества на границе раздела фаз. В качестве органической фазы был взят и бензол, который менее полярен, чем толуол (дипольные моменты соответственно равны 0 и 0,35 [5]). В системе вода—бензол σ уменьшается, но не достигает того значения, которое имелось для системы вода—толуол. Влияние природы органической фазы на коллоидно-химические характеристики системы приведено в таблице.

В неполярных растворителях ассоциация молекул ПМГС происходит за счет взаимодействия полярных групп [6]. Между этими группами возникают водородные, ионодипольные и другие связи. Следовательно, ККМ молекул ПМГС, содержащих полярные группы, должна быть меньше, чем ККМ молекул ПМГС, не содержащих полярные группы. Полученные экспериментальные данные подтверждают это предположение (табл.). Ввиду того, что полярные группы находятся в заместителях, возникновение связей между ними и, следовательно, ККМ зависят от

положения, числа и природы полярных групп в заместителях и наличия двойной связи (табл.). На эти взаимодействия влияет и природа органической фазы: в системе вода—бензол ККМ меньше, чем в системе вода—толуол (табл.).

Рассчитаны изменения свободной энергии мицеллообразования по формуле

$$\Delta G = RT \ln N_{\text{ККМ}}, \quad (6)$$

где $N_{\text{ККМ}}$ — ККМ, выраженная в мольных долях. Из данных таблицы следует, что для всех изученных нами ПМГС [мицеллообразование является самопроизвольным ($\Delta G < 0$), т. е. термодинамически разрешенным процессом.

Из полученных данных можно заключить, что изученные ПМГС являются поверхностно-активными и мицеллообразующими ПАВ, а некоторые из них (№ 4, 5, 7, 9, 12) можно использовать в качестве эмульгаторов и гомогенизаторов.

ՍՏԵԱՐԻՆԱԹՅՎԻ ՄՈՆՈԳԼԻՑԵՐԻԴԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ԿՈԼՈԻԴԱԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ, Ս. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Թ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԻԱՆ, Ս. Մ. ԳԱԲՐԻԵԼԻԱՆ,
Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ստեարինաթթվի մոնոգլիցերիդի մի քանի ածանցյալների կոլոիդաքիմիական հատկությունները (մակերևութային ակտիվություն, միցելագոյացում) ջուր/տոլուոլ և ջուր/բենզոլ համակարգերում 25°-ում: Տույց է տրված, որ ուսումնասիրված մոնոգլիցերիդները մակերևութային ակտիվ և միցելագոյացող նյութեր են: Կոլոիդաքիմիական հատկությունները հիմնականում կախված են մոնոգլիցերիդի տեղակալիչում պոլյար խմբերի բնույթից և քանակից, ինչպես նաև օրգանական ֆազի բնույթից: Մոնոգլիցերիդներից մի քանիսը կարելի է օգտագործել որպես էմուլգատորներ և հոմոգենացող նյութեր:

COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF SOME DERIVATIVES OF GLYCERYL MONOSTEARATE

R. S. HAROUTYOUNIAN, S. G. MINASSIAN, T. A. KOSTANIAN,
S. M. GABRIELIAN, A. A. AVETISSIAN and N. M. BEYLERIAN

Colloid-chemical properties of some derivatives of glyceryl monostearate, such as surface activity, adsorption, micelle formation, in water-toluene and water-benzene systems have been studied at 25°C. The monoglycerides investigated have been shown to be surfactants and micelle-forming substances. Colloid-chemical properties depend mainly upon the number and nature of polar groups in the monoglyceride substituents, as well as upon the nature of the organic phase. Some monoglycerides may be used as emulsifiers and homogenizers.

1. Горяев М. И.—Синтез и применение моноглицеридов. Алма-Ата, Наука, 1975.
2. Айвазов Б. В. — Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., Высшая школа, 1973.
3. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ/Под ред. Р. Э. Неймана — М., Высшая школа, 1972, с. 102.
4. Маркина Э. Н., Цикурина Н. Н., Задымова Н. М., Бовкун О. П., Роскете Э., Макаров К. Н., Гервиц Л. Л. — Колл. ж., 1985, т. 47, № 1, с. 43—69.
5. Справочник химика — М.-Л., ГосНТИздхимлит, 1963, т. 1, с. 966.
6. Абрамович С. Ш., Мингазова Р. А., Пряича М. С., Тихонов В. Т., Фукс Г. И. — В сб.: Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент, ФАН, 1977, с. 201.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 88—93 (1986 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.193.423

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА, НИКЕЛЯ И МОЛИБДЕНА В ЩЕЛОЧНОМ И СИЛИКАТНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРАХ

В. Н. ОВЧИЯН, Л. М. АВАНЕСОВА, С. М. СЕДРАКЯН,
Л. С. ДАНИЕЛЬЯНЦ и А. В. ЗАХАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 I 1985

Определены зависимости скорость коррозии—потенциал для Fe, Cr, Ni и Mo в щелочном и силикатно-щелочном растворах. Установлено, что полученные кривые характеризуются областями активного растворения, пассивности и перепассивации.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 21.

Хром, никель и молибден являются наиболее распространенными легирующими элементами в металлургии качественных сталей, определяющими все расширяющиеся масштабы применения этих сталей в агрессивных щелочных средах [1—3].

В настоящей работе предпринято коррозионно-электрохимическое изучение индивидуальных характеристик чистых железа, хрома, никеля и молибдена. Основным методом исследования являлось получение зависимостей скорости коррозии от потенциала, позволяющих надежно определить условия минимальной коррозии и выбрать метод защиты [4].

Скорость коррозии определялась гравиметрически по результатам выдержки образцов металлов в чисто щелочном растворе с концентрацией 300 г/л NaOH, а также в таком же растворе, содержащем 15 г/л SiO₂, при заданном потенциале в течение 5—6 ч и температуре 80°. Значения потенциалов в тексте и на рисунках даны по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения.

1. Железо

На рис. 1. изображена зависимость скорости коррозии железа-армко от потенциала. Особенности приведенной полной анодной потенциостатической кривой проанализированы в работе [5]. Здесь укажем лишь, что при потенциале пассивирования $\varphi_{\text{п}} \approx -1,05 \text{ В}$ скорость активного растворения железа достигает максимума. Одновременно при этом же потенциале имеет место электрохимическое образование защитной пленки, приводящее с повышением потенциала к резкому уменьшению скорости коррозии. При потенциале полной пассивности $\varphi_{\text{пп}} \approx -0,85 \text{ В}$ формирование тончайшей защитной пленки завершается, и скорость растворения железа достигает наименьших значений. Область потенциалов от $\varphi_{\text{пп}}$ до потенциала перепассивации $\varphi_{\text{т}}$ является областью пассивного состояния, в которой можно различить два участка — первичной и вторичной пассивности (соответственно потенциалы от $-0,85$ до $-0,30 \text{ В}$ и от $-0,10$ до $0,35 \text{ В}$).

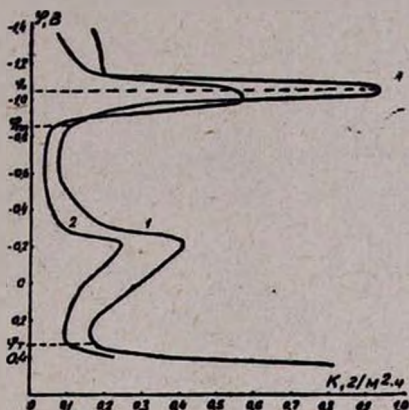


Рис. 1 Зависимость скорости коррозии—потенциал для железа в растворах 300 г/л NaOH (1) и 300 г/л NaOH + 15 г/л SiO₂.

Как было установлено [5—9], пассивное состояние определяется слоем высоковалентного окисла $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При $\varphi_{\text{т}}$ начинаются интенсивное растворение защитной пленки и переход железа в раствор в виде комплексных ионов феррата.

Ход кр. 2 рис. 1 свидетельствует о том, что в силикатном щелочном растворе скорость коррозии железа в области потенциалов пассивного состояния меньше, нежели в чистом щелочном растворе.

Ранее было высказано предположение [10], что замедление коррозии железа в щелочном растворе в присутствии SiO₂ обусловлено «залечиванием» дефектов в поверхностной пассивирующей пленке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Именно в дефектных местах происходит анодное растворение в целом пассивного металла и образование в конечном счете устойчивых продуктов взаимодействия его с аннионами раствора [11]. Такими соединениями, по-видимому, являются ферросиликаты сложного состава, наличие которых на очагах коррозии было установлено в работах [12—14].

Известно, что вероятность образования пассивирующей пленки с большим числом дефектов и пор выше на углеродистых сталях, чем на чистом железе. Поэтому следует ожидать, что разница в скоростях коррозии в чисто щелочном и силикатном щелочном растворах для углеродистой стали будет больше, чем для железа-армко. Результаты, приведенные в таблице, подтверждают предложенный механизм повышения стойкости металла в силикатном щелочном растворе.

Марка металла	Скорость коррозии, г/м ² при 25° и продолжительности испытания 143 ч		$\frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100, \%$
	K_1 в 300 г/л NaOH	K_2 в 300 г/л NaOH + 50 г/л SiO ₂	
Ст. 3	0,0030	0,0018	40
Fe-армко	0,0018	0,0014	22

2. Хром

На кр. 1 зависимости скорости растворения хрома от потенциала (рис. 2) в чисто щелочном растворе отчетливо видны области активного растворения (потенциалы ниже $-1,55$ В), первичного пассивного состояния (потенциалы $-1,3$ до $-0,8$ В), активации, вторичной пассивности (потенциалы от $-0,55$ до $-0,25$ В) и перепассивации. Как видно, пассивное состояние хрома наступает при достаточно отрицательных потенциалах ($\varphi_{\text{п}} = -1,55 + -1,50$ В).

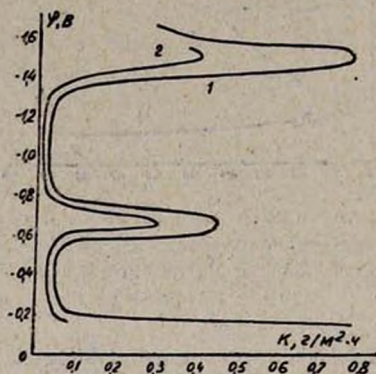


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для Cr.

Сведения о процессах, приводящих к пассивации хрома, и составе пассивирующей пленки довольно противоречивы. В работе [15] предполагается, что в активном состоянии при pH 0 хром покрыт слоем CrH, который анодно растворяется до Cr^{2+} и Cr^{3+} .

С известным приближением это предположение можно применить и для щелочных растворов, поскольку потенциал выделения водорода ($\sim -1,05$ В [16]) намного положительнее потенциала начала пассивации $\varphi_{\text{п}}$. По достижении потенциала $\varphi_{\text{п}}$ ($-1,55$ В) начинается торможение процесса анодного растворения хрома вследствие электрохимического перехода CrH в Cr_2O_3 .

В интервале потенциалов от $-1,55$ до $-1,30$ В происходит постепенное заполнение поверхности хрома пленкой Cr_2O_3 и уменьшение доли активной поверхности, заполненной гидридом.

В пассивном состоянии скорость растворения металла полностью определяется скоростью растворения пленки Cr_2O_3 .

Начало активирования хрома при $\sim -0,8$ В обусловлено окислением Cr_2O_3 до CrO_2 .

При потенциалах вторичной пассивности от $-0,55$ до $-0,25$ В анодное поведение хрома зависит от устойчивости поверхностной пленки CrO_2 [15].

Далее, анодное активирование и перепассивация обусловлены растворением CrO_2 и переходом в щелочной раствор в виде $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Кривая 2 (рис. 2) показывает, что SiO_2 , растворенная в щелочной среде, в широкой области потенциалов от $-1,5$ до $-0,2$ В способствует уменьшению скорости анодного растворения хрома.

3. Никель

Рис. 3 иллюстрирует изменение скорости коррозии никеля при различных потенциалах в чисто щелочном и силикатном щелочном растворах.

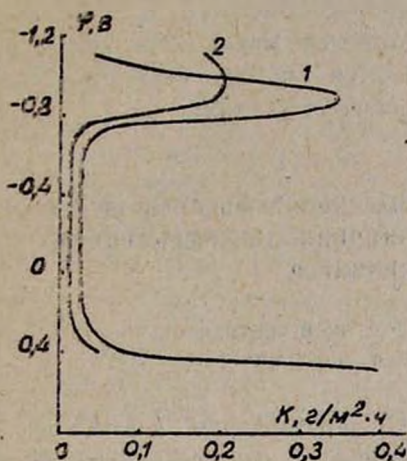


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, для Ni.

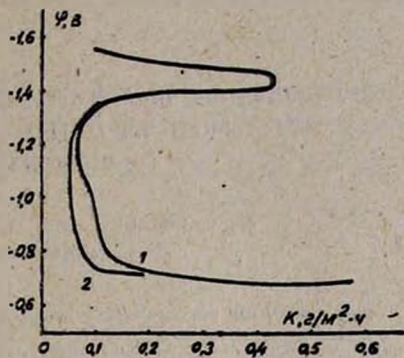
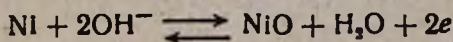


Рис. 4. То же, что и на рис. 1, для Mo.

Представленные зависимости свидетельствуют о том, что в щелочных средах никель является типичным пассивирующимся металлом. Потенциал пассивации никеля лежит в пределах $0,85 \div -0,90$ В, что соответствует расчетному значению равновесного потенциала реакции



К аналогичному заключению пришли авторы работы [17].

В статье [18] методами эллипсометрии и отражения установлено, что пассивирующая пленка на никеле в $0,1$ M NaOH состоит из $\text{Ni}(\text{OH})_2$, частично дегидратированной до NiO .

В области пассивного состояния скорость анодного растворения никеля весьма незначительна. При потенциале $\sim 0,3$ В наступают перепассивация никеля и увеличение скорости его растворения, обусловленные, по-видимому, окислением NiO до NiO_2 [19].

В силикатном щелочном растворе скорость коррозии никеля в пассивном состоянии меньше, нежели в чисто щелочном растворе.

4. Молибден

Зависимость скорости коррозии молибдена от потенциала (рис. 4) представляет собой типичную кривую для пассивирующегося металла.

Пассивация молибдена начинается при достаточно отрицательном потенциале—1,45 В. Можно предположить, что она обусловлена образованием окисной пленки MoO_2 , весьма устойчивой в щелочных средах [20]. Однако фазовый состав защитной пленки является более сложным [21]. При—0,8 В и более положительных потенциалах пассивное состояние нарушается, наступает перепассивация, и молибден начинает заметно растворяться. По-видимому, имеет место окисление MoO_2 до MoO_3 с последующим растворением в виде MoO_4^{2-} [16].

Присутствие SiO_2 в щелочном растворе несколько уменьшает скорость растворения молибдена в пассивном состоянии.

Уменьшение скорости коррозии изученных металлов в силикатных щелочных растворах, вероятно, подчиняется тому же механизму, который был рассмотрен для железа и углеродистой стали.

ԱՎԱԼԻԱԿԱՆ ԵՎ ՍԻԼԻԿԱՏԱՎԱԼԻԱԿԱՆ ԼՈՒՇՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿԱՔԻ,
ՔՐՈՄԻ, ՆԻԿԵԼԻ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԿՈՌՈԶԻՈՆ-ԷԼԵԿՏՐԱՔԵՄԻԱԿԱՆ
ՈՐՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ն. ՕՎՉԻՅԱՆ, Լ. Մ. ԱՎԱՆՍՈՎԱ, Ս. Մ. ՍԵԴՐԱԿՅԱՆ,
Լ. Ս. ԴԱՆԵԼԻԱՆՏ և Ա. Վ. ՋԱԽԱՐԻԱՆ

Ալկալիական և սիլիկատավալիական լուծույթներում երկաթի, քրոմի, նիկելի և մոլիբդենի համար որոշված է կոռոզիայի արագություն-պոտենցիալ կախվածությունը:

Ցույց է տրված, որ ստացված կորերը բնութագրվում են լուծման, պասիվացման և գերպասիվացման շրջաններով:

CORROSSIVE AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF IRON, CHROMIUM, NICKEL AND MOLYBDENUM IN ALKALINE AND SILICATE-ALKALINE SOLUTIONS

V. N. OVCHIYAN, L. M. AVANESOVA, S. M. SEDRAKIAN, L. S. DANIELIANTS
and A. V. ZAKHARIAN

The dependence of corrosion rate on potential for iron, chromium, nickel and molybdenum in alkaline and silicate-alkaline solutions has been determined. It has been shown that the obtained curves are characterized by solubility, passivity and superpassivity regions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Журавлев В. К. — Исследование по защите металлов от коррозии в химической промышленности. М., Металлургия, 1980, с. 31.
2. Фокин М. Н., Журавлев В. К., Мосолов А. В. — Защита металлов, 1978, т. 14, с. 690.
3. Sakaki Takashi, Sakiyama Kazutaka — J. Jap. Inst. Metals, 1979, vol. 43, № 6, p. 527.
4. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. — Пассивность и защита металлов от коррозии. М., Наука, 1965, с. 65.

5. Овчян В. Н., Восканян С. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 380.
6. Sato N., Noda T., — 5^{ème} Congr. eur corros. Paris, 1973, vol. 1, p. 181.
7. Cohen Morris — J. Electrochem. Soc., 1974, vol. 121, № 6, p. 191.
8. Tsuru Tooru, Zaltu Tomohisa, Masamura Katsumi, Haruyama Shiro — J. Jap Inst. Metals. 1978, vol. 42, № 2, p. 197.
9. Sato N. — Surface Electrochem. Adv. Meth. and Conc., Tokyo, 1978, p. 65.
10. Овчян В. Н., Даниельянц Л. С., Аванесова Л. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 393.
11. Давыдов А. Д. — Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1542.
12. Lahodny-Sarc O., Kastelan L. — 27-th Meet. Inst. Electrochem. Zürich, 1976. Extended Abstr., S. L., S. A., № 158.
13. Акользин П. А., Варфоломеев Ю. М., Ляхов О. Г. — В сб.: Водоподготовка, водный режим и химический контроль на паросиловых установках. М., Энергия, 1974, вып. 5, с. 35.
14. Хомутов Е. Н., Акользин А. П. — Изв. вузов, сер. хим. и химич. технол., 1976, с. 19, с. 1285.
15. Сухотин А. М., Хорева Н. К. — Тезисы докл. VIII Всес. научно-техн. конф. по электрохим. технологии, Казань, 1977, с. 86.
16. Справочник химика.—М., Химия, 1964, т. 3, с. 815, 790.
17. Ронжин М. Н., Голубев А. И. — Коррозия металлов и сплавов. М., Металлургия, 1965, сб. № 2, с. 172.
18. Palk W., Szklarska — Smialowska Z. Surface Sci., 1980, vol. 96, № 1—3, p. 401.
19. Латимер В. — Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954, с. 208.
20. Реми Г. — Курс неорганической химии. М., Мир, 1974, с. 173.
21. Атанасянц А. Г., Савова А. С., Демехина Н. Г., Осипова А. И. — Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1977, № 95, с. 115.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 93—98 (1986 г.)

УДК 620.193.423

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В ЩЕЛОЧНОМ И СИЛИКАТНОМ ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРАХ

В. Н. ОВЧИЯН, Л. С. ДАНИЕЛЬЯНЦ, С. М. СЕДРАКЯН,
Л. М. АВАНЕСОВА и А. В. ЗАХАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 I 1985

Изучены зависимости скорость коррозии—потенциал для ряда хромистых, хромоникелевых и хромоникельмолибденовой сталей в щелочном и силикатно-щелочном растворах. Дан анализ особенностей их коррозионного поведения.

Рис. 3, библиограф. ссылок 10.

В связи с расширением масштабов применения легированных сталей в агрессивных щелочных средах представляет интерес изучение их коррозионного и электрохимического поведения в щелочных и силикатных щелочных растворах, встречающихся при комплексной переработке кремнеземосодержащих горных пород. Электрохимическое поведение хромни-

стых и хромоникелевых сталей в щелочных растворах изучалось и ранее [1—4].

В данной работе исследованы скорости коррозии сталей в широкой области потенциалов как в чисто щелочном, так и в силикатном щелочном растворах, т. е. в тех же условиях, при которых были изучены нами чистые Fe, Cr, Ni и Mo [5].

Для этой цели использованы образцы сталей: хромистых—2Х13, ОХ17Т, Х25Т, хромоникелевых —Х17Н2, ОХ21Н5Т, Х18Н10Т и хромоникельмолибденовой—Х21Н6М2Т.

Из рассмотрения зависимости скорости коррозии—потенциал для хромистых сталей, содержащих 13, 17 и 25% Cr (рис. 1), видно, что по мере смещения электродного потенциала от $-1,2$ В к более положительным значениям (область активного растворения) наблюдается увеличение скорости анодного растворения сталей. При потенциале $\sim -1,05$ В скорость коррозии достигает максимума, а при смещении к более положительным значениям наблюдается ее уменьшение.

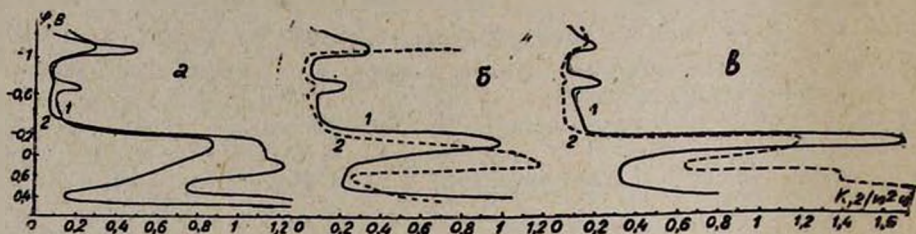


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии—потенциал в растворах 300 г/л NaOH (1) 300 г/л NaOH + 15 г/л SiO₂ (2) для хромистых сталей: а—2Х13; б—ОХ17Т; в—Х25Т.

Потенциал $-1,05$ В является потенциалом φ_p начала пассивации железа. При этом потенциале чистый хром находится в состоянии устойчивой пассивности, характеризующейся незначительными скоростями анодного растворения [5]. По этой причине увеличение содержания хрома в стали приводит к неуклонному уменьшению скорости ее анодного растворения при потенциале φ_p , что также отмечалось в работе [6].

Стойкость хромистых сталей, дополнительно легированных никелем в количестве 2—10% (рис. 2), почти не изменяется при потенциале φ_p (за исключением стали ОХ21Н5Т).

На скорость растворения хромоникелевой стали при потенциале φ_p практически не влияет также содержание молибдена до 2% (рис. 3).

Область потенциалов приблизительно от $-0,90$ до $-0,75$ В характеризует состояние первичной пассивности для всех рассматриваемых легированных сталей. Скорость растворения при этих потенциалах наименьшая.

Молибден в небольших количествах почти не влияет на скорость растворения сталей в указанной области потенциалов пассивного состояния.

Далее при более положительных потенциалах начинается активация поверхности сталей и рост скорости их растворения, которая достигает

наибольшей величины при $-0,65 \div -0,70$ В. Увеличение скорости коррозии более отчетливо заметно на хромистых сталях. При этих потенциалах происходит изменение характера продуктов анодной реакции на хроме, приводящее к образованию более растворимых соединений [5]. Это обстоятельство отражается на стойкости хромосодержащих сталей.

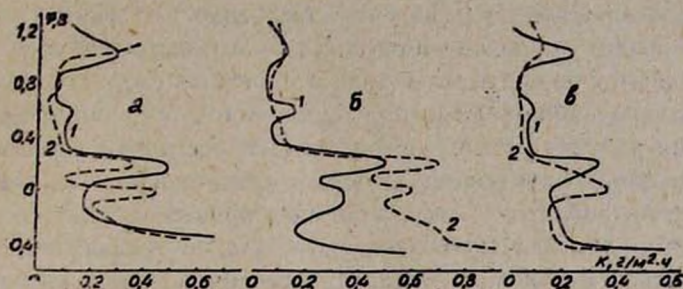


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для хромоникелевых сталей: а — X17H2; б — OX21H5T; в — X18H10T.

Следует также отметить, что содержание хрома (в пределах 13—25%) заметно не влияет на общую стойкость хромистых сталей при указанных потенциалах. По-видимому, здесь сказывается преобладающее влияние более высокой коррозионной стойкости основы сталей—железа. Влияние никеля на повышение стойкости сталей в рассматриваемой области потенциалов более заметно.

Хотя чистый молибден и обладает более высокой скоростью растворения при $\sim -0,70$ В однако он практически не понижает стойкости хромоникелевой стали (рис. 3).

Область потенциалов $-0,6 \div -0,3$ В характеризует состояние вторичной пассивности легированных сталей, при которой их электрохимическое поведение определяется суммарным влиянием достаточно высокой стойкости железа, хрома и никеля.

Молибден не вызывает понижения стойкости сплава. Однако при его большем содержании, вероятно, можно ожидать избирательной коррозии стали.

Начиная приблизительно с $-0,25$ В и при несколько более положительных потенциалах наблюдается резкое повышение скорости растворения легированных сталей. Причиной этого является перепассивация хрома и его интенсивное растворение при потенциалах, положительнее $-0,2$ В [5].

Добавки никеля оказывают благоприятное влияние на стойкость сталей, уменьшая скорость растворения при потенциалах $-0,2 \div 0$ В. Высокая скорость растворения молибдена при указанных потенциалах (об-

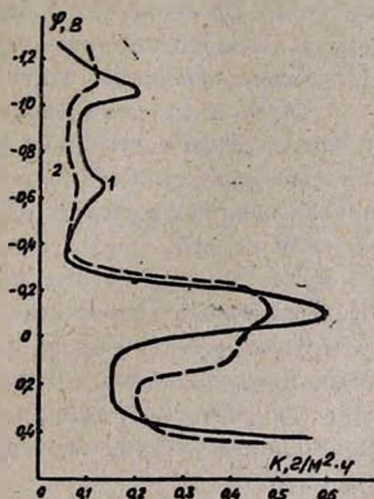


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, для хромоникельмолибденовой стали X21H6M2T.

ласть перепассивации) в некоторой степени отражается на поведении молибденсодержащей стали (рис. 3). После достижения максимального значения скорость коррозии начинает снижаться, а при потенциалах выше 0,4 В вновь значительно возрастает.

Между потенциалами 0 и 0,4 В стали характеризуются относительно меньшими скоростями растворения. Особенностью указанного участка кривой скорость коррозии—потенциал преимущественно для хромистых сталей являются большие колебания в значениях скорости коррозии, экспериментально наблюдаемые при одних и тех же электродных потенциалах (на рисунках этот участок отмечен некоторой усредненной кривой). Указанные флуктуации особенно четко проявляются на потенциодинамических анодных поляризационных кривых, снятых со стационарного потенциала. Для хромоникелевых сталей указанные колебания проявляются в меньшей степени. При потенциале положительнее 0,4 В происходит общая перепассивация сталей, обусловленная перепассивацией железа.

В силикатном щелочном растворе, содержащем 15 г/л SiO_2 , коррозионное поведение сталей в рассмотренном широком диапазоне электродных потенциалов существенно изменяется. При потенциалах отрицательнее φ_d SiO_2 ускоряет растворение всех марок сталей. С наступлением пассивного состояния вплоть до потенциала перепассивации хрома ($-0,2$ В) скорость анодного растворения сталей в силикатных растворах, как правило, ниже, чем в чисто щелочном растворе (кр. 2 на всех диаграммах скорость коррозии— потенциал).

Далее при более положительных потенциалах, соответствующих активации, затем состояниям неустойчивой пассивности и перепассивации легированных сталей (область потенциалов от перепассивации хрома до перепассивации железа) SiO_2 , как правило, увеличивает скорость растворения сталей.

Сильные флуктуации значений скорости коррозии характерны для сталей также и в силикатном щелочном растворе. Однако для хромоникелевых сталей они проявляются в меньшей степени. Можно предположить, что содержание никеля выше 10% способно даже несколько уменьшить скорость коррозии сталей в силикатном щелочном растворе при потенциалах неустойчивой пассивности по сравнению с чисто щелочным раствором.

Механизм влияния SiO_2 на коррозию легированных сталей в щелочной среде, вероятно, тот же, что и для железа и углеродистой стали [5, 7]

Рассмотренные легированные стали представляют собой гомогенные твердые растворы хрома, никеля и молибдена в железе. Поэтому их электрохимическое и коррозионное поведение в значительной мере определяется индивидуальными свойствами легирующих компонентов. В каждом конкретном случае по крайней мере один из компонентов твердого раствора будет более устойчивым, чем другие, и его влияние на свойства сплава в целом может оказаться определяющим.

Парциальная коррозионная устойчивость может быть обусловлена либо термодинамической устойчивостью данного компонента, либо высокой его устойчивостью вследствие возникновения пассивного состоя-

ния. Если пассивируемостью обладает более чем один компонент твердого раствора, то общая устойчивость сплава будет выше. Защитная пленка в таких случаях содержит смесь окислов компонентов стали [8].

Кроме того, на поверхности двойных (железо-хром) и тройных (железо-хром-никель) сплавов возможно образование двойных окислов типа шпиннели ($Me' Me'' O_4$), обладающих повышенными противокоррозионными свойствами по сравнению с простыми окислами компонентов сплава [9].

В соответствии с [10] влияние легирующих добавок на устойчивость сталей можно представить следующим образом. После непродолжительного действия раствора и избирательного перехода в электролит менее устойчивого окисла поверхностный слой сплава оказывается состоящим преимущественно из более устойчивого окисла компонента твердого раствора, а также некоторого количества более устойчивых двойных окислов шпиннельной структуры. В результате возникает защитный барьерный слой, препятствующий доступу электролита к внутренним менее устойчивым узлам кристаллической решетки сплава.

С этих позиций можно объяснить наблюдаемое повышение стойкости легированных сталей в щелочных растворах в области потенциалов от $-1,2$ до $-0,3$ В. В указанной области потенциалов, исключая небольшой участок от $-0,8$ до $-0,6$ В, повышение стойкости стали обусловлено положительным влиянием хрома. Интервал потенциалов от $-0,8$ до $-0,6$ В характеризуется повышением скорости растворения окисла хрома. Здесь защитные функции выполняют окислы железа, которые в указанной области потенциала более устойчивы.

То же относится к области потенциалов положительнее потенциала перепассивации хрома ($> -0,2$ В).

В зоне потенциалов неустойчивого пассивного состояния ($-0,2 \div -0,4$ В) происходит интенсивное растворение, в первую очередь, поверхностного окисла хрома. Поверхность стали сразу же оказывается обогащенной окислами железа, вследствие чего скорость растворения скачкообразно падает. По мере разрушения защитного слоя окисла железа постепенно обнажаются участки поверхности сплава, обогащенные соединениями хрома, которые тут же переходят в раствор и т. д.

В результате такого чередования процессов растворения окислов железа и хрома наблюдаются скачкообразные изменения скорости коррозии сталей.

Никель несколько уменьшает флуктуации скорости коррозии, т. к. в рассматриваемых условиях находится в пассивном состоянии. Кроме того, он образует с другими компонентами сплава двойные, а возможно, и более сложные окислы, потенциалы растворения которых имеют более положительное значение.

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԵՎ ՍԻԼԻԿԱՏԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԼԵԳԻՐԱՑՎԱԾ
ՊՈԴՊԱՏՆԵՐԻ ԿՈՌՈԶԻՈՆ-ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ն. ՕՎՉԻՅԱՆ, Լ. Ս. ԴԱՆԵԼՅԱՆ, Ս. Մ. ՍԵԴՐԱԿՅԱՆ,
Լ. Մ. ԱՎԱՆԵՍՈՎԱ Ն Ա. Վ. ԶԱԽԱՐՅԱՆ

Ալկալիական և սիլիկատալկալիական լուծույթներում ուսումնասիրված
է մի շարք բրոմային, բրոմանիկելային, բրոմանիկելմոլիբդենային պողպատ-
ների կոռոզիայի արագություն—պոտենցիալ կախվածությունը:

CORROSSIVE AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF ALLOYED STEELS IN ALKALINE AND SILICATE-ALKALINE SOLUTIONS

V. N. OVCHIAN, L. S. DANIELIANTS, S. M. SEDRAKIAN, L. M. AVANESOVA
and A. V. ZAKHARIAN

The dependence of corrossion rate on potential for a series of chromic, chromonickel, chromonickelmolybdenum steels in alkaline and silicate-alkaline solutions has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Журавлев В. К., Аратова Е. М., Розенфельд А. М. — Сб. научн. тр. ВНИИ по защите металлов от коррозии, 1977, № 5, с. 9.
2. Agrowal A. K., Sheth K. G., Poteet K., Staehle R. W. — J. Electrochem. Soc. 1972, vol. 119, p. 1937.
3. Журавлев В. К. — Исследование по защите металлов от коррозии в хим. промышл. М., Металлургия, 1980, с. 31.
4. Фокин М. Н., Журавлев В. К., Мосолов А. В., Мазурин И. И. — Защита металлов от коррозии в хим. промышл. М., Металлургия, 1979, с. 30.
5. Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Седракия С. М., Даниелянц Л. С., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 88.
6. Sakaki Takashi, Sakiyama Kazutaka — J. Jap. Inst. Metals, 1979, vol. 43, p. 527.
7. Овчян В. Н., Восканян С. С., Даниелянц Л. С., Аванесова Л. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 393.
8. Акимов А. Г., Розенфельд И. Л., Казанский Л. П., Мачавариани П. В. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 7, с. 1482.
9. Жук Н. П. — Курс теории коррозии и защиты металлов. М., Металлургия, 1976, с. 115.
10. Томашов Н. Д. — Теория коррозии и защиты металлов. М., АН СССР, 1960, с. 248.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОЛЬФРАМАТА НИКЕЛЯ С МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Ф. Г. ПАЯН, Л. В. АДАМЯН и Г. Г. БАБАЯН

Ереванский государственный университет
Ленинakanский филиал Ереванского политехнического института
Научно-производственное объединение «Камень и силикаты», Ереван

Поступило 26 VI 1984

Исследовано взаимодействие синтезированного из растворов вольфрамата никеля с серной, соляной и азотной кислотами с применением метода математического планирования эксперимента.

Для каждой пары вольфрамат—кислота получены уравнения, при помощи которых можно рассчитать растворимость вольфрамата никеля в данной кислоте в исследованных интервалах значений факторов (температура процесса, количество исходного вольфрамата и концентрация кислоты).

Табл. 4, библиограф. ссылок 3.

В продолжение исследований вольфраматов щелочноземельных металлов, кобальта и никеля необходимо было исследовать их растворимость в зависимости от различных факторов. В данной работе приводятся результаты исследований растворимости вольфрамата никеля, синтезированного из растворов, в серной, соляной, азотной кислотах в зависимости от концентрации кислоты, температуры процесса, количества исходного вольфрамата. Был применен метод математического планирования эксперимента. Для постановки опытов был выбран план 2^3 полного факторного эксперимента с одним опытом в центре плана.

Предварительно был совершен переход от натуральных значений переменных к кодированным, выбраны интервалы варьирования и составлена матрица плана опытов (табл. 1, 2).

Связь между натуральными и кодированными значениями переменных задавалась формулой:

$$X_i = \frac{\tilde{X} - X_0}{\delta}, \quad (I)$$

где X_i — кодовое выражение независимого фактора, $\tilde{X}$ — натуральное значение фактора, X_0 — значение фактора в нулевом уровне, δ — интервал варьирования.

В соответствии с выбранной матрицей уравнение исследуемого процесса имеет следующий вид:

$$P = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (II)$$

$$Y = B_0 + B_1C + B_2t + B_3q + B_{12}Ct + B_{13}Cq + B_{23}qt + B_{123}Ctq, \quad (III)$$

где P — данные химического анализа жидкой фазы в кодированных переменных, а Y — в натуральных переменных.

Таблица 1

Нулевые уровни и интервалы варьирования факторов

Интервал варьирования и уровень факторов	Обозначения уровней	Факторы			
		С, г-экв/л	t, °C		q, г
			X ₂		X ₃
			для всех пар	NiWO ₄ -H ₂ SCl NiWO ₄ -HNO ₃	для всех пар
Нулевой уровень (в центре плана)	X ₀ =0	2,5	50	40	0,3
Интервал варьирования	Δ _i	2,0	30	20	0,2
Нижний уровень	X _i = -1	0,5	20	20	0,1
Верхний уровень	X _i = +1	4,5	80	60	0,5

Таблица 2

Матрица плана опытов

№№ пп	X ₀	Факторы						
		C	t	q	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃
		X ₁	X ₂	X ₃				
1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	+	+	-	-	-	-	+	+
3	+	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	-
7	+	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+
9	+	0	0	0	0	0	0	0

Опыты проводились по следующей методике: к 1 г соответствующего вольфрамата добавлялось 20 мл кислоты требуемой концентрации. Герметично закрытые пробирки выдерживались 2 суток (время установления равновесия) в термостате при постоянном перемешивании. На основании данных химического анализа жидкой фазы на содержание катиона металла делалось заключение о процессе взаимодействия вольфрамата с кислотой. Опыты ставились дважды (Y₁ и Y₂), для расчетов брались средние значения — $\bar{Y}$ (табл. 3).

Никель в жидкой фазе определялся комплексонометрическим методом [1] с применением в качестве индикатора мурексида. Данные химического анализа—Y₁, Y₂ и $\bar{Y}$ —выражались в процентах от исходного количества катиона.

Дисперсионный и регрессионный анализы, а также проверку адекватности полученных уравнений проводили по общеизвестной методике [2, 3]. S_y² — дисперсия одного опыта, ∑S_y² — сумма дисперсий всех опытов, $\hat{Y}$ — расчетное значение отклика.

Таблица 3

Результаты опытов по определению растворимости в минеральных кислотах.
Регрессионный и дисперсионный анализы

Кис-лоты	$Y = \text{растворимость}$			S_y^2	$\bar{Y}$	$(\bar{Y} - \bar{Y})^2$
	Y_1	Y_2	$\bar{Y}$			
HCl	58,793	57,959	58,378	0,3492	57,691	0,4720
	65,059	73,831	69,445	38,4730	66,201	10,5235
	21,617	17,126	19,372	10,0843	17,561	3,2797
	23,601	32,686	28,143	41,2707	26,071	4,2932
	61,696	67,565	64,631	17,2216	69,001	19,0969
	80,971	75,024	77,998	17,6867	77,511	0,2372
	7,769	8,480	8,124	0,2521	6,251	3,5081
	8,584	9,336	8,960	0,2826	14,761	33,6516
	78,844	81,454	80,149	3,4078		
	$\sum = 335,051$			$\sum = 129,028$	$\sum = 75,0622$	
H ₂ SO ₄	66,730	61,299	64,015	14,7454	63,813	0,0408
	72,891	70,072	71,481	3,9743	75,962	20,0794
	77,277	88,137	82,707	58,9747	82,987	0,0784
	97,954	93,881	95,918	98,2927	95,141	0,6037
	66,584	71,930	69,257	14,2937	63,813	29,6371
	73,539	76,003	74,771	3,0370	75,962	1,4185
	77,465	77,778	77,622	0,0491	82,987	28,7832
	99,985	99,965	99,975	0,0002	95,141	23,3676
	76,191	89,166	78,182	7,8737		
	$\sum = 635,746$			$\sum = 111,6827$	$\sum = 104,0087$	
HNO ₃	82,980	82,017	82,498	0,4637	78,893	12,9987
	67,461	76,755	72,108	43,1919	78,893	46,0362
	88,242	82,812	85,527	14,7437	84,355	1,3736
	83,200	89,524	86,362	19,9965	84,355	4,0280
	72,003	72,651	72,327	0,2099	70,941	1,9210
	69,466	76,003	72,734	21,3678	70,941	3,2148
	70,844	68,651	69,748	2,4052	76,403	44,2890
	79,984	79,770	79,877	0,0229	76,403	12,0686
	77,625	81,802	79,714	0,8724		
	$\sum = 621,181$			$\sum = 102,4016$	$\sum = 125,9299$	

После исключения незначимых коэффициентов и получения формулы процесса в кодированных переменных по формуле I произвели переход от кодированных переменных к натуральным (табл. 4).

Подставлением полученных значений коэффициентов в формулу III получают уравнения, при помощи которых можно рассчитать ожидаемую растворимость вольфрамата никеля при варьировании факторов в исследуемых пределах. С их помощью можно также построить графики частных зависимостей растворимости от температуры, концентрации кислоты и количества исходного вольфрамата.

Из изученных факторов наибольшее влияние на растворимость вольфрамата оказывает температура, наименьшее—количество исходного вольфрамата. Наибольшая растворимость установлена в H₂SO₄, наименьшая—в HCl.

Значения коэффициентов уравнений регрессии в кодированных переменных

Кислота	B_0	B_1	B_2	B_3	B_{11}	B_{12}	B_{22}	B_{122}	Примечание
HCl	41,881	4,225	-25,720	-1,953	-1,853	-0,704	-5,615	-1,279	НЛМА*
H ₂ SO ₄	79,468	6,068	9,587	0,938	2,833	0,899	-1,195	1,387	ЛМА**
HNO ₃	77,648	0,123	2,731	-3,976	2,618	2,511	-1,590	-0,188	ЛМА

Значения значимых коэффициентов в кодированных переменных

HCl	41,881	4,225	-25,720	—	—	—	-5,655	—	НЛМА
H ₂ SO ₄	79,468	6,068	9,587	—	—	—	—	—	ЛМА
HNO ₃	77,648	—	2,731	-3,976	—	—	—	—	ЛМА

Значения значимых коэффициентов в натуральных переменных

HCl	71,036	2,127	-0,862	—	—	—	-1,414	—
H ₂ SO ₄	55,980	3,024	0,320	—	—	—	—	—
HNO ₃	78,150	—	0,136	-19,860	—	—	—	—

* НЛМА — нелинейная модель адекватна.

** ЛМА — линейная модель адекватна.

Максимальная растворимость вольфрамата никеля (табл. 3) установлена: в HCl при $C_{ср.}$, $t_{ср.}$ и $q_{ср.}$ (в центре плана); в H₂SO₄ при $C_{макс.}$, $t_{макс.}$, $q_{макс.}$; в HNO₃ $C_{макс.}$, $t_{макс.}$, $q_{мин.}$.

ՀԱՆՔԱՅԻՆ ԽԻՄԻԱԿԱՆ ԶԵՏ ՆԻԿԵԼԻ ՎՈԼՖՐԱՄԱՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Յ. Գ. ՓԱՅԱՆ, Լ. Վ. ԱԴԱՄՅԱՆ և Ջ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է լուծույթից սինթեզված նիկելի վոլֆրամատի փոխազդեցությունը աղաթթվի, ծծմբական և ազոտական թթուների հետ, մասնավորապես վոլֆրամատի լուծելիությունը կախված թթվի խտությունից, ջերմաստիճանից և վոլֆրամատի հլային քանակությունից:

Ուսումնասիրության համար կիրառվել է փորձի մաթեմատիկական պլանավորման մեթոդը վոլֆրամատ-թթու ամեն մի զույգի համար դուրս են բերված հավասարումներ, որոնք հնարավորություն են տալիս հաշվարկել նիկելի վոլֆրամատի լուծելիությունը գործոնների հետազոտված սահմաններում:

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF NIWO₄ WITH MINERAL ACIDS

F. G. PAYAN, L. V. ADAMIAN and H. G. BABAYAN

The interaction of NiWO₄ (synthesized from solution) with hydrochloric, sulphuric and nitric acids has been studied. The solubility of NiWO₄ depending on the acid concentration, the temperature and the

initial quantity of NiWO_4 has been investigated. The method of mathematical planning of experiment has been used for this purpose. Equations offering the possibility to calculate the solubility of NiWO_4 within investigated intervals of factors for each pair of tungstate-acid have been derived.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шварценбах Г., Пришибил Р. — Комплексометрия. М., Гос. н-т изд. хим. литературы, 1958.
2. Винарский М. С., Лурье М. В. — Планирование эксперимента в технологических исследованиях. Киев, Техника, 1975.
3. Ахназаров С. П., Кафаров В. В. — Оптимизация экспериментов в химии и химической технологии. М., Высшая школа, 1978.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 103--108 (1986 г.)

УДК 661.1.022

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ШИХТЫ БЕССВИНЦОВОГО ХРУСТАЛЯ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМНЫХ РАСТВОРОВ

М. С. МОВСЕСЯН и А. Ц. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1983

Проведено исследование фазового состава шихты бессвинцового хрусталя на основе продуктов карбонизации щелочно-кремнеземных растворов—ереванитов. Показано, что уже в процессе приготовления шихты в многокомпонентной системе углекислые калий и натрий усваиваются аморфной составляющей шихты, а углекислый кальций усваивается медленно, и только при 600° наблюдается его сильное усвоение.

При 600° аморфный кремнезем начинает кристаллизоваться и возникают кристаллические формы—кристобалит и в незначительном количестве кварц. При 1100° образуется стеклофаза с непроваром без кристаллической формы.

Варка стекол при использовании такой шихты по сравнению с традиционной может быть осуществлена при более низких температурах (на $250\text{--}300^\circ$ ниже) без учета процесса осветления.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению шихты бессвинцового хрусталя на основе продукта карбонизации щелочно-кремнеземных растворов—ереванита-25 [1, 2].

Настоящая работа посвящена рентгенографическому исследованию фазового состава шихты бессвинцового хрустального стекла, содержащего (масс. %): SiO_2 —76, Na_2O —5, K_2O —14, CaO —5.

В ереваните ионы натрия, кроме свободной соды, частично связаны с поверхностными атомами кремния кремнеземистого полимера в виде Si—ONa группировок. Такая форма связи обеспечивает высокую химическую активность ереванита при приготовлении стекольных шихт [3].

Установлено, что при репульпировании ереванита-25 в поташном растворе с концентрацией по K_2O 150—180 г/л при соотношении $Ж : Т = 3 : 1$ происходит катионообмен: более активный ион K^+ вытесняет ион Na^+ из кремнеземистого полимера. Экспериментально установлено, что при этом обеспечивается заданный состав шихты по рецепту бессвинцового хрустального стекла [4].

Шихта с расчетом на 1 кг стекломассы была приготовлена следующим образом: ереванит-25 (с влажностью 41%) в количестве 1710 г репульпировался в поташном растворе с концентрацией по K_2O 160 г/л в объеме 2,2 л, при $Ж : Т = 3 : 1$, с одновременным добавлением в репульпатор 89,5 г углекислого кальция в виде кальцита при 50° с последующей фильтрацией под вакуумом 350—450 мм рт ст [4].

Химические составы приготовленной шихты и ереванита-25 приведены в таблице.

Таблица

Химический состав экспериментируемой
шихты и ереванита-25

Компоненты	Количество компонентов на 1 кг стекломассы		Состав сухого ере- ванита-25, %
	вес. ч.	масс. %	
SiO_2	760	66,6	75,2
Na_2CO_3	85,5	7,49	24,6
K_2CO_3	205,8	18,03	—
$CaCO_3$	89,5	7,84	—

Для исследования фазового состава взяты пробы исходной шихты и термообработанной при различных температурах (25—1100°) с интервалом в 50 и 100°. Термообработка шихт проводилась в лабораторной муфельной печи марки СШОЛ-1,6/11-М1. Пробы помещались в холодную печь и нагревались со скоростью 10°/мин. После достижения заданной температуры пробы выдерживались в течение 1 ч, затем охлаждались на воздухе до комнатной температуры.

Изучение фазового состава осуществлено на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 на $Cu_{K\alpha}$ излучении. Оценка количественного содержания кристаллических форм кремнезема и кальцита выполнена на дифрактометре ДРОН-2.

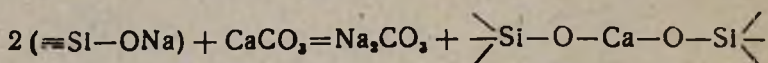
Как следует из представленных рентгенограмм (рис. 1), шихта при комнатной температуре (25°) представляет собой в основном рентгеноаморфный материал, несмотря на то, что в ее состав введено 33,5 масс. % кристаллических компонентов в виде Na_2CO_3 , K_2CO_3 и $CaCO_3$. Единственной кристаллической примесью в ней является кальцит ($CaCO_3$), а кристаллические Na_2CO_3 и K_2CO_3 полностью усвоены аморфной составляющей шихты в процессе ее приготовления.

Как следует из рентгенограмм, при термообработке шихты в температурном интервале 25—500° существенных изменений в фазовом соста-

стобалита. Процесс усвоения кристобалита аморфной составляющей шихты (силикатным расплавом) продолжается до 800°. Этот процесс продолжается и при более высоких температурах. Однако при 800° полностью ликвидируются линии межплоскостных расстояний кварца и кристобалита и появляются слабые линии тридимита. Образованию низкотемпературной модификации кремнезема—кристобалита, очевидно, способствуют компоненты шихты, образующие с ее аморфной составляющей различные силикаты.

Можно отметить, что при 850° практически весь кальцит полностью усваивается силикатным расплавом. В указанном температурном интервале, начиная с 750°, возникает в незначительном количестве еще одна кристаллическая форма кремнезема—кварц. Содержание кристаллического кремнезема при 1000° составляет 0,5%, при 1100° он отсутствует (в пределах чувствительности метода).

Как видно из кр. 1 рис. 2, уменьшение содержания единственной кристаллической составляющей экспериментируемой шихты наблюдается уже на ранних температурных стадиях. Начиная с комнатной температуры до 600° около 30% кальцита усваивается аморфной составляющей шихты. Оставшиеся 70% кальцита усваиваются в интервале 600—900°. Уже в процессе приготовления шихты в многокомпонентной системе ереванит и кальцит реагируют, по-видимому, по схеме:



Подобная реакция протекает и с калийсодержащими соединениями. Ионы калия частично замещают ионы натрия с образованием аморфных калий-силикатных и калий-натрий-силикатных соединений. С вводом в указанную смесь кальцийсодержащего соединения щелочной металл выходит из кремнеземистой цепочки, и кальций образует с кремнеземом кальциевые силикаты преимущественно аморфного характера. Катион-обмен между ереванитом и элементами II группы периодической системы происходит медленнее, чем с элементами I группы. Поэтому на кр. 1 рис. 2 при низких температурах наблюдается незначительный наклон кривой, с 600° же происходит резкое ускорение усвоения кальцита аморфной массой кремнезема, что выражается резким спадом кривой.

В интервале 700—900° (кр. 2 рис. 2) наблюдается резкое уменьшение содержания кристобалита. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению скорости усвоения кристобалита аморфной составляющей шихты и уже при температуре 1100° кристаллических форм кремнезема не наблюдается.

Точка перегиба на кр. 2 является точкой равновесия между процессом оптимальной кристаллизации и началом усвоения кристобалита силикатным расплавом, происходящими в интервале 700—900°. В шихте аналогичного состава на основе традиционных материалов (традиционная шихта—кварц, поташ, сода, углекислый кальций) (кр. 3, рис. 2) усвоение кварца начинается при 700—800°. При 1100° в традиционной шихте содержание кварца составляет 10%, т. е. примерно столько, сколько содержится кристобалита в ереванитовой шихте при 700° (оптимальная

температура кристаллизации шихты). В традиционной шихте кристаллический кремнезем рентгенографически не обнаруживается лишь при 1400° (кр. 3 рис. 2), в то время как ереванитовая шихта рентгеноаморфна при 1100° (кр. 2, рис. 2).

Таким образом, в отличие от традиционной шихты, состоящей из кристаллических компонентов, шихта на основе ереванита в исходном состоянии содержит только около 8,5% кристаллической фазы в виде кальцита. Остальные кристаллические компоненты усваиваются аморфной составляющей шихты уже в процессе ее приготовления. Кроме того, при нагревании ни на одной из температурных стадий общая степень закристаллизованности не превышает 10—13% (даже в момент оптимальной температуры кристаллизации).

Относительно слабая кристаллизация шихты при ее термообработке (несмотря на заложенные 76% кремнезема) определяется следующими факторами:

1. Частичным сохранением в процессе приготовления шихты химических связей в структурных фрагментах >Si-ONa и >Si-OK .
2. Частичным связыванием свободного кремнезема кальцием при разложении кальцита и образованием аморфных кальциевых силикатов.
3. Образованием метастабильного мелкодисперсного дефектного кристобалита.

Полученные данные свидетельствуют о преимуществе ереванитовой шихты по сравнению с шихтой на основе традиционных материалов.

Применение полученной шихты позволит получать стекло на более ранних температурных стадиях, на 250—300° ниже, чем на основе традиционной шихты.

ՀԻՄՆԱՍԻՒԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՐՐՈՒՆԶԱՅՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԱՆԿԱՊԱՐԱՅԻՆ ԲՅՈՒՐԵՂԱՊԱԿՈՒ ԲՈՎԱՆԱԴՆՈՒՐՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Ա. Ց. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Կատարված հիմնասիրիկատային լուծույթների կարրոնիզացումից ստացված նյութերի (երևանիտներ) հիման վրա պատրաստված անկապարսյին բյուրեղապակու բովախառնուրդի ֆազային կազմի ուսումնասիրությունը:

Տույց է տրված, որ պոտաշի լուծույթներում երևանիտ-25-ի ռեպուլպացիայի միջոցով բովախառնուրդի պատրաստման ընթացքում, միաժամանակ մասնակցելով ածխաթթվային կալցիում և ֆիտրիկով, բազմակոմպոնենտ սխտեմում ածխաթթվային կալցիումը և նատրիումը յուրացվում են ամորֆ կազմի կողմից արդեն բովախառնուրդի պատրաստման պրոցեսում: Ածխաթթվական կալցիումը յուրացվում է ցանդաղորեն, սկսած սենյակային ջերմաստիճանից և միայն 600°-ում նկատվում է նրա յուրացման կտրուկ աճը: 600°-ում ամորֆ սիրիկահողն սկսում է բյուրեղանալ և առաջանում են նրա բյուրեղական ձևվիրը՝ կրիստոբրիտ և աննշան քանակով կվարց: 1100°-ում սիրիկահողի բյուրեղային ձև չի նկատվում, ստացվում է կիսահի ապակյա ֆազ: Այդ բովախառնուրդի օգտագործումը ապակու եփման մեջ, համեմատած տրադիցիոն մեթոդի հետ կարող է իրականանալ 250—300°-ով ավելի ցածր ջերմաստիճանում:

STUDIES OF NON-LEAD CRYSTAL GLASS CHARGES PREPARED ON THE BASIS OF MATERIALS OBTAINED FROM THE CARBONIZATION OF ALKALINE-SILICA SOLUTIONS

M. S. MOVSESSIAN and A. Ts. GUEVORKIAN

A study of non-lead crystal glass charge phase composition, prepared on the basis of materials (yerevanites) obtained from the carbonization of alkaline-silica solutions, has been carried out. It has been demonstrated that during the preparation of the charge by repulping of yerevanite-25 in potassium carbonate solutions, by introducing simultaneously calcium carbonate and filtering, calcium and sodium carbonates are absorbed in the multicomponent system by the amorphous part already during the preparation process of the charge, calcium carbonate being absorbed gradually, starting from room temperatures and only at 600°C a sharp increase in absorption is observed. At 600°C the amorphous silica begins to crystallize out and its cristobalite and quartz (to a small extent) crystalline modifications are formed. At 1100°C no crystalline modification of silica is observed and a semi-baked phase is obtained instead. The use of this charge in glass making may be realized at temperatures from 250 to 300° lower, as compared with the traditional method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мовсисян М. С., Геворгян А. Ц., Шамирян П. С. — Пром. Армении, 1982, № 3, с. 36.
2. Геворгян А. Ц., Мовсисян М. С. — Пром. Армении, 1983, № 7, с. 41.
3. Сб. рефератов НИР и ОКР химии и хим. промышленности, 1981, № 25, с. 11.
4. Авт. свид. 975592. (1983) СССР/Геворкян А. Ц., Мовсисян М. С., Карахян С. С., Костанян К. А. — Бюлл. изобр., 1982, № 43.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 108—114 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.0:53

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 3,7-ДИБЕНЗИЛ-5-НИТРО-1,3,7-ТРИАЗАБИЦИКЛО/3.3.1/НОНАНА

А. А. КАРАПЕТЯН, Г. Г. МИНАСЯН, Ц. Е. АГАДЖАНЫН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва

Поступило 15 III 1985

Проведено полное рентгеноструктурное исследование 3,7-дибензил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов; атомы Н локализованы в разностном синтезе электронной плот-

STUDIES OF NON-LEAD CRYSTAL GLASS CHARGES PREPARED ON THE BASIS OF MATERIALS OBTAINED FROM THE CARBONIZATION OF ALKALINE-SILICA SOLUTIONS

M. S. MOVSESSIAN and A. Ts. GUEVORKIAN

A study of non-lead crystal glass charge phase composition, prepared on the basis of materials (yerevanites) obtained from the carbonization of alkaline-silica solutions, has been carried out. It has been demonstrated that during the preparation of the charge by repulping of yerevanite-25 in potassium carbonate solutions, by introducing simultaneously calcium carbonate and filtering, calcium and sodium carbonates are absorbed in the multicomponent system by the amorphous part already during the preparation process of the charge, calcium carbonate being absorbed gradually, starting from room temperatures and only at 600°C a sharp increase in absorption is observed. At 600°C the amorphous silica begins to crystallize out and its cristobalite and quartz (to a small extent) crystalline modifications are formed. At 1100°C no crystalline modification of silica is observed and a semi-baked phase is obtained instead. The use of this charge in glass making may be realized at temperatures from 250 to 300° lower, as compared with the traditional method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мовсисян М. С., Геворгян А. Ц., Шамирян П. С. — Пром. Армении, 1982, № 3, с. 36.
2. Геворгян А. Ц., Мовсисян М. С. — Пром. Армении, 1983, № 7, с. 41.
3. Сб. рефератов НИР и ОКР химии и хим. промышленности, 1981, № 25, с. 11.
4. Авт. свид. 975592. (1983) СССР/Геворкян А. Ц., Мовсисян М. С., Карахян С. С., Костанян К. А. — Бюлл. изобр., 1982, № 43.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 108—114 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.0:53

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 3,7-ДИБЕНЗИЛ-5-НИТРО-1,3,7-ТРИАЗАБИЦИКЛО/3.3.1/НОНАНА

А. А. КАРАПЕТЯН, Г. Г. МИНАСЯН, Ц. Е. АГАДЖАНЫН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

АН Армянской ССР, Ереван

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва

Поступило 15 III 1985

Проведено полное рентгеноструктурное исследование 3,7-дибензил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов; атомы Н локализованы в разностном синтезе электронной плот-

ных плоскостей 6-членных гетероциклов (табл. 3, плоскости II и V). Оба бензильных заместителя занимают стерически наиболее выгодные экваториальные положения (экваториальное положение нитрогруппы диктуется сочленением 6-членных циклов).

Таблица 1

Координаты неводородных атомов $\times 10^4$

Атом	x/a	y/b	z/c	Атом	x/a	y/b	z/c
N (1)	7814 (5)	7087 (3)	-1609 (3)	C (14)	7040 (7)	5318 (3)	1639 (5)
C (2)	7080 (6)	6383 (4)	-1165 (5)	C (15)	8402 (7)	5281 (4)	1916 (6)
N (3)	7313 (4)	6286 (3)	61 (3)	C (16)	8880 (8)	5010 (4)	2946 (7)
C (4)	7079 (5)	7066 (3)	665 (4)	C (17)	8017 (9)	4765 (4)	3726 (7)
C (5)	7832 (5)	7793 (3)	138 (1)	C (18)	6679 (9)	4792 (4)	3491 (8)
C (6)	9367 (3)	7746 (3)	237 (4)	C (19)	6170 (6)	5078 (4)	2448 (8)
N (7)	9849 (4)	7021 (2)	-379 (3)	C (20)	11314 (6)	7011 (4)	-401 (5)
C (8)	9253 (7)	7007 (3)	-1519 (4)	C (21)	12021 (5)	6867 (4)	729 (5)
C (9)	7381 (5)	7866 (3)	-1097 (4)	C (22)	11813 (6)	6143 (4)	1319 (6)
N (10)	7363 (6)	8594 (3)	725 (4)	C (23)	12500 (7)	6016 (4)	2357 (6)
O (11)	8228 (4)	9057 (2)	1147 (3)	C (24)	13394 (6)	6607 (5)	2770 (5)
O (12)	6175 (5)	8730 (3)	722 (4)	C (25)	13585 (7)	7306 (5)	2186 (7)
C (13)	6527 (6)	5603 (3)	500 (6)	C (26)	12934 (7)	7435 (4)	1181 (7)

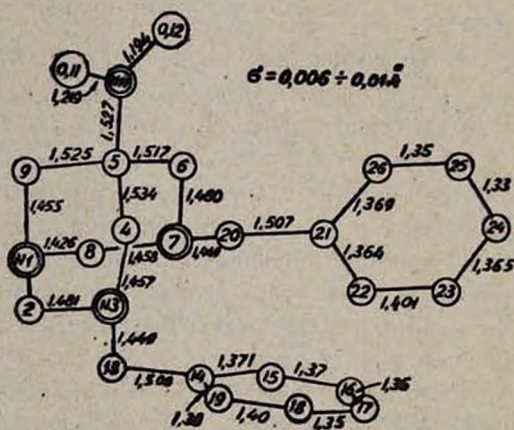


Рис. Пространственное строение молекулы с длинами связей.

Модель Дрейдинга показывает, что стерически возможна реализация симметричной конформации молекулы с плоскостью симметрии, проходящей через атомы С (5), С (9) и N (1), однако в кристалле эта симметрия нарушена из-за поворотов заместителей. Так, плоскость нитрогруппы (табл. 3, пл. 1) образует с плоскостями атомов С (5), N (1), С (4) и С (5), N (1), С (6), С (8) неодинаковые двугранные углы, равные 112 и 30°, соответственно (табл. 3, плоскости I, II и V). Поворот нитрогруппы из симметричного положения также явно виден из значений торсионных углов (табл. 4) вокруг связи С (5)—N (10), а именно, связь N—O за-

сложает связь С (5)—С (6) (угол O (12) N (10)—С (5) С (6) равен 1°), а не связь С (5)—С (9) (угол O (12) N (10)—С (9) равен 117°), что соответствовало бы симметричной ориентации нитрогруппы относительно бициклононановой системы. Несимметрично относительно бициклононанового каркаса развернуты также бензильные заместители: бензольное кольцо С (14)... С (19) (табл. 3, пл. VII) образует с фрагментом С (5), N (1), С (2), С (4) (пл. II) двугранный угол 69°, а кольцо С (21)...С (26) (пл. VIII) с фрагментом С (5), N (1), С (6), С (8) (пл. V)—угол 96°, причем двугранный угол между двумя фенильными кольцами равен 128°. Такая несимметричная ориентация заместителей обусловлена влиянием поля кристалла из-за легкости поворотов заместителей вокруг ординарных связей с бициклононановым каркасом.

Таблица 2

Валентные углы ω (°) (град.)

Угол	ω (°)	Угол	ω (°)
С (2) N (1) С (9)	109,7 (4)	С (5) N (10) O (12)	117,9 (5)
С (8) N (1) С (9)	110,9 (4)	O (11) N (10) O (12)	124,1 (5)
С (2) N (1) С (8)	114,9 (5)	N (3) С (13) С (14)	113,0 (5)
N (1) С (2) N (3)	113,0 (5)	С (13) С (14) С (15)	121,2 (6)
С (2) N (3) С (4)	112,0 (4)	С (13) С (14) С (19)	121,7 (6)
С (2) N (3) С (13)	112,2 (4)	С (15) С (14) С (19)	117,1 (6)
С (4) N (3) С (13)	111,0 (4)	С (14) С (15) С (16)	121,6 (6)
С (5) С (4) N (3)	110,6 (4)	С (15) С (16) С (17)	120,7 (7)
С (4) С (5) С (9)	108,9 (4)	С (16) С (17) С (18)	119,7 (8)
С (6) С (5) С (9)	109,0 (4)	С (17) С (18) С (19)	120,4 (8)
С (9) С (5) С (10)	107,8 (4)	С (14) С (19) С (18)	120,4 (7)
С (4) С (5) С (6)	115,4 (4)	N (8) С (20) С (21)	113,9 (5)
С (4) С (5) N (10)	106,1 (4)	С (20) С (21) С (22)	121,0 (5)
С (6) С (5) N (10)	109,5 (4)	С (20) С (21) С (26)	121,5 (5)
С (5) С (6) N (7)	110,6 (4)	С (22) С (21) С (26)	117,5 (5)
С (6) N (7) С (8)	110,9 (4)	С (21) С (22) С (23)	120,3 (6)
С (6) N (7) С (20)	111,6 (4)	С (22) С (23) С (24)	119,7 (5)
С (8) N (7) С (20)	110,0 (4)	С (23) С (24) С (25)	119,3 (7)
С (1) С (8) N (7)	115,2 (5)	С (24) С (25) С (26)	121,3 (7)
N (1) С (9) С (5)	105,6 (4)	С (21) С (26) С (25)	121,8 (6)
С (5) N (10) O (11)	117,9 (4)		

Длины связей и валентные углы имеют ожидаемые значения. В частности, длины связей N (sp^3)—C (sp^3) находятся в интервале 1,426 (8)—1,481 (7) Å, со средним значением 1,453 (7) Å, которое хорошо согласуется со стандартной валентной 1,472 (5) Å длины ординарной N—C связи с участием третичного атома азота [5].

Кристаллы I построены из нейтральных молекул, связанных ван-дерваальсовыми силами на обычных расстояниях [6].

Плоские фрагменты молекулы
а) Отклонение атомов от средних плоскостей

Плоскость I	Δ	Δ/σ	Плоскость VI	Δ	Δ/σ
C (5)	0,002	0,4	C (6)	0	0
N (10)	-0,008	1,8	N (7)	0	0
O (11)	0,002	0,5	C (8)	0	0
O (12)	0,003	0,6			
Плоскость II			Плоскость VII		
N (1)	-0,007	1,3	C (14)	0,004	0,8
C (2)	0,011	1,7	C (15)	-0,001	0,0
C (4)	-0,007	1,4	C (16)	-0,004	0,6
C (5)	0,006	1,3	C (17)	0,003	0,4
N (3)*	-0,587	141,3	C (18)	0,003	0,8
C (9)*	0,766	148,7	C (19)	-0,008	1,2
			C (13)*	0,032	5,6
Плоскость III			Плоскость VIII		
N (2)	0	0	C (21)	-0,004	0,8
C (5)	0	0	C (22)	0,004	0,6
C (9)	0	0	C (23)	-0,002	0,3
Плоскость IV			C (24)	0,003	0,4
C (2)	0	0	C (25)	-0,007	0,9
N (3)	0	0	C (26)	0,003	1,1
C (4)	0	0	C (20)*	0,033	5,4
Плоскость V					
N (1)	0,009	2,1			
C (5)	-0,003	1,9			
C (6)	0,009	1,9			
C (8)	0,015	2,7			
N (7)*	-0,595	146,8			
C (9)*	0,753	136,8			

б) Коэффициенты уравнений плоскостей в ортогональной системе координат $Ax + By + Cz - D = 0$

Плоскость	A	B	C	D
I	0,0866	0,5333	-0,8598	6,7657
II	-0,8589	0,4382	-0,2652	-1,2552
III	0,8847	0,4232	-0,1954	12,0524
IV	0,9644	0,2525	-0,0784	9,4815
V	0,0974	0,8727	-0,4785	11,5019
VI	0,7805	0,5432	-0,3094	13,8125
VII	0,0412	-0,9376	-0,3454	-8,3232
VIII	0,7633	-0,4508	-0,4627	3,7127

Продолжение таблицы 3

в) Некоторые двугранные углы (град.) между плоскостями

Плоскости			Плоскости		
I— II	112		V— VI	46	
I— V	31		II— V	115	
II— III	58		IV— VI	24	
II— IV	46		V—VIII	96	
II—VII	69		VII—VIII	128	
III— V	57				

Таблица 4

Основные торсионные углы (град.)

Угол		Угол	
N (1) C (2)—N (3) C (4)	52	N (7) C (8)—N (1) C (9)	58
C (2) N (3)—C (4) C (5)	—49	C (8) N (1)—C (9) C (5)	—62
N (3) C (4)—C (5) C (9)	57	N (1) C (9)—C (5) C (6)	63
C (4) C (5)—C (9) N (1)	—64	C (9) C (5)—C (6) N (7)	—68
C (5) C (9)—N (1) C (2)	66	O (12) N (10)—C (5) C (4)	126
C (9) N (1)—C (2) N (3)	—61	O (12) N (10)—C (5) C (6)	1
C (5) C (6)—N (7) C (8)	51	O (12) N (10)—C (5) C (9)	—117
C (6) N (7)—C (8) N (1)	—51		

Таким образом, настоящим рентгеноструктурным исследованием однозначно доказано, что 3,7-добензилзамещенное производное 1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана, образующееся в результате реакции 1,3,5-триазаадамантана с бензилгалогенидом, имеет конформацию кресло-кресло с экваториальной ориентацией заместителей в положениях 3 и 7.

**3,7-ԴԻԲԵՆԻԼ-5-ՆԻՏՐՈՒ-1,3,7-ՏՐԻԱԶԱԲԻՑԿԼՈ(3.3.1)ՆՈՆԱՆԻ
ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ**

Հ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Հ. Դ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Յ. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ և ՅԱԼ. Տ. ՍՏՐՈՒՋԿՈՎ

Իրագործված է 3,7-դիբենզիլ-5-նիտրո-1, 3, 7-տրիազաբիցիկլո (3. 3. 1) նոնանի լրիվ ռենտգենակառուցվածքային հետազոտությունը: Բյուրեղները մոնոկլինային են՝ տարածական խումբը $P2_1/C$, վերջնական տարամիտման ֆակտորի արժեքներն են $R=0,052$ և $R_w=0,058$, Տրիազաբիցիկլոնոնանային կարկասի երկու հեքսահիդրոպիրիմիդինային ցիկլներն ունեն քիչ դեֆորմացված բազկաթողի կոնֆորմացիա, իսկ երկու բենզիլային տեղակալիչներն ունեն էկվատորիալ դիրք, բայց կարկասի նկատմամբ կողմնորոշված են ոչ սիմետրիկ:

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF 3,7-DIBENZYL-
5-NITRO-1,3,7-TRIAZABICYCLO[3.3.1]NONANE

H. A. KARAPETIAN, H. G. MINASSIAN, Ts. Ye. AGHAJANIAN
and Yu. T. STRUCHKOV

A complex X-ray structural investigation of 3,7-dibenzyl-5-nitro-1,3,7-triazabicyclo[3.3.1]nonane has been realized. The crystals are monoclinic with a space group of $P2_1/c$; the final divergence factor values are $R = 0,052$ and $R_w = 0,058$. Both hexahydropyrimidine rings of the triazabicyclononane skeleton have a slightly distorted chair conformation, while the two substituents are in an equatorial position, but are non-symmetrically arranged as regards to the triazabicyclononane skeleton.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hodge E. B. — J. Org. Chem., 1972, vol. 37, № 2, p. 320—321.
2. Farminer A. R., Webb G. A. — J. Chem. Soc. Perkin Trans, Part 1, 1976, № 9, p. 940—942.
3. Агаджанян Ц. Е., Минасян Г. Г., Мовсисян Р. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 530—531.
4. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.
5. Sutton L. E. — Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions. — London, 1965, p. 288.
6. Зефирова Ю. В., Зоркий П. М. — ЖСХ, 1976, т. 17, № 6, с. 994—998.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 114—120 (1986 г.)

УДК 548.0553547.859735.818.07

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ
N-2,5-ДИМЕТИЛОКСАЗОЛО[5,4-d]ПИРИМИДИЛ-7-β-
ФЕНИЛ-β-АЛАНИНА И -САРКОЗИНА

А. Г. МАНУКЯН, А. А. КАРАПЕТЯН,
Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНИЯН и Ю. Т. СТРУЧКОВ

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

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва

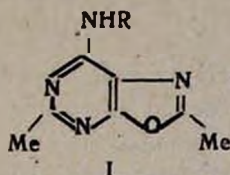
Поступило 15 III 1985

Для объективного подтверждения строения продукта реакции 2,5-диметил-7-хлороксазоло[5,4-d]пиримидина с аминокислотами проведено полное рентгеноструктурное исследование N-2,5-диметилксазоло[5,4-d]пиримидил-7-β-фенил-β-аланина (III) и N-2,5-диметилксазоло[5,4-d]пиримидил-7-саркозина (IV). Обе структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном (для IV, а для III в анизотропном только гетероатомы) приближении. В структуре III найдены две сольватные молекулы метанола. Окончательные значения факторов расхождимости $R = 0,160$ и $R_w = 0,136$ для III и $R = 0,135$ и $R_w = 0,145$ для IV. Кристаллы III моноклинные: $a = 16,045$ (5), $b = 10,914$ (2), $c = 21,710$ (7) Å, $\beta = 92,35$ (3)°.

$V=3798$ (3) $\text{\AA}^3$, $Z=8$, $d_{\text{выч}}=1,21$ г/см³, пространственная группа $P2_1/a$. Для структуры IV измерение кристаллографических параметров и интенсивностей отражений осуществлено при -120° . Кристаллы IV ромбические, $a=9,205$ (5), $b=9,320$ (5), $c=25,328$ (8) $\text{\AA}$, $V=2173$ (4) $\text{\AA}^3$, $Z=8$, $d_{\text{выч}}=1,44$ г/см³, пространственная группа $P2_12_12_1$. В обеих структурах все активные атомы Н (судя по межмолекулярным контактам) участвуют в образовании Н-связей.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 9.

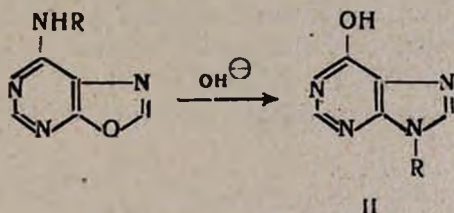
Недавно с целью испытания противоопухолевых свойств нами был осуществлен синтез ранее неизвестного ряда оксазоло [5,4-d]пиримидил-7-аминокислот [1] формулы I:



где R — остаток глицина, D — лейцина, L — лейцина, D — (α)-аланина, L — (ν)-аланина, (D, L) — валина, саркозина, β-фенил-β-аланина, γ-аминомасляной кислоты и L-пролина.

Интерес к соединениям I вызван тем, что они могут рассматриваться как оксоаналоги биологически активных пуриниламинокислот [2—4].

С другой стороны, известно [5—7], что некоторые 7-аминозамещенные оксазоло[5,4-d]пиримидины в щелочных средах могут рециклизоваться в соответствующие производные гипоксантина II по схеме:



Так как I получены в условиях, близких к вышеуказанной рециклизации (рН 9,5—10,5), то для соединений I можно было бы ожидать и альтернативную (гипоксантиновую) структуру типа II.

Экспериментальная часть

Многочисленные попытки получить монокристаллы ряда I, пригодные для рентгеноструктурного исследования, не удалось. Однако монокристаллы соответствующих производных β-фенил-β-аланина и саркозина (далее III и IV), хотя и низкого качества, но все же пригодные для рентгеноструктурного исследования (т. к. основной задачей было установление структурной формулы), удалось получить из растворов в метаноле.

Рентгеновские эксперименты проведены на 4-кружных автоматических дефрактометрах «Хилгер-Уоттс» (для III при 20°) и «Синтекс Р2» (для IV при низкой температуре -120°) на Мо-излучении с графитовым монохроматором.

Кристаллы III моноклинные, IV—ромбические. Элементарные ячейки обоих соединений содержат две независимые молекулы. Кристаллографические данные:

III	IV ($t=120^{\circ}\text{C}$)
$a = 16,045 (5) \text{ \AA}$	$a = 9,205 (5) \text{ \AA}$
$b = 10,914 (2)$	$b = 9,320 (5)$
$c = 21,710 (7)$	$c = 25,328 (8)$
$\beta = 92,38 (3)^{\circ}$	$V = 2173 (4) \text{ \AA}^3$
$V = 3798 (3) \text{ \AA}^3$	$z = 8$
$z = 8$	$d_{\text{теор}} = 1,44 \text{ г/см}^3$
$d_{\text{изм}} = 1,21 \text{ г/см}^3$	

Пространственная группа $P2_1/a$ Пространственная группа $P2_12_12_1$

Интенсивности 4756 (для III) и 1987 (для IV) независимых отражений с $\theta \leq 30^{\circ}$ и $24,5^{\circ}$ соответственно измерены методом $\theta/2\theta$ -сканирования. В структурных расчетах, выполненных на ЭВМ «ECLIPSE S/200» по программам INEXTL [8], использованы 1015 (для III) и 1017 (для IV) отражений с $F^2 \geq 5\sigma$. Обе структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении для неводородных атомов (для структуры III из-за малого числа отражений на уточняемый параметр в анизотропном приближении уточнялись лишь гетероатомы). В синтезе электронной плотности для соединения IV, рассчитанной после уточнения исходной модели структуры, было обнаружено 4 дополнительных максимума, связанных между собою попарно. Эти пики были интерпретированы как атомы двух независимых сольватных молекул метанола и включены в уточнение. Окончательные факторы расхожимости $R = 0,460$ и $R_w = 0,136$ (для III) и $R = 0,135$ и $R_w = 0,145$ (для IV).

Координаты неводородных атомов для структур III и IV приведены в таблице.

Строение молекул и обсуждение результатов

Строение молекул III и IV показано на рис. 1 и 2, соответственно, на которых приведены также средние значения длин связей и валентных углов по двум независимым молекулам. Высокие значения стандартных отклонений, а именно, $0,04\text{--}0,07$ и $0,02\text{--}0,04 \text{ \AA}$ в длинах связей и $3\text{--}5^{\circ}$ и $2\text{--}3^{\circ}$ в валентных углах, соответственно для III и IV, не оправдывают детального обсуждения геометрических параметров. Тем не менее, настоящим рентгеноструктурным исследованием однозначно доказано строение III и IV как 7-аминозамещенных оксазоло[5,4-d]пиримидинов и отвергнута альтернативная гипоксантииновая структура.

Пиримидиновые и оксазоловые фрагменты фактически плоские и колланарны друг другу.

В структуре III ориентация аминокислотного остатка относительно оксазолопиримидинового ядра одинакова в обеих независимых молекулах: торсионный угол $C(11)N(10)\text{--}C(4)N(3)$ равен $-17(5)$ и $-13(3)^{\circ}$

Атом	Соединение III						Соединение IV					
	молекула А			молекула Б			молекула А			молекула Б		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
N (1)	872 (2)	—56 (3)	230 (1)	622 (2)	289 (3)	273 (1)	—264 (2)	296 (2)	60 (1)	—384 (2)	829 (2)	197 (1)
C (2)	836 (2)	—144 (4)	269 (2)	638 (3)	373 (4)	234 (2)	—336 (2)	341 (3)	106 (1)	—298 (2)	769 (3)	164 (1)
N (3)	808 (2)	—118 (3)	327 (1)	683 (2)	368 (2)	183 (1)	—295 (2)	303 (2)	156 (1)	—287 (2)	783 (2)	112 (1)
C (4)	790 (3)	—2 (4)	345 (2)	691 (2)	253 (3)	157 (2)	—184 (2)	182 (3)	166 (1)	—372 (2)	891 (3)	87 (1)
C (5)	830 (2)	86 (3)	308 (1)	672 (2)	143 (4)	193 (2)	—112 (3)	132 (4)	123 (1)	—455 (2)	959 (2)	118 (1)
C (6)	865 (2)	53 (4)	256 (2)	636 (2)	183 (4)	248 (2)	—174 (2)	209 (2)	76 (1)	—453 (3)	922 (2)	169 (1)
N (7)	821 (2)	225 (3)	313 (1)	665 (2)	30 (3)	186 (1)	—6 (2)	41 (3)	118 (1)	—557 (2)	1069 (2)	107 (1)
C (8)	859 (2)	248 (4)	265 (2)	629 (3)	—10 (5)	237 (8)	36 (3)	48 (3)	66 (1)	—614 (3)	1109 (2)	155 (1)
C (9)	888 (2)	159 (2)	226 (1)	607 (1)	76 (2)	274 (1)	—63 (2)	141 (1)	40 (1)	—549 (1)	1020 (1)	193 (1)
N (10)	765 (2)	8 (3)	403 (1)	727 (1)	231 (2)	101 (1)	—155 (2)	133 (3)	216 (1)	—340 (2)	898 (2)	35 (1)
C (11)	736 (3)	—87 (4)	440 (2)	743 (2)	344 (3)	62 (1)	—240 (2)	217 (2)	262 (1)	—441 (2)	971 (2)	—5 (1)
C (12)	753 (2)	—18 (4)	504 (2)	733 (2)	305 (3)	—2 (1)	—270 (3)	103 (3)	301 (1)	—344 (2)	1043 (2)	—46 (1)
C (13)	732 (2)	—151 (4)	552 (2)	750 (2)	400 (4)	—50 (2)	—139 (2)	335 (2)	286 (1)	—562 (2)	870 (2)	—25 (1)
C (14)	746 (2)	—256 (3)	538 (1)	737 (2)	506 (2)	—41 (1)	—38 (2)	392 (2)	256 (1)	—599 (2)	778 (2)	6 (1)
C (15)	705 (2)	—108 (2)	606 (1)	779 (2)	358 (2)	—102 (1)	—156 (2)	357 (2)	335 (1)	—607 (1)	900 (2)	—71 (1)
C (16)	842 (3)	—277 (5)	246 (2)	641 (3)	508 (5)	257 (2)	—449 (3)	441 (4)	98 (1)	—198 (2)	656 (2)	189 (1)
C (17)	849 (4)	380 (5)	246 (2)	611 (2)	—146 (4)	247 (2)	149 (3)	—25 (3)	33 (1)	—711 (2)	1223 (3)	173 (1)
C (18)	642 (3)	—131 (4)	421 (2)	831 (2)	380 (3)	74 (1)						
C (19)	635 (3)	—265 (0)	407 (2)	858 (2)	502 (3)	86 (1)						
C (20)	551 (3)	—288 (3)	393 (2)	933 (3)	539 (4)	92 (2)						
C (21)	466 (3)	—212 (6)	388 (2)	994 (2)	470 (4)	88 (1)						
C (22)	493 (3)	—89 (5)	408 (2)	986 (3)	341 (5)	74 (2)						
C (23)	583 (3)	—50 (4)	420 (2)	896 (3)	293 (4)	71 (2)						
C (S)*	31 (3)	150 (4)	866 (2)	69 (3)	115 (5)	394 (2)						
C (S)*	—8 (4)	60 (6)	905 (3)	—13 (4)	165 (6)	437 (3)						

* Атомы сотъвзтной молекулы метанола.

соответственно для независимых молекул А и Б. В структуре IV соответствующие значения равны—3(2) и 162(2)°, что свидетельствует о реализации в кристалле двух конформаций с близкими энергиями.

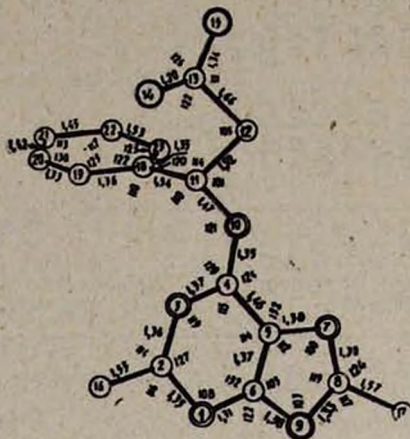


Рис. 1. Строение молекулы III со средними значениями длин связей и валентных углов по двум независимым молекулам.

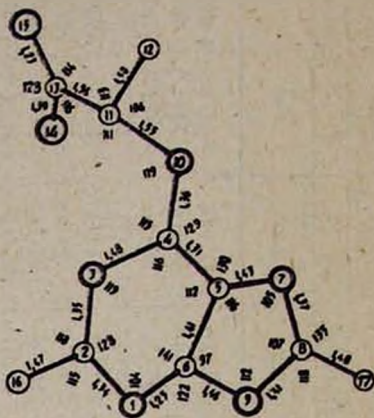


Рис. 2. Строение молекулы IV со средними значениями длин связей и валентных углов по двум независимым молекулам.

Судя по величинам межмолекулярных контактов, в обеих структурах все активные атомы Н участвуют в образовании межмолекулярных Н-связей [9]. В структуре III посредством Н-связей N (7A) ... O (15A) ($1,5 - x, 0,5 + y, 1 - z$) 2,58 (4) Å, N (10a) ... O (14A) ($1,5 - x, 0,5 + y, 1 - z$) 2,89 (4) Å и N (7B) ... O (15B) ($1,5 - x, -0,5 + y, -z$) 2,80 (4) Å, N (10B) ... O (14B) ($1,5 - x, -0,5 + y, -z$) 2,86 (4) Å молекулы А и Б соответственно образуют цепи вдоль оси *b*. Кроме того, пиримидиновые атомы N (1) молекул А и Б структуры III являются акцепторами в Н-связи с сольватными молекулами метанола: N (1A) ... O (5A) ($1 - x, -y, 1 - z$) 2,84 (5) Å и N (1B) ... O (5B) ($0,5 + x, 0,5 - y, z$) 3,01 (6) Å.

В структуре IV молекулы также образуют цепи посредством Н-связей, а именно, за счет связей N (7A) ... O (15A) ($1 - x, -0,5 + y, 0,5 - z$) 2,57 (2) Å и N (10A) ... O (14A) ($-x, -0,5 - y, 0,5 + z$) 2,95 (3) Å молекулы А образуют цепи вдоль оси *b*, а за счет связей N (3B) ... O (15B) ($0,5 + x, 1,5 - y, -z$) 2,59 (2) Å и N (10B) ... O (14B) ($0,5 - x, 1,5 - y, -z$) 2,95 (3) Å молекулы Б образуют цепи вдоль оси *a*.

Таким образом, объективно и однозначно доказано, что продукты реакции 2,5-диметил-7-хлороксазола[5,4-*d*]пиримидина с аминокислотами в условиях, приведенных в работе [3], представляют N-2,5-диметилксазола[5,4-*d*]пиримидил-7-аминокислоты.

Հ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Հ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Բ. Գ. ՄԵԼԻԲ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ Ե ԶԱԼ Յ. ՍՅՐՈՒԶԿՈՎ

Իննդանյակառուցվածքային հետազոտման մեթոդով ուսումնասիրված է ամինոթթումների հետ N-2,5-դիմեթիլ-7-քլորօքսազոլո [5,4-d] պիրիմիդինի ունակցիայի արգասիքների՝ N-2,5-դիմեթիլօքսազոլո [5,4-d] պիրիմիդիլ-7- β -ֆենիլ- β -ալանինի և N-2,5-դիմեթիլօքսազոլո [5,4-d] պիրիմիդիլ-7-սարկոզինի կառույցը, Ուսումնասիրված երկու նյութերի կառույցներն էլ վերծանված են ուղղակի մեթոդով և ճշտագրված ամենափոքր քառակուսիների մեթոդով լրիվ մատրիցային անիզոտրոպ մոտավորության 4-րդ նյութի համար, իսկ 3-րդի համար անիզոտրոպ մոտավորությանը միայն հետերոատոմների համար է:

Տարամիտության ֆակտորների վերջնական արժեքներն են՝ $R = 0.160$ և $R_w = 0.136$ 3-րդի համար, իսկ 4-րդի համար $R = 0.135$ և $R_w = 0.165$: 3-րդ բյուրեղները մոնոկլինային են՝ $a = 16.045$ (5), $b = 10.914$ (2), $c = 21.710$ (7) Å, $\beta = 92.38$ (8)°, $V = 3798$ (3) Å³, $Z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.21$ գ/սմ³, տարածական խումբը $P2_1/a$: 4-րդ կառուցվածքի համար կրիստալոգրաֆիական պարամետրերի և անդրադարձման ինտենսիվության չափումը կատարված է -120°C : Այդ բյուրեղները ոռոմբիկային են, $a = 9.205$ (5), $b = 9.320$ (5), $c = 23.328$ (8) Å, $V = 21.73$ (4) Å³, $Z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.44$ գ/սմ³, տարածական խումբը $P2_12_12_1$:

Երկու կառույցներում բոլոր ակտիվ ջրածնի ատոմները (դատվելով միջմոլեկուլյար հեռավորությամբ) մասնակցում են ջրածնային կապերի առաջացմանը:

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF N-2,5-DIMETHYLOXAZOLO [5,4-d]PYRIMIDYL-7- β -PHENYL- β -ALANINE AND N-2,5-DIMETHYLOXAZOLO [5,4-d]PYRIMIDYL-7-SARCOSINE

H. G. MANUKIAN, H. A. KARAPETIAN, R. G. MELIK-OHANJANIAN
 and Yu. T. STRUCHKOV

A complete X-ray structural investigation of N-2,5-dimethyloxazolino[5,4-d]pyrimidyl-7- β -phenyl- β -alanine (III) and 2,5-dimethyloxazoline [5,4-d]pyrimidyl-7-sarcosine (IV) has been carried out for an objective confirmation of the structure of the reaction product of 2,5-dimethyl-7-chloroxazolo[5,4-d]pyrimidine with amino acids. Both structures were interpreted by the direct method and verified by the method of least squares in the full-matrix anisotropic approximation for compound IV and for the heteroatom in compound III. The final values of divergence factors are $R = 0.160$ and $R_w = 0.136$ for III and $R = 0.135$ and $R_w = 0.145$ for IV. The crystals III are monoclinic, $a = 16.045$ (5), $b = 10.914$ (2), $c = 21.710$ (7) Å, $\beta = 92.38$ (3)°, $v = 3798$ (3) Å³, $Z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.21$ g/cm³, space group $P2_1/a$. For structure IV, the measurement of crystallographic parameters and intensity of reflections has been performed at -120°C . The crystals IV are rhombic, $a = 9.205$ (5), $b =$

$= 9.320$ (5), $c = 25.328$ (8) Å, $V = 2173$ (4) Å³, $z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.44$ g/cm³ space group $P2_12_12_1$. In both structures all active H atoms (judging by the intermolecular contacts) participate in the formation of H-bonds.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелик-Оганджян Р. Г., Манукян А. Г., Мирзоян В. С., Арсенян Ф. Г., Степанян Г. М., Гарибджанян Б. Т. — Хим.-фарм. ж., 1985, № 6, с. 685—689.
2. Liberman J. — J. Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 251—257.
3. Carter C. E. — J. Biol. Chem., 1956, vol. 223, p. 139—141.
4. Ward D. M., Wade J., Walberg E. F., Osdene T. S. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 5000—5003.
5. Ohtsuka J. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, d. 3909—3915.
6. Ohtsuka J. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 40, p. 954—960.
7. Пат. 7220031 (1972) Яп. — С. А. 1972, № 77, 101674Т.
8. Герр Р. Г., Янозский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.
9. Hamilton W. C., Ibers J. A. — Hydrogen bonding in solids. New York, 1958, p. 324

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 120—123 (1986 г.)

УДК 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXIV. ХЛОРАРИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛАЛЛИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Л. М. ГЕВОРГЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН, Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Постулило 17 IX 1985

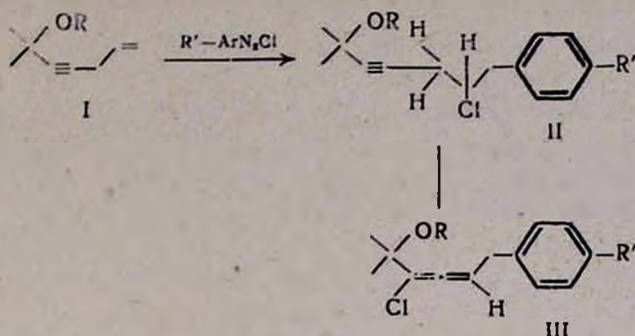
Исследована региохимия арилирования диметилаллилэтинилкарбинола фенилдиазонийхлоридом. Выяснено, что из двух реакционноспособных непредельных центров в реакцию хемоспецифично вступает двойная связь. В аналогичных условиях винилциклогексенилацетилен с арилдиазонийхлоридом образует как продукт взаимодействия с винильной группой, так и продукт 1,4-присоединения.

Библ. ссылок 5.

Недавно нами было показано, что вторичные и третичные винилэтинилкарбинолы гладко реагируют с арилдиазонийхлоридами с образованием смеси хлорацетиленовых и хлоралленовых спиртов, причем соотношение последних сильно зависит от pH среды [1—3]. В этой связи представлялось интересным исследовать поведение аллилацетиленовых карбинолов и несимметричных дивинилацетиленовых углеводов в условиях реакции Меервейна и, в частности, выявить региохимию их взаимодействия с незамещенными и пара-замещенными фенилдиазонийхлоридами в слабокислой среде (pH 4—5).

Проведенные исследования показали, что диметилаллилэтинилкарбинол с арилдиазонийхлоридами при pH среды 4—5 реагирует по виниль-

ной группе с образованием 2-арил-2-хлор-6-окси-6-метил-4-гептинов (II а-в). Аналогично с образованием II г реагирует его метиловый эфир.



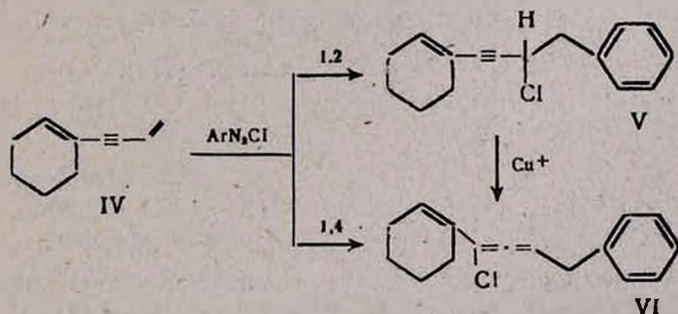
II. R=R'=H (а). R=H, R'=CH₃ (б). R=H, R'=OCH₃ (в). R=CH₃, R'=H (г).

В ИК спектрах карбинолов II обнаружены валентные колебания тройной связи в области 2270 см⁻¹ и поглощения в области 3320—3450 см⁻¹, характеризующие ассоциированную гидроксильную группу. В ПМР спектрах имеются триплетный сигнал протона—CHCl группы при δ=4,65 м. д. с J=7,2 Гц и триплетный сигнал протонов≡CCH₂ группы при δ=3,8 м. д. с J=4,9 и 1,5 Гц.

Наряду со II при взаимодействии I с арилдiazонийхлоридами обычно получается также алленовый хлорспирт III, количество которого составляет 3—5%.

Подтверждением сказанному служит наличие в ПМР спектрах сигнала при δ=5,7 м. д., характерного для протона алленовой группы.

В качестве модельного примера несимметричного дивинилацетилен был выбран винилциклогексенацетилен IV. Установлено, что хлорариллирование протекает гладко, приводя при pH среды 4—5 к смеси енинового и еналленового хлорпроизводных V и VI в соотношении 4 : 1.



Нетрудно заметить, что соединение V образуется в результате 1,2-присоединения по двойной связи, в то время как VI получается либо посредством 1,4-присоединения арилдiazонийхлорида к ениновой системе, либо посредством анионотропной изомеризации V.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах ИК-10 и ИК-20, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer—12B» (60 МГц). В качестве внут-

ренного стандарта использовался ГМС. ГЖХ проводилась на приборе ЛХМ-8М, модель 5 с катарометром, $V=60$ мл/мин (геллий), носитель— 5% SE-30 на хроматоне N-AW 0,160—0,200 м.мк обмытый кислотой, $l=1$ м, $d=3$ м.м, температура 200° .

Диметилаллилэтилгилкарбинол был синтезирован по [4], а винилциклогексенилацетилен—по [5].

1-Фенил-2-хлор-6-окси-6-метил-4-гептин (IIa). К водно-ацетоновому раствору хлористой меди, приготовленному из 100 мл ацетона, 13,5 мл воды, 0,8 г оксида кальция, 5 г хлористой меди, 12,4 г (0,1 моля) Ia при перемешивании прибавлен охлажденный раствор (4—5°) фенилдиазонийхлорида, приготовленный из 13,5 г анилина, 45 мл конц. соляной кислоты, 13 г нитрита натрия, 28 мл воды и 25 г льда (pH 4—5). Смесь перемешивалась до полного прекращения выделения азота. Полученный продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором щелочи, водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 11,97 г (50%) IIa. Т. кип. $110^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5210. Найдено %: Cl 15,01. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,21. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2255, 3380—3430. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,43 с (6H, CH_3), 3,08 д. т. (2H, CH_2 , $J=4,7$ и $1,5$ Гц), 3,25 ш (1H, OH), 4,65 т. д. (1H, $CHCl$) и 7,28 м (5H, C_6H_5).

1-р-Толуидил-2-хлор-6-окси-6-метил-4-гептин (IIб). Аналогично предыдущему из 12,4 г (0,1 моля) Ib и 10,7 г р-толуидина получено 13,1 г (53%) IIб. Т. кип. $121^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5095. Найдено %: Cl 14,06. $C_{15}H_{19}OCl$. Вычислено %: Cl 14,86. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2250, 3390—3450. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,43 с (6H, CH_3), 2,28 с (3H, $PhCH_3$), 2,98 д. т. (2H, CH_2), 3,01 ш (1H, OH), 4,60 т. д. (1H, $CHCl$), 6,90 и 7,05 (4H, C_6H_4).

1-р-Анизидил-2-хлор-6-окси-6-метил-4-гептин (IIв). Аналогично из 12,4 г (0,1 моля) Iv и 12,1 г р-анизидина получено 13,2 г (49%) IIв. Т. кип. $117—118^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5140. Найдено %: Cl 13,32. $C_{15}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 14,11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2250, 3400—3450. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,45 с (6H, CH_3), 3,10 д. т. (2H, CH_2), 3,30 ш (1H, OH), 3,68 с (3H, $PhOCH_3$), 4,64 т. д. (1H, $CHCl$) и 7,01 (4H, C_6H_4).

1-Фенил-2-хлор-6-метокси-6-метил-4-гептин (IIг). Аналогично из 13,8 г (0,1 моля) Ig и 13,5 г анилина при pH 4—5 получено 13,7 г (55%) IIг. Т. кип. $113^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5100. Найдено %: Cl 14,06. $C_{15}H_{19}OCl$. Вычислено %: Cl 13,91. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2255, 3400—3450. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,41 с (6H, CH_3), 3,04 д. т. (2H, CH_2), 3,20 ш (1H, OH), 3,70 с (3H, OCH_3), 4,60 т. д. (1H, $CHCl$) и 7,22 м (5H, C_6H_5).

Хлорфенилирование винилциклогексенилацетилена (IV). В аналогичных условиях из 15,84 г (0,12 моля) IV и 35 г анилина (pH 4—5) получено 17,24 г (52%) смеси V и VI в соотношении 80 : 20 (по ГЖХ). Т. перегонки $122—124^\circ/1$ мм. Найдено %: Cl 14,51. $C_{16}H_{17}Cl$. Вычислено %: Cl 14,01. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1950, 2255. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,45÷1,75 м (4H, CH_2), 1,91 с (2H, CH_2), 3,20 д (2H, CH_2Ph), 4,69 т (1H, $CHCl$), 6,00 м (1H, $=CH$) и 7,25 м (5H, C_6H_5).

Изомеризация смеси 1-фенил-2-хлор-4-циклогексен-3-бутин- и 1-фенил-4-хлор-5-циклогексен-2,3-пентадиена (V и VI). К 1,22 г хлористого

аммония, 1,25 г монохлорида меди, 0,9 г меди и 2 мл конц. соляной кислоты по каплям прибавлено 4,87 г (0,03 моля) смеси V и VI в соотношении 60 : 40. Реакционная смесь нагревалась при 90—95° 10 ч, экстрагировалась эфиром, промыта водой и высушена над сульфатом магния. Перегонкой получено 2,81 г (58%) смеси V и VI в соотношении 35 : 65 по ГЖХ. Т. перегонки 122—123°/1 мм. Найдено %: Cl 14,51. C₁₆H₁₇Cl. Вычислено %: Cl 15,11. ИК спектр, ν , см⁻¹: 890, 1940 и 1955. ПМР спектр, δ , м. д.: 3,43 д (2H, CH₂), 5,12 м (2H, =CHCH₂), 5,74 д (1H, =CHCH₂) и 7,22 м (5H, C₆H₅).

ՉՀԱԿԵՑԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXIV. ԴԻՄԵԹԻԼԱԼԻԵԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼՑԻԿԼՈՋԵԽՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԼՈՐԱՐԻԼԱՑՈՒՄԸ

Լ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Գ. ԴՐԻՂՈՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴՅԱՆ

Հաստատված է, որ դիմեթիլալիլէթիլկարբինոլի և վինիլցիկլոհեքսենիլացետիլենի քլորարիլացումը pH 4—5 դեպքում հիմնականում ընթանում է կրկնակի կապի հաշվին:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXIV. CHLOROARYLATION OF DIMETHYLLALLYLETHYNYL CARBINOL AND VINYL-CYCLOHEXYLACETYLENE

L. M. GUEVORGIAN, L. G. GRIGORIAN, G. A. PANOSSIAN
and Sh. H. BADANIAN

It has been established that the chloroarylation of dimethylallyl-ethynyl carbinol and vinylcyclohexenylacetylene proceeds mainly at the expense of the double bond when the pH value of the reaction medium is within 4 and 5.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Л. Г., Геворкян Л. М., Бабаян В. О., Паносян Г. А., Саргсян А. Б., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 4, с. 247—251.
2. Геворкян Л. М., Григорян Л. Г., Бабаян В. О., Саргсян А. Б., Паносян Г. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 9, с. 590—595.
3. Геворкян Л. М., Григорян Л. Г., Бабаян В. О., Саргсян А. Б., Паносян Г. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 5, с. 309—315.
4. Пат. 775 723 (1957), Англ.—С. А. 1957, vol. 51, p. 16511.
5. Назаров И. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1938, с. 695—697.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.77.07(088.9)

СИНТЕЗ 2-ОКСО-4-ХЛОР-5,5-ДИМЕТИЛ-1,2-ОКСАТИОЛ-Δ³
И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

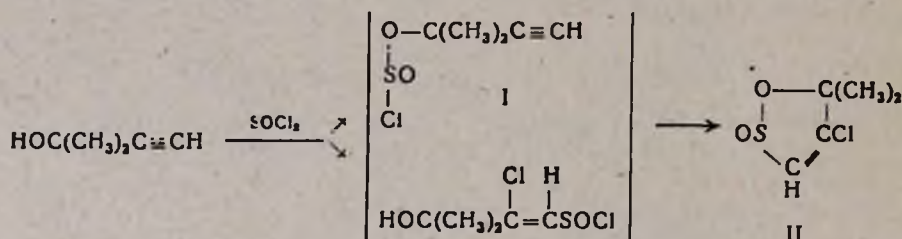
М. А. ТОРОСЯН, Р. С. МИРЗОЯН, С. С. ИСАХАНЫН и А. М. АРУТЮНЯН

Ереванский отдел неорганических материалов ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 10 II 1985

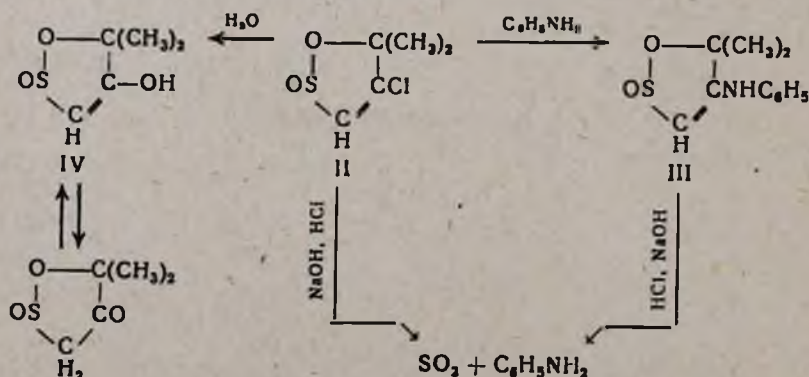
В ряде работ было показано, что взаимодействие алифатических и ароматических этинилкарбинолов с тионилхлоридом приводит к образованию их хлоропроизводных [1—4].

С целью синтеза хлорсульфината нами было проведено взаимодействие диметилэтинилкарбинола с тионилхлоридом в присутствии каталитических количеств пиридина. Однако ИК спектроскопические исследования синтезированного продукта показали, что, вопреки работе [5], он является не хлорсульфинатом I, а продуктом его внутримолекулярной гетероциклизации II. Для его образования предложены два пути.



Строение и состав полученного гетерилхлорида подтверждены также некоторыми его химическими превращениями.

Так, под действием водных растворов щелочи и кислоты, как при низкой температуре, так и при температуре кипения реакционной смеси, соединение II гидролизуется с выделением сернистого газа. Его взаимодействие с анилином—соединение III в тех же условиях, под действием кислоты протекает с образованием сернистого газа и гидрохлорида анилина. В сравнительно мягких условиях гидролиза соединение II было переведено в продукт IV, существующий в двух таутомерных формах.



Строение и состав синтезированных оксо- и аминопроизводных 1,2-оксатиола- Δ^3 установлено элементарным анализом и спектроскопически.

Соединения подобного типа с атомом хлора, обладающим высокой подвижностью, могут быть использованы в качестве модификаторов сорбентов для хроматографии.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20 (брикет с КВг в виде суспензий в вазелиновом масле и пленки из раствора хлористого метилена).

2-Оксо-4-хлор-5,5-диметил 1,2-оксатиол- Δ^3 (II). Смесь 3,54 г (0,03 моля) тионилхлорида и 2,52 г (0,03 моля) диметилэтинилкарбинола в присутствии каталитических количеств пиридина в среде или в отсутствие абсолютированного растворителя (бензол, диэтиловый эфир или сухой петролейный эфир) при охлаждении (22—24°) перемешивают 2 ч. Затем при температуре (1—2°) под слабым вакуумом удаляют непрореагировавший тионилхлорид и растворитель. Получено 2,6 г (52%) II. Вычислено %: Cl 21,32; O 19,21; S 19,21. $C_5H_7ClO_2S$. Найдено %. Cl 21,65; O 19,56; S 19,87. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630 ($C=C$ —), 1100 (SO).

2-Оксо-4-фениламино-5,5-диметил-1,2-оксатиол- Δ^3 (III). К 2,6 г (0,016 моля) II в 30 мл абс. бензола при охлаждении льдом и перемешивании прибавляют 3,0 г (0,032 моля) анилина в 10 мл абс. бензола. Смесь перемешивают при комнатной температуре 4 ч. Продукт реакции отфильтровывают и фильтрат разбавляют водой (3×40) мл и отфильтровывают. Выход III 1,92 г (54%) (из этанола и петролейного эфира), т. пл. 175—176°. Найдено %: N 6,60; O 14,73, S 14,62. $C_{11}H_{13}NO_2S$. Вычислено %: N 6,28; O 14,3; S 14,41. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 690, 750, 1578—1600 (аром. кольцо); 1610—1620 ($-C=C-$), 1100, 1320 (SO), 2880, 3300 (NH).

2,4-Диоксо-5,5-диметил-1,2-оксатиолидин (IV). К 1,3 г (0,008 моля) II при охлаждении ледяной водой прибавляют 50 мл воды и перемешивают в течение 4—5 ч, затем экстрагируют (30×6) мл бензола. Экстракт нейтрализуют бикарбонатом натрия, отфильтровывают. Фильтрат высушивают над прокаленным хлористым кальцием и удаляют бензол при комнатной температуре под тягой. Получают 0,53 г (30%) IV, т. пл. 102°. Найдено %: S 21,15; O 32,74. $C_5H_8O_3S$. Вычислено %: S 21,62; O 32,43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1120 (SO), 3330, 3240 (OH), 1630—1680 ($-C=C-$, $C=O$).

Взаимодействие III со щелочью. К 1,8 г (0,008 моля) III в 20 мл воды при комнатной температуре прикапывают раствор 0,32 г едкого натра в 4 мл воды, затем перемешивают при температуре кипения реакционной смеси 4 ч. Отфильтровывают и фильтрат экстрагируют эфиром (2×20) мл. Эфирный экстракт высушивают прокаленным хлористым кальцием. К экстракту добавляют эфирный раствор хлористого водорода и отфильтровывают гидрохлорид анилина 0,54 г (72%), т. пл. 193° (из этиола). Смешанная проба с известным образцом не дает депрессии температуры плавления.

Гидролиз III с кислотой. К 1,8 г (0,008 моля) III в 20 мл воды при комнатной температуре прибавляют 6 мл конц. соляной кислоты и про-

должают перемешивание при температуре кипения реакционной смеси 4 °. Затем отфильтровывают и из фильтрата удаляют воду. Остаток обрабатывают 10 мл спирта. Получают 0,7 г (67%) гидрохлорида анилина, т. пл. 194° с разлож. Смешанная проба с известным образцом не дает депрессии температуры плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bhatia Y. K., Landor P. D., Landor S. R. — J. Am. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 24.
2. Hurd Ch. E., Jones R. H. — J. Am. Chem. Soc., 1934, vol. 56, p. 1924.
3. Tomas L. J., Eugene G. T., Daniel W. — J. Am. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 6254.
4. Tomas L. J., Walter L. P., Eugene G. T. — J. Am. Chem. Soc., 1960, vol. 82, p. 4094.
5. Захаров А. И., Мурашов Г. М. — ЖОХ, 1956, т. 26, с. 3328.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 126—127 (1986 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 641.64.182.4/6

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВОГО БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОГО ЛАТЕКСА В СТАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ХЛОРОПРЕН—ВОДНЫЙ РАСТВОР ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Ранее сообщалось, что полимеризация стирола в статической системе мономер—водный раствор персульфата калия приводит к образованию

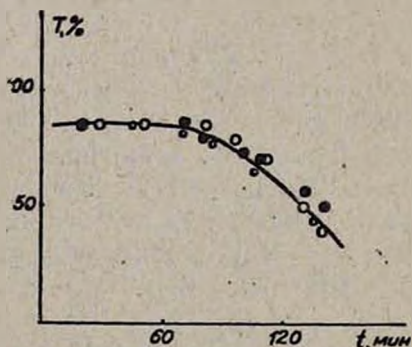


Рис. Изменение пропускания ($\lambda = 550$ нм) БФ системы хлоропрен—0,5% водный раствор $K_2S_2O_8$ во времени. Концентрации ТДМ в мономерной фазе: ○—0%, ◐—0,5%, ●—2%, $T = 40^\circ C$.

стабильной полимерной дисперсии [1, 2]. Для выявления механизма генерации и роста дисперсных частиц важно установить, насколько безэмульгаторная полимеризация в статических условиях характерна для малорастворимых в воде мономеров и как влияет полимеризация в мономерной фазе на эти процессы. С этой целью, мы исследовали полимеризацию хлоропрена в условиях, описанных в работе [2], при температуре 40°C. Для получения растворимых полимеров в мономерную фазу вводили третичный додцилмеркаптан (ТДМ). В отличие от стирола, при полимеризации хлоропрена, мономерная фаза

довольно быстро полимеризуется и превращается в пленку. Параллельно с этим уменьшается межфазный обмен и несмотря на большую растворимость в воде хлоропрена, чем стирола, концентрация хлоро-

пренового латекса получается сравнительно низкой (1% в отсутствие ТДМ).

На рис. приведены результаты спектрофотометрических измерений помутнения водной фазы (ВФ) во времени [2] при различных концентрациях ТДМ. Как видно из рисунка, в выбранном пределе изменения концентрации ТДМ не влияет на кинетику фазообразования в воде. Во всех случаях полимер, выделенный из ВФ, не растворим в органических растворителях. Этот результат пока трудно однозначно объяснить. Предварительно можно полагать, что либо в зонах генерации и роста дисперсных частиц реакции передачи цепи протекают с малой вероятностью, либо они мало влияют на процесс фазообразования.

А. А. ОГАНЕСЯН,
В. Г. БОЯДЖЯН,
К. С. АЙРАПЕТЯН,
А. В. ГУКАСЯН,
С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 XII 1985

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян А. А., Бояджян В. Г., Гукасян А. В., Мацоян С. Г., Грицкова И. А., Праведников А. Н. — ДАН СССР, 1985, т. 281, № 5, с. 1146.
2. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Бояджян В. Г., Манукян Г. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 331.

ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ

Члену-корреспонденту Академии наук Армянской ССР
В. Г. МХИТАРЯНУ—75 лет

Исполнилось 75 лет со дня рождения и 55 лет научно-педагогической деятельности члена-корреспондента АН АрмССР, заслуженного деятеля науки Армянской ССР, доктора биологических наук, профессора Мхитаряна Вагана Григорьевича.

Ученик видного армянского химика С. П. Гамбаряна, позднее аспирант Ереванского медицинского института В. Г. Мхитарян всецело посвя-



тил себя глубокому изучению химии и биохимии. Его работы по синтезу и изучению высокомолекулярных ортоэфиров были успешно обобщены в 1938 году в кандидатской диссертации. Война прервала научные исследования В. Г. Мхитаряна. С 1939 по 1945 годы он находился в действующей армии на должности начальника санитарного поезда. После окончания Великой Отечественной войны он возвращается к мирному труду. Совместно с Г. Х. Бунятыном изучает роль пуриновых оснований в окислении витамина С. Полученные ими данные о стабилизирующей роли пуриновых осно-

ваний в этом процессе предвосхитили исследования последующих десятилетий о роли антиоксидантов в окислительных процессах.

С 1960 года по настоящее время В. Г. Мхитарян является заведующим кафедрой биоорганической и биологической химии Ереванского ордена Трудового Красного Знамени государственного медицинского института.

Более двадцати лет своей деятельности В. Г. Мхитарян посвятил изучению биохимии хлоропренового токсикоза. Результаты этой работы имели исключительное значение для объектов химической промышленности с точки зрения предупреждения и лечения хлоропренового отравления. Эти исследования легли в основу докторской диссертации, защищенной в 1964 году. Начиная с 70-х годов В. Г. Мхитарян разрабатывает проблему механизмов перекисного окисления липидов в биологических системах, в частности, роль липидной перекисидации в развитии патологических состояний. Эти вопросы в настоящее время разрабатываются в рамках общесоюзной научно-технической программы «Биоантиоксидант», находят широкий отклик как у нас в стране, так и за рубежом. В. Г. Мхитарян является автором более 230 научных работ; им подготовлено 5 докторов и 15 кандидатов наук.

За боевые заслуги и добросовестный труд В. Г. Мхитарян награжден орденом Отечественной войны II степени (2 раза), орденом Красной звезды, орденом «Знак Почета» и медалями. Президиумом Академии наук АрмССР в 1976 г. он награжден грамотой «Вастакагир».

В. Г. Мхитарян является заместителем главного редактора журнала «Экспериментальной и клинической медицины», членом редколлегии журнала «ДАН АрмССР» и редсовета журнала «Нейрохимия», членом ряда научных и защитных советов.

Профессор В. Г. Мхитарян несмотря на свои годы работает с большой энергией и полной отдачей сил. Будучи по натуре беспокойным человеком, он всегда в делах и заботах. В работе он видит смысл своей жизни и радуется успехам своих учеников.

Будучи исключительно эрудированным, знающим специалистом, скромным, требовательным к себе и окружающим коммунистом, гражданином, педагогом, руководителем, В. Г. Мхитарян пользуется любовью и уважением как среди студенчества, так и среди научной общественности не только в нашей республике, но и за ее пределами.

Отделение химических наук АН АрмССР и редколлегия «Армянского химического журнала» поздравляют юбиляра и желают ему здоровья и новых творческих успехов.

Ֆիզիկական բաժին

Ստրախանյան Է. Ռ., Նալբանդյան Զ. Մ. — *Բեկզդիկ պերճարդով գեթիլամիկն օգրդացման կենսականի ուսումնասիրությունը գեթիլիֆորմադրում.* 71

Ստրախանյան Է. Ռ. — *Բեկզդիկ պերճարդով գեթիլամիկն օգրդացման առկայի ուսումնասիրությունը գեթիլիֆորմադր-ընչալ բնաբ խոր-նորդում* 77

Հարությունյան Ռ. Ս., Միստայան Ս. Դ., Կոստանյան Թ. Ա., Գաբրիելյան Ս. Մ. Ավետիսյան Ա. Ա., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Մառաթիմաթթվի մանզլիցերիդի միջանի տանջայունի կարգաբանական հաշվութունները* 83

ԱՊՐԵՐԱՆԵԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Օվշիյան Վ. Ն., Ավանեսովա Լ. Մ., Սեղրազիյան Ս. Մ., Դանիելյանց Լ. Ս.,
Զախարյան Ա. Վ. — Ալկալիական և սիլիկատալիական լուծույթներում
երկաթի, քրոմի, նիկելի և մոլբդենի կոագլոմոն-էլեկտրաքիմիական ուսում-
նասիրությունը 88

Օվշիյան Վ. Ն., Դանիելյանց Լ. Ս., Սեղրազիյան Ս. Մ., Ավանեսովա Լ. Մ.,
Զախարյան Ա. Վ. — Ալկալիական և սիլիկատալիական լուծույթներում
լեզդերացված պողպատների կոագլոմոն-էլեկտրաքիմիական ուսումնասի-
րությունը 93

Փայան Ֆ. Գ., Աղամյան Լ. Վ., Բաբայան Հ. Գ. — Հանքային թթուների հեռ նի-
կելի վուլֆրամատի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը 99

Մովսիսյան Մ. Ս., Գևորգյան Ա. Ս. — Հիմնասխիդակառարի լուծույթների կարգու-
նիշակման արդյունքների հիման վրա անկապարտյալի բյուրեղապակու-
րառաձեղանկների բաղադրույթան հետազոտումը 103

Օրգանական բիոքիմիա

Կարապետյան Հ. Ա., Մինասյան Հ. Գ., Աղաջանյան Ց. Ե., Ստրուկով Յու. Յ. — 3,7-Դիբենզիլ-5-Նիտրո-1,3,7-աբիազաբիցլին[3,3.1]նոնանի բյուրեղական և մոլեկուլային կառուցվածքը	108
Մանուկյան Հ. Գ., Կարապետյան Հ. Ա., Մելիք-Օհանջանյան Ռ. Գ., Ստրուկով Յու. Յ. — N-2,6-գիմեթիլօքսազոլո[5,4-d]պիրիմիդին-7-Յ-ֆենիլ-Յ-ալանին- հի և -աբիզոգենի բյուրեղական և մոլեկուլային կառույցները	114
Գևորգյան Լ. Մ., Գրիգորյան Լ. Գ., Փանոսյան Ս. Ա., Բաղդասյան Ե. Հ. — 2-Զա- ղեցած միառոտ[9]աններեւ առաքյալներ, XXXIV. Դիմեթիլալիմեթիլ- կաբոքսիլի և զինիլցիկլոհեքսենիլացետիլների թուրբաբույրումը	130

Կարճ Խաղաղություններ

Քորսյան Մ. Ա., Միրզոյան Ռ. Ա., Իսախանյան Ս. Ա., Հարությունյան Ա. Մ. —
2-0թոս-4-բլր-5,5-դիմեթիլ-1,3-օքսաթիու-Δ3-ի սինթեզը և նրա որոշ գո-
լաբորատորիա

Նամակներ խմբագրությանը

Հովհաննիսյան Ա. Ա. Բոլաջյան Վ. Հ., Հայրապետյան Կ. Ս., Ղուկասյան Ա. Վ.,
Մանույան Ս. Գ.—*Գլխավոր դերերն ունենում են հայտնի լատիշերի առա-
ջացված ժողովրդական-կուլտուրային գեղարվեստի ջրային լուսանկար
համակարգում* 120

ՀԱՐԿՆԵՐ ԵՎ ՊԱՐԵՐԿՆԵՐ

4. 9. U t t P = r j = 2 t 75-m d j = 42 138

Физическая химия

<i>Саруханян Э. Р., Налбандян Дж. М.</i> — Изучение кинетики окисления диэтиламина пероксидом бензоила в диметилформамиде	71
<i>Саруханян Э. Р.</i> — Изучение реакции окисления диэтиламина пероксидом бензоила в бинарной смеси диметилформамид-бензол	77
<i>Арутюнян Р. С., Минасян С. Г., Костанян Т. А., Габриелин С. М., Аветисян А. А., Бейлерян Н. М.</i> — Коллоидно-химические свойства некоторых производных моноглицерина стеариновой кислоты	82

Неорганическая химия

<i>Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Седракян С. М., Даниелянц Л. С., Захарян А. В.</i> — Коррозионно-электрохимическое исследование железа, хрома, никеля и молибдена в щелочном и силикатно-щелочном растворах	88
<i>Овчян В. Н., Даниелянц Л. С., Седракян С. М., Аванесова Л. М., Захарян А. В.</i> — Коррозионно-электрохимическое исследование легированных сталей в щелочном и силикатном щелочном растворах	93
<i>Паян Ф. Г., Адамян Л. В., Бабаян Г. Г.</i> — Исследование взаимодействия вольфрамата никеля с минеральными кислотами	99
<i>Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц.</i> — Исследование состава шихты бессвинцового хрусталя на основе продуктов карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов	103

Органическая химия

<i>Карапетян А. А., Минасян Г. Г., Агаджанян Ц. Е., Стручков Ю. Т.</i> — Кристаллическая и молекулярная структура 3,7-дibenзил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло[3,3,1]нонана	108
<i>Манукян А. Г., Карапетян А. А., Мелик-Оганджанян Р. Г., Стручков Ю. Т.</i> — Кристаллические и молекулярные структуры N-2,5-диметил-оксазола[5,4-d]пиримидил-7-β-фенил-β-аланина и -саркозина	114
<i>Геворкян Л. М., Григорян Л. Г., Паносян Г. А., Бадамян III. О.</i> — Реакции непредельных соединений.XXXIV.Хлорарилрование диметилаллилэтилкарбинола и винилциклогексенилацетилена	120

Краткие сообщения

<i>Торосян М. А., Мирзоян Р. С., Исаханян С. С., Арутюнян А. М.</i> — Синтез-2-оксо-4-хлор-5,5-диметил-1,2-оксатриол-Δ ³ и некоторые его превращения	124
---	-----

Письма в редакцию

<i>Оганесян А. А., Бояджян В. Г., Айрапетян К. С., Гукасян А. В., Мацоян С.Г.</i> — Образование полихлоропренового безэмульгаторного латекса в статической системе хлоропрен—водный раствор персульфата калия	126
---	-----

Юбилейные даты

<i>Мхитаряну В. Г.</i> — 75 лет	128
---	-----

CONTENTS

Physical Chemistry

<i>Saroukhanian E. R., Nalbandian J. M.</i> — A Study of the Kinetics of Diethylamine Oxidation with Benzoyl Peroxide in Dimethylformamide . .	71
<i>Saroukhanian E. R.</i> — Investigation of the Diethylamine Oxidation Reaction with Benzoyl Peroxide in Dimethylformamide-Benzene Binary Mixtures	77
<i>Haroutyunian R. S., Minassian S. G., Kostanian T. A., Gabriellian S. M., Avetissian A. A., Beylerian N. M.</i> — Colloid-Chemical Properties of Some Derivatives of Glyceryl Monostearate	82

Inorganic Chemistry

<i>Ouchlian V. N., Avanesova L. M., Sedrakian S. M., Daniellants L. S., Zakharian A. V.</i> — Corrosive and Electrochemical Investigations of Iron, Chromium, Nickel and Molybdenum in Alkaline and Silicate-Alkaline Solutions	88
<i>Ouchlian V. N., Daniellants L. S., Sedrakian S. M., Avanesova L. M., Zakharian A. V.</i> — Corrosive and Electrochemical Investigations of Alloyed Steels in Alkaline and Silicate-alkaline Solutions	93
<i>Payan F. G., Adamian L. V., Babayan H. G.</i> — Investigation of the Interaction of $NiWO_4$ with Mineral Acids	99
<i>Moussessian M. S., Guevorkian A. Ts.</i> — Studies of Non-Lead Crystal Glass Charges Prepared on the Basis of Materials Obtained from the carbonization of Alkaline-silica Solutions	103

Organic Chemistry

<i>Karapetian H. A., Minassian H. G., Aghajanian Ts. Ye., Struchkov Yu. T.</i> — Crystal and Molecular Structure of 3,7-Dibenzyl-5-nitro-1,3,7-triazabicyclo [3.3.1]nonane	108
<i>Manukian H. G., Karapetian H. A., Melik-Ohanjanian R. G., Struchkov Yu. T.</i> — Crystal and Molecular Structures of N-2,5-Dimethyloxazolo-[5,4-d]pyrimidyl-7- β -phenyl- β -alanine and N-2,5-Dimethyloxazolo[5,4-d]-pyrimidyl-7-sarcosine	114
<i>Guevorkian L. M., Grigorian L. G., Panossian G. A., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XXXIV. Chloroarylation of Dimethylallylethynyl Carbinol and Vinylcyclohexylacetylene	120

Short Communications

<i>Torossian M. A., Mirzoyan R. S., Isakhanian S. S., Haroutyunian A. M.</i> — Synthesis of 2-Oxo-4-chloro-5,5-dimethyl-1,2-oxathiol-3 and Some of its Transformations	124
--	-----

Letters of the Editor

<i>Hovhannissian A. A., Boyajian V. H., Hayrapetian K. S., Ghukasian A. V., Malsoyan S. G.</i> — Formation of neoprene emulsifier-free latex in the static system of chloroprene-aqueous solution of potassium persulfate	126
---	-----

Anniverseries and Dates

<i>V. G. Mkhitarian's 75 anniversary</i>	128
--	-----