

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ծ Կ Դ Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Ինճիկյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Է. Ա. Հակոբյան, Հ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Գ. Մանուկյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Ֆ. Վ. Միրզայան, Ա. Բ. Նալբանդյան (*գլխ. խմբագիր*), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Գևորգիսյան (*պատմ. բարձրագույն*)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 5397196 : 547.458 : 53.082

ИЗУЧЕНИЕ  $\gamma$ -ОБЛУЧЕННОЙ  $\alpha$ -ГЛЮКОЗЫ

Г. В. АБАГЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 I 1986

Методом ЭПР, а также путем определения вторичных продуктов радиационной деструкции в широком диапазоне температур (77—415 К) исследована  $\gamma$ -облученная при 300 и 77 К  $\alpha$ -глюкоза. Предложена возможная схема развития ее радиационного поражения. Показано, что образование кислотных групп в 3—5 раз превышает радикальные выходы, на основании этого сделано предположение, что образование карбоксильных групп обусловлено цепной реакцией с небольшой длиной цепи, инициированной радикалами распада.

Рис. 6, табл. 2, библиографические ссылки 11.

Природа парамагнитных центров в  $\gamma$ -облученной  $\alpha$ -глюкозе исследована в ряде работ [1—3], однако к настоящему времени механизм радиационной деградации глюкозы не установлен. Настоящая работа предпринята с целью выявления путей развития радиационного поражения в  $\gamma$ -облученной  $\alpha$ -глюкозе. Для этого наряду с измерениями спектров ЭПР были определены радиационно-химические выходы (G) кислот—вторичных продуктов радиационной деградации глюкозы. Определение кислот в продуктах радиационной деградации глюкозы было проведено во многих работах [4—8]. Однако сопоставление литературных данных вызывает значительные затруднения, т. к. эксперименты выполнены с различными образцами (кристалличность, влагосодержание) в неидентичных условиях (доза и температура облучения). Во избежание этого в настоящей работе определение радиационно-химических выходов образования общего количества образующихся кислот проведено на одних и тех же образцах и в идентичных условиях.

Методика эксперимента

Исследованы коммерческие препараты поликристаллической безводной  $\alpha$ -глюкозы, удельное вращение плоскости поляризации света водного раствора которого равнялось  $+106^\circ$  ( $\alpha$ -форма).

Перед облучением проводили тщательное обезвоживание препарата в вакууме (0,133 Па) при 390—410 К. Облучали  $\gamma$ -лучами от  $\text{Co}^{60}$  с интегральной дозой в пределах  $5 \cdot 10^3$ — $10^5$  Гр при 77 и 300 К. Мощность дозы меняли в пределах  $2 \cdot 10^{14}$ — $2,5 \cdot 10^{16}$  эВ·г<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Термоотжиг вакуумированных образцов проводили в термостатируемых смесях с выдержкой при каждой температуре 10 мин. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306. В качестве эталона ширины исполь-

зовали поликристаллический образец парамагнитных ионов  $Mn^{2+}$  в кубической решетке  $MgO$  [9]. Определение кислот в конечных продуктах  $\gamma$ -облученной глюкозы проводили титрованием 0,034 N растворами  $KOH$  и  $NaOH$ . Определение навески при количественных измерениях проводили на полумикровесах типа  $BM-20M$ .

### Результаты эксперимента

На рис. 1 приведены спектры ЭПР обезвоженной  $\alpha$ -глюкозы, облученной при 77 К в условиях вакуума дозами  $5 \cdot 10^3$  и  $10^5$  Гр. Спектр образца, облученного минимальной дозой (рис. 1а), состоит из двух компонент СТС с расстоянием между ними  $\sim 2,3$  мТ, при увеличении дозы облучения (рис. 1б) в спектре появляются новые линии. Судя по положению крайних компонент, общая ширина спектра  $\Delta H = 5,5-6,0$  мТ. Этот спектр можно приписать либо триpletу с 1 : 2 : 1, либо квадруплету с 1 : 1 : 1 : 1. Накопление парамагнитных центров во время  $\gamma$ -облучения при 77 К дано на рис. 2. На рис. 3 показано увеличение относительных концентраций парамагнитных центров, соответствующих дублету и крайним компонентам спектра ЭПР  $\alpha$ -глюкозы,  $\gamma$ -облученной при 77 К, в зависимости от интегральной дозы облучения. Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученной при 77 К ( $3 \cdot 10^4$  Гр) обезвоженной  $\alpha$ -глюкозы и его дальнейшие превращения при повышении температуры приведены на рис. 4. Возможно, при 77 К в спектре присутствует также одиночная линия.

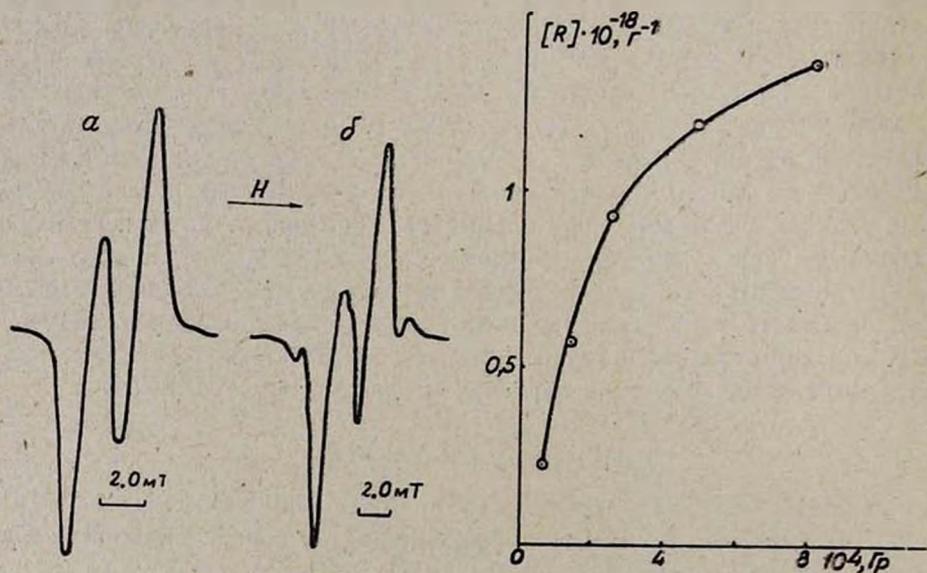


Рис. 1. Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученной при 77 К  $\alpha$ -глюкозы: а — дозой  $6 \cdot 10^3$  Гр, б —  $8,5 \cdot 10^4$  Гр.

Рис. 2. Накопление радикалов в  $\alpha$ -глюкозе во время  $\gamma$ -облучения при 77 К.

При 153 К интегральная интенсивность спектра падает (рис. 5) и наблюдается перестройка линий СТС. При 173 К крайние компоненты в спектре исчезают и спектр состоит почти полностью из хорошо разрешенного дублета с  $\Delta H = 2,3$  мТ. В интервале 173—273 К интегральная

интенсивность спектра почти не меняется. Начиная с 233 К, наряду с уменьшением интенсивности линий, соответствующих дублету, в спектре появляются другие линии. Перестройка эта завершается почти полностью при 293 К. Анализ спектра при 293 К с помощью ЭВМ показал, что он соответствует сумме дублета с  $\Delta H=2,3$ , квадруплета с  $\Delta H_1=1,7$ ,  $\Delta H_2=2,9$  и одиночной линии  $\Delta H=0,8$  мТ. Относительный вклад каждого типа в интегральную интенсивность составляет: для дублета—50, квадруплета—35 и синглета—15%.

Повышение температуры выше 300 К сопровождается падением суммарной интенсивности спектра и его дальнейшей перестройкой: наряду с уменьшением интенсивности дублета с  $\Delta H=2,3$  мТ линии его трансформируются в более узкий дублет с  $\Delta H=1,8$  мТ, вследствие чего в спектре при 348 К более отчетливо проявляются линии, соответствующие квадруплету и синглету. При дальнейшем повышении температуры еще на 100 градусов суммарная концентрация парамагнитных центров сохраняется неизменной.

При 393 К и выше спектр ЭПР состоит, в основном, из дублета и синглета, линии которых наблюдаются вплоть до температуры плавления образца (415 К).

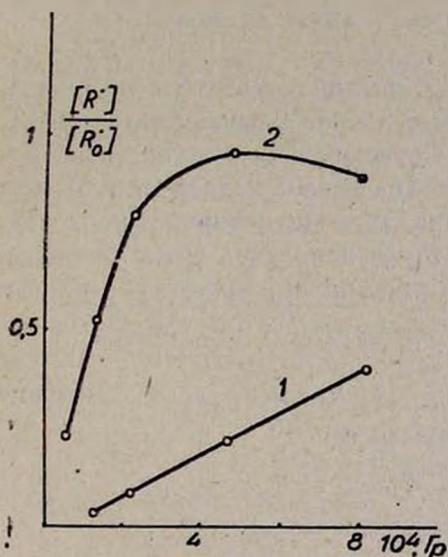


Рис. 3. Рост относительных интенсивностей линий, соответствующих крайним компонентам в спектре  $\gamma$ -облученной при 77 К  $\alpha$ -глюкозы (рис. 16) (1) и соответствующим центральным интенсивным компонентам (2), в зависимости от интегральной дозы облучения при 77 К.

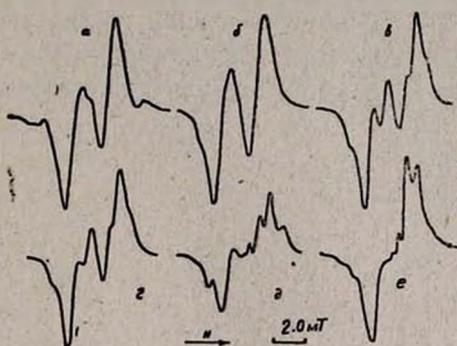


Рис. 4. Спектр ЭПР  $\alpha$ -глюкозы, облученной при 77 К дозой  $3 \cdot 10^4$  Гр (а) и его превращения при повышении температуры: б—173, в—273, г—293, д—348, е—393 К.

Спектры ЭПР  $\alpha$ -глюкозы,  $\gamma$ -облученной при 300 и 77 К с последующим повышением температуры до 300 К, идентичны.

Определение радиационно-химических выходов ( $G$ ) кислот проводили в  $\gamma$ -облученных, обезвоженных при 353—368 К, образцах в нескольких сериях опытов.

1. Облучение при 300 К различными интегральными дозами и определение количества кислот без последующего отжига. Результаты этой серии суммированы на рис. 6; 2. Отжиг образцов при различных тем-

пературах, облученных одинаковой дозой при 300 К; 3. Отжиг образцов при различных температурах, облученных одинаковой дозой при 77 К. Результаты этих измерений суммированы в табл. 1 и 2.

В контрольных опытах данным методом в необлученной глюкозе кислот почти не обнаружено: содержание их на грамм вещества примерно на три порядка ниже значения, полученного после облучения дозой  $9 \cdot 10^4$  Гр при 300 К.

Таблица 1  
Облучение при 300 К  
дозой  $4 \cdot 10^4$  Гр

Температура отжига, °К	G
300	16,4
368	14,2
403	12,1
413	18,4

Таблица 2  
Облучение при 77 К  
дозой  $4 \cdot 10^4$  Гр

Температура отжига, °К	G
300	12
323	11,1
368	10
413	20,6

Приведенные значения  $G_{\text{COOH}}$  в 3—5 раз превышают выходы радикалов, что указывает на цепной характер процесса (с небольшой длиной цепи), приводящего к образованию кислот. С увеличением интегральной дозы облучения, как и следовало ожидать, значение G падает (рис. 6), что, очевидно, обусловлено увеличением числа радиационно-индуцированных дефектов в кристаллической структуре и молекул воды. Уменьшение G, вплоть до значений, равных 4, с ростом дозы облучения наблю-

дали также в [4]. В интервале  $2 \cdot 10^{11}$ — $2,5 \cdot 10^{16}$  эВ·г<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> выход  $G_{\text{COOH}}$  от мощности дозы облучения не зависит.

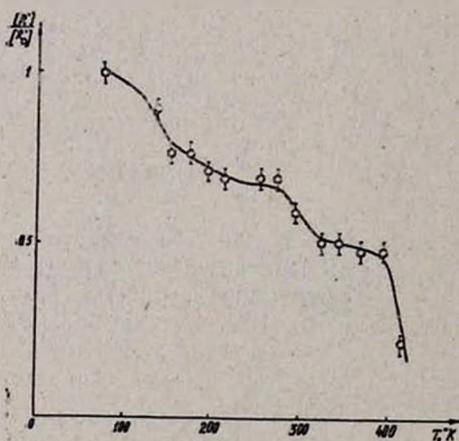


Рис. 5. Изменение относительной концентрации свободных радикалов в  $\gamma$ -облученной дозой  $3 \cdot 10^4$  Гр при 77 К  $\alpha$ -глюкозе при повышении температуры.

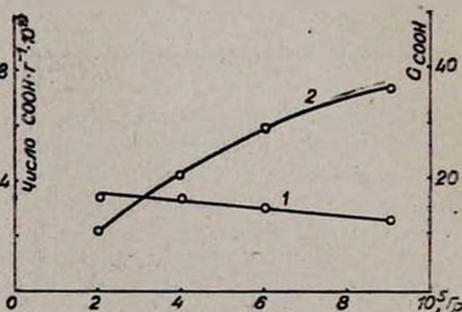


Рис. 6. Радиационно-химический выход образования кислот (1) и их концентрации в образце (2) при 300 К в зависимости от интегральной дозы облучения.

Как видно из приведенных данных, температура, при которой происходит облучение, и пострadiационный отжиг образцов оказывают незначительное влияние на радиационно-химический выход кислот. При температурах отжига, близких к температуре плавления (413 К), на-

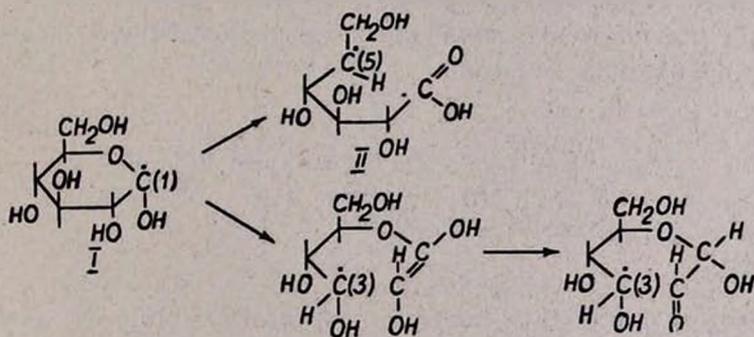
блюдается увеличение  $G_{\text{COOH}}$ . Это, вероятно, можно объяснить размягчением решетки и возможностью протекания радикальных реакций, стабилизированных в кристаллической решетке радикалов.

Однако основной вклад в  $G_{\text{COOH}}$ , скорее всего, обусловлен реакциями активных радикалов, образующихся на начальной стадии облучения, спектры ЭПР которых при высоких температурах не зарегистрированы.

### Обсуждение результатов

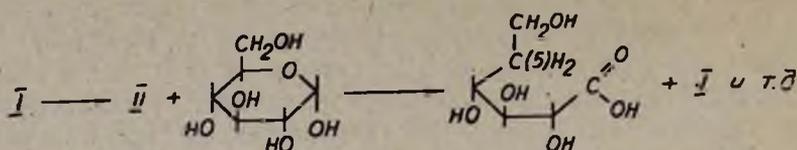
При  $\gamma$ -облучении  $\alpha$ -глюкозы минимальной дозой при 77 К (рис. 1а), согласно нашим данным и данным других авторов [1—3], методом ЭПР регистрируются только радикалы, в которых свободная валентность локализована на атоме С(1) пиранозного кольца (дублет с  $\Delta H = 2,3$  мТ). К настоящему времени это наиболее достоверно идентифицированный методом ЭПР первичный радикал, возникающий при низкотемпературном облучении углеводов [9].

При увеличении интенсивности дозы облучения более  $1-2 \cdot 10^4$  Гр, наряду с радикалом С(1), методом ЭПР регистрируются радикалы других типов. При дозе  $8 \cdot 10^4$  Гр их количество достигает 20—30% от общего количества парамагнитных центров. Судя по характеру кривых накопления (рис. 3), эти радикалы вторичные. Так как в этом же интервале интегральных доз наблюдается резкое отклонение от линейного закона накопления (рис. 2), то не исключено, что образование вторичных радикалов связано с радиационными превращениями радикалов С(1). Одним из таких превращений может быть распад радикала у С(1), приводящий к образованию вторичных радикалов согласно



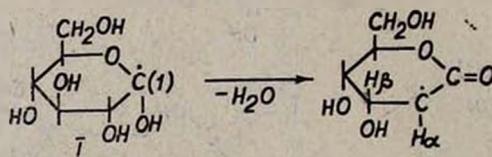
с локализацией неспаренного электрона у С(5) или С(3), соответственно. Вторичные радикалы относятся к наименее устойчивым парамагнитным центрам (рис. 4б). Действительно, радикалы у С(5) и С(3)—активные в реакциях передачи атома водорода. Они могут инициировать образование соединений, содержащих карбоксильные группы, а также реакции с выделением СО. Согласно нашим данным [9] и данным других авторов [4, 8], начальные радиационные выходы образования радикалов для поликристаллической  $\alpha$ -глюкозы равны 3. Однако, как было показано выше, образование кислотных групп происходит с выходом  $G_{\text{COOH}} = 10-15$ , т. е. в 3—5 раз превышающим радикальные выходы. Не исключено, что образование карбоксильных групп обусловлено цепной

реакцией с небольшой длиной цепи, инициированной радикалами распада, так например:

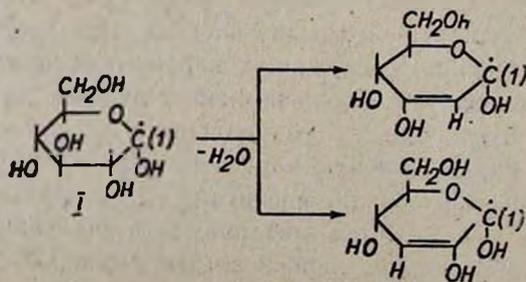


В то же время независимость  $G_{\text{COOH}}$  от температуры облучения и пострадиационного отжига образцов указывает на то, что основной вклад в  $G_{\text{COOH}}$  вносят активные радикалы, образующиеся на начальной стадии облучения. Это согласуется с фактом низкой термической устойчивости радикалов, которым соответствует сигнал с  $\Delta H = 5,5-6,0$  мТ: при повышении температуры до 153—173 К линии этих радикалов в спектре ЭПР исчезают (рис. 4б), общая концентрация радикалов падает при этом примерно на 30% (рис. 5). Не исключено, что частичное накопление кислотных групп может иметь место также в результате радиационного распада при 77 К.

При дальнейшем повышении температуры еще на 100—130 градусов суммарная концентрация парамагнитных центров сохраняется неизменной. В интервале 153—233 К спектр соответствует спектру первичных радикалов, со свободной валентностью, локализованной на С (1). Выше 233 К наблюдается перестройка, приводящая к образованию квадруплета. Выше 300 К происходит еще одна перестройка спектра, сопровождающаяся образованием дублета с  $\Delta H = 1,8$  мТ и  $g = 2,0041$ . Этим спектрам, вероятно, соответствуют два различных пути превращения исходного радикала с выделением молекулы воды. Первый путь—образование радикала, соответствующего квадруплетному спектру ЭПР, в котором неспаренный электрон взаимодействует с одним  $\alpha$ - и одним  $\beta$ -протонами.



Вклад  $\alpha$ -протона в СТС подтверждается, согласно [10], наличием асимметрии низкополевой компоненты в спектре, соответствующем квадруплету (рис. 4 д). Второй путь—образование радикалов аллильного типа согласно



который приводит к появлению в спектре ЭПР одновременно дублетной и синглетной линий. Образование подобных радикалов предполагается также в [6]. Как было показано нами ранее [11], гибель этих радикалов вблизи температуры плавления сопровождается выделением значительного количества воды: около 10 молекул на каждый погибший радикал,  $G_{H_2O} = 40$ . Это указывает на развитие цепной реакции, в результате которой и происходит миграция свободной валентности, предшествующая гибели.

Таким образом, в  $\gamma$ -облученной  $\alpha$ -глюкозе обнаружено два направления развития цепной реакции: первое инициируется продуктами распада исходных радикалов при низких температурах (150—170 К) и приводит к образованию кислот с  $G_{COOH} \approx 20$ ; второе — вторичными радикалами, образующимися в результате дегидратации исходных, оно сопровождается выделением воды с  $G_{H_2O} \approx 40$  и протекает при температурах, близких к температуре плавления.

### Գ-ՃԱՌԱՎԱՅՈՒՄԻ ԱՄ $\alpha$ -ԳԼՅՈՒԿՈՋԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Վ. ԱԲԱԳՅԱՆ և Ս. Մ. ԱՏԱՇՅԱՆ

Ջերմաստիճանային լայն տիրույթում (77—415 К) ճառագայթային դեստրուկցիայի վերջնական նյութերի որոշման ճանապարհով և էՊՌ մեթոդով ուսումնասիրված է 300 և 77 К  $\gamma$ -ճառագայթված  $\alpha$ -գլյուկոզան: Առաջարկված է  $\gamma$ -ճառագայթված  $\alpha$ -գլյուկոզայում ճառագայթային քայքայման զարգացման հնարավոր սխեման: Ցույց է տրված, որ թթվային խմբերի առաջացումը 3—5 անգամ ավելի է, քան ռադիկալային ելքերը, այսինքն կարթոր սիլային խմբերի գոյացումը պայմանավորված է տրոհման ռադիկալներով հարուցված շղթայի ոչ մեծ երկարության շղթայական ռեակցիայով:

### A STUDY OF $\gamma$ -IRRADIATED $\alpha$ -GLUCOSE

H. V. ABAGHIAN and S. M. ATASHIAN

$\gamma$ -Irradiated  $\alpha$ -glucose has been investigated in a wide range of temperature (77—415 K) by analysis of the degradation products and an ESR method. A possible radiation scheme degradation development of  $\alpha$ -glucose has been suggested.

It has been demonstrated that the formation of acid groups from three to five times exceeds the radical yields. That is the formation of carboxyl groups is conditioned by the proceeding of chain reactions which shor chains Initlated by radicals of decay.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гольдин С. И., Шаргэтый В. А., Маркевич С. В.—ДАН СССР, 1971, т. 201, с. 133.
2. Никитин И. В., Мирошниченко И. В., Кудряшова Л. И., Ляткина М. Е. — ДАН СССР, 1972, т. 204, с. 378.

3. Никитин И. В., Мирошниченко И. В., Кудряшов Л. И., Дяткина М. Е., Кочетков Н. К.—ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 880.
4. Ehrenberg A., Ehrenberg L., Löfroth G. — Riso Report, 1960, vol. 16, p. 25.
5. Phillips G. O., Baugh P. J., Löfroth G. — J. Chem. Soc., 1966, vol. 4A, p. 377.
6. Dizdaroglu M., Henneberg D., Neuwald K., Schomburg G., von Sonntag G. — Z. Naturforsch., 1977, Bd. 32B, s. 213.
7. Ehrenberg A., Ehrenberg L., Löfroth G. — Acta Chem. Scand., 1963, vol. 17, p. 53
8. Löfroth G. — Acta Chem. Scand., 1967, vol. 21, p. 1997.
9. Абагян Г. В. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 8, с. 491.
10. Lefebvre R., Maruant J. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p. 1480.
11. Абагян Г. В.—ДАН Арм. ССР, 1982, т. 74, с. 188.

Армянский химический журнал, т. XL, № 1, стр. 10—15 (1987 г.)

УДК 541.182.4/6 : 541.64

## О МЕХАНИЗМЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ИНИЦИИРОВАННОЙ МАСЛОРАСТВОРИМЫМ ИНИЦИАТОРОМ

Р. С. АРУТЮНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VII 1985

Рассмотрены некоторые вопросы механизма эмульсионной полимеризации (ЭП) с применением маслорастворимого инициатора—динитрила азонизомасляной кислоты. Из анализа экспериментальных данных сделано заключение, что процесс полимеризации начинается и протекает в капельках мономера. Большая скорость ЭП по сравнению со скоростью полимеризации в массе обусловлена не скоростью иницирования, а особенностями эмульсий и их влиянием на элементарные акты роста и обрыва цепи.

Табл. 2, библиограф. ссылки 13.

В литературе существуют различные точки зрения относительно механизма ЭП, инициированной маслорастворимым инициатором. Некоторые авторы предполагают, что при использовании маслорастворимых инициаторов, независимо от растворимости мономера в воде, полимерно-мономерные частицы (ПМЧ) образуются из мицелл эмульгатора, где начинается полимеризация [1]. Другие считают, что основной зоной ЭП являются не мицеллы, а капли мономера, образующиеся в самом начале полимеризации [2, 3].

Начинается ли процесс в той или иной зоне эмульсионной системы—это, в основном, зависит от распределения реагентов (в частности моно-сравнимых скоростях иницирования полимеризации в массе и эмульсионной системе существенно влияет на скорость иницирования [4] и соответствующим образом на процесс полимеризации. Однако эмульсионная система может влиять и на другие элементарные акты ЭП. Для выяснения этого целесообразнее изучить процесс полимеризации при сравнимых скоростях иницирования полимеризации в массе и в эмульсии, что наблюдается при применении в качестве инициаторов пероксида бензонла, динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) и др. [4, 5]. Полученные нами экспериментальные данные по распределению ДАК в

эмульсионной системе [6] и закономерности его распада в этих системах [7] позволяют рассмотреть вопрос о зарождении ПМЧ с точки зрения распределения компонентов в эмульсионной системе.

В данной работе рассмотрен механизм ЭП стирола с применением в качестве инициатора ДАК. Эмульгаторы: алкилсульфонат натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  (Е-30), полиоксиэтилированный гексадеканол— $C_{16}H_{33}(C_2H_4O)_{20}OH$  (ОС-20). Скорость полимеризации стирола определяли dilatометрическим методом. Опыты проводились при  $60 \pm \pm 0,1^\circ C$ . Соотношение фаз вода : стирол = 2 : 1.

При перемешивании мономерной фазы с водной образуются капельки мономера, на поверхности которых адсорбированы молекулы эмульгатора. При достаточном количестве эмульгатора в водной среде образуются также мицеллы. Количественные соотношения образовавшихся капелек и мицелл приведены в табл. 1. Расчеты проводились с учетом, что площадь, приходящаяся на одну молекулу Е-30 в насыщенном адсорбционном слое на границе раздела водный раствор/стирол, равна  $1,89 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  [8], а число агрегации мицелл  $\approx 130$  [9]. В принципе маслорастворимые компоненты полимеризационной системы (в том числе и инициатор) могут диффундировать из капелек мономера к мицеллам и локализовываться в них. Зная количество молекул мономера в одной мицелле (в случае стирола оно примерно равно 100 [6, 10]) при различных диаметрах капелек, можно рассчитать общее количество стирола в мицеллах эмульсионной системы. Оно равно 0,7 (при  $r = 1 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ ) — 0,2 % (при  $r = 2500 \text{ \AA}$ ) от исходного количества мономера. ДАК

Таблица 1

Зависимость числа частиц в исходной эмульсии от радиуса капелек стирола. Объем стирола —  $5 \cdot 10^2 \text{ см}^3$ , соотношение фаз вода : стирол = 2 : 1, концентрация Е-30 —  $6,37 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

Частицы	Радиус, $\text{ \AA}$			
	10000	5000	2500	500
капля	$1,2 \cdot 10^{14}$	$9,6 \cdot 10^{14}$	$7,6 \cdot 10^{15}$	$9,5 \cdot 10^{17}$
мицеллы	$2,3 \cdot 10^{20}$	$2,1 \cdot 10^{20}$	$5,6 \cdot 10^{19}$	нет мицелл

также может вместе с молекулами мономера переноситься из капелек к мицеллам. Однако, как было показано нами, присутствие второго солюбилизата может существенно влиять на солюбилизацию ДАК. Установлено, что ДАК совместно с метилметакрилатом и хлоропреном практически не переносится из капелек к мицеллам и не локализуется в них [6]. Следовательно, при ЭП этих мономеров с применением ДАК в качестве инициатора процесс практически не инициируется и цепь не растет в мицеллах.

В случае стирола инициатор совместно с мономером переносится в мицеллы. Исходя из данных работы [6] можно оценить его количество в мицеллах. Получается, что при исходной концентрации ДАК, равной  $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ , его количество в мицеллах примерно в 30 (при  $r = 1 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ ) и 300 (при  $r = 2500 \text{ \AA}$ ) раз меньше, чем в капельках стирола. Эти

данные говорят о том, что концентрации как стирола, так и ДАК в мицеллах незначительны по сравнению с каплями стирола и, следовательно, вероятность начинания и дальнейшего развития процесса в каплях стирола намного больше, чем в мицеллах. Ввиду того, что ДАК в воде плохо растворяется, протекание полимеризации в воде за счет истинно растворенного инициатора и мономеров будет несущественным и им можно пренебречь.

Закономерности распределения ДАК и другого маслорастворимого инициатора—пероксида бензоила аналогичны [6]. Это позволяет сделать те же выводы о механизме ЭП с применением в качестве инициатора пероксида бензоила.

Таким образом, при применении маслорастворимых инициаторов, независимо от природы эмульгатора и растворимости мономера в воде, процесс инициируется и полимеризация протекает, в основном, в каплях мономера.

В настоящее время нет какого-либо весомого аргумента в пользу того, что в случае маслорастворимых инициаторов полимеризация начинается и протекает в мицеллах. Некоторые исследователи основывались на том, что в мицеллах скорость распада инициатора должна быть больше, чем в массе. Однако наши исследования показали, что в мицеллярных системах (эмульсиях) скорость распада ДАК даже меньше [7], а скорость инициирования при ЭП не больше по сравнению с массой [5]. Следовательно, большие скорости ЭП (табл. 2) не связаны со скоростью инициирования, скорее они являются следствием специфического влияния эмульсионной системы на процесс полимеризации, точнее на скорости актов роста и обрыва цепи. Известно, что в эмульсиях ощутимы степень структурированности и ориентация молекул внутренней фазы [11]. Они в свою очередь могут влиять на скорости элементарных актов роста и обрыва полимерных цепей. Эти факторы находятся в прямой зависимости от размеров частиц: с уменьшением размера частиц (капля эмульсии, ПМЧ) увеличивается степень проявления этих факторов [7]. Размеры частиц, следовательно, и свойства эмульсии зависят от природы эмульгатора, что отражается на кинетике ЭП (табл. 2).

Таблица 2

Влияние температуры на скорость полимеризации стирола в массе и эмульсиях.

[ДАК] =  $2,44 \cdot 10^{-2}$  моль/л, [эмульгатор] =  $6,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Т, °К	В массе	Е-30	ОС-20
	W · 10 <sup>3</sup> , %/с	W · 10 <sup>3</sup> , %/с	W · 10 <sup>3</sup> , %/с
318	—	—	7,24
323	0,54	5,33	10,42
328	0,83	6,67	19,43
333	2,04	11,7	23,3
338	3,75	16,3	—
343	6,03	29,3	—

На основании данных табл. 2 определены эффективные энергии активации полимеризации в массе и эмульсиях. Они равны соответственно 101 (в массе), 78 (в случае Е-30) и 75 (в случае ОС-20) *кДж/моль*. Энергии активации иницирования ( $E_{ин}$ ) при эмульсионной и гомогенной полимеризации стирола в присутствии ДАК соответственно равны 137 и 125 *кДж/моль* [5]. Энергия активации процесса полимеризации складывается из соответствующих значений энергии активации элементарных актов:

$$E_{пол} = 1/2E_{ин} + (E_p - 1/2E_{об}) \quad (1)$$

Имея значения  $E_{пол}$  и  $E_{ин}$ , можно определить разность  $(E_p - 1/2E_{об})$ , которая при ЭП равна 9,5 (в случае Е-30) и 6,5 (в случае ОС-20), а при полимеризации в массе—37 *кДж/моль*. Уменьшение разности  $(E_p - 1/2E_{об})$  в эмульсиях может быть следствием уменьшения  $E_p$  или увеличения  $E_{об}$ . Обычно  $E_{об}$  мала: рекомбинация двух радикалов протекает с незначительной энергией активации [12]. Так как в уравнении (1) перед  $E_{об}$  имеется еще 1/2, то ее иногда даже не учитывают. Допустим, что в эмульсиях  $E_{об}$  величина немалая. Это может быть следствием уменьшения реакционной способности радикала и может привести к уменьшению скорости полимеризации, чего не наблюдается в действительности (табл. 2). Можно предположить, что уменьшение разности  $(E_p - 1/2E_{об})$ , в основном, обусловлено уменьшением  $E_p$  в эмульсиях. Трудно предсказать причины, приводящие к уменьшению энергетического барьера взаимодействия молекул мономера с растущим радикалом. Однако тот факт, что в эмульсиях скорость полимеризации, по крайней мере, на один порядок больше, говорит в пользу того, что при ЭП уменьшение  $E_p$  должно быть значительнее, чем увеличение  $E_{об}$ .

Таким образом, уменьшение энергии активации полимеризации в эмульсиях по сравнению с массой обусловлено уменьшением разностей энергии активации элементарных актов роста и обрыва полимерной цепи. Это и является одной из причин увеличения скорости полимеризации в эмульсиях.

С топологией процесса в значительной степени связаны кинетические особенности ЭП и ее основное преимущество—получение высокомолекулярных полимеров при больших скоростях реакции. Это нельзя объяснить малой концентрацией инициатора в капельках мономера. Дело в следующем: при одной и той же исходной концентрации инициатора его количество одинаково в единице объема мономера, независимо от того, он находится в виде эмульсии или в сплошной среде, т. е. независимо от степени дисперсности частиц в эмульсионной системе соотношение мономер: инициатор в них постоянно. Если подходить к вопросу вероятности обрыва цепи с точки зрения влияния концентрации инициатора, то эта вероятность должна быть одинакова в эмульсиях и массе. Однако известно [12], что константа скорости обрыва цепи ( $K_{об}$ ) при ЭП примерно в 1000 раз меньше, чем при гомогенной. Это различие может иметь как энергетический, так и энтропийно-стерический характер, что следует из уравнения Аррениуса. Если уменьшение  $K_{об}$  было бы связано с повышением  $E_{об}$ , то, чтобы  $K_{об}$  уменьшилось в 1000 раз, соглас-

но нашим расчетом,  $E_{06}$  должна была примерно в полтора раза превышать  $E_p$ , что не имеет физического обоснования и не вытекает из кинетических закономерностей ЭП. Можно предположить, что снижение  $K_{06}$  в эмульсиях, в основном, связано с энтропийным фактором. Специфические свойства эмульсионной системы, по-видимому, в значительной степени сказываются на предэкспоненциальном множителе. Во-первых, с увеличением степени дисперсности увеличиваются структурированность и вязкость мономерной фазы и уменьшается скорость поступательного движения частиц (молекул, радикалов, макрорадикалов) в ней. Во-вторых, с увеличением степени дисперсности увеличивается и внутреннее или избыточное давление в мономерной фазе, что также может привести к уменьшению скорости поступательного движения частиц в ней. Поскольку стадия обрыва цепи лимитируется диффузией [12], то в эмульсиях указанные факторы должны привести к уменьшению  $K_{06}$  по сравнению с массой, причем с увеличением дисперсности системы должна уменьшаться  $K_{05}$  и, следовательно, скорость и средняя степень полимеризации увеличиваться, что подтверждено многочисленными экспериментами. В процессах полимеризации в массе и эмульсиях реакция обрыва цепи значительно более чувствительна к вязкости среды, чем реакция роста цепи и, естественно, что изменение вязкости эмульсии в большей степени влияет на константу обрыва цепи.

Если сравнить полученные закономерности полимеризации с закономерностями окисления в эмульсиях [13], где применяются маслорастворимые инициаторы, то, очевидно, одинаковое действие степени дисперсности эмульсий на эти два класса радикально-цепных процессов.

Таким образом, кинетика и механизм полимеризации в эмульсиях в основном определяются специфическими свойствами эмульсионных систем.

### ՅՈՒՂԱԼՈՒԹ ՆԱՐՈՒՑՈՒՄԸ ԶԱՐՈՒՑՎԱԾ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ի. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Քննարկված են յուղալուծ հարուցիչների կիրառմամբ էմուլսիոն պոլիմերացման մեխանիզմի մի քանի հարցեր: Փորձնական տվյալների վերլուծութունից եզրակացված է, որ պոլիմերացման պրոցեսը սկսվում է ընթանում է մոնոմերի կաթիլներում: էմուլսիոն պոլիմերացման մեծ արագությունը համեմատած մասսայում պոլիմերացման արագության հետ պայմանավորված չէ հարուցման արագության մեծացմամբ, այլ էմուլսիայի առանձնահատկություններով և շղթայի աճի ու հատման տարրական ակտերի վրա դրանց ազդեցությամբ:

### ON THE MECHANISM OF EMULSION POLYMERIZATION INITIATED WITH OIL-SOLUBLE INITIATORS

R. S. HAROUTYUNIAN and N. M. BEYLERIAN

Some problems concerning the mechanism of emulsion polymerization initiated with oil-soluble initiators have been discussed. It has

been assumed from experimental data that the polymerization process begins and proceeds in the monomer droplets. The higher polymerization rate in emulsion as compared with that in bulk is conditioned not by an increase in the initiating rate but by the characteristics of the emulsion and by the influence of the latter upon the chain propagation and termination elementary acts.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хомиковский П. М. — Усп. хим., 1959, т. 27, с. 1025.
2. Елизеева В. И. — Полимерные дисперсии. М.; Химия, 1980, с. 73.
3. Зуйков А. В., Грицкова И. А., Медведев С. С. — Колл. ж., 1972, т. 34, с. 203.
4. Иванчев С. С., Соломко Н. Н., Коноваленко В. В., Юрженко В. А. — ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 593.
5. Арутюнян Р. С., Налбандян Дж. М., Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, с. 1055.
6. Арутюнян Р. С., Пембеджян А. Л., Атанасян Е. Н., Мелконян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, с. 288.
7. Арутюнян Р. С., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, с. 1050.
8. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. Е. — Межвуз. сб. науч. тр. (химия и хим. технология). Ереван, ЕГУ, 1982, с. 51.
9. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М., Атанасян Е. Н., Симонян Л. Х. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, с. 560.
10. Арутюнян Р. С. — Уч. зап. ЕГУ (естествен. науки), 1978, № 3, с. 70.
11. Адамсон А. — Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979.
12. Оудин Дж. — Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, с. 221, 268, 244.
13. Арутюнян Р. С., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, с. 1475.

*Армянский химический журнал, т. XL, № 1, стр. 15—22 (1987 г.)*

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183 : 546.264

### ПОЛУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННО-ЕМКОГО МЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Э. Б. ОГАНЕСЯН, Г. Ш. ОВСЕПЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН,  
Ж. В. ГАБРИЕЛЯН и С. М. МОСИКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VI 1985

Определены оптимальные условия получения аморфного гидротетраметасиликата кальция с развитой поверхностью, пористостью и тонкодисперсным гранулометрическим составом ( $S_{\text{покр.}} \approx 170 \div 200 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}} \approx 0,8 \div 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ , зернение 5—20 мкм), который может быть использован для разработки на его основе адсорбента для тонкослойной хроматографии.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 15.

В работе [1] показано, что аморфный гидрометасиликат кальция определенного модифицирования может быть использован в тонкослойной хроматографии (ТСХ) в качестве специфического адсорбента.

Известен ряд способов получения гидрометасиликата кальция [2—4], но разработаны они для крупнотоннажных производств. В силу этого для обеспечения экономичности процессов отмывки и фильтрации получают в основном крупнозернистый порошкообразный материал с небольшими поверхностью и пористостью (в основном:  $S=60 \div 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}} \approx 0,3-0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ , зернение 2—70 мкм). Между тем адсорбенты для ТСХ должны иметь, прежде всего, однородный тонкодисперсный гранулометрический состав, развитую поверхность и большой объем пор (для наиболее качественных адсорбентов:  $S \approx 200 \div 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}} \approx 0,8 + 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ , зернение 5 + 10, 10 + 20 мкм [5, 6]).

Цель настоящей работы—установить оптимальные условия получения аморфного гидрометасиликата кальция, отвечающего требованиям ТСХ.

Гидрометасиликат кальция получали взаимодействием эквимолекулярных количеств 2 М водных растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{CaO}$  при  $80^\circ$  и непрерывном перемешивании в течение 30—60 мин (например, к 300 мл 2 М раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  сразу приливали 300 мл 2 М раствора  $\text{CaCl}_2$ ). Осадок, представляющий собой гидрометасиликат кальция, выдерживали в маточном растворе при  $40^\circ$  24 ч (наиболее широко практикуемый режим синерезиса [5]), отмывали от солей натрия (или щелочи) и сушили. Для установления влияния исходной влажности на адсорбционно-структурные характеристики конечного продукта был получен ряд образцов с влажностью 15—80%, которые затем сушились при  $150^\circ$  (образцы с влажностью менее 50% были получены сушкой на воздухе при комнатной температуре). Кроме того, было изучено влияние отношения  $C/S$  ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) в  $\text{CaSiO}_3$  на величины  $S$  и  $V_{\text{ср}}$ . Полученные образцы исследовались методами адсорбции, определение величины удельной поверхности— $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ , по БЭТ, из низкотемпературных изотерм адсорбции криптона [7], с помощью электронной микроскопии [8]; гранулометрический состав порошкообразной системы определяли по [6], химический состав, в том числе и «свободной»  $\text{CaO}$  в  $\text{CaSiO}_3$ —по [9, 10].

Результаты исследования, представленные графически на рис. 1, показывают, что с уменьшением исходной влажности материала перед высокотемпературной сушкой поверхность и объем пор возрастают. Рост  $S$  и  $V_{\text{ср}}$  имеет линейный характер вплоть до  $\sim 25\%$  влажности силикатного материала. Последующее уменьшение исходной влажности не оказывает существенного влияния на адсорбционно-структурные характеристики конечного продукта (точка перегиба и далее на рис. 1 а, б). Так, образцы метасиликата кальция, полученные на основе  $\text{CaCl}_2$  (рис. 1а), с исходной влажностью  $\sim 65$  и 30% имели после сушки при  $150^\circ$  (здесь и далее остаточная влажность высушенных образцов 5—7%) следующие показатели:  $S = 90 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{ср}} = 0,5 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $S = 165 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{ср}} = 0,73 \text{ см}^3/\text{г}$ , а с влажностью 15—25%— $S = 180-200 \text{ м}^2/\text{г}$ .

$V_{\text{ср}} = 0,8-1,0 \text{ см}^3/г$ . Аналогичная зависимость отмечается и для образцов метасиликата кальция, полученных на основе  $\text{CaO}$  (рис. 16).

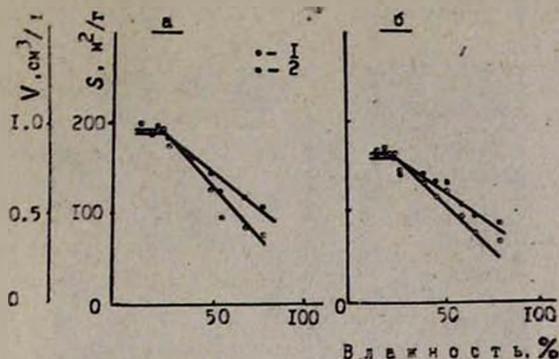


Рис. 1. Кривые зависимости  $S$  (1) и  $V_{\text{ср}}$  (2) образцов метасиликата кальция, полученных на основе  $\text{CaCl}_2$  (а) и  $\text{CaO}$  (б) и высушенных при  $150^\circ$ , от исходной влажности ( $C/S=0,95$ ,  $\text{Na}_2\text{O}=0,25$ ).

На рис. 2 а приведена микрофотография образца, в котором содержание влаги перед сушкой при  $150^\circ$  составляло  $\sim 17\%$ ; метасиликат кальция имеет четко выраженное корпускулярное строение скелета ( $D_{\text{корп}} \sim 100 - 200 \text{ \AA}$ ), характерное для аморфных силикатных материалов [8]. Примерно такая же структура наблюдается на рис. 2 б (исходная влажность  $25\%$ ). Образец с исходной влажностью  $\sim 50\%$  после сушки при  $150^\circ$  имеет более плотноупакованное строение скелета—отмечается «срастание» корпускул в агрегаты (рис. 2 в), и эта агрегация с образованием микрообластей непористой массы заметно увеличивается при повышении исходной влажности до  $\sim 65\%$  и выше (рис. 2 г, 3 а, б).

Известно [11, 12], что сушка свежеприготовленных гелей сопровождается усадкой объема пор и поверхности (сжатие каркаса под действием поверхностного натяжения жидкости, находящейся на границе раздела фаз в твердом теле), и это сокращение, как видно из полученных результатов (рис. 1, 2), тем больше, чем выше увлажненность силикатного материала. В условиях же высокотемпературной сушки влажных силикатных материалов, в результате каталитического воздействия водяного пара на подвижность поверхностного слоя, переноса через паровую фазу микроскопических кластеров, состоящих из небольших силикатных группировок в слабополимеризованной форме, и осаждения их в зазорах между контактирующими корпускулами происходит сглаживание поверхности корпускул, их постепенное «срастание», заполнение более тонких пор и огрубление всего скелета [12]. Этот процесс, но при более высоких температурах, был показан на силикагелях, алюмогелях и алюмосиликатах в [13]. Однако, как видно из полученных данных, процесс термопарового спекания при сильной обводненности силикатного материала возможен уже при  $150^\circ$ . Интенсивность этого процесса находится в прямой зависимости как от температуры сушки, так и от степени обводненности материала. Процесс термопарового спекания прак-

тически приостанавливается при удалении основной массы воды (при 20—30°) и снижении исходной влажности до ~25%, что отвечает воздушно-сухому состоянию (малый объем пара в поровом пространстве силикатного материала).

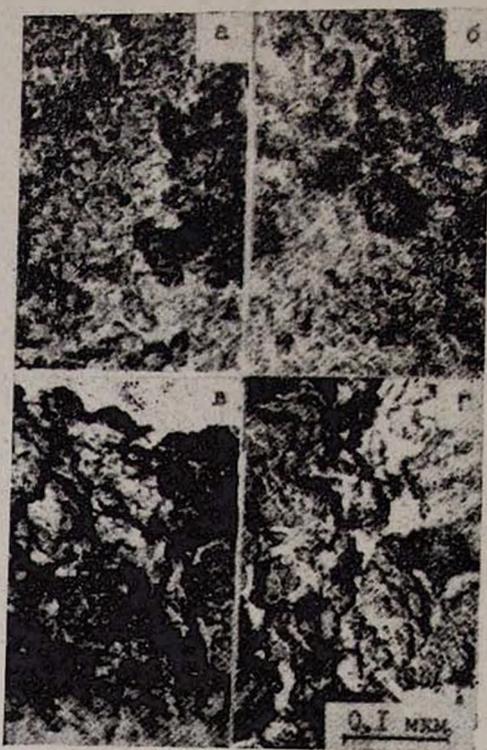


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки образцов метасиликата кальция с исходной влажностью перед сушкой при 150°: ~17 (а), ~20 (б), ~50 (в) и ~65% (г). Отношение  $C/S=0,95$ , содержание  $Na_2O=0,25\%$ ,  $CO_2=4\%$  (а, б) и  $2,4\%$  (в, г).

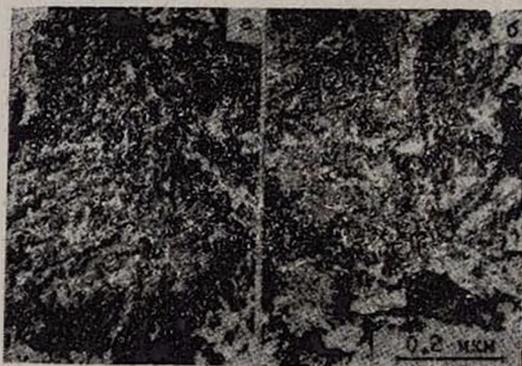


Рис. 3. Электронномикроскопические снимки образцов метасиликата кальция с исходной влажностью перед сушкой при 150°; ~65 (а) и ~85% (б). Отношение  $C/S=0,95$ , содержание  $Na_2O=0,25$ ,  $CO_2=2,4\%$ .

Высокотемпературная сушка сильноувлажненных образцов метасиликата кальция вызывает, как видно из рис. 3, образование кристаллической фазы—в виде тонких игольчатых, коротких призматических кристаллов (рис. 3а) и более крупных слоистых образований (рис. 3б). Эти кристаллические новообразования в виде локально сосредоточенных включений наблюдались редко, поэтому диагностировать их методом рентгенофазового анализа не удалось. Количество и вид кристаллической фазы зависят от степени обводненности материала (рис. 3 а, б). При сушке образцов с менее чем 50% влажностью образования кристаллической фазы не наблюдалось.

Как видно из таблицы, менее адсорбционно-емким образцам метасиликата кальция соответствует меньшая дисперсность порошкообразной системы, т. е. в условиях высокотемпературной сушки влажного материала имеет место и межчастичная агрегация (имеются ввиду частицы порошка, визуально наблюдается интенсивное комкование силикатного материала с ростом исходной влажности). Наиболее тонкодисперсными и более однородными по гранулометрическому составу являются образцы метасиликата кальция с  $\leq 25\%$  исходной влажностью 42,5%—частицы с зернением 10—20 мкм и 37%—с зернением 5—10 мкм. При последующей водной или воздушной сепарации порошкообразного материала [6] можно выделить более узкие по зернению фракции. Следовательно, доведение материала до воздушно-сухого состояния перед высокотемпературной сушкой позволяет увеличить и выход продукта с тонкодисперсным фракционным составом ( $\sim 80\%$  общей массы) без проведения дополнительных операций по тонкому измельчению, что, как правило, практикуется при получении адсорбентов для ТСХ [6].

Таблица

Влияние исходной влажности на фракционный состав метасиликата кальция ( $t_{\text{сушки}} = 150^\circ$ )

Исходная влажность, %	Количество частиц, %, с размером, мкм					
	80—60	<60—40	<40—20	<20—10	<10—5	>2<
65	6,5	13,5	54,0	18,5	4,5	2,0
50	2,0	10,0	30,5	34,5	8,0	4,0
25	—	2,5	13,5	42,5	37,0	3,5

Сопоставление основных структурных характеристик с данными химического анализа—C/S, многочисленных образцов, полученных в процессе исследования показывает, что между ними имеется определенная взаимосвязь (рис. 4). Чем больше C/S, тем меньше поверхность и особенно объем пор метасиликата кальция (на аналогичную зависимость S от C/S в CSH было указано в [14]).

Отношение C/S в CSH-гелях способно изменяться в пределах 0,8—1,75 (строго для  $\text{CaSiO}_3$  отношение  $C/S=0,94$ ). При этом образуются слабоизвестковые ( $C/S < 1$ ) или высокоизвестковые ( $C/S > 1$ ).

гели [14, 15]. Поскольку по данным химического анализа в образцах с  $C/S > 0,94$  «свободный» CaO не обнаружен [3], то можно предположить, что «избыточное» количество CaO входит в полимерную структуру гидрометасиликата кальция по механизму, рассмотренному в [15]. По этому механизму рост соотношения C/S в CSH сопровождается уменьшением длины полимерного аниона в результате обрыва метасиликатной цепочки в местах внедрения Ca-катиона, потери целых цепей или замены их группами гидроксила. Возрастающая степень деполимеризации CSH-геля с ростом  $C/S > 0,94$  способствует образованию более упорядоченных, плотноупакованных структур с меньшей толщиной слоев, что приводит к гидрометасиликатам кальция с меньшими значениями поверхности и объема пор. И наоборот, в низкоизвестковых гелях ( $C/S < 0,94$  до 0,8) при некотором «избытке»  $SiO_2$  рост поверхности

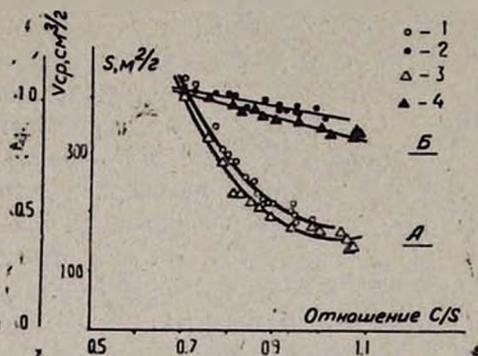


Рис. 4. Кривые зависимости  $S$  (А) и  $V_{ср}$  (Б) от соотношения C/S в метасиликате кальция, полученном на основе  $CaCl_2$  (1, 2) и CaO (3, 4).

Полученные образцы метасиликата кальция с  $C/S > 0,94$  имели pH от 10,5 до 11,0.  $C/S < 0,94$  показатель pH, постепенно уменьшаясь, достигал значения 8,5—8,7 при  $C/S = 0,72$ . Такая зависимость pH от C/S в метасиликате кальция находится в хорошем соответствии с вышеизложенными представлениями.

Таким образом, стабильность воспроизведения адсорбционно-структурных характеристик метасиликата кальция зависит и от соотношения C/S. В целом для получения силикатного материала с  $S \sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $V_{ср} \sim 1,0 \text{ см}^3/\text{г}$  необходимо обеспечить соотношение C/S в  $CaSiO_3$  в пределах 0,9—1,0 (рис. 4). Такие образцы метасиликата кальция будут характеризоваться и наиболее однородным состоянием химии поверхности. Кроме того, как показала практика, при синтезе метасиликата кальция необходимо исходить из «чистых» растворов  $Na_2SiO_3$  (содержание  $Na_2CO_3$  не более 5%), т. к., например, образцы, полученные на основе растворов, содержащих—1,2; 5,1; 11,3 и 25%  $Na_2CO_3$  (карбонизация атмосферным  $CO_2$ ), имели  $S = 206, 180, 155$  и  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно. Карбонат кальция, образующийся в процессе синтеза в объеме

и объема пор можно объяснить образованием все более «рыхлых», неупорядоченных структур с высокой степенью аморфности (увеличение протяженности кремнекислородного полимерного аниона, его наращивание в различных направлениях и, как следствие этого, образование неопределенного по структуре пространственного полимерного каркаса, в котором можно выделить микрообласти более кислых силикатов кальция или «свободной»  $SiO_2$  при  $C/S < 0,8$   $SiO_2$  и в виде отдельной фазы [14, 15]).

метасиликата кальция, является балластным включением, снижающим поверхность силикатного материала (поверхность  $\text{CaCO}_3$  равна 2—10  $\text{м}^2/\text{г}$ ).

Анализ полученных результатов показывает, что для стабильного получения метасиликата кальция с развитыми общей поверхностью, пористостью, тонкодисперсным гранулометрическим составом и, по возможности, однородной химической поверхности (что отвечает основным требованиям ТСХ [6, 15]) необходимо при синтезе проводить операцию синерезиса, на высокотемпературную сушку направлять материал с исходной влажностью не более 25% (для этого проводить предварительную сушку на воздухе при 20—30°), обеспечить соотношение C/S в пределах 0,9—1,0 и при синтезе исходить из «чистых» растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  не более 5%).

ԱԿՏՈՐՅՈՒՆ-ԾԱՎԱԼՈՒՆ ԿԱՅԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ  
ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՆՐԱԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ՀԱՄԱՐ

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Շ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,  
Ժ. Վ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ և Ս. Մ. ՄՈՍՍԻԿՅԱՆ

Մշակված են զարգացած մակերևույթով, ծակոտկենությամբ և մանրագիսպերս հատիկալին բաղադրությամբ ( $S \approx 170-200 \text{ մ}^2/\text{գ}$ ,  $V_{\text{por}} \approx 0,8 \div 1,0 \text{ սմ}^3/\text{գ}$ , հատիկայնությունը՝ 5—20 մկմ) ամորֆ կայցիումի հիդրոմետասիլիկատի ստացման օպտիմալ պայմանները: Ստացված նյութը կարող է հիմք հանդիսանալ նրբաշերտ թրոմատոգրաֆիայում օգտագործվող ադսորբենտի ստացման համար:

PREPARATION OF ADSORPTIVE-VOLUMINOUS CALCIUM  
METASILICATE FOR THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

E. B. HOVHANNISSIAN, G. Sh. HOVSEPIAN, K. B. HOVHANNISSIAN,  
Zh. V. GABRIELIAN and S. M. MOSSIKIAN

Optimal conditions for the preparation of calcium hydrometasilicate with developed surface, porosity and finely dispersed granulometric composition ( $S \approx 170-200 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{por}} \approx 0.8-1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ , granulation = 5—20  $\mu$  microns) have been determined.

This amorphous calcium hydrometasilicate can be used for the preparation on its basis of an adsorbent for thin-layer chromatography.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1159884 (1985). СССР/Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Овсепян Г. Ш., Габриелян Ж. В., Бакунци В. В. — Бюлл. изобр. 1985, № 21.
2. Авт. свид. 281438 (1970), СССР/Григорян Г. О., Манвелян М. Г., Қиракосян Р. М., Мартиросян Г. Г. — Бюлл. изобр. 1970, № 29.
3. Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Гукасян Д. Ж. М. — Тез. докл. Всесоюз. семинара «Гидрометасиликаты кальция и их применение». Каунас, 1980, с. 87.
4. Авт. свид. 903296 (1982), СССР/Сафарян М. А., Мартиросян Г. Г., Манучарян М. С., Овсепян Э. Б. — Бюлл. изобр. 1982, № 5.

5. Лурье А. А. — Справочник. Хроматографические материалы. М., Химия, 1978, с. 31, 14.
6. Оглоблина И. П., Мокеев В. Я., Сакодинский К. И., Баранник И. Д. — Сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., Наука, 1978, с. 159.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии./Под ред. Киселева А. В., М., МГУ, 1973, с. 198.
8. Манвелян М. Г., Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Госпарян М. С. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 5, с. 377.
9. Пономарев И. — Методы химического анализа карбонатных пород. М., АН СССР, 1961, с. 32, 108.
10. Бутт Ю. М. — Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них. М., Строймат, 1953, с. 82.
11. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. — Силкагель, его получение, свойства и применение. Киев, Наукова думка, 1973, с. 45.
12. Айлер Р. — Химия кремнезема. М., Мир., 1982, т. 2, с. 728.
13. Киселев А. В., Лукьянович В. М., Порай-Кошиц Е. А. — Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., АН СССР, 1958, с. 161.
14. Тейлор Х. Ф. В. — Сб. IV Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1964, с. 159.
15. Брунауэр, Гринберг С. А. — Сб. IV Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1964, с. 123.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 22—27 (1987 г.)*

УДК: 661.241 : 546.185'81.5—44

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВАНАДИЙФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДИОКСИДА СЕРЫ

В. В. КОСТЮЧЕНКО, К. К. ТАГМАЗЯН, С. В. ЛИПОЧКИН, А. Ю. БРОВКИН  
и Н. С. ТОРОЧЕШНИКОВ

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Москва

Поступило 12 VI 1986

Исследована каталитическая активность ряда ванадийфосфорных соединений в процессе окисления  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ . Установлено, что при введении в состав катализатора фосфатов в виде индивидуальных соединений ( $\text{V}^{5+}$ ) обеспечивается эффект промотирования катализатора при низких температурах. Найден оптимальный состав катализатора, при котором обеспечивается максимальная степень окисления  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  при сравнительно низких температурах.

Табл. 2, библиограф. ссылок 15.

Одним из способов повышения качества (каталитической активности при низких температурах и механической прочности) ванадиевых серноокислотных катализаторов является метод дополнительного промотирования фосфором (ДФП) пиросульфованадатного активного компонента ванадиевого катализатора для окисления диоксида серы [1—3]. Имеются сведения об эффективных промышленных фосфорпромотированных (ФП) катализаторах марки БАВФ и СВБ [1, 4]. Однако до настоящего времени химизм процесса формирования и фазовый состав активного компонента ФП-катализаторов в сравнении с традиционными ванадиевыми катализаторами, промотированными соединениями калия,

исследованы недостаточно. В ряде работ показано, что в известных катализаторах (без ДФП) каталитически активными являются оксосульфатованадаты состава  $K_3VO_2(SO_4)_3$ ,  $K_3VO_2SO_4S_2O_7$  [5, 6]. Отдельные вопросы формирования фазового состава и строения активного компонента ФП-катализаторов были рассмотрены ранее.

Высказано предположение, что активный компонент ФП-катализаторов имеет полимерное строение в виде ванадийфосфорной гетерополикислоты [1] или иных полимерных структур [7—9]. Показано, что стабильность эффекта дополнительного промотирования катализатора может существенно зависеть от природы катиона металла в фосфатной добавке, ее строения, растворимости и химической стойкости в условиях синтеза катализатора [2].

Исследование фазового состава (для нахождения каталитически активных соединений) активного компонента ФП-ванадиевого катализатора, являющегося продуктом термохимических взаимодействий в многокомпонентной композиции, представляющей собой систему  $V_2O_5—K_2O—P_2O_5—SO_3—SO_2$ , является весьма сложной задачей.

Предложено решение этой задачи проводить путем предварительного исследования более простых 2- и 3-компонентных композиций [10].

Имеются сведения о фазовом составе и структуре [10, 11], а также каталитической активности катализаторов, синтезированных с применением смешанных фосфатов калия и ванадия [2], образующихся в 3-компонентной системе  $V_2O_5—K_2O—P_2O_5$ . Однако сведения по каталитической активности ванадийфосфорных соединений в разрезе  $V_2O_5—P_2O_5$ , образование которых принципиально возможно в условиях синтеза ФП-катализатора, в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе исследовалась каталитическая активность ряда индивидуальных ванадийфосфорных соединений следующего состава:  $0,75P_2O_5 \cdot V_2O_5$ ,  $P_2O_5 \cdot V_2O_5$ ,  $1,5P_2O_5 \cdot V_2O_5$ ,  $2P_2O_5 \cdot V_2O_5$  [12],  $V(PO_3)_3$  [13],  $VOPO_4 \cdot 2H_2O$  [14] и калиевой соли ванадийфосфорной гетерополикислоты 12-го ряда (ГПК) [15].

Образцы катализаторов для исследований готовились путем смешения порошкообразных компонентов, увлажнения шихты и формования массы с последующей термообработкой (сушка при  $120^\circ$  и прокатка при  $500^\circ$ ). Ванадий и фосфор в состав образцов катализатора вводились в виде исследуемого ванадийфосфорного соединения в количестве 8 масс. % в пересчете на  $V_2O_5$ , затем добавлялись пиросульфат калия в количестве, соответствующем мольному отношению  $K_2O/V_2O_5=3$ , и кремнеземный носитель—белая сажа с удельной поверхностью  $30 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Каталитическую активность образцов оценивали по степени превращения  $SO_2$  ( $X\%$ ), определяемой на стандартной проточной установке ( $C_{SO_2}=10 \text{ об. \%}$ ,  $W=4000 \text{ с}^{-1}$ ,  $T=420$  и  $485^\circ$ ), и константе скорости окисления в кинетической области реакции окисления ( $K_{кин}$ ) на мелких зернах исследуемых катализаторов (фракция  $0,5 \div 0,25 \text{ мм}$ ) ( $C_{SO_2}=10 \text{ об. \%}$ ,  $T=420^\circ$  при  $X=90\%$  и  $T=485^\circ$  при  $X=70\%$ ); термическую устойчивость образцов катализаторов оценивали по изменению каталитической активности после обработки газовой смесью (воздух+10 об. %  $SO_2$ ) при  $T=700^\circ$  в течение 5 ч.

Химический состав исследованных образцов приведен в табл. 1, результаты определения каталитической активности образцов катализаторов и их термической устойчивости—в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав исследованных образцов катализаторов

№ образца	Ванадийфосфорное соединение	Компоненты для синтеза образцов катализатора, масс. %	Состав образцов катализатора в пересчете на оксиды, масс. %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		P/V
				мольн.	масс.	
1	0,75P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,75P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =12,68 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =22,21 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =13 SiO <sub>2</sub> =55,32	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =8 K <sub>2</sub> O=12 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =4,68 SO <sub>3</sub> =20 SiO <sub>2</sub> =55,32	0,75	0,58	0,46
2	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =14,24 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =22,21 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =13 SiO <sub>2</sub> =53,76	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =8 K <sub>2</sub> O=12 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =6,24 SO <sub>3</sub> =20 SiO <sub>2</sub> =53,76	1	0,78	0,61
3	1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =17,4 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =22,21 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =13 SiO <sub>2</sub> =50,64	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =8 K <sub>2</sub> O=12 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =9,36 SO <sub>3</sub> =20 SiO <sub>2</sub> =50,64	1,5	1,17	0,91
4	2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =20,48 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =22,21 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =13 SiO <sub>2</sub> =47,52	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =8 K <sub>2</sub> O=12 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =12,48 SO <sub>3</sub> =20 SiO <sub>2</sub> =47,52	2	1,56	1,22
5	V(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	V(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> =12,68 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =22,21 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =13 SiO <sub>2</sub> =55,32	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =8 K <sub>2</sub> O=12 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =4,68 SO <sub>3</sub> =20 SiO <sub>2</sub> =55,32	3	2,34	1,82
6	VOPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	VOPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O=17,4 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =25 KOH=14,3 SiO <sub>2</sub> =53,77	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =8 K <sub>2</sub> O=12 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =6,23 SO <sub>3</sub> =20 SiO <sub>2</sub> =53,77	1	0,78	0,61
7	ГПК	ГПК-2=16 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =18,5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =20,9 SiO <sub>2</sub> =59,48	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =8 K <sub>2</sub> O=12 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =0,52 SO <sub>3</sub> =20 SiO <sub>2</sub> =59,48	0,083	0,065	0,05
8	Оксосульфатованадат калия (без P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =8 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =22,95 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =24,5 SiO <sub>2</sub> =60	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =8 K <sub>2</sub> O=12 SO <sub>3</sub> =20 SiO <sub>2</sub> =60	—	—	—

Каталитическая активность образцов катализаторов  
и их термическая устойчивость

№ образца	Ванадийфосфорное соединение	Степень превращения, X, %				Каталитическая активность, K, м <sup>3</sup> /г·с·ат				S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г			Механич. прочность гранула (кг·см диаметра)
		до термообработки при 700°С		после термообработки при 700°С		до термообработки при 700°С		после термообработки при 700°С		до термообработки при 700°С	после термообработки при 700°С	после термообработки при 700°С	
		420°С	485°С	420°С	485°С	420°С	485°С	420°С	485°С				
1	0,75P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	49,4	77,7	24,6	28,5	1,56	2,86			1,3	0,36	7,1	
2	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35,8	78,2	5,6	31,1	1,3	4,1			5,7	0,7	11,5	
3	1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	57,0	87,0	12,4	34,2	1,4	4,6	0,25	0,3	0,75	0,33	7,9	
4	2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,2	80,0	27,1	44,0	1,47	2,6			2,52	0,19	13,1	
5	V(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,6	20,5	0,35	7,4	0	0	0	0	1,75	0,13	6,3	
6	VOPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	44,74	77,66	35,87	72,85	2,2	4,0	0,7	1,4	8,6	0,16	12,2	
7	ГПК	44,0	93,3	32,3	81,0	2,05	4,6	1,4	3,6	3,25	0,81	1,8	
8	Оксосульфатованадат калия (без P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	25,13	90,04	18,21	80,32	1,08	4,9	0,4	2,4	7,38	2	3,8	

Сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что введение в состав катализатора фосфора в виде индивидуального ванадийфосфорного (V<sup>+5</sup>) соединения во всех исследованных случаях обеспечивает эффект дополнительного промотирования катализатора при низких температурах, кроме образца № 5, полученного на основе V(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, содержащего V<sup>+3</sup> и не обладающего, как показано, каталитической активностью.

Наиболее высокими значениями каталитической активности (K<sub>кин</sub>) обладают образцы № 6 (на основе VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) и № 7 (на основе ГПК). Наибольшей стабильностью термоустойчивости (при 700°, в сравнении со стандартным образцом № 8 (без ДФП), обладает образец № 7.

Таким образом, из исследованного ряда фосфорванадиевых соединений только образец на основе ГПК обеспечивает более высокие значения каталитической активности и термоустойчивости. Снижение удельной поверхности всех образцов, проявляющееся после испытания на термическую устойчивость при 700°, сопровождается снижением значений K<sub>кин</sub>. Для образца № 7 (на основе ГПК) снижение величины K<sub>кин</sub> значительно меньше, чем у других образцов, и существенно выше, чем у стандартного образца № 8 (без ДФП).

Анализ значений удельной поверхности всех исследованных образцов показывает, что введение фосфора в состав катализатора в большинстве случаев может снижать удельную поверхность ФП-катализатора, особенно после испытания образца на термическую устойчивость при 700°.

Таким образом, ДФП является бифункциональным агентом: повышает каталитическую активность, несмотря на снижение удельной поверхности образца катализатора.

Оптимальное количество Р в ФП-ванадиевых катализаторах, очевидно, составляет (в пересчете  $P_2O_5/V_2O_5$  масс.) величину, приблизительно равную 0,1 (по образцу № 7), что согласуется с имеющимися сведениями [2, 3, 9].

Из полученных данных, однако, нельзя сделать вывода о сохранении или разрушении фазы исходного фосфорванадиевого соединения, использованного для синтеза катализатора, в процессе его синтеза или работы. В этой связи, очевидно, целесообразно исследовать строение активного компонента ФП-катализатора методом ЯМР  $^{51}V$  и ЯМР  $^{31}P$ , успешно примененного для этой цели в работе [6].

ՄՄՄՐԻ ԵՐԿՕՔՄԻԴԻ ՕՔՄԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՎԱՆԱԴԻՈՒՄՅՈՍՅՈՐԱՅԻՆ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Վ. ԿՈՍՏՅՈՒՉՆԵԿՈ, Կ. Կ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ, Ս. Վ. ԼԻՊՈՉԿԻՆ,  
Ա. ՅՈՒ. ԲՐՈՎԿԻՆ և Ն. Ս. ՏՈՐՈՉԵՇՆԻԿՈՎ

*Ուսումնասիրված են մի շարք վանադիումֆոսֆորային միացությունների կատալիտիկական ակտիվությունը  $SO_2 \rightarrow SO_3$  օքսիդացման պրոցեսում: Հաստատված են օքսիդացման համար նպաստավոր պայմանները:*

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF  
VANADIUM-PHOSPHORUS COMPOUNDS IN THE OXIDATION OF  
SULPHUR DIOXIDE

V. V. KOSTYUCHENKO, K. K. TAHMAZIAN, S. V. LIPOCHKIN,  
A. Yu. BROVKIN and N. S. TOROCHESHNIKOV

The catalytic activity of a number of vanadium-phosphorus compounds in the oxidation of sulphur dioxide to sulphur trioxide has been investigated. It has been established that on introducing in the composition of the catalyst phosphates in the form of individual compounds the promoting effect of the catalyst is secured at low temperatures. Optimal composition of the catalyst has been found at which maximum degree of oxidation of  $SO_2$  to  $SO_3$  is achieved at comparatively low temperatures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Илларионов В. Б. — Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты. М., Госхимиздат, 1963, с. 10.
2. Костюченко В. В., Салтанова В. П., Аль-Асаад Х., Торочешников Н. С. — Межвуз. сб. науч. тр. Л., Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1983, с. 101.
3. Авт. свид. 727208 (1979). СССР/Салтанова В. П. Иваненко С. В., Липочкин С. С., Костюченко В. В. — Бюлл. изобр., 1980, № 12.
4. Гербург Е. В., Глейхенгауз И. М., Васильев Б. Т., Илларионов В. В. — Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты. М., Госхимиздат, 1963, с. 36.
5. Боресков Г. Г., Илларионов В. В. — ЖОХ, 1954, т. 24, № 1—2, с. 23.

6. Mastikhin V. M., Lapina O. B., Lyakhovs V. F. — React. Kinet. Catal. lett., 1980, vol. 14, № 3, p. 323.
7. Иваненко С. В. — Изучение процесса диоксида серы на ванадиевых катализаторах. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. М., МХТИ, 1977.
8. Липочкин С. В. — Разработка трубчатых (экструзионно-кольчатых) ванадиевых катализаторов для окисления сернистого ангидрида. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., МХТИ, 1977.
9. Костюченко В. В. — Разработка промышленных низкотемпературных катализаторов СВБ для окисления диоксида серы. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. М., МХТИ, 1981.
10. Илларионов В. В., Озеров Р. П., Кильдишева Е. В. — ЖНХ, 1960, т. 5, № 12, с. 2802.
11. Горбунов Ю. Е., Линде С. А. — ДАН СССР, 1980, т. 250, № 2, с. 350.
12. Culbe K., Mann R. — Structure of vanadium-phosphores Oxides Katalist. Depart of physics. Mates, Iniversity Received, 1973, 21 mach.
13. Линде С. А., Горбунов Ю. Е., Лавров А. В. — ЖНХ, 1983, т. 23, № 1, с. 29—32.
14. Bullataud D., Bordes E., Caurtline P. — Mater Res. Bull., 1982, vol. 17, № 4, p. 519—526.
15. Никитина Е. А. — Гетерополисоединения. М., Госхимиздат, 1962, с. 240.

, Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 27—31 (1987 г.)

УДК 546.719:543.2.062

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

Л. А. ГРИГОРЯН, А. Г. ГАЙБАКЯН, Р. Г. ДАЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VII 1985

В основу метода определения рения положено измерение яркости флуоресценции дихлорэтан-ацетоновых экстрактов перрената акридинового желтого. Оптимальный рН водной фазы 2,0—4,5 (среда фосфорнокислая). Предел обнаружения 4 нг/мл. Метод отличается простотой, высокой избирательностью и применен к анализу ренийсодержащих руд и промышленных отходов.

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

Для экстракционно-флуориметрического определения рения были применены роданиновые красители [1—3], сафранин Т [4], феносафранин [5], а также акридиновые красители. Метод с применением сафранина—Т ( $C_{min} = 5 \text{ нг/мл}$ ), отличающийся низким пределом обнаружения, мало избирателен. При применении роданина С ( $C_{min} = 2 \text{ нг/мл}$ ) определению рения мешает молибден. Акридиновые красители—акридиновый оранжевый ( $C_{min} = 5 \text{ нг/мл}$ ) и акрифлавин ( $C_{min} = 7 \text{ нг/мл}$ ) [6] — превосходят вышеуказанные по избирательности, а роданин 6Ж [3] и этилроданин С [2]—также и пределом обнаружения. Акрифлавин, будучи более избирательным по отношению к вольфраму и ванадию, уступает акридиновому оранжевому избирательностью по отношению к молибдену.

Настоящее сообщение посвящено исследованию флуоресцентной реакции рения с акридиновым желтым (АЖ) с целью разработки эк-

стракционно-флуориметрического метода определения нанограммовых количеств ренния, превосходящего по пределу обнаружения методы с применением акридинового оранжевого и акрифлавина, и по избирательности—с применением родаминовых красителей.

### Экспериментальная часть

Стандартный раствор перрената готовили растворением навески перрената калия или аммония в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливали гравиметрически [7]. Раствор реагента красителя готовили растворением навески акридинового желтого марки «ч. д. а.» в воде. Равновесный pH водной фазы измеряли стеклянным электродом (потенциометр ЛПУ-01). Спектры поглощения растворов снимали спектрофотометром СФ-4А, спектры флуоресценции—спектрофотометром «Перкин-Элмер МРФ-43». На рис. 1 приведены спектры светопоглощения и флуоресценции дихлорэтан-ацетоновых экстрактов перрената АЖ.

Максимум спектра поглощения—455 нм, а флуоресценции—500 нм. Спектры скрещиваются при 480 нм. Суммарную яркость флуоресценции экстрактов измеряли на приборе, сконструированном по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФО-1 [8]. Флуоресценцию возбуждали лампой накаливания и регистрировали под углом 90° фотоумножителем ФЭУ-38. В качестве светофильтров использовали образцовые цветные стекла: первичный СЭС—21+СС—4, вторичный ЖС—18+ЖС—4. Критерием для выбора оптимального экстрагента служило отношение дифференциальной и фоновой интенсивностей флуоресценции экстрактов. Из ряда испытанных органических растворителей лучшим оказался 1,2-дихлорэтан. Добавление к нему ацетона приводит к повышению дифференциальной интенсивности флуоресценции экстрактов. В табл. 1 приведены результаты измерения флуоресценции экстрактов, полученных из фосфорно-, серно- и солянокислых водных фаз с применением дихлорэтан-ацетоновых смесей разных составов. В дальнейшем экстракцию проводили из фосфорнокислых растворов смесью дихлорэтан-ацетон (3:1).

Таблица 1  
Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов перрената АЖ от природы экстрагента  $C_{\text{Re}}=1,08 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{\text{АЖ}}=1,92 \cdot 10^{-4}$  М, pH 3,0

Экстрагент	Среда					
	$\text{H}_3\text{PO}_4$		$\text{H}_2\text{SO}_4$		HCl	
	$\Delta I, \%$	$\Delta I/I_x$	$\Delta I, \%$	$\Delta I/I_x$	$\Delta I, \%$	$\Delta I/I_x$
1,2-Дихлорэтан (ДХЭ)	10	5,9	8	2,6	14	4,2
ДХЭ + ацетон (9:1)	17	6,1	14	2,7	32	4,2
• • (4:1)	91	6,8	9,5	4,0	92	4,5
• • (3:1)	100	7,2	100	4,2	100	5,5
• • (3:2)	64	4,0	75	3,5	86	5,2
• • (1:1)	75	3,9	72	2,8	78	5,0

Влияние кислотности водной фазы на извлечение перрената АЖ изучали в интервале рН 0,3—7,0. Требуемое значение рН создавали ортофосфорной кислотой или фосфатным буфером. Как видно из графика (рис. 2), экстракты, полученные из водных фаз с рН 2,0—4,5, имеют максимальное и постоянное значение дифференциальной интенсивности флуоресценции. В дальнейшем экстракцию проводили из растворов с рН 3,0.

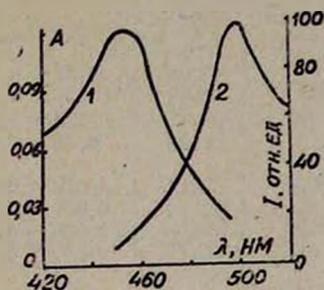


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) экстрактов перрената АЖ.

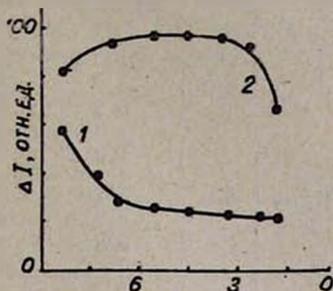


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов акридинового желтого (1) и перрената акридинового желтого (2) от кислотности водной фазы.

$$C_{Re} = 1,07 \cdot 10^{-8} \text{ M}, \quad C_{AJ} = 3,64 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

Изучение влияния концентрации реагента-красителя на дифференциальную интенсивность флуоресценции экстрактов показало, что для практически полного извлечения перренат-иона требуется не менее 7-кратного избытка красителя. Равновесие распределения ионного ассоциата между органической и водной фазами наступает уже при 1-минутном встряхивании. Фактор извлечения, определенный методом повторной экстракции, равен 0,90. Интенсивность флуоресценции экстрактов остается неизменной в течение суток.

Градуировочный график остается прямолинейным до концентрации рения  $5 \text{ мкг}/10 \text{ мл}$  ( $n = 5$ ,  $Sr = 0,06$ ). Предел обнаружения ( $C_{min}$ , 0,95), определенный по  $3s$ -критерию, равен  $4 \text{ нг}/\text{мл}$  ( $V_{водн.} = 10 \text{ мл}$ ,  $V_{орг.} = 6 \text{ мл}$ ,  $n = 20$ ), что в 125 раз меньше по сравнению с абсорбциометрическим вариантом [9]. Нижняя граница определяемых содержаний рения равна  $6 \text{ нг}/\text{мл}$  ( $n = 6$ ,  $Sr = 0,1$ ).

Учитывая специфику вскрытия ренийсодержащих проб, способствующих удалению многих мешающих элементов, избирательность акридинового желтого изучена по отношению к молибдену, вольфраму и ванадию. В установленных оптимальных условиях определению  $1 \text{ мкг}$  рения не мешают 600-кратные мольные количества молибдена, 100-кратные—вольфрама и 300-кратные—ванадия. Полученные результаты показывают, что АЖ является более избирательным реагентом по отношению к вольфраму и ванадию, чем акридиновый оранжевый, а по отношению к молибдену—чем акрифлавин. Применение АЖ приводит также к некоторому снижению предела обнаружения рения. На основа-

нии полученных результатов разработан экстракционно-флуориметрический метод определения рения, который применен для анализа медно-молибденовых руд и промышленных отходов (табл. 2).

Таблица 2

Определение рения в медно-молибденовой руде и в промышленном отходе  
( $n=5, p=0,95, t=0,2$ )

Проба	m, г	Рений		$\bar{C}, \text{г/т}$	Sr	$\bar{C} \pm \delta, \text{г/т}$
		добавлено, мкг	найденно, мкг			
Руда	4,0	0,2	0,688	0,61	0,04	0,61 $\pm$ 0,03
		0,5	0,964	0,58	0,05	0,58 $\pm$ 0,04
		0,8	1,294	0,62	0,05	0,62 $\pm$ 0,06
		1,0	1,448	0,56	0,06	0,56 $\pm$ 0,08
Отвальный "хвост"	8,0	0,1	0,218	0,074	0,11	0,074 $\pm$ 0,009
		0,2	0,398	0,061	0,14	0,061 $\pm$ 0,010
		0,4	0,509	0,068	0,15	0,068 $\pm$ 0,012
		0,6	0,628	0,080	0,20	0,080 $\pm$ 0,018

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченной пробы смешивают с 3-кратным количеством свежeproкаленного и измельченного CaO и 0,1 г  $\text{KMnO}_4$ . Смесь спекают в муфельной печи при 650—700° в течение 3 ч. После охлаждения спек выщелачивают горячей водой. Горячий раствор фильтруют через неплотный бумажный фильтр, промывают 3—4 раза небольшими порциями горячей воды и доводят объем до 25 мл в мерной колбе. К аликвотной части (3—5 мл) добавляют 1 мл 0,02% раствора реагента-красителя, создают оптимальную кислотность ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), доводят объем до 10 мл водой и экстрагируют 6 мл смеси дихлорэтана с ацетоном (3:1). Измеряют интенсивность флуоресценции органической фазы. Аналогично готовят холостые растворы. Содержание рения определяют методом добавок или с помощью градуировочного графика.

ՌԵՆԻՍԻՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԴԵՂԻՆՈՎ

Լ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ, Ռ. Հ. ԴԱՅԱՆ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Մշակված է ռենիումի միկրոգրամային քանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիական եղանակ ակրիդինային դեղինով: Եղանակը հիմնված է ակրիդինային դեղինի պերոքսիդի դիքլորէթան-ացետոնային էքստրակտների ֆլուորեսցենցիայի պայծառության չափման վրա: Զրային ֆազի օպտիմալ թթվությունն է pH 2,0—4,5 (ֆոսֆորաթթվական միջավայր), հալոնաբերման սահմանը՝ 4 նգ/մլ: Եղանակը աչքի է ընկնում պարզությամբ, բարձր ընտրողականությամբ և կիրառվել է ռենիում պարունակող հանքանյութերի թափոնների վերլուծության համար:

# AN EXTRACTIVE-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF RHENIUM WITH ACRIDIN YELLOW

L. H. GRIGORIAN, A. G. GAYBAKIAN, R. H. DAYAN and V. M. TARAYAN

An extractive-fluorimetric method for the determination of rhenium in microgram quantities using acridine yellow has been elaborated. The method is based on the measurement of the brightness of fluorescence of acridine yellow perchlorate dichloroethane-acetone extracts. The optimum pH of the aqueous phase is equal to 2.0—4.5 (phosphoric acid medium). The detection limit is 4 ng/ml. The method is distinguished by its simplicity, high selectivity, and has been used in the analysis of mines containing rhenium and industrial wastes.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Блюм И. А., Брунштейн Н. А. — Зав. лаб., 1970, т. 36, № 9, с. 1032.
2. Григорян Л. А., Лебедева С. П., Тараян В. М. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 7, с. 540.
3. Григорян Л. А., Мушегян Л. Г., Тараян В. М. — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 9, с. 1038.
4. Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Шевченко Т. Л. — ЖАХ, 1979, т. 28, № 8, с. 1524.
5. Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Шевченко Т. Л. — Укр. хим. ж., 1975, т. 41, № 11, с. 1990.
6. Григорян Л. А., Гайбакян А. Г., Тараян В. М. — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 2, с. 136.
7. Тараян В. М. — Аналитическая химия рения. Ереван, Митк, 1966, с. 29.
8. Щербов Д. П., Плотникова Р. П., Капитальный М. А. — Зав. лаб., 1966, т. 32, № 4, с. 485.
9. Тараян В. М., Гайбакян А. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 11, с. 934.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 31—35 (1987 г.)*

УДК 543.544.546.86,546.87..

## ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОЛИЗА

### I. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА ВИСМУТА (III) и СУРЬМЫ (III)

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, С. Е. ГАСПАРЯН и А. Г. КАНКАНЯН

Институт физической и органической химии АН Грузинской ССР, Тбилиси  
Ереванский государственный университет

Поступило 18 IV 1986

Методом тонкослойной хроматографии изучен гидролиз ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  в зависимости от их концентрации, температуры и кислотности с использованием в качестве сорбента-носителя модифицированного диатомита Джрадзорского месторождения АрмССР.

Показано, что при использовании воды в качестве подвижной фазы практически полный гидролиз указанных ионов происходит при температуре  $40^\circ$  и выше. Установлены зависимость степени гидролиза от концентрации исследуемых ионов и  $\text{HCl}$  при использовании последней в качестве подвижной фазы, а также те минимальные концентрации  $\text{H}^+$ -ионов, при которых гидролиз ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  полностью подавляется.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 15.

В тонкослойной хроматографии успешно применяются различные типы сорбентов, в том числе диатомиты [1—4]. Армянская ССР богата залежами диатомитов, являющихся доступным и дешевым сырьем для получения носителей. Нами впервые было показано, что диатомит Джрадорского месторождения Армянской ССР после кислотной обработки становится сорбентом-носителем для поглощения ионов меди и кадмия и паров ароматических углеводородов [5, 6], а также для разделения неорганических ионов [7—9]. В дальнейшем нами было установлено, что этот модифицированный диатомит может быть использован для решения вопросов теоретического характера, в частности, для определения оптимальной концентрации осадителя-комплексанта и рН-изоэлектрической точки амфотерных гидроксидов [10, 11]. В настоящей работе сделана попытка выявить возможности использования модифицированного диатомита для изучения процесса гидролиза методом ТСХ. В качестве объектов исследования выбраны  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  — типично гидролизующиеся ионы. Методы ТСХ мало использован для изучения указанного процесса. Описано лишь использование силикагеля для изучения гидролиза Рт (IV) [12].

### Экспериментальная часть

Исходные диатомиты непосредственно не могут быть использованы как твердые носители из-за их высокой адсорбционной активности. С целью устранения влияния активных центров диатомит обрабатывали соляной кислотой (1 : 1). При этом диатомит обогащается  $\text{SiO}_2$  вследствие удаления  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  (табл. 1). Кроме того, сорбент гидратируется с образованием силоксановых групп  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , и на его поверхности, по-видимому, образуются положительно заряженные центры [13]:

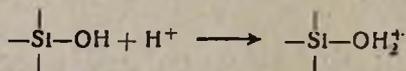


Таблица 1

Химический состав Джрадорского диатомита, обработанного соляной кислотой

Сорбент	Химический состав, %						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	ппп
Исходный диатомит	81,37	1,61	2,63	1,85	0,70	1,30	4,73
Диатомит, обработанный $\text{HCl}$ (1 : 1)	93,22	0,55	0,80	0,66	0,25	0,60	3,70

Обработка диатомита кислотой и закрепление полученного сорбента на стеклянную пластинку описаны в работах [6, 7].

Исследование гидролиза ионов  $\text{Bi}$  (III) и  $\text{Sb}$  (III) проводили следующим образом: готовили водные растворы исследуемых ионов различных концентраций (0,01—0,5 М) из соответствующих нитратов и хлоридов марки «х. ч.». Каплю исследуемого раствора (2 мкл) наносили на

стартовую линию хроматографической пластинки. После высушивания капли на воздухе пластинку опускали в подвижную фазу (в дистиллированную воду или раствор с возрастающей концентрацией кислоты). После того, как подвижная фаза поднималась на 10 см, пластинку извлекали из хроматографической камеры и после высушивания на воздухе выдерживали в атмосфере сероводорода для выяснения числа и места появления цветных пятен  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на хроматографической пластинке. Измерение площади образующихся пятен описано в работе [14]. Опыты проводили в воздушном термостате, режим нагрева регулировали с точностью  $\pm 0,1^\circ$ .

### Обсуждение результатов

В водном растворе  $\text{Э}^{3+}$  ( $\text{Э}=\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ) могут существовать ионы  $\text{Э}^{3+}$  и продукты их гидролиза:  $\text{Э}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Э}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{ЭO}^+$ . При использовании в качестве подвижной фазы воды при комнатной температуре нами обнаружены два цветных пятна  $\text{Э}_2\text{S}_3$ : одно на стартовой линии ( $R_f$ , 0), соответствующее, по всей вероятности, продуктам гидролиза  $\text{Э}^{3+}$ , второе — выше стартовой линии ( $R_f$  0,4 и 0,5 для  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$ , соответственно), соответствующее ионам  $\text{Э}^{3+}$ .

При применении в качестве подвижной фазы соляной кислоты (0,1—3,0 М) обнаружено, что с повышением ее концентрации меняется соотношение величин площадей цветных пятен в пользу увеличения площади пятна выше стартовой линии (табл. 2). Постепенным повышением концентрации кислоты в подвижной фазе установлена та наименьшая концентрация соляной кислоты, при которой на стартовой линии цветное пятно не появляется (рис. 1) и, следовательно, гидролиз ионов  $\text{Э}^{3+}$  полностью подавляется.

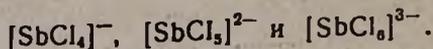
Таблица 2  
Зависимость величины площади пятна  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  от концентрации  $\text{HCl}$  (подвижная фаза)

$C_{\text{HCl}}$ , М	0,0	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0
S на стартовой линии, мм <sup>2</sup>	19,0	16,0	14,0	3,0	—	—
S выше стартовой линии, мм <sup>2</sup>	11,0	18,0	22,0	30,0	33,0	36,0

Концентрация соляной кислоты, при которой гидролиз полностью подавляется, связана с концентрацией гидролизующегося иона: чем выше концентрация  $\text{Э}^{3+}$ , тем более высокая концентрация кислоты требуется для подавления гидролиза (табл. 3).

Учитывая, что в солянокислых растворах могут образовываться хлоридные комплексы  $\text{Э}(\text{III})$ , нами в качестве подвижной фазы были использованы также растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Показана независимость результатов от природы кислоты в случае  $\text{Bi}^{3+}$ . Следовательно, хлоридные комплексы висмута при данных условиях практически не образуются. Для подавления гидролиза 0,5 М  $\text{Sb}^{3+}$  требуется более высокая концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3,5 М) по сравнению с соляной кислотой (2,0 М). Это следует

объяснить тем, что при использовании растворов HCl в качестве подвижной фазы в подавлении гидролиза  $Sb^{3+}$  участвуют не только ионы водорода, но и хлора, образующие комплексные соединения состава



Ионы  $Bi^{3+}$  более склонны к гидролизу, чем  $Sb^{3+}$ . Это доказывается тем, что для полного подавления гидролиза  $Sb^{3+}$  требуется более высокая концентрация HCl, чем для  $Bi^{3+}$  той же концентрации. Это различие хорошо объясняется расположением указанных элементов в периодической системе.

*Таблица 3*

Концентрации HCl, предотвращающие гидролиз  $\text{Э}^{3+}$  заданной концентрации

$C_{\text{Э}^{3+}}, \text{M}$	$C_{\text{HCl}}, \text{M}$	
	$\text{Э}=\text{Bi}$	$\text{Э}=\text{Sb}$
0,01	0,5	1,0
0,10	1,0	1,5
0,50	1,5	2,0

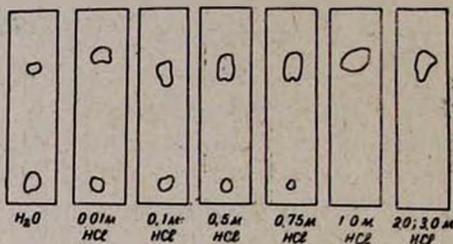


Рис. 1. Хроматограмма гидролиза 0,1M раствора  $Bi(III)$  в зависимости от концентрации кислоты.

Гидролиз вышеуказанных ионов изучали также при температурах 30—80°. При постепенном повышении температуры величина площади цветного пятна, соответствующего  $\text{Э}^{3+}$  (выше стартовой линии), постепенно уменьшается, а величина площади пятна на стартовой линии (соответствующего осадка), напротив, растет. Это означает, что с повышением температуры равновесие смещается в сторону образования продуктов гидролиза. Установлено, что выше 40° в 0,1 M водном растворе  $\text{Э}^{3+}$  практически полностью гидролизуются, поскольку при этом цветное пятно обнаруживается только на стартовой линии (рис. 2).

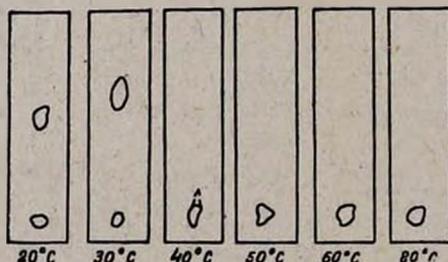


Рис. 2. Хроматограмма гидролиза 0,1 M раствора  $Bi(III)$  в водном растворе в зависимости от температуры.

Полученные данные показывают, что модифицированный диатомит Джрадорского месторождения пригоден в качестве сорбента-носителя для изучения гидролиза методом тонкослойной хроматографии. В частности, показано, что ТСХ может быть использована для установления той минимальной концентрации минеральной кислоты, при ко-

торой гидролиз элемента заданной концентрации полностью подавляется. По этому параметру наши результаты хорошо согласуются с данными, полученными спектрофотометрическим методом для Bi (III) [15].

## ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՆ ՈՐՊԵՍ ՀԻԴՐՈԼԻԶԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՄԵԹՈԴ

### 1. ԲԻՍՄՈՒՏԻ (III) և ՍԱՐԻՐԻ (III) ՀԻԴՐՈԼԻԶԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Գ. ԱՆԻՐՈՆԻԿԱՇՎԻԼԻ, Ս. Ե. ԳԱՍԳԱՐՅԱՆ և Ա. Գ. ՔԱՆԿԱՆԻԱՆ

Նրբաշերտ ջրամատոգրաֆիական մեթոդով ուսումնասիրված է Bi(III) և Sb(III) իոնների հիդրոլիզը կախված վերջինների կոնցենտրացիայից, լուծույթի ջերմաստիճանից և թթվայնությունից:

Փորձնականորեն որոշված է թթվի այն կոնցենտրացիան, որի դեպքում նշված իոնների կոնցենտրացիան լրիվ ճնշվում է, ընդ որում Sb(III)-ի հիդրոլիզի աստիճանը գերազանցում է Bi(III)-ի հիդրոլիզի աստիճանին:

Հաստատված է, որ 40°-ից բարձր ջերմաստիճանում հետազոտվող իոնները հիդրոլիզվում են, վերածվելով վիամուտիլ և ստիբիլ իոնների:

## THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY AS A METHOD FOR INVESTIGATION OF HYDROLYSIS

### 1. INVESTIGATION OF HYDROLYSIS OF BISMUTE (III) AND ANTIMONY (III)

T. G. ANDRONIKASHVILY, S. Ye. GASPARIAN and A. G. KANKANIAN

Hydrolysis in thin-layer of diatomite of Bi(III) and Sb(III) are studied and the optimum conditions are given.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Odirambo D., Desal N. C., — J. Apple. Chem. and Biotechnol., 1972, vol. 21, № 11, p. 335; PЖХ—1973, 7Б1660.
2. Такэути Цугуо, Судзуки Ёсэхито, Ямадзакі Ютака. — Бунсэки. Кагаку (Japan Analyst), 1969, vol. 18, № 4, p. 459; PЖХ—1970, 2Г69.
3. Kunzi P., Baumler J., Obersteg J. — Dtsch. Z. ges. Gerichtl. Med., 1962, vol. 52, № 4, p. 605; PЖХ—1963, 9Г189.
4. Шин В. А., Ляч П. М., Конохов В. П. — Тр. Сахалин. комплекса НИИ дальневост. центра АН СССР, 1975, вып. 35, с. 90.
5. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 3, с. 207.
6. Гаспарян С. Е., Қанқания А. Г. — Уч. зап. ЕГУ, 1974, № 2, с. 57.
7. Гаспарян С. Е., Қанқания А. Г., Гаспарян С. Г. — Молодой научный работник ЕГУ, 1975, № 2, 22, с. 116.
8. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е., Тиликян А. С. — Уч. зап. ЕГУ, 1975, № 3, с. 69.
9. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1977, № 2, с. 94.
10. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1979, № 1, (140), с. 74.
11. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1980, № 1 (143), с. 95.
12. Волинец М. П., Ермаков А. Н., Гинзбург С. И., Фомина Т. В., Фомина Т. А. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 7, с. 1322.
13. Тамару К. — Капиллярная химия, М., Мир, 1983, с. 210.
14. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1978, № 2 (138), с. 95.
15. Антонович В. П., Невская Е. М., Шелихина Е. И., Назаренко В. А. — ЖНХ, 1975, т. 20, № 11, с. 2968.

## ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА В СИСТЕМЕ ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО—ЖИДКОСТЬ

Л. А. ХАЧАТРЯН, К. Б. ЭМИРЗЯН, Р. А. КАЗАРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН  
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 1 VII 1985

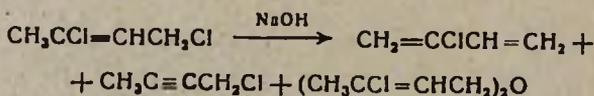
Исследовано влияние катализаторов межфазного переноса на дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутена (1,3-ДХБ-2) в хлоропрен в присутствии основных агентов в системе твердое вещество—жидкость. Установлено, что наиболее эффективно применение полиэфира дибензо-18-краун-6 в среде толуола.

Табл. 1, библиографические ссылки 9.

1,3-Дихлор-2-бутен (ДХБ-2) обладает высокой реакционной способностью вследствие наличия в его молекуле подвижного аллильного атома хлора. Синтезы на базе 1,3-ДХБ-2 имеют также практическое значение, поскольку он является многотоннажным отходом производства хлоропрена из ацетиленов [1]. Известны работы по дегидрохлорированию 1,3-ДХБ-2 в хлоропрен действием едкого кали [2] или различных пористых носителей [3—5] при 180—300°. Однако эти методы не нашли широкого применения в препаративной или промышленной органической химии из-за трудностей, связанных с проведением эксперимента при высоких температурах и выделением легкополимеризующегося хлоропрена.

В настоящей работе исследовано влияние катализаторов межфазного переноса на дегидрохлорирование 1,3-ДХБ-2 в хлоропрен под действием гранулированного едкого натра.

Установлено, что образование целевого продукта реакции—хлоропрена—сопровождается побочной реакцией, приводящей к 1-хлор-2-бутину (выход до 15%, наличие в смеси продуктов подтверждено идентификацией по ГЖХ с заведомым образцом, синтезированным по [8]). Наблюдается также побочное образование ди(3-хлор-2-бутенилового) эфира с выходом до 34% [9].



Показано, что хлоропрен можно получить с высоким выходом дегидрохлорированием 1,3-ДХБ-2 под действием едкого натра при относительно низких температурах (30—50°) в присутствии различных катализаторов межфазного переноса—диметилбензил (C<sub>10</sub>—C<sub>13</sub> алкил)—аммонийхлорида (катамин АБ), окиси диметил (C<sub>10</sub>—C<sub>13</sub> алкил)амина.

(ОДАА), полиэфира дибензо-18-краун-6 и неорганического носителя — окиси алюминия.

Таблица

Дегидрохлорирование 1,3-ДХБ-2 в хлоропрен в присутствии едкого натра и катализаторов межфазного переноса (продолжительность реакции 2 ч)

№ опыта	Катализатор	Количество добажки <sup>а)</sup> по 1,3-ДХБ-2	Температура реакции, °С	Растворитель	Мольное соотношение щелочи и 1,3-ДХБ-2	Конверсия 1,3-ДХБ-2, %	Выход хлоропрена, %	Выход побочных продуктов, %	
								1-хлор-2-бутин	бис(3-хлор-2-бутениловый) эфир
1	—	—	50	—	1,1:1	18	90	6	4
2	—	—	50	—	2,5:1	24	74	12	16
3	Катамин АБ	2	50	—	2:1	81	76	12	12
4	Катамин АБ	2	50	—	2,5:1	84	78	12	10
5	Катамин АБ	2	50	—	3:1	84	78	12	10
6	Катамин АБ	0,1	50	—	2,5:1	47	85	8	7
7	Катамин АБ	0,5	50	—	2,5:1	54	80	10	10
8	Катамин АБ	1,0	50	—	2,5:1	75	76	13	11
9	Катамин АБ	4,0	50	—	2,5:1	84	78	12	10
10	ОДАА	2	50	—	2,5:1	80	76	12	12
11	Окись алюминия	2	50	—	2,5:1	24	94	4	2
12	Окись алюминия	10	50	ГМФТА	2,5:1	26	93	5	2
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	50	—	2,5:1	90	80	10	10
14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	30	Толуол	2,5:1	53	98	2	0
15	Катамин АБ <sup>б)</sup>	2	50	—	2,5:1	65	71	10	19
16	Катамин АБ <sup>б)</sup>	2	50	—	2,5:1	65	56	10	34
17	Катамин АБ	2	75	—	2,5:1	86	82	10	8
18	Катамин АБ	2	100	—	2,5:1	92	87	8	5
19	Катамин АБ <sup>г)</sup>	2	50	—	2,5:1	83	80	8	12
20	Катамин АБ <sup>д)</sup>	2	50	—	2,5:1	38	85	7	8
21	Катамин АБ	2	50	ДМСО	2,5:1	91	80	15	5
22	—	2	30	ДМСО	2,5:1	82	80	15	5
23	Катамин АБ	2	30	ДМСО	2,5:1	90	83	13	4
24	Катамин АБ	2	30	МП	2,5:1	92	81	14	5
25	Катамин АБ	2	30	ДМАА	2,5:1	87	79	12	9
26	Катамин АБ	2	30	ГМФТА	2,5:1	93	83	12	5
27	Катамин АБ <sup>е)</sup>	2	30	ГМФТА	2,5:1	93	83	12	5
28	Дибензо-18-краун-6	10	30	ГМФТА	2,5:1	98	93	5	2
29	—	—	30	Толуол	2,5:1	27	74	12	15
30	Катамин АБ	2	30	Толуол	2,5:1	70	82	8	10
31	Дибензо-18-краун-6	10	30	Толуол	2,5:1	81	100	0	0

а) Использовали безводные катамин АБ и ОДАА. б) В присутствии 10 вес. % (по NaOH) воды. в) В присутствии 25 вес. % (по NaOH) воды. г) В присутствии едкого калм. д) В присутствии гидроксида лия. е) Повторное использование ГМФТА.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что в отсутствие растворителя из использованных катализаторов в процессе дегидрохлорирования 1,3-ДХБ-2 под действием едкого натра наиболее эффективным является катамин АБ. Применение 2% катамина АБ при 50° и мольном соотношении NaOH к 1,3-ДХБ-2 2,5:1 приводит к увеличению степени конверсии 1,3-ДХБ-2 по сравнению с холостым опытом на 60%, выхода хлоропрена—на 4% (оп. 2, 4). Повышение температуры реакции до 100° (оп. 18) с одновременной отгонкой хлоропрена из реакционной колбы несколько повышает степень конверсии 1,3-ДХБ-2 (92%) и выход хлоропрена (87%).

Показано также, что применение неорганического носителя—окиси алюминия—при дегидрохлорировании 1,3-ДХБ-2 без растворителя и в диметилсульфоксиде (ДМСО) или толуоле мало способствует протеканию реакции, что согласуется с данными [6] (оп. 11—14). Из таблицы следует (оп. 15, 16), что добавка воды в процессе дегидрохлорирования 1,3-ДХБ-2 увеличивает долю побочного бис (3-хлорбутенилового) эфира. В отличие от едкого кали (оп. 19), который приводит к аналогичному с едким натром результату, при использовании гидроокиси лития (оп. 20) степень конверсии 1,3-ДХБ-2 резко уменьшается.

Исследовано влияние диполярных растворителей (ДМСО, 1-метил-2-пирролидон—МП, N,N-диметилацетамид—ДМАА, гексаметилфосфотриамид—ГМФТА) на дегидрохлорирование 1,3-ДХБ-2 в присутствии едкого натра и различных катализаторов. Лучшие результаты получены при использовании ГМФТА в присутствии дибензо-18-краун-6 (конверсия 1,3-ДХБ-2 98%, выход хлоропрена 93%). Применение диполярных растворителей позволяет снизить температуру реакции от 50 до 30° (оп. 22—31), что уменьшает долю полимеризации хлоропрена. Отдельным опытом на примере ГМФТА показана возможность повторного использования растворителя (оп. 27). Положительное влияние диполярных растворителей можно объяснить сольватацией катиона соли, благодаря чему анион становится весьма реакционноспособным.

Изучено также влияние неполярного растворителя—толуола—на дегидрохлорирование 1,3-ДХБ-2 в присутствии вышеперечисленных катализаторов (оп. 14, 29—31). Показано, что и в этом случае оптимальным является проведение дегидрохлорирования в присутствии дибензо-18-краун-6 [7]. При этом (оп. 31) реакция протекает селективно (выход хлоропрена достигает 100%), хотя конверсия 1,3-ДХБ-2 в этом случае несколько ниже.

### Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с катализатором, неподвижная фаза—4% апиезона L и 4% полиэтиленгликоля на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 150°. 1-Хлор-2-бутин и бис (3-хлор-2-бутениловый) эфир идентифицировали хроматографически с известными образцами, полученными по [8, 9] и по ИК спектру.

а) *Опыты при 30—50°.* Смесь 12,5 г 1,3-ДХБ-2, соответствующего количества NaOH, 0,012 г неозона «Д» и 0,1—10 вес. % катализатора меж-

фазного переноса перемешивали в круглодонной колбе с рубашкой. Через 2 ч реакционную смесь переводили в делительную воронку, промывали водой, отделяли органический слой, сушили над  $\text{CaCl}_2$ , взвешивали и подвергали ГЖХ с целью определения конверсии 1,3-ДХБ-2 и выхода хлоропрена.

б) *Опыты при 75—100°*. В четырехтубусную колбу с рубашкой, снабженной мешалкой, термометром, дефлегматором и воронкой для 1,3-ДХБ-2, помещали 10 г сухого едкого натра и 0,1 вес. % неозона «Д» (по 1,3-ДХБ-2) и при перемешивании прикапывали смесь 1,3-ДХБ-2 и 2 вес. % катамина АБ. Образовавшийся хлоропрен отгоняли через дефлегматор, после охлаждения собирали в приемнике, сушили над  $\text{CaCl}_2$  и подвергали ГЖХ.

1,3-ԻԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ԴԵԻԿԼՈՐՈՒՄՔԼՈՐՈՒՄԸ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ  
ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ՊԻՆԻ  
ՆՅՈՒԹ-ՀԵՂՈՒԿ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Կ. Բ. ԷՄԻՐԶՅԱՆ, Ր. Ն. ՂԱԶԱՐՅԱՆ,  
Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է միջֆազային կատալիզատորների ազդեցությունը քլորոպրենի ստացման ժամանակ 1,3-դիքլոր-2-բուտենի դեհիդրոքլորացման վրա հիմնային ազնեանների ներկայությամբ պինդ նյութ—հեղուկ համակարգում:*

*Հաստատված է, որ ալիլի արդյունավետ է գործում դիբենզո-18-կրաուն-6 պոլիէֆիրը տուլուլի միջավայրում:*

DEHYDROCHLORINATION OF 1,3-DICHLORO-2-BUTENE INTO  
CHLOROPRENE UNDER CONDITIONS OF PHASE-TRANSFER  
CATALYSIS IN A SOLID-LIQUID SYSTEM

L. A. KHACHATRIAN, K. B. EMIRZIAN, R. H. GHAZARIAN,  
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSIAN

The effect of phase-transfer catalysts on the dehydrochlorination of 1,3-dichloro-2-butene into chloroprene in the presence of basic agents in a solid-liquid system has been studied. Polyester dibenzo-18-crown-6 in toluene has been shown to be the most effective one.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Исагулянц В. Н., Татевосян Г. Т., Есаян Г. Т.—Усп. хим., 1950, с. 19 № 6, с. 744.
2. Клебанский А. Л., Чевьячлова К. К., Бельнская А. Л.—ЖПХ, 1936, т. 9, № 11, с. 1985.
3. Пат. 1219472 (1966), ФРГ—Sennewald K., Bogt W., Baader H., C. A., 1966, vol. 65, p. 12107.
4. Richter P.—Chem. Prumysl., 1957, vol. 7, № 5, p. 268.
5. Чухаджян Г. А., Куколев В. П., Балюшина Н. А., Матосян В. А.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 307.
6. Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 32.

7. Вебер В., Гокель Г. — Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир., 1980, с. 26.
8. Hatch L. F., Chlola V. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, № 12, p. 360.
9. Клебанский А. Л., Чевычалова К. К. — Синт. науч., 1985, № 6, с. 16.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 40—44 (1987 г.)

УДК 547.833.3+547.435

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

XXVI СИНТЕЗ N-АРИЛАЛКАНОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
4-СПИРОЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ  
И 1-(3',4'-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-1-ЦИКЛОАЛКИЛМЕТИЛАМИНОВ,  
ОБЛАДАЮЩИХ  $\beta$ -АДРЕНОБЛОКИРУЮЩИМ СВОЙСТВОМ

Г. К. АПРАПЕТЯН, Ж. С. АРУСТАМЯН, О. С. НОРАВЯН,  
К. Ж. МАРКАРЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

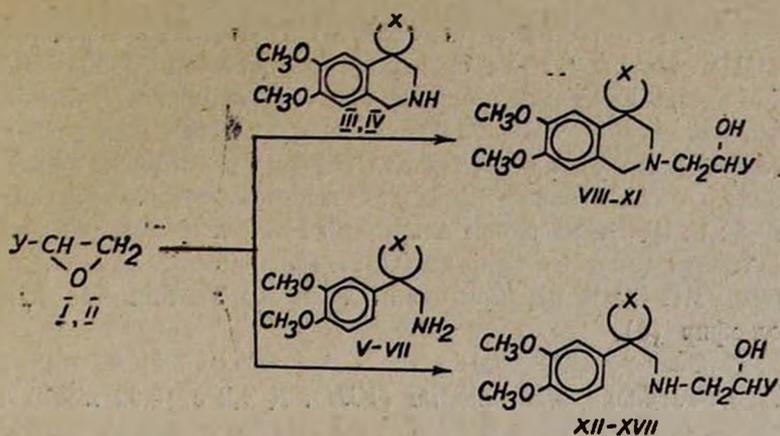
Поступило 24 VI 1985

Конденсацией 4-спирозамещенных-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и соответствующих нециклических аминов с окисью *m*-нитростирола и 3-фенокси-1,2-эпоксипропаном получены соответствующие N-арилалканольные производные. Изучены их  $\beta$ -адреноблокирующие и антиаритмические свойства.

Табл. 1, библиографические ссылки 9.

Ранее нами были описаны производные изохинолина, арилалкиламинов и замещенных ариламиноалканолов, обладающие сердечно-сосудистым действием [1—3]. С целью получения новых  $\beta$ -адреноблокирующих средств и изучения влияния арилалкильного заместителя у атома азота на эти свойства получены новые производные аминоктанолов и аминокпропанолов, в которых аминный фрагмент представляет собой арилциклопентил-, циклогексил- 4-тетрагидропиранилметиламины или их жесткий структурный аналог—4-спирозамещенный 1, 2, 3, 4-тетрагидроизохинолин:

Для синтеза целевых продуктов исходили из 3-фенокси-1,2-эпоксипропана (I) и окиси *m*-нитростирола (II). Эпоксиды I и II вводились во взаимодействие с 6,7-диметокси-4,4'-спироциклопентан- или 4,4'-спиротетрагидропиран-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинами (III, IV), а также с 1-(3',4'-диметоксифенил)-1-циклопентил-(V), 4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил-(VI) и 1-циклогексилметиламинами (VII) в кипящем изопропиловом спирте, в присутствии каталитических количеств воды [3]. При этом выходы продуктов с замещенными 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинами III, IV сравнительно ниже, чем с соответствующими первичными аминами V—VII (табл.), что обусловлено решающей ролью стерических факторов при раскрытии эпоксидного кольца по типу SN2 [4].



- I, Y =  $C_6H_5OCH_2$ ; II, Y =  $(m-NO_2)C_6H_4$ ; III, V, X =  $(CH_2)_4$ ; IV, VI, X =  $(CH_2CH_2)_2O$ ;  
 VII, X =  $(CH_2)_5$ ; VIII, XII, X =  $(CH_2)_4$ , Y =  $CH_2OC_6H_5$ ;  
 XVI, X =  $(CH_2)_5$ , Y =  $CH_2OC_6H_5$ ; IX, XIII, X =  $(CH_2CH_2)_2O$ , Y =  $CH_2OC_6H_5$ ;  
 XVII, X =  $(CH_2)_5$ , Y =  $(m-NO_2)C_6H_4$ ; X, XIV, X =  $(CH_2)_4$ , Y =  $(m-NO_2)C_6H_4$ ;  
 XI, XV, X =  $(CH_2CH_2)_2O$ , Y =  $(m-NO_2)C_6H_4$ .

Для подтверждения строения полученных соединений применение ИК спектров ограничивается выявлением поглощения ОН групп (соединения X, XI) и NH, ОН групп (соединения XII, XIII, XVII) при 3090—3110 и 3180—3220  $cm^{-1}$ , соответственно. В ПМР спектрах наряду с наличием в структурах XII—XVII протонов с близкими значениями хим. сдвигов, четко различаются сигналы протонов алкоксильных групп с химическими сдвигами 3,6—4,0 м. д. и ароматических колец с 6,6—7,4 м. д. В масс-спектрах IX, XII и XIII, помимо значений молекулярных ионов, имеется ряд осколков, характерных для распада подобных структур [5].

$\beta$ -Адреноблокирующее действие гидрохлоридов VIII—XVII было изучено на наркотизированных нембуталом (50 мг/кг—внутрибрюшинно) белых крысах [6, 7]. Опыты показали, что большинство из изученных соединений не оказывают выраженного влияния на положительный хронотропный ( $\beta_1$ ) и депрессорный ( $\beta_2$ ) эффекты изадрина, кроме соединений XII и XVI, которые вызывают значительное блокирующее действие на  $\beta_1$  и  $\beta_2$ -адренорецепторы, и гидрохлорида XI, проявляющего умеренное и кратковременное  $\beta_1$ -адреноблокирующее действие.

Для определения антиаритмической активности гидрохлоридов VIII—XVII использован метод определения порога фибрилляции предсердий у наркотизированных гексеналом кошек [8]. Соединения вводились в бедренную вену в дозах 1 и 3 мг/кг. В результате установлено, что среди изученных веществ в дозе 3 мг/кг слабой антиаритмической активностью обладает гидрохлорид XVI и умеренной—XIV.

Таким образом, поиск  $\beta$ -адреноблокаторов в ряду производных тетрагидроизохинолина и арилалкиламинов целесообразно провести среди последних.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 (ГДР) в вазелиновом масле, ПМР спектры  $^1\text{H}$ —на спектрометре «Varian T-60» (США), 60 МГц. Химические сдвиги приведены в м. д. ( $\delta$  шкала) относительно внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ-1320 с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проведена: А—на пластинке "Silufol-254" в системе бензол—этилацетат—метанол (6 : 1 : 1), Б—на окиси алюминия II степени активности в системе хлороформ—ацетон—эфир (2 : 1 : 1). Проявитель—пары йода. Гидрохлориды VIII—XVII перекристаллизованы из ацетона (а) или смеси этанол—эфир (б).

*N*-(2'-Гидрокси-3'-фенокси)пропил -6,7 - диметокси - 4 - спироциклопентан-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (VIII). К 4,9 г (0,02 моля) тетрагидроизохинолина III [9] в 50 мл изопропилового спирта прибавляют 4,5 г (0,03 моля) эпоксида I и 2—3 капли воды. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником 8—9 ч. После отгонки растворителя остаток перегоняют и действием эфирного раствора хлористого водорода переводят в гидрохлорид.

Аналогично получены соединения IX—XI (табл.).

Масс-спектр гидрохлорида IX: 413 ( $\text{M}^+$ , 22), 277 (20), 276 (100), 234 (9), 233 (10), 229 (9), 192 (5), 189 (9), 165 (8).

Таблица

Гидрохлориды *N*-арилалканольных производных 4-спирозамещенных 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов VIII—XI и 1-(3,4-диметоксифенил)-1-цикло-алкилметиламинов XII—XVII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C/1 мм (основания)	Найдено, %		Вычислено, %		$R_f$ (система)
				N	Cl	N	Cl	
VIII	55	136—137 (а)	234—235	2,87	7,83	3,22	8,17	0,74 (А)
IX	53	124—125 (а)	237—240	3,37	8,06	3,11	7,88	0,72 (А)
X	50	227—228 (а)	**	6,04	7,70	6,24	7,88	0,65 (Б)
XI	45	151—152 (в)	223—225	6,31	7,28	6,07	7,62	0,54 (Б)
XII	65	107—108 (б)	227—230	3,12	8,70	3,31	8,40	0,67 (А)
XIII	60	153—154 (б)	238—240	3,33***	7,70	3,19	8,09	0,41 (А)
XIV	84	157—158 (а)	208—210	6,80	7,70	6,46	8,11	0,69 (Б)
XV	70	131—132 (а)	207—209	6,29	7,97	6,19	7,83	0,68 (А)
XVI	54	95—96 (а)	232—235	3,20	8,53	3,21	8,13	0,66 (А)
XVII	80	155—156 (а)	209—210	6,60	8,16	6,21	7,86	0,71 (Б)

\* Приведены номера оснований.

\*\* Вещество не перегнано.

\*\*\* Имеется полный анализ оснований. Найдено %: С 69,21; Н 7,80; N 3,55. Вычислено %: С 68,82; Н 7,78; N 3,48.

1-(3',4'-Диметоксифенил)-1-[*N*-(2''-гидрокси-3''-фенокси)-пропил]-циклопентилметиламин (XII). Смесь 4,7 г (0,02 моля) амина V [9] и 1,5 г (0,01 моля) эпоксида I в 50 мл изопропилового спирта кипятят с

обратным холодильником 8—9 ч. После отгонки растворителя перегоняют избыток исходного амина и целевой продукт. Последний переводят в гидрохлорид (табл.).

Аналогично получены XIII—XVII (табл.).

Масс-спектр гидрохлорида XII: 385 ( $M^+$ , 4), 278 (3), 248 (4), 219 (3), 206 (11), 205 (33), 204 (11), 181 (45), 180 (100), 164 (9), 151 (5+), 133 (8), 107 (16), 94 (5), 91 (5), 86 (25).

Гидрохлорид XII. Спектр ПМР ( $D_2O$ ): 1,4—2,0 м [8H,  $(CH_2)_4$ ], 3,0 д (2H,  $CHCH_2N$ ), 3,3 с (2H,  $\frac{\vee}{\vee}CCH_2N$ ), 3,6 и 3,7 с (6H,  $3CH_2O$ ), 3,8—4,3 м (3H,  $CH_2O$  и  $CHOH$ ), 6,6—7,4 м (8H, H аромат.).

Масс-спектр гидрохлорида XIII. 401 ( $M^+$ , 3), 294 (3), 264 (4), 222 (9), 221 (15), 191 (8), 181 (49), 180 (100), 163 (14), 151 (22), 133 (7), 121 (3), 107 (13), 86 (14), 77 (15).

Гидрохлорид XIII. Спектр ПМР ( $D_2O$ ): 1,8—2,6 м (4H,  $CH_2CCH_2$ ), 3,1 д (2H,  $CHCH_2N$ ), 3,4 с (2H,  $CCH_2N$ ), 3,7 и 3,8 с (6H,  $2CH_2O$ ), 3,9—4,3 м (7H,  $3CH_2O$  и  $CHOH$ ), 6,8—7,4 м (8H, H аромат.).

Гидрохлорид XVI. Спектр ПМР ( $CD_3OD$ ): 1,4—2,4 м [10H,  $(CH_2)_5$ ], 3,0—3,4 м (4H,  $2CH_2N$ ), 3,8 и 3,9 с (6H,  $2CH_2O$ ), 4,0—4,4 м (3H,  $CH_2O$  и  $CHOH$ ), 6,8—7,4 м (8H, H аромат.).

### ԻԶՈՔԻՆՈԼԻՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXVI.  $\beta$ -ԱՐԻԲԵՆԱՄԵԿՈՒՍԱՑՆՈՂ ՀԱՏԿՈՒԹՅԱՄԲ ՕԺՏՎԱԾ 4-ՍՊԻՐՈՏՆԵՂԱԿԱԿԱԿԱԾ 1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԻԴՐՈՒԳՈՔԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ԵՎ 1-(3',4'-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻՆՅԵՆԻԼ)-1-ՑԻԿԼՈԱԿԻԼ-ՍԵԹԻԿԱՄԻՆՆԵՐԻ Ռ-ԱՐԻԿԱԿԱՆՈԼԱՑԻՆ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Գ. Կ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ժ. Ս. ԱՐՈՒՍԱՄՅԱՆ, Է. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ,  
Կ. Ժ. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

4-Սպիրոտեղակալված 1, 2, 3, 4-տետրահիդրոքինոլինների և համապատասխան շղիկված ամինների փոխազդեցությամբ մ-նիտրոստիրոլի օքսիդի և 3-ֆենօքսի-1,2-էպօքսիպրոպանի հետ ստացվել են համապատասխան N-արիլականոլային ածանցյալները: Ուսումնասիրված են նպատակային միացություններին բերող ռեակցիաների իրականացման պայմանները, ինչպես նաև ստացված միացությունների սպեկտրալ տվյալները, նրանց  $\beta$ -ադրենամեկուսացնող և հակաարիթմիկ հատկությունները:

### ISOQUINOLINE DERIVATIVES

XXVI. SYNTHESIS OF N-ARYLALKANOL DERIVATIVES OF 4-SPIROSUBSTITUTED 1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINES AND 1-(3',4'-DIMETHOXYPHENYL)-1-CYCLOALKYLMETHYLAMINES DISPLAYING  $\beta$ -ADRENOBLOCKING PROPERTIES

G. K. HAYRAPETIAN, Zh. S. ARUSTAMIAN, H. S. NORAVIAN,  
K. Zh. MARKARIAN and E. A. MARKARIAN

By the interaction of 4-spirosubstituted 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines and corresponding non-cyclized amines with *m*-nitrostyrene oxide

and 3-phenoxy-1,2-epoxypropane corresponding N-aminoalkanois have been obtained.  $\beta$ -Adrenoblocking and antiarrhythmic properties of the obtained compounds have been studied.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С., Маркарян К. Ж. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 7, с. 591.
2. Айрапетян Г. К., Аветисян А. С., Маркарян Э. А., Алексанян Р. А., Погосян А. В., Авакян О. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 533.
3. Бархударян М. Р., Вартанян А. А., Норавян О. С., Авакян О. М. — Арм. хим. ж. 1984, т. 37, № 10, с. 703.
4. Авакян О. М., Норавян А. С. — Биол. ж. Арм., 1976, т. 29, № 1, с. 41.
5. Норавян О. С., Авакян О. М. — Ж. эксп. и клин. мед., 1976, т. 16, № 3, с. 8.
6. Берн Г. — Функции химических передатчиков вегетативной нервной системы. М., ИЛ, 1961, с. 45.
7. Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С. — ХГС, 1973, № 5, с. 679.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 44—48 (1987 гг.)*

УДК 547.88+547.372

## СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСААЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА

Л. Л. НИКОГОСЯН, А. А. ПОГОСЯН, В. А. ОВАСАПЯН,  
А. А. МАТНИШЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА». Ереван

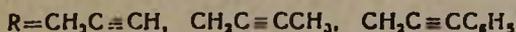
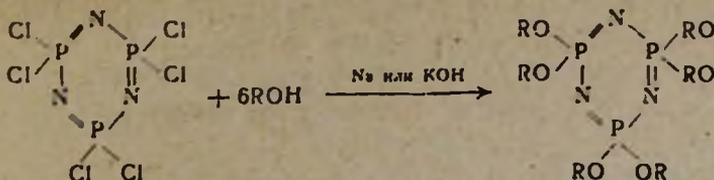
Поступило 14 I 1986

Синтезирован ряд новых мономеров—алкинилоксипроизводных циклотрифосфазена и исследована их термическая полимеризация. Показано, что процесс осуществляется за счет ацетиленовых групп.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Полноорганофосфазены обладают высокой термо- и огнестойкостью. Известно, что органоциклофосфазены, содержащие алкоксильные группы, не способны к термической и каталитической полимеризации из-за процессов деструкции или изменения циклов [1]. Представлялось интересным синтезировать алкоксильные производные циклотрифосфазена с  $\beta, \gamma$ -тройной связью в алкоксильной группе. Можно было полагать, что полимеризация таких соединений легко произойдет в сравнительно мягких условиях полимеризации ацетиленовых эфиров, приводя к образованию огне- и термостойких полимеров.

Синтез ацетиленовых эфиров осуществлен нами взаимодействием гексахлорциклофосфазена с соответствующими ацетиленовыми спиртами в присутствии щелочных агентов.



Проведенные исследования показали, что гексахлорциклотрифосфазен легко реагирует с 6-кратным мольным количеством бутин-2-илового спирта (с 20% избытком) в ТГФ с образованием продукта замещения шести атомов хлора с высокими выходами и чистотой.

Аналогичные результаты были получены при переходе к 3-фенилпропин-2-иловому спирту.

Для бутин-2-илового и 3-фенилпропин-2-илового спиртов было изучено влияние природы растворителя и щелочного агента на ход реакции нуклеофильного замещения. Как видно из таблицы, из примененных растворителей наилучшие выходы получаются в ТГФ и диоксане. Переход к диэтиловому эфиру приводит к уменьшению как выходов, так и чистоты полученных продуктов. Сказанное в еще большей степени относится к бензолу. Замена металлического натрия едким кали также сопровождается понижением выходов и чистоты.

Продукт взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена с пропаргиловым спиртом с выходом 62% был получен в бензоле в присутствии КОН. Сравнительно низкий выход объясняется экзотермической полимеризацией пропаргилового спирта [2] и смолообразованием.

Очистку жидких продуктов проводили при помощи колоночной хроматографии на окиси алюминия.

Таблица

Условия синтеза в присутствии металлического натрия соединений общей формулы  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OR})_6$

R	Условия синтеза			Выход, %	Содержание хлора, %
	растворитель	T, °C	время, ч		
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	Бензол*	65—70	12	62,3	0,7
	ТГФ	30—35	4	85,5	—
	1,4-Диоксан	30—35	4	82,8	—
	Диэтиловый эфир	30—32	4	80,5	0,5
	Бензол	30—35	6	78,3	1,5
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	Бензол*	65—70	12	73,0	1,8
	ТГФ	30—35	4	97,8	—
	1,4-Диоксан	30—35	4	96,5	—
	Диэтиловый эфир	30—32	4	86,1	0,2
	Бензол	30—35	6	85,0	1,0
	Бензол*	65—70	12	80,3	1,5

\* Щелочный реагент КОН.

Чистота полученных соединений установлена на основании данных ТСХ, а строение—данных ИК и ПМР спектроскопии.

Оказалось, что полученные мономеры полимеризуются уже начиная с температуры 100°, при 100—150° скорости контролируемы, выше 150° имеет место тепловой взрыв.

Активность полученных мономеров к термической полимеризации в зависимости от заместителей у ацетиленовой группы падает в ряду  $\text{H}_3\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

В ИК спектрах полученных полимеров не наблюдается полосы ацетиленовых связей и появляются полосы в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие полисопряжению, что наряду с данными ЭПР ( $10^{17}$ — $10^{18} \text{ спин/г}$ ) подтверждает образование полиеновой структуры.

Полученные полимеры отличаются высокой термостойкостью. Начало термораспада и термостойкость полученных полимеров зависят от заместителей в пропинильной группе. Если для  $\text{C}_6\text{H}_5$  термораспад начинается при 360°, а потеря веса при 500° составляет 18%, то для  $\text{CH}_3$  эти величины соответствуют 400° и 10%, а для  $\text{H}$ —420° и 5%.

### Экспериментальная часть

ИК спектры образцов сняты в виде суспензии в вазелиновом масле или пленок на спектрофотометре UR-20 в диапазоне  $400$ — $3700 \text{ см}^{-1}$ , ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer» с рабочей частотой 60 МГц, в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ , ЭПР спектры—на приборе Е-3 «Вариан», дифференциальный термический анализ проведен на дериватографе «Паулик, Паулик и Эрдей», ТСХ—на пластинках «Silufol-UV 254» в системе растворителей бензол—ацетон (30:1), проявитель—йод.

Гексахлорциклотрифосфазен [3], бутин-2-ол [4] 3-фенилпропин-2-ол [5] получены известными методами.

Гекса(пропин-2-илокси)циклотрифосфазен. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и насадкой Дина-Старка, поместили 3,92 г (0,07 моля) пропаргилового спирта, 5,04 г (0,09 моля) едкого кали и 60 мл бензола. Смесь в атмосфере азота кипятили до полного удаления воды. Затем при перемешивании прикапывали раствор 3,48 г (0,01 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 15 мл сухого бензола. После добавления всего количества раствора реакционную смесь продолжали перемешивать 12 ч при 65—70°. Охлаждали, отфильтровывали и растворитель отгоняли в вакууме. Остаток в перегонной колбе растворяли в ацетоне и высаживали водой (на 1 г вещества—2 мл ацетона и 20 мл воды). Полученную желтую маслянистую жидкость очищали на колонке с окисью алюминия, элюируя смесью бензол-ацетон в соотношении 30:1 (по объему). Качество разделения контролировали при помощи ТСХ. Выход продукта 2,9 г (62%). Найдено %: С 46,7; Н 3,8; N 9,21; P 19,7.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{P}_3\text{O}_6$ . Вычислено %: С 46,45; Н 3,87; N 9,03; P 19,97. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3300 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1240 ( $\text{P}=\text{NP}$ ), 1160 ( $\text{POC}$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 3,4—3,7 м ( $\text{H}$ ,  $\equiv\text{CH}$ ), 4,5—4,8 м ( $2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2$ ).

Гекса(бутин-2-илокси)циклотрифосфазен. а) К раствору 11,2 г (0,16 моля) бутин-2-ола в 80 мл сухого ТГФ добавляли 3,45 г (0,15 мо-

ля) натрия так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 35° и при этой температуре в атмосфере сухого азота продолжали перемешивание до полного реагирования натрия. К образовавшемуся натриевому производному прикапывали раствор 6,96 г (0,02 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 25 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при 30—35°. Отфильтровывали и растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса. Остаток растворяли в ацетоне, осаждали водой и перекристаллизовали из этанола. Получили 9,4 г (85%) кристаллического продукта с т. пл. 59—60°. Найдено %: С 52,53; Н 5,62; N 7,66; Р 16,75,  $C_{24}H_{30}N_3P_3O_6$ . Вычислено %: С 52,46; Н 5,50; N 7,76; Р 16,91. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2250 ( $C\equiv C$ ), 1240 ( $P=NP$ ), 1160 (РОС), ПМР спектр,  $\delta$ , м.  $\delta$ .: 1,85 м (3Н,  $CH_3$ ), 4,3 — 4,7 м (2Н,  $CH_2$ ).

б) Синтез проводили аналогично гекса (пропин-2-илокси)циклотрифосфазену. Из 4,9 г (0,07 моля) бутинон-2-ола, 5,04 г (0,09 моля) едкого кали и 3,48 г (0,01 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 60 мл бензола получили 4 г (73%) гекса (бутин-2-илокси)циклотрифосфазена с т. пл. 58—59° (из этанола). Найдено %: N 7,83; Р 17,21.

*Гекса(3-фенилпропин-2-илокси)циклотрифосфазен.* а) Из 67,5 г (0,5 моля) 3-фенилпропин-2-ола, 10,58 г (0,46 моля) натрия и 20,88 г (0,06 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 250 мл сухого 1,4-диоксана аналогично вышеописанному получили неперегоняемую маслянистую жидкость, которую промывали водой затем смесью эфир-этанол и высушивали в вакууме водоструйного насоса. Выход продукта 54,1 г (98%). Найдено %: С 70,04; Н 4,7; N 4,33; Р 10,3.  $C_{54}H_{42}N_3P_3O_6$ . Вычислено %: С 70,36; Н 4,59; N 4,56; Р 10,07. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 2255 ( $C\equiv C$ ), 1245 ( $P=NP$ ), 1170 (РОС). ПМР спектр,  $\delta$ , м.  $\delta$ .: 4,7—5,1 м (2Н,  $CH_2$ ), 7,1—7,6 (5Н,  $C_6H_5$ ).

б) Из 9,24 г (0,07 моля) 3-фенилпропин-2-ола, 5,04 г (0,09 моля) едкого кали и 3,48 г (0,01 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 60 мл бензола получили 14,8 г (80%) продукта. Найдено %: N 4,82; Р 10,39.

*Полимеризацию* гексаалкинилоксициклотрифосфазенов в массе проводили в ампулах. После введения мономера ампулу перед запаиванием продували аргоном и вакуумировали. Запаиваемые ампулы термостатировали при 100, 130 и 150° в течение 20 ч. Образовавшиеся полимеры промывали ацетоном и сушили в вакууме (10—20 мм рт ст.) до постоянного веса. Полученные полимеры не растворяются в органических растворителях.

**ՅԻՎԼՈՏՐԻՖՈՍՖԱԶՆԻ ՀԵՔՍԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ**

1. Լ. ԵՒՈՂՈՍՅԱՆ, Ա. Ա. ԳՈՂՈՍՅԱՆ, Վ. Ա. ՀՈՎԱՍԱՓՅԱՆ,
2. Ա. ՄԱՏԵՒՇՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

*Սինթեզված են նոր մոնոմերներ՝ ցիկլոտրիֆոսֆազենի ալկինիլօքսի ածանցյալներ, և հետազոտված է նրանց շերմային պոլիմերացումը: Ցույց է տրված, որ պրոցեսն ընթանում է ացետիլենային խմբերի հաշվին:*

# SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF CYCLOTRIPHOSPHAZENE HEXAACETYLENIC DERIVATIVES

L. L. NIKOGHOSSIAN, A. A. POGHOSSIAN, V. A. HOVASSAPIAN,  
H. A. MATNISHIAN and M. H. INJIKIAN

New monomers of the series of cyclotriphosphazene alkyl derivatives have been synthesized and their thermal polymerization studied. It has been shown that the process is realized on account of the acetylenic groups.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оллок Г. — Фосфоразотистые соединения. М., Мир, 1976, с. 381.
2. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Мкртчян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 24, с. 584.
3. Оллок Г. — Фосфоразотистые соединения. М., Мир, 1976, с. 152.
4. Мкртчян Г. М. — Изв. АН АрмССР, 1947, № 4, стр. 79.
5. Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Мардоян М. К., Матнишян А. А. — Реактивы и особо чистые вещества, 1982, вып. 1, стр. 30.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 48—54 (1987 г.)*

УДК 547.772+541.64

## СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 4-ВИНИЛПИРАЗОЛОВ

В. В. ЦЕРУНЯН, Г. В. АСРАТЯН, М. С. МАЦОЯН и Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

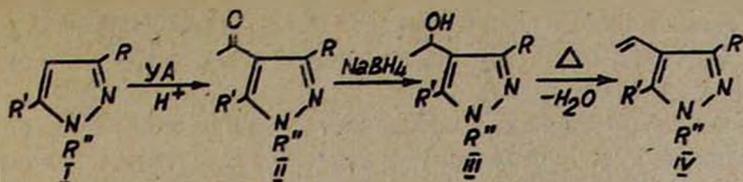
Поступило 29 VII 1985

Ацилированием 1,3,5-замещенных пиразолов уксусным ангидридом и последующим восстановлением 4-ацетилпиразолов боргидридом натрия в водной или спиртовой среде получены 4-( $\alpha$ -оксиэтил)пиразолы. Последние необычайно легко в процессе перегонки отщелляют воду с образованием 4-винилпиразолов. Исследована кинетика полимеризации изомерных 1,3-диметил-4-винил- и 1,5-диметил-4-винилпиразолов и показано, что они проявляют практически одинаковую реакционную способность.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

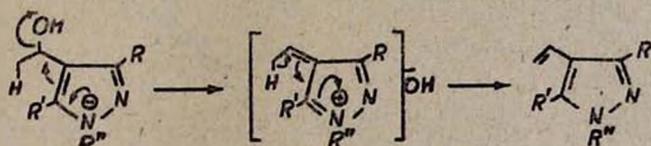
В то время, как 1-винилпиразолы и полимеры на их основе доступны и хорошо изучены [1], в литературе описан лишь один представитель 4-винилпиразолов, а именно, 1-фенил-4-винилпиразол [2]. Данные о полимеризации последнего отсутствуют.

Целью настоящей работы являются разработка общего метода синтеза и исследование радикальной полимеризации замещенных 4-винилпиразолов. Последние получены по схеме:



- а.  $R' = H, R = R'' = CH_3$ ; б.  $R = H, R' = R'' = CH_3$ ; в.  $R' = H, R = CH_3, R'' = CH_2CH=CH_2$ ;  
 г.  $R = CH_3, R' = H$  и  $R = H, R' = CH_3, R'' = CH_2C_6H_5$ ;  
 д.  $R = CH_3, R' = H$  и  $R = H, R' = CH_3, R'' = C_{10}H_{21}$ .

Ключевыми соединениями для синтеза были выбраны технически доступные 1-алкил-3(5)-метилпиразолы I [3]. Ацилированием в 4 положении ядра либо индивидуальных соединений Ia-в, либо смеси изомеров I г, д уксусным ангидридом были получены ацилпиразолы II. Найдено, что несмотря на наличие в Iv, г и других центров (аллильная и бензильная группы), подверженных атаке электрофила, удается выделить продукты ацилирования лишь в пиразольное ядро. Восстановлением боргидридом натрия в водной или спиртовой среде ацилпиразолы легко превращаются в спирты III, которые в процессе перегонки в вакууме (10—12 мм рт ст) элиминируют воду с образованием 4-винилпиразолов IV [4]. Необычно легкую дегидратацию  $\alpha$ -оксиэтилпиразолов, замеченную и ранее [2], в отличие от жестких условий кислотнокатализируемой дегидратации бензольных аналогов [5], по всей видимости, можно объяснить р-П сопряжением гетероатома с двойной связью, приводящим к гетеролизу связи C-OH в довольно мягких условиях (150—160°) по схеме:

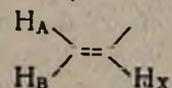


Несмотря на легкость дегидратации пиразольные спирты IIIа, б удалось выделить и охарактеризовать перегонкой в более мягких условиях (120—140°/1 мм).

4-Винилпиразолы представляют собой бесцветные, легко полимеризующиеся подвижные жидкости, физико-химические свойства которых приведены в табл. 1.

Строение соединений IVа-д подтверждено методами ИК и ПМР спектроскопии. Так, в ИК спектрах 4-винилпиразолов имеются интенсивные полосы поглощения при 960, 1650, 3100  $см^{-1}$ , соответствующие колебаниям винильной группы, поглощение в области 1550  $см^{-1}$ , характерное для пиразольного кольца 1,3-диметил-4-винилпиразола, смещается до 1540  $см^{-1}$  для 1,5-диметил-4-винилпиразола.

В ПМР спектрах соединений IVа, б кольцевой протон проявляется узким синглетом при 7,26 и 7,47 м. д., соответственно. Сигналы про-

тонов винильной группы  имеют спектральную картину,

характерную для спиновой системы типа АВХ с химическими сдвигами 4,97 (Н<sub>А</sub>), 5,27 (Н<sub>В</sub>), 6,42 (Н<sub>Х</sub>) для IVа и 5,01 (Н<sub>А</sub>), 5,37 (Н<sub>В</sub>), 6,42 м.с. (Н<sub>Х</sub>) для IVб с константами  $J_{АХ} = 17,9$ ,  $J_{ВХ} = 11,3$  и  $J_{АВ} = 2,1$  Гц.

Для оценки реакционной способности 4-винилпиразолов, на примере изомерных IVа, б исследована кинетика гомогенной полимеризации в массе и растворе бензола в присутствии ДАК. Кинетические кривые (рис. 1 и 2) полимеризации как в массе, так и в растворе указывают на отсутствие индукционного периода, в то же время полимеризация в массе протекает с аутоускорением (гель-эффект), полностью исчезающим при полимеризации в растворе (рис. 3). На рис. 4 представлена зависимость скорости полимеризации от исходной концентрации мономеров  $[M]_0$ , а на рис. 5—от концентрации инициатора  $[J]_0$  в логарифмических координатах, из которых определены порядки реакции по  $[M]$  и  $[J]$ . Общая скорость полимеризации обоих мономеров описывается уравнением  $W = K \cdot [J]^{0,46} \cdot [M]^{1,3}$ , что соответствует закономерностям радикальной полимеризации виниловых мономеров в растворе с бимолекулярным обрывом растущих цепей. Отклонение порядка реакции по мономеру до 1,3 говорит о наличии взаимодействия с растворителем.

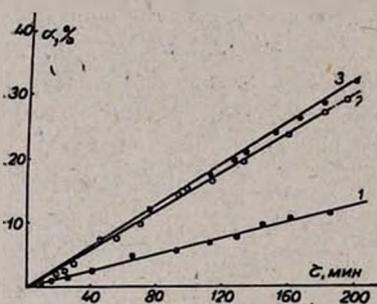


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации, полученные dilatометрически: 1—IVа, в бензоле,  $[M]_0 = 4,0$  моль/л, 2—IVа, в массе, 3—IVб, в массе,  $[I]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л.  $T = 60^\circ$ .

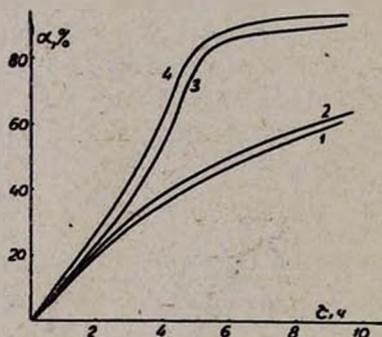


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации, полученные калориметрическим методом: 1—IVа, 2—IVа в бензоле,  $[M]_0 = 4,0$  моль/л, 3—IVа, 4—IVб в массе,  $[I]_0 = 2,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л.  $T = 60^\circ$ .

Таким образом, кинетические данные показывают, что изомерные 4-винилпиразолы IVа и б, в отличие от изомерных 1-винилпиразолов [6], проявляют практически одинаковую реакционную способность. Об этом говорят также тепловые эффекты полимеризации, равные  $19,0 \pm 2$  и  $19,0 \pm 3$  ккал/моль.

Полимеризация бифункционального мономера 1-аллил-3-метил-4-винилпиразола (IVв) как в массе, так и в растворе (бензол, ДМФА) протекает с образованием «сшитых» нерастворимых полимеров.

Поли-IV а и б представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических углеводородах, ацетоне, спиртах, но не растворимые в углеводородах и воде. Температуры размягчения их лежат в пределах

205—215° (IVa) и 220—230° (IVб), а начала тепловых потерь, найденные из термогравиметрических исследований, 345 и 340°. Значения характеристических вязкостей 0,65 и 0,52 дЛ/г говорят о довольно высоких молекулярных массах полимеров.

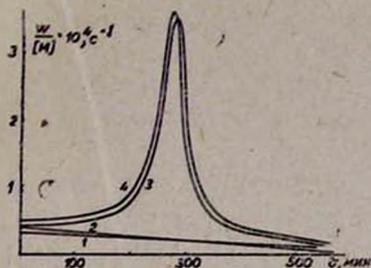


Рис. 3. Зависимость удельной скорости полимеризации от времени: 1—IVa, 2—IVб, в бензоле,  $[M]_0 = 4,0$  моль/л, 3—IVa, 4—IVб в массе.  $[I]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л.  $T = 60^\circ$ .

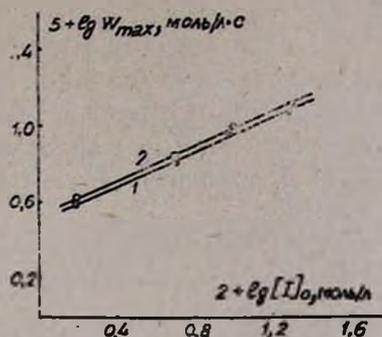


Рис. 4. Зависимость  $\lg W_{\max}$  от  $\lg [I]_0$ ; 1—IVб, 2—IVa,  $[I]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л.

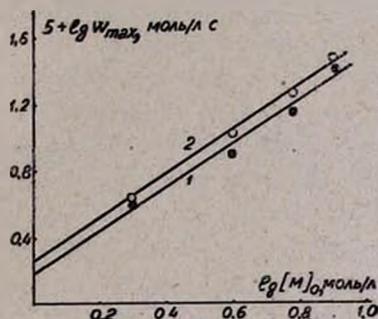


Рис. 5. Зависимость  $\lg W_{\max}$  от  $\lg [I]_0$  при полимеризации в бензоле: 1—IVa, 2—IVб,  $[M]_0 = 4,0$  моль/л.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в  $CCl_4$ , внутренний стандарт ТМС. ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка 1,5м×3 мм, заполненная инертном AW-HMDS (0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе фирмы «МОМ», системы «Паулик-Паулик-Эрдей» на воздухе, навеска полимеров 50—70 мг. Характеристические вязкости определены в растворе ацетона при  $20 \pm 0,05^\circ$  в вискозиметре Уббелодде. Мономеры сушили над натрием и дважды перегнали в вакууме. ДАК дважды перекристаллизовывали из метанола.

Соединения II а и б получены по [6], IIв-д синтезированы впервые: IIв, выход 62%, т. кип.  $95^\circ/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,5197,  $d_4^{20}$  1,0212. Най-

дено %: N 17,15.  $C_8H_{12}N_2O$ . Вычислено %: N 17,07; Пг, выход 65<sup>4</sup>/<sub>100</sub>.  
 т. кип. 144—146°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5708. Найдено %: N 12,91.  $C_{12}H_{14}N_2O$ .  
 Вычислено %: N 13,08; Пд, выход 59<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. т. кип. 149—152°/1 мм,  $n_D^{20}$   
 1,4896,  $d_4^{20}$  0,9485. Найдено %: N 10,21.  $C_{16}H_{22}N_2O$ . Вычислено %:  
 N 10,60.

*Общее описание синтеза 4-винилпиразолов.*

1. *Получение соединений IVа-в.* К раствору 0,1 моля ацетилпиразолов IIа-в в 20 мл воды при перемешивании и комнатной температуре (20°) в течение 15 мин прибавляют раствор 0,03 моля боргидрида натрия (БГН) в 40 мл воды, к которому добавлена капля конц. раствора едкого натра.

После этого смесь нагревают при 30—35° 3 ч. К охлажденной реакционной смеси прибавляют 5 мл 10 н раствора хлористого водорода, подщелачивают водным раствором поташа (рН 8—9). Полученный раствор экстрагируют хлороформом или хлористым метиленом и сушат безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме водоструйного насоса (12 мм рт ст) и при температуре внешнего подогрева 150—160°. К дистилляту прибавляют эфир, сушат над сульфатом магния. Эфир удаляют, остаток разгоняют в вакууме. Физико-химические свойства 4-винилпиразолов IVа-в приведены в таблице.

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/1 мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	N	С	Н	N
IVа	80	42—43	1,5202	0,9771	68,70	8,45	22,75	68,81	8,25	22,93
IVб	75	49—51	1,5288	0,9925	68,61	8,60	22,68	68,81	8,25	22,93
IVв	74	56—58	1,5231	0,9699	71,94	8,12	19,65	71,93	8,16	18,19
IVг	65	112—113	1,5720	1,0273	78,50	7,42	14,38	78,78	7,08	14,14
IVд	62	122—125	1,4880	0,9001	77,11	11,50	11,51	77,41	11,29	11,29

\* Соотношение 1-бензил-3-метил- : 1-бензил-5-метилпиразолов 55 : 45.

\*\* Соотношение 1-децил-3-метил- : 1-децил-5-метилпиразолов 60 : 40.

2. *Получение соединений IV г, д.* К раствору 0,1 моля ацетилпиразолов IIг, д в 50 мл метилового спирта при комнатной температуре и перемешивании в течение 15 мин прибавляют раствор 0,04 моля БГН в 50 мл метилового спирта, к которому добавлена капля конц. раствора едкого натра. Затем смесь перемешивают при 60—65° 2—3 ч. Метанол удаляют в слабом вакууме, остаток экстрагируют эфиром, сушат и после удаления растворителя дегидратируют как описано выше. Физико-химические свойства IV в, г приведены в таблице.

Перегонкой спиртов, полученных восстановлением IIа, б в вакууме масляного насоса, получены и охарактеризованы соединения IIIа, б: IIIа, выход 75<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, т. кип. 106°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5047,  $d_4^{20}$  1,0753.

Найдено %: N 20,13.  $C_7H_{12}N_2O$ . Вычислено %: N 20,00. Спектр ПМР,  $\delta$ , м.  $\theta$ .: 1,30 д (3H,  $CHCH_3$ ,  $J=6,5$  Гц), 2,09 с (3H,  $CCH_3$ ), 3,50 с (3H,  $NCH_3$ ), 4,49 кв (1H,  $CHCH_2$ ,  $J=6,5$  Гц), 4,90 ш (1H, OH), 7,12 с (1H, =CH). IIIб, выход 73%, т. кип. 117°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5095,  $d_4^{20}$  1,0802. Найдено %: N 19,50.  $C_7H_{12}N_2O$ . Вычислено %: N 20,00. Спектр ПМР.  $\delta$ , м.  $\theta$ .: 1,33 д (3H,  $CHCH_3$ ,  $J=5,7$  Гц), 2,05 с (3H,  $CCH_3$ ), 3,58 с (3H,  $NCH_3$ ), 4,62 кв (1H,  $CHCH_2$ ,  $J=6,7$  Гц), 7,13 с (1H, =CH).

**Полимеризация.** Исследование кинетики полимеризации проводили с помощью методов дилатометрии, калориметрии и гравиметрии. Дозировку мономеров в ампулы проводили в атмосфере сухого аргона. Реакционную смесь дегазировали в вакууме.

Полимеры выделяли осаждением петролейным эфиром из растворов в ацетоне. Калориметрические измерения проводили на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-А. Воспроизводимость кинетических данных, полученных дилатометрическим и калориметрическим методами, в пределах 10%.

### ՏՆՂԱԿԱԼՎԱԾ 4-ՎԻՆԻԼՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԾԵՐՈՒՆՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Մ. Ս. ՄԱՏՈՅԱՆ և Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

1, 3, 5-Տեղակալված պիրազոլների քացախանհիդրոլ ացիլացմամբ և հետագա վերականգմամբ շրային կամ սպիրտային միջավայրում ստացված են 4-( $\alpha$ -օքսիէթիլ)պիրազոլներ, որոնք թորման պրոցեսում հեշտուժյամբ դեհիդրատացվում են 4-վինիլպիրազոլների առաջացմամբ: Հետադոտված է իզոմերային 1,3-դիմեթիլ-4-վինիլ- և 1,5-դիմեթիլ-4-վինիլպիրազոլների պոլիմերացման կինետիկան և ցույց է տրված, որ նրանք օժտված են միևնույն ակտիվությամբ:

### THE SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SUBSTITUTED 4-VINYLPYRAZOLES

V. V. TSERUNIAN, G. V. HASRATIAN, M. S. MATSOYAN  
and E. G. DARBINIAN

4-( $\alpha$ -Oxyethyl)pyrazoles have been obtained by acylation 1,3,5-substituted pyrazoles via treating with acetic anhydride and subsequent reduction with sodium borohydride in aqueous as well as alcohol media. The products have been found to dehydrate easily during distillation by 4-vinylpyrazoles forming.

By kinetics study almost equal activity of 1,3-dimethyl-4-vinyl- and 1,5-dimethyl-4-vinylpyrazoles in polymerization reaction have been established.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 3, с. 164.
2. Грандберг И. И., Шарова Г. И. — ХГС, 1968, с. 325.
3. Авт. свид. № 996414 (1981) СССР /Дарбинян Э. Г., Торосян Г. О., Церунян В. В., Бабаян А. Т., Мацоян С. Г. — Бюлл. изобр. 1983, № 6.

4. Авт. свид. № 1068431 (1982), СССР/Дарбинян Э. Г. Церунян В. В., Асратян Г. В., Серая В. И., Мацоян С. Г.—Бюлл. изобр. 1984, № 3.  
 5. Колесников Г. С.—Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. М., АН СССР, 1960, с. 5.  
 6. Мальцева С. П., Бородулина Э. А., Степанов Б. И.—ЖОрХ, 1973, т. 9, с. 815.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 54—58 (1987 г.)

УДК 547.818:547.892

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 3-ТИА-7,11-ДИАЗОСПИРО- [5,6] ДОДЕКАНОВ

Р. А. КУРОЯН, В. В. САРКИСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

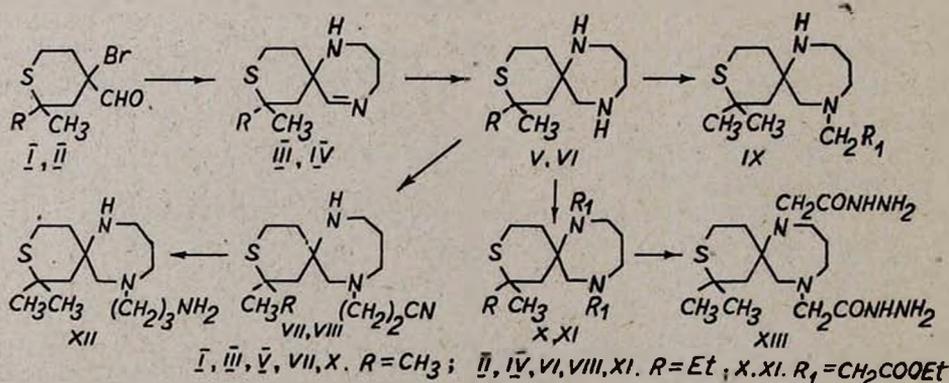
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 VI 1985

На основе 4-бромтетрагидропиран-4-карбальдегидов разработан общий метод синтеза спиротетрагидропиранопергидродиазепинов. В условиях реакции Михаэля алкилируется акрилонитрилом и акриловым эфиром только атом азота, находящийся в  $\beta$ -положении к спиросвязанному атому углерода. При алкилировании этиловым эфиром бромуксусной кислоты получают диязамещенные производные, одно из которых превращено в дигидразид.

Библ. ссылок 3.

В последние годы интерес к методам синтеза спирогетероциклических соединений и исследованию их биологических свойств возрастает. Недавно нами были разработаны общие методы синтеза спиротетрагидропиранопиперидинов [1] и спиротетрагидропиранопергидродиазепинов [2]. В настоящем сообщении приводится метод синтеза новой спиробигетероциклической системы, в которой спиросвязаны тетрагидропирановый и пергидродиазепиновый циклы. Синтез осуществлен по следующей схеме:



Галогенальдегиды I, II [3] при взаимодействии с 1,3-диаминопропаном образуют спироимины III, IV, восстановлением которых алюмогидридом лития (АГЛ) получены спироамины V, VI.

При изучении химических свойств спироаминов V, VI установлено, что атом азота, находящийся в  $\beta$ -положении к спиросвязанному атому углерода, более реакционноспособен, что дает возможность избирательно проводить реакции как моно-, так и дизамещения. Так, при взаимодействии спироаминов V, VI с акрилонитрилом и этиловым эфиром акриловой кислоты в соотношении 1 : 2 получают продукты монозамещения (VII, VIII, IX), спироамины III, IV в аналогичную реакцию не вступают. При взаимодействии спироаминов V, VI с этиловым эфиром бромуксусной кислоты получают исключительно продукты дизамещения (X, XI). На основе дизфира X синтезирован дигидразид XIII. Проведено также восстановление нитрильной группы в спироамине VII в спироамин XII. Структура синтезированных соединений установлена методами ИК, ПМР и масс-спектрологии.

### Экспериментальная часть

ГЖХ выполнена на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза «Силикон эластомер Е-301» на хроматоше N-AW 0,20—0,25 мм, обработанном ГМДС. Колонка 120×0,3 см. Газ-носитель—азот—0,9—1,2 л/ч. ТСХ выполнена на пластинках «Silufol UV-254» в системах: а) вода—диоксан—муравьиная кислота, 3 : 2 : 1, б) 3 : 1 : 2; в) вода—диоксан—уксусная кислота, 3 : 3 : 1. Проявление—парами йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20 ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>), спектры ПМР (в CCl<sub>4</sub>)—на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц (б, м. д.). В качестве стандарта применялся ТМС. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1320 с прямым вводом образца в ионный источник. Гидрохлориды синтезированных соединений осаждены из их эфирных растворов эфирным раствором хлористого водорода.

2,2-Диметил-3-тиа-7,11-диазаспиро [5,6] додецен-11 (III). В колбу помещают 15 г углекислого калия, 6 мл воды, 35 мл ацетонитрила, 6,2 г (0,084 моля) 1,3-диаминопропана и при перемешивании в течение 5 мин прибавляют по каплям раствор 19,8 г (0,083 моля) бромальдегида I в 25 мл ацетонитрила, поддерживая температуру в интервале 15—20°. Смесь перемешивают в течение 5—6 ч и оставляют на ночь. На следующий день экстрагируют эфиром и после отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получают 9,2 г (52%) спироимина III. Т. кип. 138—140°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5370,  $d_4^{20}$  1,0612. Время удерживания 1,8 мин/212°. ИК спектр: 1650 (C=N), 3280 (NH). Спектр ПМР: 1,0 с и 1,2 с [6H, 2-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7,23 т (1H, 12-CH). Найдено %: С 62,3; Н 9,5; N 13,2; S 15,1 М<sup>+</sup> 212. C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S. Вычислено %: С 62,2; Н 9,4; N 13,1; S 15,0. М 212. Дигидрохлорид, т. пл. 152—153°.

2-Метил-2-этил-3-тиа-7,11-диазаспиро [5,6] додецен-11 (IV). Аналогично из 5,55 г (0,075 моля) 1,3-диаминопропана и 18,8 г (0,075 моля) бромальдегида II получают 8,7 г (51%) спироимина IV. Т. кип. 153—155°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5410,  $d_4^{20}$  1,0597. Время удерживания 2,65 мин/212°. ИК спектр: 1660 (C=N), 3275 (NH). Спектр ПМР: 1,1 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>); 0,9 т (3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7,2 т (1H, 12-CH). Найдено %: С 63,6; Н 9,8;

N 12,4; S 14,2. M<sup>+</sup> 226. C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S. Вычислено %: C 63,7; H 9,8; N 12,3; S 14,2. M 226. Дигидрохлорид, т. пл. 142—143°.

*2,2-Диметил-3-тиа-7,11-диазаспиро[5,6]додекан (V)*. К суспензии 2,27 г (0,06 моля) АГЛ в 80 мл абс. эфира при 10° и перемешивании прибавляют по каплям 7,6 г (0,036 моля) спироимина III в 20 мл эфира так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 0°. Перемешивают при комнатной температуре 5 ч и оставляют на ночь. Охлаждают до 0°, осторожно добавляют 9 мл воды и 2 мл 15% раствора едкого натра. Перемешивают при комнатной температуре 3 ч и фильтруют. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 6,3 г (83%) спироамина V. Т. кип. 132—134°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5300,  $d_4^{20}$  1,0430. Время удерживания 1,9 мин/212°. ИК спектр: 3290 (NH). Спектр ПМР: 1,2 с и 1,45 с [6 H, 2-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Найдено %: C 61,7; H 10,3; N 12,9; S 15,0. M<sup>+</sup> 214. C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S. Вычислено %: C 61,6; H 10,3; N 13,0; S 14,9. M 214. Дигидрохлорид, т. пл. 183—185°.

*2-Метил-2-этил-3-тиа-7,11-диазаспиро[5,6]додекан (VI)*. Аналогично из 7,35 г (0,032 моля) спироимина IV и 2 г (0,052 моля) АГЛ получают 5,8 г (79%) спироамина VI. Т. кип. 143—145°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5320,  $d_4^{20}$  1,0391. Время удерживания 2,9 мин/217°. ИК спектр: 3285 (NH). Найдено %: C 63,2; H 10,6; N 12,3; S 14,1. M<sup>+</sup> 228. C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S. Вычислено %: C 63,1; H 10,6; N 12,3; S 14,0. M 228.

*2,2-Диметил-11-(β-цианозтил)-3-тиа-7,11-диазаспиро[5,6]додекан (VII)*. Смесь 6,4 г (0,03 моля) спироамина V и 4 г (0,075 моля) акрилонитрила нагревают при 80° в течение 20 ч и перегоняют в вакууме. Получают 6,8 г (85%) нитрила VII. Т. кип. 190—192°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5340,  $R_f$  0,65 (а). ИК спектр: 2260 (C≡N), 3300 (NH). Найдено %: C 62,7; H 9,5; N 15,8; S 12,0. C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>S. Вычислено %: C 62,8; H 9,4; N 15,7; S 11,9. Дигидрохлорид, т. пл. 120—122°.

*2-Метил-2-этил-11-(β-цианозтил)-3-тиа-7,11-диазаспиро[5,6]додекан (VIII)*. Получают аналогично с выходом 78%. Т. кип. 206—208°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5350,  $R_f$  0,57 (а). ИК спектр: 2265 (C≡N), 3300 (NH). Найдено %: C 64,1; H 9,7; N 15,1; S 11,3. C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>S. Вычислено %: C 64,0; H 9,7; N 14,9; S 11,4.

*2,2-Диметил-11-(2-этоксикарбонилэтил)-3-тиа-7,11-диазаспиро[5,6]додекан (IX)*. Получают аналогично с выходом 80%. Т. кип. 181—184°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5090,  $R_f$  0,70 (а). ИК спектр: 1735 (C=O). Найдено %: C 60,9; H 9,7; N 9,1; S 10,1. C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>. Вычислено %: C 61,1; H 9,6; N 8,9; S 10,2.

*2,2-Диметил-7,11-ди(этоксикарбонилметил)-3-тиа-7,11-диазаспиро[5,6]додекан (X)*. Смесь 4,3 г (0,02 моля) спироамина V, 7 г (0,042 моля) этилового эфира бромуксусной кислоты, 20 мл ацетонитрила, 10 г углекислого калия и 5 мл воды нагревают при 75° в течение 18 ч. По окончании добавляют 20% соляную кислоту до кислой реакции и экстрагируют эфиром. Водный слой при охлаждении ледяной водой обрабатывают конц. раствором углекислого калия до pH 8—9 и экстрагируют эфиром, сушат серноокислым магнием и после отгонки эфира остаток пере-

гоняют в вакууме. Получают 3,8 г (50%) диэфира X. Т. кип. 210—212°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5060,  $R_f$  0,60 (в). ИК спектр, 1750 (C=O). Найдено %: С 59,0; Н 8,7; N 7,4; S 8,3.  $C_{19}H_{34}N_2SO_4$ . Вычислено %: С 59,0; Н 8,8; N 7,2; S 8,2. Дигидрохлорид, т. пл. 115—116°.

2-Метил-2-этил-7,11-ди(2-этоксикарбонилэтил)-3-тиа-7,11-диазаспиро[5,6]додекан (XI). Получают аналогично с выходом 62%. Т. кип. 228—230°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5085,  $R_f$  0,63 (в). ИК спектр: 1745 (C=O). Найдено %: С 60,1; Н 9,1; N 7,1; S 8,1.  $C_{20}H_{36}N_2SO_4$ . Вычислено %: С 59,9; Н 9,0; N 7,0; S 8,0. Дигидрохлорид, т. пл. 94—95°.

2,2-Диметил-7,11-ди(гидразидометил)-3-тиа-7,11-диазаспиро[5,6]додекан (XIII). Смесь 3,8 г (0,01 моля) диэфира X, 5,9 г (0,1 моля) 85% гидразингидрата и 15 мл метанола нагревают при 70° 20 ч. По окончании удаляют метанол и остаток перекристаллизовывают из смеси хлороформ-эфир (1:4). Получают 2,3 г (65%) дигидразида XIII. Т. пл. 75—76°,  $R_f$  0,82 (б). ИК спектр: 1680 (C=O); 3200—3400 (NH<sub>2</sub>, NH). Найдено %: С 50,4; Н 8,3; N 23,3; S 8,8.  $C_{15}H_{30}N_6SO_2$ . Вычислено %: С 50,2; Н 8,4; N 23,4; S 8,9.

2,2-Диметил-11-(γ-аминопропил)-3-тиа-7,11-диазаспиро[5,6]додекан (XII). Аналогично получению соединения V из 5,3 г (0,02 моля) нитрила VII и 1,14 г (0,03 моля) АГЛ получают 3,5 г (65%) спироамина XII. Т. кип. 179—181°/4 мм,  $R_f$  0,71 (б). ИК спектр: 3200—3400 (NH<sub>2</sub>, NH). Найдено %: С 62,1; Н 10,8; N 15,6; S 11,8.  $C_{14}H_{26}N_3S$ . Вычислено %: С 61,9; Н 10,7; N 15,4; S 11,8. Тригидрохлорид, т. пл. 186—187°.

### 3-ԹԻԱ-7,11-ԴԻԱԶԱՍՊԻՐՈ [5,6] ԴՈԴԵԿԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ Ե ՉԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ի. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Վ. Վ. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ Ե Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

4-Քրոմ-տետրահիդրոթիոպիրան-4-կարբալդեհիդների հիման վրա մշակված է նոր հետերոցիկլիկ սիստեմի՝ 3-թիա-7, 11-դիազասպիրո[5,6] դոդեկանի սինթեզի ընդհանուր մեթոդ: Այդ սպիրոհետերոցիկլի մեջ մտնող ազոտի հրկս: ատոմները ցուցաբերում են տարբեր ունակցիոնունակություն, ընդ որում սպիրոմիացված ածխածնի ատոմի β-դիրքում գտնվող ազոտի ատոմն ավելի ունակցիոնունակ է: Օգտագործելով այդ հատկությունը սինթեզված են նշված սպիրոհետերոսիստեմի ինչպես մոնո-(նիտրիլ, էսթեր, ամին), այնպես էլ դիտեղակավված (էսթեր, հիդրազիդ) ածանցյալներ:

### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 3-THIA-7,11-DIAZASPIRO/5,6/DODECANE

R. H. KUROYAN, V. V. SARKISSIAN and S. H. VARTANIAN

A general method for the synthesis of the new heterocyclic system, 3-thia-7,11-diazaspiro/5,6/dodecane from 4-bromo-tetrahydrothiopyran-4-carbaldehydes, has been elaborated. The two nitrogen atoms included in the spiroheterocycle display different reactivity, the one found in the β-position to the spiro-connected carbon atom being more reactive. Using

this property, a number of mono (nitrile, ester, amine) and disubstituted (ester, hydrazide) derivatives of the above-mentioned spirohetero-system have been synthesized.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Куроян Р. А., Снхчян Г. М., Вартамян С. А., Пароникян Р. В. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 651.
2. Куроян Р. А., Саркисян В. В., Вартамян С. А. — ХГС, 1983, № 7, с. 899.
3. Куроян Р. А., Саркисян В. В., Вартамян С. А. — ХГС, 1983, № 7, с. 920.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 58—60 (1987 г.)*

#### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В НЕПОДОГРЕТОЙ СМЕСИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА С КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Г. ДОРУНЦ, А. М. АРУСТАМЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VII 1985

В предыдущих работах [1—4] было показано, что небольшие количества надуксусной кислоты, адсорбированные при низких температурах (77—239°K) на внутренней поверхности реактора, воспламеняют смесь ацетальдегида с кислородом в ходе его нагревания при температурах, близких к комнатной. Сильное влияние на температуру воспламенения оказывают как природа и концентрация перекисных соединений, так и отношение поверхности реактора к его объему. Наблюдаемое явление объяснено переходом части свободных радикалов, образующихся в процессе распада перекисных соединений, в газовую фазу [5].

В настоящем сообщении описаны первые результаты, полученные по измерению температуры и скорости распространения пламени в вертикально установленном реакторе ( $d=3$  см,  $l=20$  см), обработанном борной кислотой, для смеси ацетальдегида с кислородом в соотношении 1:0,75, содержащей различные количества (0,3÷5 тор) надуксусной кислоты, перекиси (ПТБ) и гидроперекиси (ГПТБ) третичного бутила. Общее давление смеси при комнатной температуре равно 90 тор. Методика эксперимента описана в работах [4, 6].

Температура распространения пламени измерялась предварительно пассивированной [7] хромель-алюмелевой термопарой ( $d=40$  мк), помещенной внутри реактора по его оси. Имелась возможность ее измерения также в разных точках реактора. Световод в этих сериях экспериментов устанавливался над реактором по его оси.

При измерении скорости распространения пламени по оси реактора на расстояниях 9 и 20 см от нижней части были помещены две пассивированные термопары ( $d=40$  мк), а световоды при этом помещались напротив термопар, перпендикулярно оси реактора.

В отличие от предыдущих работ перекисные соединения адсорбировались не на всей поверхности реактора, а лишь на его нижней части (по высоте не более 1,5 см).

На рис. 1 приведены данные измерения светового излучения пламени и температуры в случае, когда термопара расположена на расстоянии 20 см от нижней части реактора (его дна). Видно, что разогрев безинерционной термопары происходит после прохождения пламени.

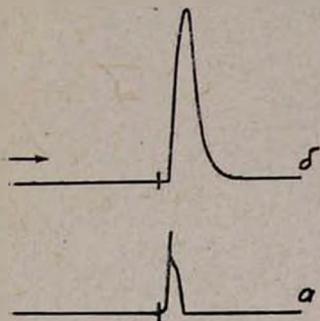


Рис. 1. Осциллограмма светового излучения (а) и температурного разогрева (б) при воспламенении смеси  $\text{CH}_3\text{CHO} + 0,75 \text{O}_2$ , содержащей 5 тор ПТБ.

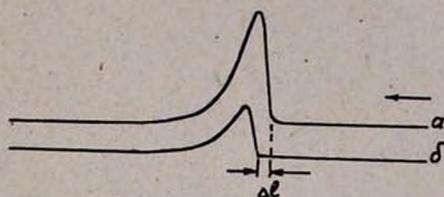


Рис. 2. Осциллограмма температурных разогревов для смеси  $\text{CH}_3\text{CHO} + 0,75 \text{O}_2$ , содержащей 2 тор ПТБ: а — термопара на расстоянии 9 см от конца реактора, б — термопара на расстоянии 20 см от конца реактора.

Эксперименты показали, что температура пламени одинакова и максимальна во всех точках по оси реактора для смеси, содержащей одинаковое количество перекисного соединения. Так, для смеси  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ , содержащей 5 тор ПТБ, максимальная температура пламени, измеренная по оси реактора в разных точках, приблизительно равна 486 К при температуре внешней стенки нижней части реактора, равной 290 К [3]. Эксперименты показали, что максимальное значение температуры пламени зависит от количества предварительно адсорбированной перекиси. Так, температура пламени падает от 486 до 439 К, если смесь содержит 1,2 тор ПТБ, и далее до 422 К, когда предварительно адсорбировано 0,3 тор ПТБ.

Оказалось, что в смеси, содержащей 5 тор ПТБ, максимальная температура пламени падает при перемещении спая термопары от оси к стенке реактора. На расстоянии 2 мм от стенки она близка к 347 К, а на стенке — 298 К.

Аналогичные закономерности наблюдались и для смеси  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ , содержащей надуксусную кислоту и гидроперекись трет-бутила. Максимальная температура, равная 428 и 424 К, наблюдалась для смеси  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ , содержащей соответственно 2 тор  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$  и ГПТБ.

Для определения скорости распространения пламени по оси реактора одновременно помещались две термопары, отстоящие друг от друга на расстоянии 11 см.

На рис. 2 представлена запись изменения температур при прохождении пламени мимо первой (а) и второй (б) термопар. По отрезку  $\Delta l$  вычислялись скорости распространения пламени.

Эксперименты показали, что скорость распространения пламени зависит как от концентрации, так и от природы перекисных соединений.

В таблице приведены значения скорости распространения пламени в зависимости от парциального давления ПТБ и ГПТБ.

Таблица

Природа перекиси	Парциальное давление перекиси, тор	Скорость распространения пламени, см/с
ПТБ	5	55
	3,5	55
	2	31,5
	1	—
ГПТБ	5	44
	3,5	44
	2	27,5
	1	—

При почти 5-кратном разбавлении реагирующей смеси азотом ( $P_{\text{общ}} = 445 \text{ тор}$ ) пламя продолжало медленно распространяться с максимальным разогревом не более 303 К. Работа будет продолжена в направлении установления продуктов, в смесях, бедных альдегидом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 1145.
2. Арустамян А. М., Арутюнян Г. А., Демирчян М. П., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 59.
3. Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 276, с. 380.
4. Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 128.
5. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1973, т. 208, с. 394.
6. Арутюнян Г. А. — Закономерности некоторых разреженных пламен и нестационарное состояние контактирующей поверхности. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ИХФ АН Арм.ССР, 1980, 24 с.
7. Азатян В. В., Шавард А. А., Гусак Б. Л., Интезарова Е. П. — ДАН СССР, 1975, т. 224, с. 841.

## УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

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

- Химико-фармацевтический журнал  
Химическая промышленность  
Химия гетероциклических соединений  
Химия природных соединений  
Электрохимия
- Хим.-фарм. ж.  
Хим. пром  
ХГС  
ХПС  
Электрохимия
- Acta Chemica Scandinavica  
Acta chimica academiae scientiarum Hungaricae
- Acta Crystallographica  
Analytical Chemistry  
Angewandte Chemie  
Angewandte Chemie, International Edition  
Annalen der Chemie (Justus Liebig's Annalen der Chemie)  
Annales de chimie (Paris)  
Annali di chimica (Rome)  
Australian Journal of Chemistry  
Beilstein's Handbuch der organischen Chemie  
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (до 1974 г)  
Biochemical Journal  
Biochemische Zeitschrift  
Biochemistry  
Bulletin de la société chimique de France  
Bulletin des Sociétés chimique Belgas  
Bulletin of the Chemical Society of Japan  
Canadian Journal of Chemistry  
Chemical Abstracts  
Chemical Communications  
Chemical and Engineering News  
Chemical Reviews  
Chimie analytique  
Chemiker Zeitung  
Chemische Berichte  
Chemisches Zentralblatt  
Chemistry and Industry  
Collection of Czechoslovak Chemical Communications
- Acta Chem. Scand.  
Acta chim acad. sci.  
Hung.  
Acta Cryst.  
Anal. Chem.  
Angew. Chem.  
Angew. Chem. Int. Ed.  
Lieb. Ann.  
Ann. chim.  
Ann. chim. (Rome)  
Austral. J. Chem.  
Beilst.  
Ber.  
Biochem. J.  
Biochem. Z.  
Biochemistry  
Bull. soc. chim. France  
Bull. Soc. chim. Belg.  
Bull. Chem. Soc. Japan  
Can. J. Chem.  
C. A.  
Chem. Commun.  
Chem. Eng. News  
Chem. Rev.  
Chim. analyt.  
Chem. Ztg.  
Chem. Ber.  
Zbl  
Chem. and Ind.  
Coll. Czech. Chem.  
Commun.
- Competes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie  
des Sciences
- Gazzetta chimica italiana  
Helvetica Chimica Acta  
Indian Journal of Chemistry  
Industrial and Engineering Chemistry  
Inorganic Chemistry  
Journal of the American Chemical Society  
Journal of Applied Chemistry  
Journal of Biological Chemistry  
Journal of Chemical Physics  
Journal of the Chemical Society (London)  
Journal de chimie physique et de physicochimie biologique  
Journal of the Electrochemical Society  
Journal of Heterocyclic Chemistry  
Journal of the Indian Chemical Society  
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry  
Journal of Organic Chemistry  
Journal of Organometallic Chemistry
- C. r.  
Gazz. chim. Ital.  
Helv. Chim. Acta  
Indian J. Chem.  
Ind. Eng. Chem.  
Inorg. Chem.  
J. Am. Chem. Soc.  
J. Appl. Chem.  
J. Biol. Chem.  
J. Chem. Phys.  
J. Chem. Soc.  
J. chim. phys.  
J. Electrochem. Soc.  
J. Heterocycl. Chem.  
J. Indian Chem. Soc.  
J. Inorg. Nucl. Chem.  
J. Org. Chem.  
J. Organomet. Chem.

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

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

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

14. Используются следующие сокращения: моль, г-ат, г-экв, кал, ккал, н (нормальный), М (молярный), г/см<sup>3</sup>, г/л, г-экв/л, М (молекулярная масса).

Можно применять в формулах следующие условные обозначения: алкил — Alk арил — Ar, гетерил — Ht, галоген — Hg,  $\text{CH}_3$  — Me,  $\text{C}_2\text{H}_5$  — Et,  $\text{C}_6\text{H}_5$  — Pr (i-Pr),  $\text{C}_6\text{H}_9$  — Bu (соответственно: s-Bu, t-Bu, i-Bu),  $\text{C}_6\text{H}_5$  — Ph,  $\text{CH}_3\text{CO}$  — Ac, мезил — Ms, тозил — Ts.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

16. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

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

**ԸՆԳԻՏՈՒՄ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՑ ԲԻՄԻՄ**

Արադյան Հ. Ո., Արաշյան Ս. Մ. — ԴՆԱՌԱԳԱՅԹՎԱԾ Զ-ՂՂՈՒԿՈՂԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱ- ՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԸ . . . . .	3
Հարությունյան Ռ. Ա., Բեյլիբյան Ն. Մ. — ԾՆԱԳԱՂՈՑ ԿԱՐՈՒՄԻՆՈՎ ԿԱՐՈՒՄԻՆ ԿՄՈՒՄԻՆ ԱՎՈՒՄԻՆ ԿԱՐՈՒՄԻՆ ԿԱՐՈՒՄԻՆ ԿԱՐՈՒՄԻՆ . . . . .	10

**ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ և ԱՆՎԱԽՈՒԿ ԲԻՄԻՄ**

Հովհաննիսյան Է. Բ., Հովսեփյան Գ. Շ., Հովհաննիսյան Կ. Բ., Իսախանյան Ժ. Վ., Մոսիկյան Ս. Մ. — ԱՂՈՐՐԵՑԻՆՆԻ-ԺԱՎԱՂՈՒՆ ԿԱՂՍԻՆՈՒԹՅԱՆ ԺԱՆԱՅԻՆԿԱՍԻ ԱՍՏ- ՍՈՒՄԸ ՆՐՔԱՅԻՐ ՔՐՈՄԱՍՈՐՔԱՓԻՄՅԻ ԿԱՄԱՐ . . . . .	15
Կոստյուչենկո Վ. Վ., Քանմազյան Կ. Կ., Լիպոշկին Ս. Վ., Իրովկին Ա. Ցու., Տորո- չեշեևիկով Ն. Ս. — ՄԺՄՐԻ ԵՐԿՈՐԵՎԻ ՕՔՍԻՂԱՍՏԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՎԱՆԱԳՐՈՒՄ- ՓՈՏՓԱՐԱՅԻՆ ՄԻԱԳՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՍԱԽՈՒԿԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄ- ՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԸ . . . . .	23
Գրիգորյան Լ. Հ., Գայրազյան Ա. Գ., Դայան Ռ. Հ., Թառայան Վ. Մ. — ՌԵՆԻՍՏԱՆ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՆՆԻ-ՖՂՈՐԻՄԵԱՐԻԿ ՈՐՈՂՈՒՄԸ ԿԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ԱԿՐԻԳԻ- ՆԱՅԻՆ ՂԵՂԻՆՈՎ . . . . .	27
Անդրանիկատյալի Թ. Գ., Դասարյան Ս. Ս., Քանթարյան Ա. Գ. — ՆՐՔԱՅԻՐ ՔՐՈ- ՄԱՍՈՐՔԱՓԻՄՆ ՈՐԱԿՆ ԿՐՈՐԵՎԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԻ ՄԵԹՈՂ. I. ԲԻՍՏՈՒՄ (III) և ԺԱՐԻՐԻ (III) ԿՐՈՐԵՎԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԸ . . . . .	31

**ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՄ**

Խաչատրյան Լ. Ա., Էմիրյան Կ. Բ., Ղազարյան Ռ. Հ., Մալխասյան Ա. Ց., Մար- տիրոսյան Գ. Թ. — 1,3-ԴԻՔՂՈՐ-2-ՔՈՒՄԵՆԻ ՂԵԿՐՈՐԵՎՈՐԱՍՏՈՒՄԸ ՔՐՈՐԱՂԵՆԻ ՄԻՂՖԱՂԱՅԻՆ ԿԱՍԱԽՈՒԿԻ ԱՎԱՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԱԿՆՂ ՆՅՈՒԹ-ԿԵՂՈՒԿ ԿԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՀԱՅՐԱՅԻՏՅԱՆ Գ. Կ., ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ Ժ. Ս., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Հ. Ա., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Կ. Ժ., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է. Ա. — ԻՂՈՐԵՆՈՒԿԻ ԱԺԱՆՅՂԱՅԻՆ, XXVI. Գ-ԱՂԵՆԱՄԵԿԿՈՒ- ՍԱՅՆՈՂ ԿԱՍԿՈՒԹՅԱՄ ՕԺՎԱԾ 4-ԱՎԻՐՈՒՄԻՆԱԿԱԿԱՎԱԾ 1,2,3,4-ԱՆՏԱՐԱԿՐ- ՐՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄՆԵՐԻ և 1-(3',4'-ՂԻՄԵԹԻՎՈՐԱՄԻՆԻՆ)-1-ՏԻԿՂՈՒԿԻՄԵԹԻՎ- ՄԱՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄՆԵՐԻ ԱԿՆՂԵՂ . . . . .	40
Նիկողոսյան Լ. Լ., Պոդոսյան Ա. Ա., Հովսեփյան Վ. Ա., Մատթիոսյան Հ. Ա., Ին- նիկյան Մ. Հ. — ՑԻԿՂՈՒՄԻՆԱՍԻՐՈՒՄՆԵՐԻ ԿԵՔՍԱՍՏԵՍԻՆԻՆԱՅԻՆ ԱԺԱՆՅՂԱՅԻՆ ԱԿՆՂԵՂ և ԱՎՈՒՄԻՆԱՍԻՐՈՒՄ . . . . .	44
Մերուցյան Վ. Վ., Հասարյան Գ. Վ., Մացոյան Մ. Ս., Դարբինյան Է. Գ. — ՏԵՂԱ- ԿԱՎԱԾ 4-ՎԻՆԻՎԻՐԱՂՈՒՄՆԵՐԻ ԱԿՆՂԵՂ և ԱՎՈՒՄԻՆԱՍԻՐՈՒՄ . . . . .	48
Կոստյան Ռ. Հ., Արևիկյան Վ. Վ., Վարդանյան Ս. Հ. — 3-ԹԻՄ-7,11-ՂԻՄԱՍ- ԱԿՐԱ [5, 6] ՂՈՐԵՎՈՒՄՆԵՐԻ ԱԿՆՂԵՂ և ԿԱՍԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ . . . . .	54

**ԿԱՐՆ ԿԱՂԱՐՎԱԿՆԵՐ**

Դարուց Ա. Գ., Առուստամյան Ա. Մ., Նալբանդյան Ա. Բ. — ՊԵՐՈՐԵՎՈՐԱՅԻՆ ՄԻԱ- ՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՂՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ ԱՍՏՈՒՂԵՎԻՂ-ԹՎԱԾԻՆ ՂԱՍՏԱՍՏՎԱԾ ԽԱՆՆԱՐԳՈՒՄ ՈՐՈՂ ԶԵՐԱՍՏԱԽԻՆԱՆԻ և ԱՍՏՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ ԱՄԱՂԱՐԵՐԻ ԱՆՎԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ԱՎԱՄԱՆԱԿԱՆ ԿՐՆԱՍՏՈՒՄՆԵՐ . . . . .	58
Կանոններ և ՂԵՂԻՆԱԿՆԵՐԻ ԿԱՄԱՐ . . . . .	64

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Абагян Г. В., Аташян С. М.</i> — Изучение $\gamma$ -облученной $\alpha$ -глюкозы . . . . .	3
<i>Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М.</i> — О механизме эмульсионной полимеризации, инициированной маслорастворимыми инициаторами . . . . .	10

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Оганесян Э. Б., Овсепян Г. Ш., Оганесян К. Б., Габриелян Ж. В., Мо- сисян С. М.</i> — Получение адсорбционно-емкого метасиликата кальция для тонкослойной хроматографии . . . . .	15
<i>Костюченко В. В., Тагмазян К. К., Липочкин С. В., Бровкин А. Ю., То- рочешников Н. С.</i> — Исследование каталитической активности вана- дийфосфорных соединений при окислении диоксида серы . . . . .	22
<i>Григорян Л. А., Гайбабян А. Г., Даян Р. Г., Тараян В. М.</i> — Экстрак- ционно-флуориметрическое определение рения основным красителем акридиновым желтым . . . . .	27
<i>Андроникашвили Т. Г., Гаспарян С. Е., Канкаян А. Г.</i> — Тонкослойная хроматография как метод исследования гидролиза. I. Исследование гидролиза висмута (III) и сурьмы (III) . . . . .	31

## Органическая химия

<i>Хачатрян Л. А., Эмирзян К. Б., Казарян Р. А., Малхасян А. Ц., Марти- росян Г. Т.</i> — Дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутена в хлоропрен в условиях межфазного катализа в системе твердое вещество—жид- кость . . . . .	36
<i>Айрапетян Г. К., Арустамян Ж. С., Нораян О. С., Маркарян К. Ж., Маркарян Э. А.</i> — Производные изохинолина. XXVI. Синтез N-арил- алканольных производных 4-спирозамещенных 1,2,3,4-тетрагидроизо- хинолинов и 1-(3',4'-диметоксифенил)-1-циклоалкилметиламинов, об- ладающих $\beta$ -адреноблокирующим свойством . . . . .	40
<i>Никогосян Л. Л., Погосян А. А., Овасапян В. А., Матнишян А. А., Ин- джикян М. Г.</i> — Синтез и полимеризация гексаацетиленовых произ- водных циклотрифосфазена . . . . .	44
<i>Церунян В. В., Асратян Г. В., Мацюян М. С., Дарбинян Э. Г.</i> — Синтез и полимеризация замещенных 4-винилпиразолов . . . . .	48
<i>Куроян Р. А., Саркисян В. В., Вартамян С. А.</i> — Синтез и свойства 3-тиа- 7,11-дiazоспиро[5,6]додеканов . . . . .	54

## Краткие сообщения

<i>Доруц А. Г., Арустамян А. М., Налбандян А. Б.</i> — Определение темпе- ратуры и скорости распространения пламени в неподогретой смеси ацетальдегида с кислородом в присутствии перекисных соединений . . . . .	58
Условные сокращения названий журналов . . . . .	61
Правила для авторов . . . . .	64

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

<i>Abaghtian G. V., Atashian S. M.</i> — A Study of $\gamma$ -Irradiated $\alpha$ -Glucose . . .	3
<i>Haroutyunian R. S., Beylerian N. M.</i> — On the Mechanism of Emulsion Polymerization Initiated with Oil-Soluble Initiators . . . . .	10

## Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Hovhannisian E. B., Hovsepian G. Sh., Hovhannisian K. B., Gabriellian Zh. V., Mossikian S. M.</i> — Preparation of Adsorptive-Voluminous Calcium Metasilicate for Thin-Layer Chromatography . . . . .	15
<i>Kostyuchenko V. V., Tahmazian K. K., Lipochkina S. V., Brovkin A. Yu., Torocheshnikov N. S.</i> — Investigation of the Catalytic Activity of Vanadium-Phosphorus Compounds in the Oxidation of Sulphur Dioxide . . . . .	22
<i>Grigorian L. H., Gaybakian A. G., Dayan R. H., Tarayan V. M.</i> — An Extractive-Fluorimetric Determination of Rhenium with Acridin Yellow . . . . .	27
<i>Andronikashvily T. G., Gasparian S. Ye., Kankanian A. G.</i> — Thin-Layer Chromatography as a Method for Investigation of Hydrolysis. I. Investigation of Hydrolysis of Bismute (III) and Antimony (III) . . . . .	31

## Organic Chemistry

<i>Khachatryan L. A., Emirzian K. B., Ghazarlan R. H., Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T.</i> — Dehydrochlorination of 1,3-Dichloro-2-butene into Chloroprene Under Conditions of Phase-Transfer Catalysis in a Solid-Liquid System . . . . .	36
<i>Hayrapetian G. K., Arustamian Zh. S., Noravian H. S., Markarian K. Zh., Markarian E. A.</i> — Isoquinoline Derivatives. XXVI. Synthesis of N-Aryl-alkanol Derivatives of 4-Spirosubstituted 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolines and 1-(3',4'-dimethoxyphenyl)-1-cycloalkylmethylamines Displaying $\beta$ -Adrenoblocking Properties . . . . .	40
<i>Nikoghossian L. L., Poghosian A. A., Hovassapian V. A., Matnshian H. A., Injikian M. H.</i> — Synthesis and Polymerization of Cyclotriphosphazene Hexaacetylenic Derivatives . . . . .	44
<i>Tserunian V. V., Hasratian G. V., Matsoyan M. S., Darbinian E. G.</i> — The Synthesis and Polymerization of Substituted 4-Vinylpyrazoles . . . . .	48
<i>Kuroyan R. H., Sarkissian V. V., Vartanian S. H.</i> — Synthesis and Properties of 3-Thia-7,11-diazaspiro[5,5]-dodecane . . . . .	54

## Short Communications

<i>Dorounts A. G., Arustamian A. N., Nalbandian A. B.</i> — The Determination of the Temperature and the Speed of the Flame Propagation in an Unheated Acetaldehyde-Oxygen Mixture in Presence of Peroxide Compounds . . . . .	58
Abridged Names of the Journals Referred in Articles . . . . .	61
The Regulations for the Authors . . . . .	64