

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՄՆԻՍՏՐԱՏՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Ե Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ա Է Ե Դ Ե

Գ. Զ. Գրիգորյան, Մ. Զ. Իճեմյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-
կոբյան, Զ. Ա. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզայան,
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Զ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Ջեր-Գեորգիյան (գլխ. թարգմանիչ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Варманян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матинян, С. Г. Мацюкян (зам. глав. редактора),
С. А. Төр-Даниелян (ответ. секретарь)
Ф. В. Мирзоян,

ДОСТИЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ В АРМЕНИИ

(к 70-летию Великого Октября)

Развитие химической науки и промышленности за годы Советской власти в Армении по размаху, глубине и характеру не имеет себе равных в истории армянского народа. С первых же лет установления Советской власти партия и правительство проявили большую заботу о развитии образования и науки в Армении. За сравнительно короткий период Армения стала индустриально развитой республикой с многоотраслевой промышленностью, страной передовой науки и культуры.

Одновременно с промышленным производством создавалась, расширялась и росла сеть научно-исследовательских институтов и проектных организаций, кафедр и лабораторий химического профиля, росли кадры квалифицированных химиков-ученых и инженеров. Особенно большим толчком для развития химической науки в республике явилась организация в 1943 году Академии наук Армянской ССР и в дальнейшем Отделения химических наук, при котором постепенно были созданы институты органической химии, общей и неорганической химии, биохимии, тонкой органической химии и химической физики. Бурное развитие химической науки как в академических и отраслевых институтах, так и на кафедрах и в лабораториях вузов привело к тому, что в настоящее время в Армении практически представлены все ее отрасли: органическая и полимерная химия, неорганическая и аналитическая химия, химическая физика и физическая химия, биохимия, элементно-органическая и техническая химия.

Учитывая экономическую и экологическую специфику нашей республики (характер сырьевой базы, ограниченность водных и энергетических ресурсов, малую территорию, густонаселенность), начиная с семидесятых годов самое серьезное внимание уделяется развитию экологически безвредных малотоннажных химических производств (так называемой «силой химии»). Параллельно с этим ставится задача совершенствования технологий и утилизации отходов, в частности газовых выбросов, существующих в республике химических производств с одновременным решением проблемы охраны окружающей среды. Многоплановость и перспективность использования продуктов малотоннажной химии для развития новой техники и производства товаров массового спроса делает необходимым дальнейшее расширение научных исследований в области теоретической и прикладной химии.

В научном и прикладном плане наиболее актуальными и перспективными объектами малотоннажной химии для Армянской ССР являются: лекарственные вещества, биологические препараты, химреактивы, пестициды и новейшие средства защиты растений, ингибиторы коррозии металлов, мелкотоннажные олигомеры и полимеры специального назначения для развития новой техники, добавки для полимерных материалов, тугоплавкие материалы и др.

Ниже приводятся основные научные результаты деятельности академических институтов химического профиля. Основным направлением Ордена Трудового Красного Знамени *Института тонкой органической химии* им. А. Л. Миджояна АН Армянской ССР (год основания 1955) является исследование зависимости между химическим строением и физиологической активностью органических соединений с целью создания и внедрения новых лекарственных средств. Практической реализации результатов исследований во многом способствует наличие базы для широкого скрининга и хорошо оснащенного опытно-нарабочего цеха при институте. Фундаментальные исследования направлены на синтез и изучение новых эффективных препаратов избирательного действия для лечения сердечно-сосудистых, нервно-психических, инфекционных болезней и злокачественных новообразований. Синтезируются производные различных гетероциклических систем, аминосоединений, пептидов, антибиотиков, алкалоидов, азаадамантанов и изучаются их стереохимия и взаимодействие с биорецепторами. Особое внимание уделено разработке новых методов синтеза различных гетероциклических систем, дающих возможность расширить круг целенаправленных синтезов биологически активных соединений. Разработаны химические основы синтеза ранее не известных конденсированных и неконденсированных гетероциклических соединений, новых типов гетерополиэдрических систем, азаадамантанов и азабициклононанов. Разрабатываемые в ходе поисковых исследований препаративные методы получения различных гетероциклов находят отражение в периодически издаваемом сборнике «Синтезы гетероциклических соединений» (из этой серии уже вышел 16 выпуск).

Всестороннее изучение связи между химическим строением и фармакологическим действием соединений разнообразных структур привело к определенным закономерностям, позволяющим осуществлять в дальнейшем целенаправленный синтез новых биологически активных веществ с заранее заданными свойствами для нужд медицины.

Институтом создан и внедрен в медицинскую практику целый ряд эффективных препаратов, применяемых в лечении многих тяжелых заболеваний и в хирургической практике. К их числу относятся ганглерон, дитилин, кватерон, арпенал, месфенал, фубромеган, этпенал, пуфемид, субехолин, тиодин, канрофер, а также акарицид неорон. Ряд препаратов находится на различных стадиях клинических испытаний. Наряду с синтезом новых соединений для нужд медицины в институте проводятся работы по получению лекарственных веществ на основе растительного сырья.

В опытно-нарабочем цехе института разрабатываются технологические регламенты препаратов, осуществляются выпуск их опытных партий и производство в полупромышленных масштабах с поставкой препаратов в аптекоуправления страны в соответствующих лекарственных формах (ампулах, таблетках, капсулах). Препараты института неоднократно экспонировались на международных выставках и ярмарках в США, Аргентине, Финляндии, Югославии, Польше и других странах.

Ряд сотрудников Института тонкой органической химии удостоен Государственной премии Армянской ССР. В 1979 г Институт награжден переходящим Красным знаменем ЦК КПСС, Совета Министров СССР, ВЦСПС и ЦК ВЛКСМ за достижение высоких результатов в социалистическом соревновании.

Основной проблемой *Института общей и неорганической химии* АН Армянской ССР, в организации которого трудно переоценить роль академика АН АрмССР М. Г. Манвеляна (год основания 1967), является разработка научных основ комплексной безотходной переработки минерального местного сырья. Работы института ведутся в следующих направлениях: разработка принципиально новых методов комплексной переработки сырья, исследование ионного обмена в сложных силикатных системах в сочетании с гидротермальным синтезом, разработка новых общих принципов обезвреживания промышленных сбросов, исследование структуры щелочно-кремнеземистых растворов с направленным синтезом силикатных материалов, исследование в области особо чистых материалов.

Результаты исследований института привели к решению ряда задач, имеющих важное народнохозяйственное значение. Большую практическую значимость имеют работы в области переработки щелочно-кремнеземистых растворов, полученных путем щелочно-гидротермальной обработки высококремнеземсодержащих местных пород; благодаря этим исследованиям стало возможным впервые в стране разработать технологию синтеза метасиликата натрия и освоить ее в промышленном масштабе.

Среди синтезированных силикатов особый интерес представляет гидрометасиликат кальция, на основе которого разработана и предложена к промышленному внедрению технология воластонита. Небезынтересно отметить, что многие зарубежные фирмы выразили желание закупить этот материал.

Разработан процесс химической активации стекольной шихты, позволяющий осуществить варку стекла при более низких температурах. Создан новый состав стекла, который внедрен в ПО «Электрон» для лайки ферритовых магнитных головок.

Институт располагает Опытным заводом, на котором освоена технология синтеза особо чистого диоксида кремния, углекислого кальция, чистого гидроксида алюминия и ряда силикатов. Решен вопрос синтеза кислотостойкого цеолита типа мордонита, который нашел промышленное применение в производстве хлорорганического синтеза в качестве адсорбента.

Путем переработки перлитов, диатомитов, бентонитов разработаны способы получения различных цеолитов, новых адсорбентов и эффективных наполнителей. В настоящее время осуществляется промышленное освоение способа получения молибденовой смазки из концентрата.

Большая работа проводится по утилизации промышленных отходов и защите окружающей среды. По разработкам Института впервые в стране спроектированы, построены и пущены производства по

переработке отходного фосфогипса с получением гранулята. Предложены к внедрению технология очистки сточных вод шелкоткацких фабрик, термообработка осадка городских сточных вод для изготовления органического гранулированного удобрения, переработка и утилизация пыли цементных заводов с получением высокопрочных строительных материалов и др.

Основной проблемой *Института органической химии АН Армянской ССР* (год основания 1957) является разработка научных основ создания малотоннажной продукции с комплексом особых свойств на базе производимого в республике органического сырья. Профилирующим направлением является развитие теоретических основ химии функционально замещенных ненасыщенных систем, в котором институт занимает одно из ведущих мест. Исследования института направлены на изучение строения и реакционной способности непредельных соединений, механизмов их реакций, приводящих к основным классам соединений тонкого органического синтеза, пути образования новых типов олигомеров и полимеров с ценными свойствами. Институт издает сборник «Химия непредельных соединений», где обобщаются работы в этой области.

В ряду ненасыщенных аммониевых солей открыты реакции перегруппировки-расщепления, циклизации и внутримолекулярного диенового синтеза, которые расширяют возможности препаративного органического синтеза. В ряду винилацетиленовых галогенидов найдены реакции аномального замещения-перегруппировки и дегалодимеризации; выявлены закономерности селективной функционализации диенов и енинов для направленного синтеза ряда природных молекул. Обнаружен новый путь синтеза пиразолинов и пиразолов циклоприсоединением гидразинов к винилацетиленам и диацетиленам. Открыт эффект влияния соседней группы при депротонировании катионодных частиц, на основе которого обнаружены реакции циклоалкилирования *бас*-галогенэфиров и рециклизации 1,3-диоксанов. Выделен и изучен новый класс фосфобетаннов, что дает возможность синтеза новых типов пестицидов. Разработаны научные основы циклополимеризации неклассических мономерных соединений—изолированных диеновых, триеновых, ениновых и диеновых систем. Развита область химии олигомеров на основе виниловых мономеров и обнаружена реакция радикальной соолигомерации.

На основе фундаментальных исследований осуществлены разработки, имеющие важное народнохозяйственное значение. Впервые разработан процесс олигомеризации винилацетата, и технология олиговинилацетата реализована в промышленных условиях на Ереванском ПО «Поливинилацетат». Осуществлен синтез полового феромона гроздовой листовёртки, который внедрен в виноградарских районах республики в качестве средства сигнализации и борьбы против вредителя. Важными прикладными разработками института также являются новые способы получения лимонной кислоты и трифенилфосфата, получение водорастворимого связующего для создания новых адгезивов, хемосорбционный метод доочистки пиролизного ацетиленов от диацетиленов и др.

Одновременно проводятся работы по совершенствованию технологии существующих в республике химических производств по утилизации и рациональному использованию отходов и созданию экологически безвредных процессов. Так, на Ереванском ПО «Поливинилацетат» разработаны и внедрены технологическая схема комплексной утилизации газопаровых отходов производства винилацетата и безотходный, низкотемпературный способ получения поливинилацетатных дисперсий.

Институтом найдена новая эффективная форма сотрудничества с промышленностью, а именно, при ПО «Поливинилацетат» создана академическая базовая лаборатория с опытным производством.

При институте успешно функционирует специализированный совет армянского региона по присуждению ученой степени доктора химических наук по специальностям «Органическая химия» и «Химия высокомолекулярных соединений».

Институт органической химии в 1977 г. был признан победителем Социалистического соревнования и награжден переходящим Красным знаменем ЦК КП Армении, Совета Министров, Республиканского совета профсоюзов и ЦК ЛКСМ Армянской ССР.

В Институте химической физики АН Армянской ССР, в организации которого неопределимую роль сыграл академик АН АрмССР А. Б. Налбандян (год организации 1975), фундаментальные исследования ведутся в двух взаимосвязанных направлениях—изучение кинетики и механизма сложных цепных реакций и горения в конденсированной фазе с целью создания новых химико-технологических процессов и ценных продуктов.

В области кинетики и механизма сложных газофазных реакций институт занимает одно из ведущих мест. Особенно интенсивное развитие получили исследования института после разработки нового кинетического метода, основанного на изучении реакций на уровне свободных радикалов, ныне широко используемого как у нас в стране, так и за рубежом: На радикальном уровне стало возможным изучение таких важных классов химических реакций, как окисление углеводородов и различных органических соединений. В ходе изучения этих процессов обнаружены очень высокие концентрации перекисных радикалов; открыто новое явление гетерогенного разветвления цепей на поверхности реакторов за счет распада перекисных соединений. Успешно развивается теория окисления органических веществ.

Результаты исследований института позволили подойти к научным основам процессов направленного окисления альдегидов в надкислоты, получения окисей олефинов и спиртов в режиме холодных пламен, каталитического окисления углеводородов в газовой и жидкой фазах и др. Показана возможность использования цепных газофазных реакций для эффективного осуществления процессов восстановления сульфидов и оксидов металлов, что может привести к созданию научных основ новых металлургических процессов.

Ведутся исследования по управлению процессом газофазного горения—ингибирования пламен, направленного осуществления горения

и распада газообразных гидридов с целью получения твердых покрытий и пленок для электронной и полупроводниковой техники.

Сравнительно недавно в институте начало развиваться второе направление—горение в конденсированной фазе—с целью разработки научных основ создания тугоплавких и других неорганических соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Методом СВС синтезированы карбиды, нитриды, гидриды, бориды, силициды различных металлов. Этот энергосберегающий и безотходный метод синтеза открывает новые возможности для получения ценных абразивных, порошковых, тугоплавких и твердых материалов, а также гидридов металлов, которые являются аккумуляторами водорода и защитными веществами от радиации. На Кироваканском заводе высокотемпературных нагревателей внедрена высокопроизводительная технология дисилицида молибдена методом СВС, на основе которого изготавливаются нагреватели для работы в атмосфере воздуха при температуре свыше 1500°C. Начаты работы по внедрению новой технологии получения гидридов и других СВС материалов.

Институт располагает СКТБ с опытным производством, которое призвано синтезировать, опробовать и усовершенствовать новые технологии получения различных СВС материалов и внедрять на различных предприятиях страны.

Институт принимает активное участие в работе МИТК «Термосинтез». Работы института дважды удостоивались Государственной премии Армянской ССР.

Основное направление *Института биохимии* АН АрмССР, в организации которого большая роль принадлежит академику АН АрмССР Р. Х. Бунятыану (год организации 1961)—нейрохимия. Изучаются фундаментальные проблемы биохимии специфических белков, вновь открытых кардиоактивных нейропептидов гипоталамуса, металлосодержащих белков и ферментов, нейротрансмиттеров. Значительное место в тематике института занимают исследования по гормональной регуляции ферментативной активности, обмену нуклеотидов и фосфора в различных участках мозга (механизмы фосфорилирования и дефосфорилирования), энергетическому и азотистому обмену мозга и т. д.

В Институте биохимии в течение 25 лет разрабатывается плодотворная *пептидная теория* регуляции метаболизма и функции висцеральных органов, в частности, сердца. Открыты новые гликопептидные (кардиоактивные) гормоны К, С и Г и их множественные формы (всего 12), а также 14 коронаросуживающих соединений. За последние годы из гипоталамуса животных выделена новая система нейропептидов с мол. массой 3500—7000 Да—регулятора активности кальций-кальмодулин зависимых ферментов без участия ионов кальция и кальмодулина. Впервые (1967 г.) в Институте открыто эндокринное сердце. Исследования по эндокринному сердцу (выделение гликопептидных гормонов из предсердия) успешно продолжаются. Представлен прогноз фундаментальных и прикладных исследований по направлению «Нейрохимия функциональной системы эндокринное сердце—гипоталамус; гликопептидные нейрогормоны гипоталамуса и сердца в регуля-

ции метаболизма и функций висцеральных органов». Результаты фундаментальных исследований института внедряются в практику. В настоящее время ряд городов закупают синтетические флуорофоры (субстраты гликозидаз), металлосодержащие ферменты около 20 наименований. Готовится коронарорасширяющий препарат «Гипоталам» для внедрения в клинику.

Согласно решению правительства в г. Ленинакане строится технологический корпус для производства органопрепаратов, нейрогормонов, металлосодержащих ферментов.

Предусматривается применение генно-инженерных методов для производства белков и пептидов.

В институте действует ученый совет по защите докторских диссертаций по специальностям «Биохимия» и «Молекулярная биология». На базе института издается Всесоюзный журнал «Нейрохимия», который с 1984 г. переводится за рубежом. Институт биохимии награжден переходящим знаменем ЦК КП Армении, ЦК профсоюза Армении и ЦК ЛКСМ Армении по соцсоревнованию в 1980 году.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

С. Б. АНТОНЯН, Н. З. ЕДИГАРЯН, Р. А. ДЕМИРЧЯН,
Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН и А. А. МАНТАШЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 V 1986

Изучены закономерности процесса восстановления оксидов железа в условиях протекания цепной газофазной реакции окисления природного газа—метана в интервале температур 673—1073К.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 6.

Как было показано в ряде работ [1—5], цепные газофазные реакции при контактировании с твердофазными неорганическими соединениями вызывают их эффективные превращения. Возникающие в результате протекания цепной реакции атомы и свободные радикалы в сверхравновесных концентрациях, обладая исключительной химической активностью, зарождают сопряженный процесс превращения. Такой подход был применен для хлорирования железа из оксида железа (III) путем воздействия цепными реакциями хлорирования водорода [2] и метана [4]. В настоящей работе исследовалась возможность восстановления оксидов железа в условиях протекания цепной реакции окисления природного газа—метана, изучались закономерности протекания процесса.

Эксперименты проводились на проточной установке в кварцевых цилиндрических реакторах диаметрами 1,9 и 2,6 см в интервале температур 673—1073К. Реактор подогревался электропечью. Для измерения и регулирования температуры в зоне обогрева использовались хромель-алюмелевые термодпары. Определенная навеска (1 г) химически чистого оксида железа (III) в кварцевой лодочке длиной 12 см помещалась в реактор после установления в нем заданного режима температур и скоростей газовых потоков. Природный газ и воздух до поступления в реактор проходили через шарообразный стеклянный смеситель. Скорости потоков регулировались с помощью игольчатых вентилей и измерялись реометрами. Соотношение природный газ: воздух во всех опытах было постоянным (3:1). Время контакта газового потока в реакторе составляло при $T=673\text{ К}$ $\tau=21,34\text{ с}$, при $T=1073\text{ К}$ $\tau=17,6\text{ с}$. Продолжительность опыта во всех случаях составляла 60 мин. Перед началом каждого опыта определялся качественный и количественный состав природного газа. Помимо метана, в природном газе содержались его гомологи: этан, пропан, бутан и пентан. По ходу процесса через определенные промежутки времени из реактора отбира-

лась газовая проба на хроматографический анализ. На основе этих измерений строились кривые временной зависимости изменения концентраций исходных веществ— CH_4 , C_2H_6 и конечных продуктов реакции— C_2H_4 , H_2 , H_2O , CO_2 . В состав конечных продуктов входит также формальдегид, количество которого определялось фотоколориметрическим способом. После окончания опыта лодочка с содержимым извлекалась из реактора и производился рентгенофазовый анализ твердой фазы на установке ДРОН.

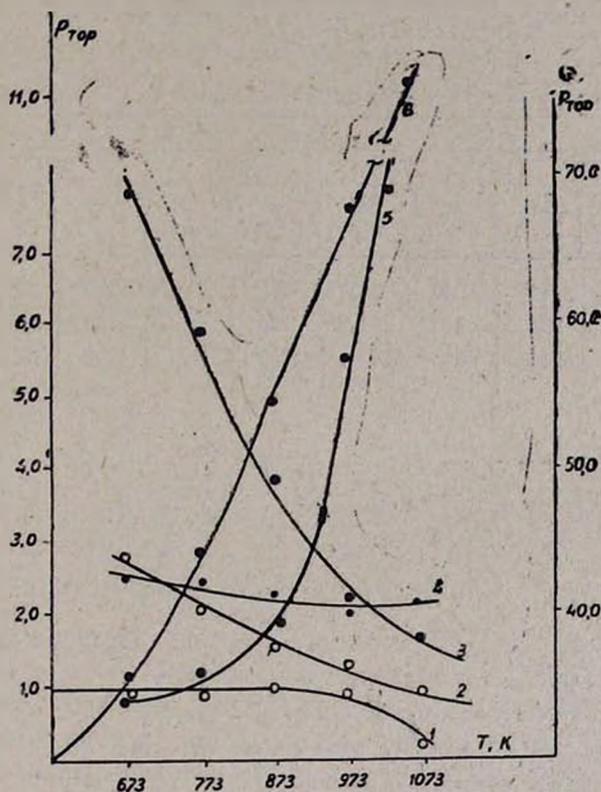


Рис. 1. Температурная зависимость продуктов реакции восстановления оксидов железа смесью состава природный газ:воздух—3:1. 1 — C_2H_6 , 2 — C_2H_4 , 3 — CH_4 , 4 — CO_2 , 5 — H_2O , 6 — H_2 .

Температурные зависимости концентраций исходных веществ и продуктов реакции приводятся на рис. 1 и в табл. 1. Как видно, с повышением температуры увеличивается расход метана и уменьшается концентрация этилена. Начиная с 873К постепенно уменьшается также содержание этана. С ростом температуры существенно увеличивается содержание в продуктах реакции воды и водорода, а также формальдегида. Однако температура не оказывает существенного влияния на выход другого конечного продукта— CO_2 .

Вместе с тем, если в реактор не помещена лодочка с оксидами железа, то с повышением температуры, как и следовало ожидать, выход CO_2 существенно возрастает (табл. 1). При этом значительно возрастает также выход формальдегида (рис. 2). Например, при 1023 К в

отсутствие оксида выход формальдегида увеличивается почти вдвое. Незначительно отличаются также энергии активации, вычисленные по данным рис. 2. Так, в отсутствие оксидов железа накопление формальдегида в реакции окисления природного газа происходит с энергией активации $E=11$ ккал/моль, а в присутствии образца энергия активации несколько выше и составляет 12,6 ккал/моль. Данные в координатах Аррениуса приводятся на рис. 3. Здесь же приводятся данные по температурной зависимости накопления воды. Энергия активации по накоплению этого конечного продукта реакции также невелика и составляет $E_{H_2O}=8,6$ ккал/моль.

Таблица 1

Температурная зависимость концентраций исходных веществ и продуктов реакции

Соединение, тор	Температура, К									
	673		773		873		973		1073	
	с Fe ₂ O ₃	без Fe ₂ O ₃	с Fe ₂ O ₃	без Fe ₂ O ₃	с Fe ₂ O ₃	без Fe ₂ O ₃	с Fe ₂ O ₃	без Fe ₂ O ₃	с Fe ₂ O ₃	без Fe ₂ O ₃
CO ₂	250	14	240	24,75	132	41,25	130	55	135	35,75
C ₂ H ₄	270	294,6	210	289,45	160	72,36	130	268,3	105	155
CH ₄	6570	6716	6078	6789	4842	3796	4145	6351	3650	3650

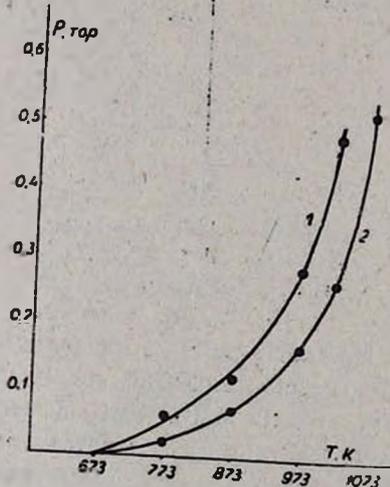


Рис. 2. Температурная зависимость накопления формальдегида: 1 — без Fe₂O₃, 2 — в присутствии Fe₂O₃.

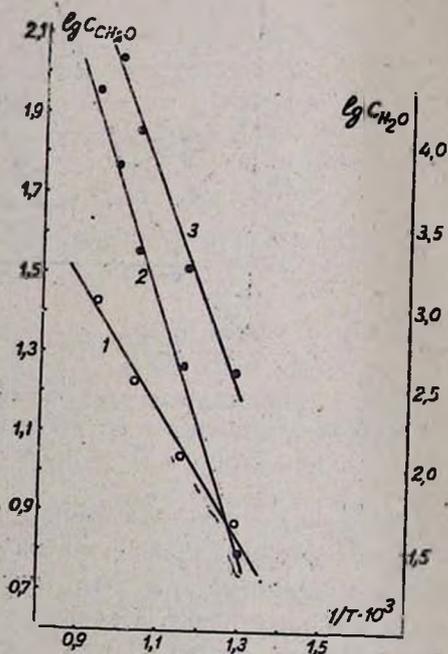


Рис. 3. Энергия активации накопления воды (кр. 1), формальдегида в присутствии (кр. 2) и в отсутствие (кр. 3) оксида железа.

Изменения твердой фазы, по данным рентгеноструктурного анализа, отражены в табл. 2, согласно которой при 673 К уже наблюдаются изменения модификации Fe₂O₃ и частичное восстановление ее до Fe₃O₄.

Согласно литературным данным [6], при этих температурах метан в отсутствие кислорода не оказывает на оксиды железа никакого влияния. Восстановление в присутствии только метана очень незначительно и при повышенных температурах. Это же подтверждается нашими опытами. В отдельных опытах в качестве восстановителя использовались метан, а также оксид углерода. Без подачи воздуха—окислителя в случае метана наблюдается сильное сажевыделение и торможение процесса. В режиме окисления восстановление усиливается с повышением температуры. Уже при 773 К Fe_2O_3 в основном переходит в Fe_3O_4 , а при 873 К—полностью. При 973 К наряду с Fe_3O_4 появляется также FeO , при 1073 К оксид железа Fe_2O_3 полностью переходит в FeO , и появляются следы чистого, полностью восстановленного железа.

Таблица 2

Изменение состава твердой фазы в зависимости от температуры.

$$V_{\text{реак}} = 86 \text{ см}^3, \quad d = 1,9 \text{ см}$$

Соединение	Температура, К					
	673	773	873	973	1073	1073*
Fe_2O_3	изменение модификации	мало				
Fe_3O_4	много	в основном	полностью	в основном		
FeO				мало	в основном	в основном
Fe					следы	мало

* Диаметр реактора 2,6 см, $V_{\text{реак}} = 101 \text{ см}^3$.

Такой ход восстановительного процесса связан, вероятно, с генерацией активных центров—атомов и свободных радикалов, способных эффективно, с меньшей энергией активации, а следовательно, и при более низких температурах, осуществлять элементарные акты, ответственные за восстановление. Протекающая в объеме реактора цепная газофазная реакция, очевидно, вовлекает в сопряженный процесс оксиды железа, которые постепенно во времени и по мере повышения температуры переходят из окисленного состояния в полностью восстановленное. О сопряженном цепном характере процесса свидетельствует и следующий результат. Поведение процесса в реакторе с большим диаметром ($d=2,6 \text{ см}$) приводит к усилению его эффективности. При 1073 К и тех же условиях опыта (продолжительность, соотношение природный газ—воздух, скорость потока и т. д.) в твердой фазе фиксируются более ощутимые количества полностью восстановленного железа. Наблюдаемый эффект влияния диаметра свидетельствует об усилении цепного процесса в сосуде с большим диаметром и трудно объясним с классических позиций валентно-насыщенных частиц, таких как H_2 , CO и другие.

Таким образом, цепная реакция окисления природного газа способна восстанавливать оксиды железа вплоть до чистого железа при более низких температурах, чем при восстановлении просто метаном и другими газами.

ԵՐԿԱՅԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ԲՆԱԿԱՆ ԳԱԶԻ
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՑԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Ս. Բ. ԱՆՏՈՆՅԱՆ, Ե. Զ. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Ա. ԴԵՄԻՐՇՅԱՆ, Գ. Ց. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ
Է Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երկաթի օքսիդների վերականգնման հնարավորությունը բնական գազի՝ մեթանի, օդով օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի պայմաններում և այդ պայմաններում պրոցեսի օրինաչափությունները: Ուսումնասիրությունները տարված են 673—1073 K ջերմաստիճանային տիրույթում:

Պարզաբանված է, որ բնական գազի օքսիդացման շղթայական ռեակցիան հանդիսանում է երկաթի օքսիդների վերականգնման համար ակտիվ վերականգնիչ միջավայր: Որոշված են պարամետրերի տիրույթները, որոնցում տեղի են ունենում երկաթի օքսիդի տարբեր աստիճանի վերականգնումներ:

THE REDUCTION OF FERRIC OXIDE INDUCED BY CHAIN
REACTION OF NATURAL GAS OXIDATION

S. B. ANTONIAN, N. Z. YEDIGARIAN, R. A. DEMIRCHIAN,
G. Ts. VARDERESSIAN and A. A. MANTASHIAN

The patterns of ferric oxide reduction process under the conditions of chain gas-phase oxidation of methane — the major component of natural gas, over a temperature range of 677—1073 K have been elucidated.

It has been established that the chain reaction of natural gas oxidation is an active reducing medium of ferric oxides reduction. The ranges of parameters for various degrees of reduction have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манташян А. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 523.
2. Мартиросян В. А., Манташян А. А., Гюльзадян А. А., Арсентьев С. Д. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 12, с. 751.
3. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 3.
4. Манташян А. А., Мартиросян В. А., Едигарян Н. З., Вардересян Г. Ц. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 3.
5. Багдасарян В. Р., Хачатрян А. А., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Кин. в кат., 1986, т. 27, вып. 1, с. 16.
6. В сб. «Физико-химия прямого получения железа». М., Наука, 1977, с. 100.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11/12

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКОСИЛИКАТА НАТРИЯ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО
ЦИНКА И СИЛИКАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ
ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Э. А. САЯМЯН, Дж. П. ЕГИАЗАРЯН, Т. И. КАРАПЕТЯН и Г. Т. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 V 1986

Показано, что при взаимодействии эквимольных растворов хлористого цинка и силиката натрия в присутствии гидроксида натрия в концентрационном интервале 0,75—1,25 моль/л (по Na_2O) при 90° образуются осадки состава $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кристаллической структуры.

Приведенные кристаллооптические, термографические, рентгенографические и ИК спектроскопические исследования твердых фаз подтвердили их индивидуальность.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Реакции осаждения ионов поливалентных металлов силикатными анионами в водной среде широко исследованы [1—3, 5]. При этом большинство силикатов получают аморфной структуры [2, 3, 5]. Осадки силикатов кристаллической структуры можно получить нагреванием аморфных осадков под маточным раствором [4].

Известно, что при взаимодействии эквимолекулярных растворов хлористого цинка и силиката натрия образуется аморфный осадок [2, 5]. Предполагая, что при избытке щелочи это взаимодействие может привести к образованию кристаллических продуктов—натриевых цинк-силикатов, мы провели исследование взаимодействия хлористого цинка с силикатом натрия в избытке щелочи при постоянном соотношении компонентов $\frac{\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2}{\text{ZnCl}_2} = 1$.

При этом мы исходили из тех соображений, что избыток NaOH должен оказывать деполимеризующее действие на высокомолекулярные формы силикатных анионов в растворе, и одновременно вызывать деполимеризацию ионов цинка, которые в щелочных растворах в силу амфотерности проявляют тенденцию к образованию простых анионных форм типа $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (цинкатных анионов). Взаимодействие анионных форм цинка с силикат-анионами может привести к образованию смешанных цинк-силикатных анионов, натриевые производные которых могут давать кристаллические соединения [6—8].

Для исследования были приготовлены одномолярный раствор хлористого цинка, щелочно-силикатный раствор с кремневым модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2$ и растворы гидроксида натрия от одно- до четырехмолярного.

Методика исследования состояла в следующем: к постоянному количеству раствора хлористого цинка и щелочно-силикатного раствора (объемом по 25 мл каждый) добавлялось по 25 мл раствора гидроксида натрия. Цилиндры, куда вносилась смесь, встряхивались, объем смеси в них доводился до 100 мл, затем цилиндры герметично закрывались и термостатировались при 90° с периодическим перемешиванием. По истечении 20 суток система достигала динамического равновесия по постоянству химического состава жидкой фазы.

После установления равновесия твердые фазы отделялись от жидкой фильтрованием, затем влажные осадки заворачивались в плотную ткань, отжимались под прессом досуха и анализировались на соответствующие компоненты: ZnO , SiO_2 , Na_2O [9, 10].

Составы твердых фаз рассчитывались по разности между данными химических анализов исходных растворов и равновесных жидких фаз (МОК). Как видно из составов жидких фаз (табл.), при отношении исходных растворов = 1 в присутствии гидроксида натрия образуются химические соединения состава $Na_2O \cdot ZnO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ ($n=1-2$).

Твердые фазы подвергались кристаллооптическому, рентгенографическому, ИК спектроскопическому и термогравиметрическому анализам. Кристаллооптическое исследование твердой фазы состава $Na_2ZnSiO_4 \cdot H_2O$ показало, что исследуемый образец представляет собой агрегатизированный кристалл с показателем преломления $n_{ср} = 1,519$. Соединение кристаллизуется в кубической сингонии.

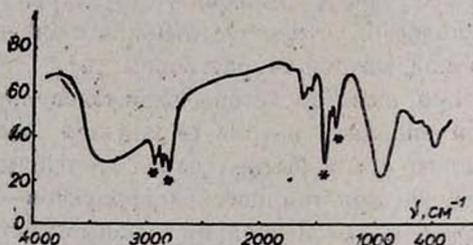


Рис. 1. ИК спектр $Na_2ZnSiO_4 \cdot H_2O$.

ИК спектр этого соединения характеризуется наличием следующих полос поглощения: 2800—3500 $см^{-1}$, характерная для валентных ОН колебаний молекул воды, связанной сильной водородной связью; острая полоса с частотой 1410 $см^{-1}$, предположительно относится к деформационным колебаниям SiOH связей, сильная полоса при 1000 $см^{-1}$, характерная для изолированных SiO_4 групп, полоса с частотой 520 $см^{-1}$, соответствующая деформационным колебаниям углов OSiO в тетраэдре SiO_4 (рис. 1) [11].

Индивидуальность указанного соединения подтверждается рентгенографическим исследованием (рис. 2) [12]. На рис. 3 приведена дериватограмма $Na_2ZnSiO_4 \cdot H_2O$, высушенного при 110°. На кривой ДТА имеются один эндотермический эффект в области 270—290° и два экзотермических эффекта в областях 550—600° и 740—780°.

Таблица

Влияние концентрации NaOH на процесс взаимодействия хлористого цинка с силикатом натрия.
Молярное отношение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 : \text{ZnCl}_2 = 1$

Состав исходной смеси, моль/л			Состав равновесного раствора над осадком					Переход в твердую фазу					Состав твердой фазы
SiO ₂	ZnO	Na ₂ O	моль/л			г/л		моль/л			(n')	(n'')	
			SiO ₂	ZnO	Na ₂ O	Zn ²⁺	Na ⁺	SiO ₂	ZnO	Na ₂ O	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{ZnO}}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{ZnO}}$	
0,5	0,25	0,50	0,12	0,01	0,28	0,64	12,88	0,38	0,24	0,22	0,92	1,60	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,9\text{ZnO} \cdot 1,6\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	0,62	0,20	0,01	0,37	0,64	17,02	0,30	0,24	0,25	1,04	1,25	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot 1,25\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	0,75	0,27	0,02	0,51	1,28	23,92	0,23	0,23	0,24	1,04	1,00	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	0,87	0,27	0,02	0,63	1,28	28,98	0,23	0,22	0,24	1,07	1,01	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	1,00	0,28	0,03	0,70	1,96	32,23	0,21	0,22	0,23	1,04	0,97	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	1,12	0,29	0,04	0,89	2,56	41,20	0,21	0,21	0,23	1,09	1,01	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0,5	0,25	1,25	0,29	0,05	1,03	3,27	47,38	0,21	0,20	0,22	1,10	1,05	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=1-2$)

Эндотермический эффект соответствует удалению воды, полная дегидратация образца наступает при 480°. Первый экзотермический эффект предположительно следует отнести к перестройке структуры, второй же соответствует плавлению образца (рис. 3). Как видно из составов жидких фаз (табл.), при отношении исходных растворов = 1 в присутствии гидроксида натрия образуются химические соединения состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-2$).

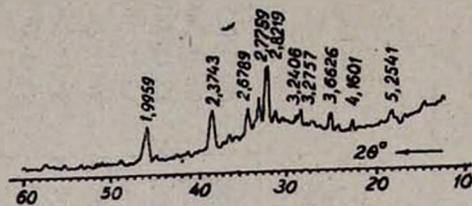


Рис. 2. Дифрактограмма $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

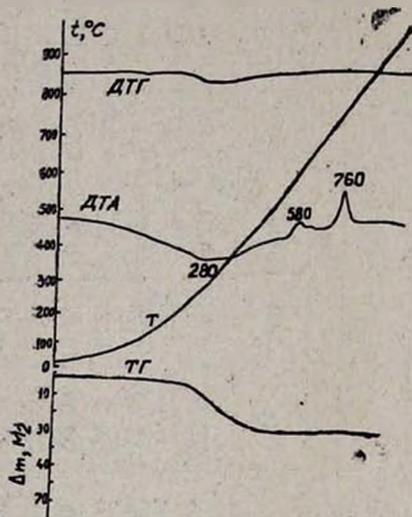


Рис. 3. Дерибаттограмма $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ՆԱՏՐՈՒՄԻ ԳԻՆԿԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԳԻՆԿԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՍԻԼԻԿԱՏԻ ԼՈՒՍՈՒՅՑՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՉԻՐՕՔՍԻԴԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ, Զ. Գ. ԵՂԻՍՋԱՐՅԱՆ, Տ. Ի. ԿԱՐԱՊԵՅՅԱՆ և Գ. Տ. ՄԻՐՋՈՅԱՆ

«Բաղադրությունների մնացորդային» մեթոդով ուսումնասիրված է հիմնային լուծույթների ազդեցությունը $\text{ZnCl}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ փոխազդեցության վրա 90°-ում:

Ցույց է տրված, որ ZnCl_2 -ի և Na_2SiO_3 էկվիմոլային լուծույթների փոխազդեցության ժամանակ նատրիումի հիդրօքսիդի առկայությամբ առաջանում է $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ բաղադրության նստվածք, որն ունի բյուրեղական կառուցվածք: Կատարված է ստացված նոր նյութի բյուրեղաօպտիկական, թերմոգրավիմետրիական, ռենտգենոգրաֆիական և իկ-պեկտրոսկոպիական ուսումնասիրություններ:

A STUDY OF INTERACTION IN $ZnCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-NaOH-H_2O$ SYSTEM

E. A. SAYAMIAN, J. P. EGHIAZARIAN, T. J. KARAPETIAN
and G. T. MIRZOYAN

By the method of "residual concentrations" the influence of alkaline solutions, particularly NaOH, on the character of interaction in $ZnCl_2-Na_2O \cdot SiO_2-NaOH-H_2O$ system at 90°C has been studied,

It has been shown that on interaction of equimolecular solution of $ZnCl_2$ and sodium silicate in the presence of 0,75—1,25 mol/l concentration range of NaOH (in terms of Na_2O) $Na_2Zn + SiO_4 \cdot nH_2O$ precipitate with crystalline structure forms.

Crystalloptical, thermogravimetical, X-ray and IR-spectral analysis of the synthesised materials have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Айлер Р. — Химия кремнезема. М., Мир, 1982, т. 1, 223 с.
2. Егиазарян Дж. П. — Синтез высококремнеземистых гидратированных силикатов Ca, Mg и Zn из различного кремнийсодержащего сырья и их применение. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., ИОНХ АН СССР, 1985.
3. Мартиросян Г. Г., Григорян Г. О., Манвелян М. Г. — ЖПХ, 1966, т. 39, с. 266.
4. Белов И. В., Молчанов В. С., Приходько Н. С. — В тр. Пятое совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М., 1958, АН СССР, с. 38.
5. Бабаян Г. Г., Галстян В. Д., Оганесян Э. Б. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 2, с. 117.
6. Dyer Alan, Mehta Bharti J. — J. Chem. Res. Pt. S. Synop. 1982, № 3.
7. Белов И. В. — Очерки по структурной минералогии. Мюн. сб., 1953, №7, с. 3.
8. Белов И. В. — Очерки по структурной минералогии. Мюн. сб., 1961, № 15, с. 5.
9. Пономарев И. — Методы химического анализа силикатных карбонатных пород. М., АН СССР, 1961, 413 с.
10. Пришибил Р. — Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960, 553 с.
11. Лазарев В. И. — Колебательные спектры и строение силикатов. М., Наука, 1968, 163 с.
12. Михеев В. И. — Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеониздат, 1957, 867 с.

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СИЛИКОФОСФАТНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ

К. К. ТАГМАЗЯН, В. В. КОСТЮЧЕНКО, С. В. ЛИПОЧКИН,
Н. С. ТОРОЧЕШНИКОВ, А. Ю. КАЗАНСКИЙ и И. В. ГАЛЧЕНКОВА

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило 15 V 1987

В работе исследована каталитическая активность, определены механическая прочность и удельная поверхность ванадиевых катализаторов окисления диоксида серы, полученных на комбинированных носителях силикофосфат (модифицированная пентаоксидом фосфора белая сажа марки БС-30)—белая сажа марки БС-30.

Установлено, что оптимальным количеством добавки соединений фосфора в катализаторе является 1,5% масс. P_2O_5 .

Табл. 2, библиографические ссылки 6.

Промышленные испытания ванадиевых катализаторов на носителе—белой активной саже (БС—30)—с добавками фосфорных промоторов показали эффективность их эксплуатации в крупнотоннажных системах производства серной кислоты.

Имеющиеся в литературе сведения [1—3] не позволяют сделать однозначного вывода о механизме промотирующего влияния соединений фосфора на ванадиевый катализатор. Высказано предположение об образовании в активном компоненте ванадиевых катализаторов при введении в их состав фосфорсодержащих добавок химических соединений фосфора и ванадия, обладающих повышенной активностью в реакции окисления диоксида серы [1]. Возможно также и взаимодействие соединений фосфора с кремнеземным носителем ванадиевых катализаторов [2]. Последнее предположение основывается на установленном факте образования силикофосфатов в системе $SiO_2—P_2O_5—H_2O$ [4, 5], а также на отмеченном эффекте повышения каталитической активности ванадиевых катализаторов при модификации кремнеземного носителя пентаоксидом фосфора в реакциях окисления нафталина и малеинового ангидрида.

Однако данные о каталитической активности ванадиевых катализаторов на фосфорсодержащих кремнеземных носителях в процессе окисления диоксида серы в литературе отсутствуют. В этой связи в данной работе нами исследованы состав и каталитическая активность таких катализаторов в процессе окисления диоксида серы.

Экспериментальная часть

Модификация исходного кремнеземного носителя (белой сажи марки БС-30) осуществлялась путем его термической обработки с орто-

фосфорной кислотой. В зависимости от количества введенной ортофосфорной кислоты получали различные силикофосфаты.

Условия синтеза носителя (температура и время) установлены опытным путем (термообработка при 500° в течение 1 ч).

Образование силикофосфата сопровождается резким снижением удельной поверхности белой сажи в связи с минерализующим действием силикофосфата (табл. 1). По этой причине в качестве носителя для образцов ванадиевых катализаторов использовали комбинированный носитель—смесь исходного кремнеземного носителя БС-30 и синтезированного силикофосфата—в массовом соотношении 1 : 1. Получаемые таким образом комбинированные образцы носителя содержали 1,5; 4,4; 7,85 и 15,8% масс. в пересчете на P_2O_5 . Образцы катализаторов готовили путем смешения порошкообразных компонентов, увлажнения полученной шихты водой и формирования приготовленной массы, с последующей сушкой при 120° в течение 1 часа и прокаливанием при 500° 2 ч. Состав катализаторов: V_2O_5 —8% масс., $K_2S_2O_7$ —34% масс., комбинированный носитель—58% масс.

Каталитическую активность образцов оценивали по степени превращения X (%) диоксида серы на стандартной проточной установке и константе скорости окисления в кинетической области протекания реакции (фракция 0,5—0,25 мм; $C_{SO_2} = 10\%$ об.; $T = 420^{\circ}$ при $X = 90\%$ и $T = 485^{\circ}$ при $X = 70\%$); термическую устойчивость образцов катализаторов оценивали по изменению каталитической активности образцов после их термообработки в газовой смеси (10% об. SO_2) при 700° в течение 5 ч.

Удельную поверхность образцов катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота, прочность образцов на сжатие—на экстензометре типа ИПГ-1.

Исследование структуры ванадиевых катализаторов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-3М с использованием медного излучения со скоростью $2^{\circ}/мин.$

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов (табл. 1) показывает, что введение добавок соединений в состав ванадиевого катализатора посредством применения модифицированного фосфорной кислотой кремнеземного носителя (в количестве 1,5—7,85% масс. в пересчете на P_2O_5) повышает каталитическую активность образцов катализаторов при низких ($T = 420^{\circ}$) температурах по сравнению с образцами на исходном кремнеземном носителе в 1,6 раз. В то же время при высоких (485°) температурах с увеличением содержания добавки фосфора до 7,8% масс. P_2O_5 наблюдается снижение каталитической активности в сравнении с образцом, не содержащим добавки P_2O_5 .

Испытание образцов катализаторов на термическую стойкость при 700° показало, что активность при низких температурах сохраняется

* РФА проводился в лаборатории РСЭА МХТИ им. Д. И. Менделеева.

более высокой у образцов на комбинированном носителе, что хорошо коррелирует с их более высокой удельной поверхностью.

Таблица 1

№№ образца	Содержание фосфора в катализаторе в пересчете на P_2O_5 , масс. %	Степень превращения X, [%]				Каталитическая активность K [$нсм^2/г \cdot с \cdot ат$]				$S_{уд.}$ [$м^2/г$]		Механическая прочность, $кг/см^2$
		до термообработки при 700°C		после термообработки при 700°C		до термообработки при 700°C		после термообработки при 700°C		до термообработки при 700°C	после термообработки при 700°C	
		420°C	485°C	420°C	485°C	420°C	485°C	420°C	485°C			
1	1,5	46,1	81,0	46,5	71,3	3,3	5,0	2,0	4,4	6,07	1,15	4,4
2	4,4	37,4	73,6	26,3	46,5	2,3	4,7	0,5	1,2	2,45	0,64	5,1
3	7,8	38,7	70,7	27,2	34,0	1,7	2,0	0,4	1,1	2,11	0,51	5,7
4	15,9	22,8	13,2	12,1	7,4	—	—	—	—	1,70	0,51	4,9
5	—	25,13	90,04	18,21	80,32	1,1	4,9	0,4	2,4	7,74	0,23	3,8

В связи с этим исследовано влияние фосфорных соединений на процесс перекристаллизации носителя—белой сажи. С этой целью образцы носителей—белая сажа и комбинированный носитель (смесь БС-30 в силикофосфата)—были подвергнуты термической обработке при 600° в течение 3 ч (табл. 2).

Таблица 2

№№ носителей	Наименование	$S_{уд.}$ [$м^2/г$]		Содержание фосфора в комбинированном носителе, P_2O_5 % масс.
		до термообработки	после термообработки	
1	БС-30	30	1,5	—
2	БС-30 + с-т 4	6,7	6,6	1,5
3	БС-30 + с-т 1	3,6	3,1	4,4
4	БС-30 + с-т 2	1,4	1,2	7,8
5	БС-30 + с-т 3	1,1	0,5	15,9

Анализ значений исследованных образцов показывает, что термообработка приводит к снижению удельной поверхности всех образцов. Однако у образцов с носителем из белой сажи значение удельной поверхности снижается с 30 до 1,5 $м^2/г$, тогда как при использовании комбинированных носителей, эта величина имеет более высокие значения (3,6÷6,7 $м^2/г$).

Для объяснения полученных результатов был проведен рентгенофазовый анализ образцов. Дифрактограммы исследуемых соединений показывают, что силикофосфат, введенный в состав катализатора в виде комбинированного носителя, сохраняется в исследованных образцах в процессе эксплуатации до и после термообработки при 700°. В образцах катализаторов № 2 и № 3 силикофосфат идентифицируется как $SiP_2O_7(SiO_2 \cdot P_2O_5)$. В образце № 4 идентифицируется силикофосфат

состава $\text{Si}_2(\text{PO}_4)_4$ ($3\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Для образца № 1 идентификация силикофосфата не представилась возможной ввиду недостаточной разрешающей способности метода РФА. На дифрактограмме этого образца идентифицированы дифракционные максимумы, соответствующие ванадатам и пированадатам калия.

В образцах №№ 2, 3 и 4, кроме силикофосфатов, идентифицированы дифракционные максимумы соединений: $\text{KPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$; $7\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$; $3\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5$ и $4\text{KPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$; $3\text{KPO}_3 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5$; $4\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5$, образование которых можно объяснить наличием не связанного с SiO_2 (в силикофосфаты) пентаоксида фосфора.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что образцы ванадиевых катализаторов на комбинированных носителях, содержащих силикофосфат, обладают более высоким уровнем каталитической активности и стабильности по сравнению с образцами, синтезируемыми с использованием ванадийфосфорных соединений [6], что свидетельствует о преимуществе данного способа приготовления ванадиевых катализаторов.

В процессе работы исследована каталитическая активность, определены механическая прочность и удельная поверхность ванадиевых катализаторов, полученных на комбинированных носителях (силикофосфат—белая сажа марки БС—30).

Показано, что модификация кремнеземного носителя с использованием P_2O_5 приводит к образованию силикофосфата SiP_2O_7 , устойчивого в процессе эксплуатации катализатора.

Установлено, что оптимальное количество добавки соединений фосфора в катализаторе 1,5% вес. P_2O_5 (образец № 1, табл. 1).

ՄՄՄԻ ԵՐԿՕՔԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՍԻԼԻԿԱՏՈՍՅԱՏԱՑԻՆ ԿՐՈՂՆԵՐԻ ՎՐԱ ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԱՑԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Կ. ԲԱԶՄԱԶՅԱՆ, Վ. Վ. ԿՈՍՏՅԱՆՉԵՆԿՈ, Ս. Վ. ԼԻՊՁԿԻՆ, Ն. Ս. ՏՈՐՈՉԵՆԿՈՎ,
Ա. ՅՈՒ. ԿԱԶԱՆՍԿԻ և Ի. Վ. ԳԱԼՉԵՆԿՈՎԱ

Ուսումնասիրված է ծծմբի օքսիդի օքսիդացումը համակցված կրողների վրա նստեցված (սիլիկաֆոսֆատ, БС-30 մակնիշի սպիրտակ մուր) վանադիումային կատալիզատորների ներկայությամբ:

Որոշված է կատալիզատորի ակտիվությունը, մեխանիկական ամրությունը և տեսակարար մակերեսը: Տույց է տրված, որ կատալիզատորում ֆոսֆոր պարունակող միացության օպտիմալ քանակը կազմում է 1,5 զանգվ. % ըստ P_2O_5 .

ON ACTIVITY OF VANADIUM CATALYSTS FIXED ON SILICOPHOSPHATE SUPPORTS IN SULFUR DIOXIDE OXIDATION REACTION

K. K. TAGMAZIAN, V. V. KOSTYUCHENKO, S. V. LIPOCHKIN,
N. S. TOROCHESHNIKOV, A. Yu. KAZANSKII and I. V. GALCHENKOVA

It has been determined an activity as well as mechanical strength and specific surface of vanadium catalyst for sulfur dioxide oxidation fixed on combined supports; silicophosphate (white soot of BS-30 brand, modified by phosphorus pentoxide) — white soot of BS-30 brand.

It has been established that optimum content of phosphorus compounds additives in catalyst corresponds to 1,5% of P_2O_5 by weight.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Илларионов В. В. — В сб. «Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты». М., Госхимиздат, 1963, с. 10.
2. Костюченко В. В., Тагмазян К. К., Торочешников Н. С. — В сб. тезисов докладов научно-технической конференции. М., НИУИФ, 1986, с. 63.
3. Костюченко В. В., Липочкин С. В., Салтанова В. П., Аль-Асаад Х., Торочешников Н. С. — Миввуз. сб. научн. тр. «Катализ и катализаторы», Л., Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1963, с. 101.
4. Гольинко-Вольфсон С. П., Сычев С. М., Судаков Л. Г., Скобло Л. И. — Химические основы технологии и применения фосфорных связок и покрытий. Л., Химия, 1968, с. 40.
5. Lelong B. — App. Chim., 1964, vol. 9, p. 229.
6. Костюченко В. В., Тагмазян К. К., Липочкин С. В., Галченкова И. В., Торочешников Н. С., Бровкин А. Ю. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 26.

Армянский химический журнал, т. 40, № 11, стр. 690—695 (1987 г.)

УДК 546.92 : 546.681

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМОПЛАТИНАТА С МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН и ТЬЕН ЧАН КИМ

Ереванский государственный университет

Поступило 14 XI 1984

Для экстрагирования бромоплатината метилового зеленого (МЗ) из сернокислых сред эффективными экстрагентами являются смеси дихлорэтана (ДХЭ) с четырехлористым углеродом (\mathcal{E}_I ; $V_1:V_2=1,0:5,7$) или гексаном (\mathcal{E}_{II} ; $V_1:V_2=1:3$). Экстракты интенсивно окрашены: $\bar{\epsilon}_I = (1,73 \pm 0,09) \cdot 10^5$ и $\bar{\epsilon}_{II} = (1,66 \pm 0,09) \cdot 10^5$. Градуировочный график включает концентрации платины (IV) в интервалах $0,16 \div 5,8$ (\mathcal{E}_I) и $0,04 \div 2,5$ мкг/мл (\mathcal{E}_{II}). Соотношение Pt(IV) и МЗ в экстрагируемом ионном ассоциате равно 1:2. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения платины в катализаторах и рудах.

Рис. 5, табл. 3, библиограф. ссылок 3.

Ранее нами было изучено взаимодействие хлоридного ацидокомплекса платины (IV) с метиловым зеленым [1].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия бромидного ацидокомплекса платины (IV) с МЗ с целью повышения чувствительности экстракционно-фотометрического определения платины.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор платины готовили растворением точной навески металлической платины (99,99%) в смеси HBr и HNO₃ с последующей денитрацией разбавленной HBr. Раствор МЗ готовили растворением навески препарата марки Reanal (С. J. 42590) в дистиллированной воде. Значения равновесного рН водной фазы контролировали потенциометром ЛПУ—01 со стеклянным электродом, оптическую плотность (ОП) измеряли спектрофотометром СФ-4А.

Результаты и их обсуждение

Для извлечения бромоплатината МЗ использовали различные чистые растворители и их бинарные смеси. Четыреххлористый углерод, бензол, толуол, *m*-ксилол, изоамилацетат, гексан не экстрагирует ни простую соль МЗ, ни его соединение с бромидным ацидокомплексом платины (IV). Этилацетат в значительной мере экстрагирует простую соль, но не экстрагирует бромоплатинат МЗ. Дихлорэтан (ДХЭ) экстрагирует как простую соль красителя, так и его соединение с бромидным ацидокомплексом платины (IV).

Экстракция простой соли красителя подавляется при замене ДХЭ бинарными смесями ДХЭ-четыреххлористый углерод и ДХЭ-гексан.

Как видно из данных табл. 1, наибольшее извлечение бромоплатината МЗ наблюдается в случае использования бинарных смесей ДХЭ-четыреххлористый углерод и ДХЭ-гексан с объемными соотношениями 1,0 : 5,7 и 1 : 3, соответственно, которые и использовали далее. Для стабилизации экстрактов во времени после разделения фаз к ним добавляли равный объем ацетона [2]. Извлечение бромоплатиновой кислоты в отсутствие МЗ выбранными экстрагентами незначительно (5%).

Максимальное светопоглощение экстрактов исследуемого соединения и водных растворов МЗ наблюдается при одной и той же длине волны—630 нм (рис. 1), характерной для двухзарядной катионной формы МЗ. Следовательно, в образовании ионного ассоциата участвует двухзарядный катион МЗ.

Исследовали влияние кислотности, концентраций бромид-иона и МЗ на полноту извлечения бромоплатината МЗ. Максимальное значение ОП исследуемых экстрактов наблюдается при рН 1,1 ÷ 1,2 по H₂SO₄ (рис. 2) и $(0,1 \div 5,0) \cdot 10^{-3}$ М бромид-иона, независимо от природы экстрагента, а также при $(1,0 \div 1,5) \cdot 10^{-4}$ или $(0,8 \div 1,5) \cdot 10^{-4}$ М МЗ для Э_I и Э_{II}, соответственно. В указанных оптимальных условиях ОП „холостых“ экстрактов не превышает значения 0,12 ($V = 10$ мл, $l = 1,0$ см).

Практически полное извлечение бромоплатината МЗ достигается однократной экстракцией при 1—2-минутном встряхивании. Фактор извлечения бромоплатината МЗ, определенный методом повторной экстракции, равен 89,5% (\mathcal{E}_I) и 85% (\mathcal{E}_{II}). ОП экстрактов после введения ацетона стабильна в течение 6 суток.

Таблица 1

Зависимость значений ОП исследуемых и холостых экстрактов от состава экстрагента.

$$C_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}, C_{MЗ} = 1 \cdot 10^{-4}, C_{Br} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Объемы компонентов экстрагента, мл	ДХЭ-CCl ₄		ДХЭ-C ₆ H ₁₄	
	A _{хол}	ΔA	A _{хол}	ΔA
1,0:9,0	0,09	0,58	0,08	0,08
1,5:8,5	0,13	0,87	0,09	0,48
2,5:7,5	0,23	0,97	0,13	0,80
3,0:7,0	0,54	0,87	0,23	0,94
5,0:5,0	0,83	0,67	0,84	0,75

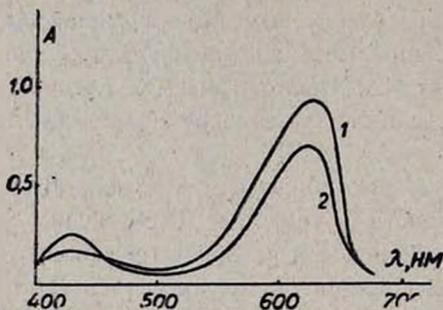


Рис. 1. Спектры поглощения экстрактов бромоплатината МЗ. Экстрагент 1— \mathcal{E}_I , 2— \mathcal{E}_{II} . $C_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{MЗ} = 1,0 \cdot 10^{-4}$, $C_{Br} = 10^{-3}$ M, $l = 1$ см.

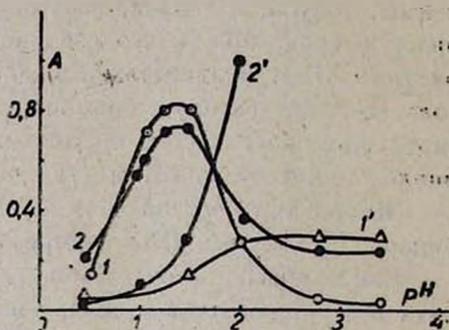


Рис. 2. Зависимость ОП экстрактов бромоплатината МЗ (1, 2) и „холостых“ экстрактов (1', 2') от кислотности водной фазы: 1, 1'— \mathcal{E}_I , 2, 2'— \mathcal{E}_{II} . $C_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Br} = 10^{-4}$ M, $l = 1$ см.

В оптимальных условиях экстрагирования была исследована зависимость $A = f [Pt]$ и установлено, что она прямолинейна до концентрации платины 5, 8 и 2,5 мкг Pt/мл. Нижняя граница определяемых содержаний равна 0,16 и 0,04 мкг Pt/мл, соответственно. Средние значения кажущегося коэффициента молярного погашения экстрактов исследуемого соединения при 630 нм, рассчитанные по градуировочным графикам, равны $(1,73 \pm 0,09) \cdot 10^5$ и $(1,66 \pm 0,9) \cdot 10^5$, соответственно. Молярное соотношение анионного комплекса платины (IV) и катиона МЗ в экстрагируемом соединении, установленное методами прямой линии Асмуса (рис. 3), изомолярных серий (рис. 4) и сдвига равновесия (рис. 5), равно 1 : 2. Установлено также, что в ионном ассоциате соотношение Pt и Br равно 1 : 6, т. е. реакционноспособной формой является

анион $[PtBr_6]^{2-}$ [3]. Несмотря на то, что катион МЗ двухзаряден, соотношение 1:2 показывает, что МЗ проявляет свойства однозарядного катиона. Это можно объяснить тем, что второй атом азота, несущий заряд +1, экранирован группой C_2H_5 . На наш взгляд, реакционноспособную форму катиона МЗ правильнее было бы представить следующим образом:

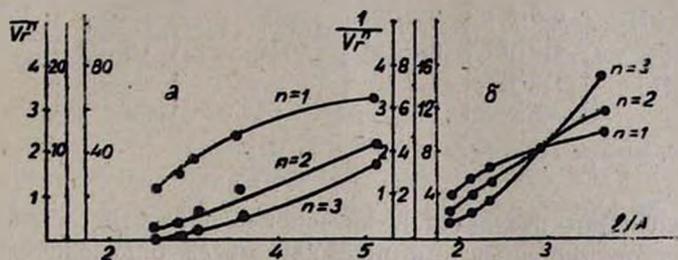
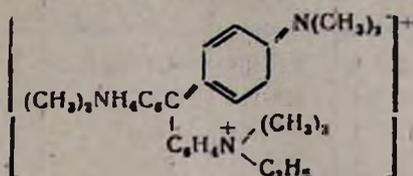


Рис. 3. Графическое определение стехиометрического коэффициента методом прямой линии Асмуса. $C_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Br} = 10^{-3}$ М, рН 1,1. а — Δ_1 , б — Δ_{II} . При $n=2$ функция прямолинейна.

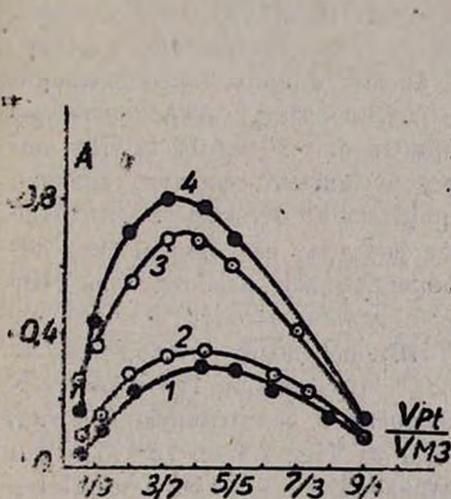


Рис. 4. Кривые состав—оптическая плотность системы бромоплатинат—МЗ. 1, 3 — Δ_{II} . 2, 4 — Δ_1 . $\sum C_{Pt} + C_{M3} \cdot 10^4$ М: 1, 2 — 0,5, 3, 4 — 1,0.

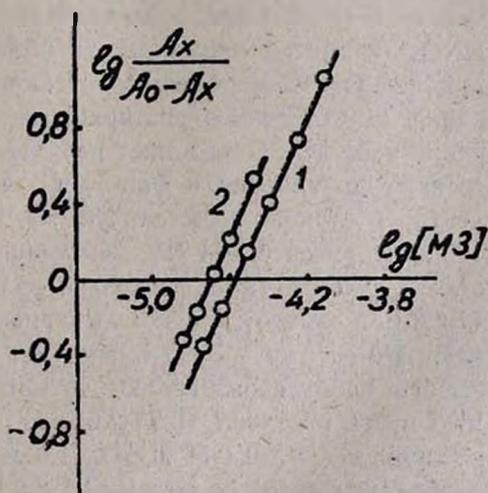


Рис. 5. Определение соотношения Pt: МЗ методом сдвига равновесия. рН 1,1; $C_{Pt} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Br} = 1 \cdot 10^{-6}$ М.

В оптимальных условиях извлечения бромоплатината МЗ изучена избирательность определения платины. Данные сведены в табл. 2.

Допустимые молярные отношения ионов при экстракционно-фотометрическом определении 10 мкг Pt (IV).

$$C_{\text{Бг}} = 1 \cdot 10^{-3}, C_{\text{МЗ}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ М; pH } 1,0 (\text{Э}_I) \text{ и } 1,3 (\text{Э}_{II})$$

Ион элемента (Эл)	Эл/Pt		Ион элемента (Эл)	Эл/Pt	
	Э _I	Э _{II}		Э _I	Э _{II}
Cd	1,8 · 10 ⁴	3,6 · 10 ⁴	Os (VIII)	5,8 · 10 ²	5,8 · 10 ²
Zn	1,5 · 10 ⁴	3,1 · 10 ⁴	Ce (IV)	2,8 · 10 ²	5,7 · 10 ²
Co	1,7 · 10 ⁴	1,7 · 10 ⁴	Rh (III)	9,7 · 10	9,7 · 10
Al	1,1 · 10 ⁴	1,1 · 10 ⁴	Cr (VI)	10	20
Fe (III)	5,4 · 10 ³	5,4 · 10 ³	Mn (VII)	5	5
Mn (II)	4,6 · 10 ³	9,2 · 10 ³	NO ₃ ⁻	50	2,5 · 10 ²
Ni	4,3 · 10 ³	8,6 · 10 ³	Cl ⁻	1,6 · 10 ⁵	4 · 10 ⁵
Cu (II)	1,3 · 10 ³	1,3 · 10 ³			

Мешают равные количества Au (III) и Pd (II).

На основании результатов вышеприведенных исследований разработан экстракционно-фотометрический метод определения платины, который апробирован анализом катализаторов и полиметаллической руды.

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченного образца руды или катализатора (1,0 г) переносят в 100 мл коническую колбу, смачивают 2—3 мл воды, добавляют 10 мл конц. HBr («ч.»), 1—2 мл конц. HNO₃ («ч.») и выпаривают до объема 2—3 мл. Охлаждают раствор, прибавляют новые порции указанных кислот и продолжают выпаривание. Эту операцию повторяют 5—6 раз, а затем выпаривают до влажных солей. Охлаждают раствор, прибавляют 20 мл 0,2 М HBr, нагревают до кипения и фильтруют через бумажный фильтр (красная лента) в стакан емкостью 250 мл. Промывают остаток на фильтре 100 мл горячей 0,2 М HBr, выпаривают фильтрат на водяной бане досуха и сухой остаток несколько раз обрабатывают разбавленной HBr (1:20), в каждом случае выпаривая до влажных солей. Растворяют влажный остаток в 5 мл горячей 0,1 М HBr, переносят раствор в 25 мл мерную колбу и разбавляют до метки 0,1 М раствором HBr. Аликвотную часть раствора (0,5—2,0 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 6 мл 0,1 М H₂SO₄, 1,0 мл 0,01 М KBr, 1,5 мл 10⁻³ М МЗ и разбавляют водой до объема 10 мл. Встряхивают с 5 мл ЭI или ЭII 1—2 мин. После расслаивания отделяют органическую фазу в пробирку, добавляют 5 мл ацетона и хорошо перемешивают. Через 10—15 мин измеряют ОП экстрактов при 630 нм. Содержание платины (IV) определяют по градуировочному графику.

Результаты определения приведены в табл. 3.

Разработанная методика по чувствительности и диапазону определяемых концентраций превышает аналогичную для солянокислой среды [1].

Результаты определения платины в катализаторах и полиметаллической руде.
 $m = 1,0 \text{ г.}, n = 6, a = 0,95, t_{\alpha} = 2,45$

Образец	% Pt в образце	$\bar{C} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}, \%$	Sr		
			S_I	S_{II}	
Катализатор № I	0,10	0,103±0,005	0,103±0,004	0,046	0,038
Катализатор № II	0,20	0,189±0,008	0,198±0,008	0,043	0,040
Полиметаллическая руда	0,39	0,408±0,004	0,385±0,016	0,009	0,042
Думит					

ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶԻ ՀԵՏ ԲՐՈՄՊԼԱՏԻՆԱՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԿՈՐԶՄԱՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻԿԱԵԼՅԱՆ Ե ՏՅԵՆ ՉԱՆ ԿԻՄ

Ցույց է տրված, որ ծծմբաթթվական միջավայրից մեթիլային կանաչի բրոմպլատինատի կորզման համար արդյունավետ կորզիչներ են հանդիսանում դիքլորէթանի և ածխածնի տետրաքլորիդի խառնուրդները: Կորզվածքները ինտենսիվորեն գունավորված են $\epsilon_I = (1,73 \pm 0,09) \cdot 10^5$ և $\epsilon_{II} = (1,66 \pm 0,09) \cdot 10^5$: Պլատինի (IV) և մեթիլային կանաչի հարաբերությունը կորզվող իոնային ասոցիատում կազմում է 1:2: Մշակված է կատալիզատորներում և հանքերում պլատինի որոշման կորզման-ֆոտոմետրիական եղանակ:

AN INVESTIGATION OF INTERACTION OF BROMOPLATINATE WITH METHYLENE GREEN BY EXTRACTION-PHOTOMETRIC METHOD

E. N. HOVSEPIAN, J. A. MIKAELIAN and TIEN CHAN KIM

It has been found that the mixture of dichloroethane with tetrachlorocarbon or hexane in a ratio of 1.3 is the effective extractant of bromoplatinate of methylene green from sulfuric media. The extraction-photometric method for platinum determination in catalysts and ores has been elaborated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овсепян Е. Н.; Микаелян Дж. А., Тьен Чан Ким.—ЖАХ, 1983, т. 37, № 7, стр. 1277.
 2. Блюм И. А.—Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., Наука, 1970.
 3. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Тьен Чан Ким.—Арм. хвм. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 86.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.18+547.315.1

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХОД
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОПАРГИЛЬНЫХ
И ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ
С ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ

Р. А. ХАЧАТРЯН, Г. А. МКРТЧЯН, Ф. С. КИНОЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

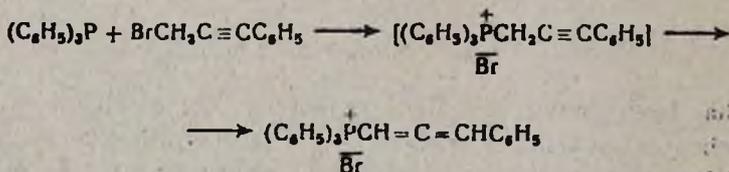
Поступило 12 VI 1986

Изучено влияние различных факторов (природы третичного фосфина, заместителей в молекуле галогенида, растворителя) на ход взаимодействия третичных фосфинов с пропаргильными и винилпропаргильными галогенидами. Разработаны методы синтеза четвертичных фосфониевых солей с 3-фенил-, 3-метил-, 3-изовропенилпропин-2-ильными и 3-фенил-1,2-пропадиенильной группами.

Табл. 11, библиограф. ссылок 2.

Ранее нами было установлено, что 3-фенилпропин-2-илбромид при взаимодействии с трифенилфосфином в растворе бензола образует соль с 3-фенилпропадиен-1,2-ильной группой, получающуюся в результате прототропной изомеризации первоначального продукта нуклеофильного замещения с 3-фенилпропин-2-ильной группой [1].

В настоящей работе показано, что аналогичная картина наблюдается и в таких растворителях различной полярности, как толуол, спирт, эфир, ацетон, ацетонитрил и диметилформамид.

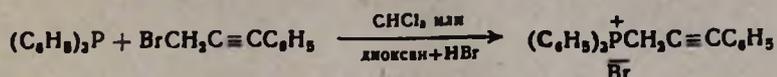


В отличие от этого в результате той же реакции в растворах диоксана и хлористого метилена была получена смесь изомерных фосфониевых солей с алленовой и β-ацетиленовой группами. Образование смеси четвертичных фосфониевых солей с α-алленовой и β-ацетиленовой группами имело место и в таких протоноподвижных растворителях, как нитрометан, малоновый эфир, диметилсульфоксид и, как ни странно, в кислоте.

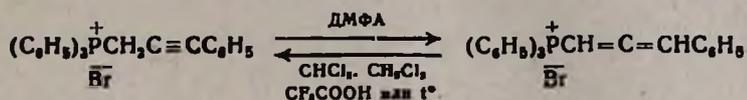
Ход взаимодействия трифенилфосфина с 3-фенилпропин-2-илбромидом в ацетоне контролировался во времени по данным ИК спектров. Через определенные промежутки времени после смешения реагентов образованная соль высаждалась из эфира и снимался ее ИК спектр. Оказалось, что через 2 мин имеется только ацетиленовый изомер, ко-

торый затем полностью переходит в аленовый (через 5 мин присутствия ацетиленового изомера не наблюдалось).

Неожиданным образом взаимодействие тех же компонентов в растворе хлороформа привело к чистой соли с β -ацетиленовой группой [2]. Аналогичный результат был достигнут в смеси диоксана с 48% водным раствором бромистоводородной кислоты.

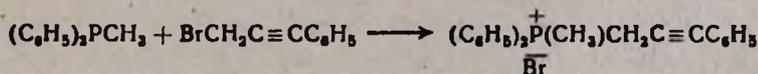


Исследование взаимопревращения двух изомерных солей в различных растворителях показало, что диметилформамид приводит к полному переходу ацетиленового изомера в алленовый. Обратный переход достигается при стоянии растворов алленовой соли в хлористом метиле, хлороформе, трифторуксусной кислоте и при нагревании до температуры плавления. Добавление *n*-ксилола к хлороформному раствору β -ацетиленовой соли сопровождается частичной изомеризацией в α -алленовую.



«Необычная» изомеризация алленилфосфониевой соли в указанных растворителях, по-видимому, может быть объяснена либо тем, что они образуют с ацетиленовой связью комплексы, делающие ацетиленовый изомер энергетически более выгодным, либо обращением относительных кислотностей ацетиленовой и алленовой форм в указанных растворителях по сравнению с остальными.

Изучение влияния природы фосфина на ход взаимодействия с 3-фенилпропин-2-илбромидом показало, что замена трифенилфосфина дифенилметилфосфином полностью предотвращает прототропную изомеризацию, приводя к образованию как в хлороформе, так и в эфире, ацетоне, бензоле и диметилформамиде чистой соли с β -ацетиленовой группировкой.

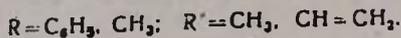
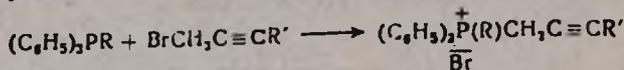


В случае гексаметилтриамидофосфита наблюдается частичная изомеризация.

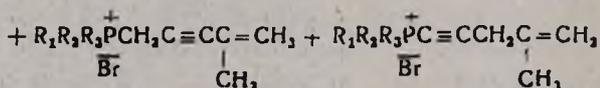
Замена трифенилфосфина трибутилфосфином не оказывает существенного влияния на ход взаимодействия с 3-фенилпропин-2-илбромидом во всех перечисленных растворителях. Здесь интересно отметить, что бромистый трибутил(3-фенилпропадиен-1,2-ил)фосфоний в отличие от трифенильного аналога не подвергается изменениям в растворе хлороформа.

Исследовано также влияние заместителей в молекуле ацетиленового субстрата на ход взаимодействия с третичными фосфинами.

Установлено, что в отличие от 3-фенилпропин-2-илбромиды, бутин-2-ил- и пентен-4-ин-2-илбромиды образуют с трифенил- и дифенилметилфосфинами во всех перечисленных растворителях продукты замещения без изомеризации, что можно объяснить стабилизирующим влиянием γ -заместителя на ацетиленовую структуру. Замена названных фосфинов трибутилфосфином приводит к незначительной изомеризации.



4-Метилпентен-4-ин-2-илбромид занимает промежуточное положение, образуя с трифенилфосфином в эфире и бензоле смесь солей с алленовой и ацетиленовой группировками (α - и β -ацетиленовые соединения), в ацетоне же и хлороформе—смесь α - и β -ацетиленовых солей. Чистую соль с β -ацетиленовой связью удастся получить в смеси диоксана с бромистоводородной кислотой. При переходе к трибутилфосфину картина особенно не меняется. В случае дифенилметилфосфина здесь полностью предотвращается прототропная изомеризация.



Полученные данные свидетельствуют о том, что при проведении реакции с 4-метилпентен-4-ин-2-илбромидом в ацетоне и хлороформе алленообразование по своей легкости значительно уступает переходу в β -ацетиленовый изомер.

Результаты взаимодействия третичных фосфинов с изученными замещенными ацетиленовыми галогенидами приведены в табл. 1—11.

Как видно из таблиц, синтез чистых трифенил- и трибутилфосфониевых солей с 3-фенилпропин-2-ильной группой удобнее всего осуществлять взаимодействием компонентов в растворе хлороформа. Для алленовых же изомеров этих солей имеется большой набор растворителей. Бензол и хлороформ являются подходящими растворителями в синтезе соли дифенилметил (4-метилпентен-4-ин-2-ил)фосфония, смесь диоксана с бромистоводородной кислотой—в синтезе соли трифенил (4-метилпентен-4-ин-2-ил)фосфония. Синтез дифенилметилфосфониевой соли с 3-фенилпропин-2-ильной группой и солей на основе бутин-2-ил- и пентен-4-ин-2-илбромидов и третичных фосфинов различного строения может быть осуществлен в большом числе растворителей.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрофотометре UV-20, ПМР спектры—на приборе «Perkin Elmer R—12B» с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены в шкале относительно внутреннего стандарта

ТМС. ТСХ проведена на «Silufol-254». Хроматограммы проявлены парами йода.

Таблица 1

Взаимодействие трифенилфосфина с 3-фенилпропин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Вг, %	ИК спектр, ν , см^{-1}
C_6H_6	95	17,53*	1950 (аллен), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	78	17,52	"
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCHO}$	94	17,21	"
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	82	17,38	"
CH_3COCH_3	94	17,51	"
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78	17,32	"
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	82	18,11	"
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	90	18,04	2200 (дизамещ. тр. связь), 1950 (аллен), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	64	17,35	"
$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	48	17,15	"
CH_3NO_2	56	17,41	"
CH_2Cl_2	98	17,28	"
CF_3COOH	91	17,82	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
CHCl_3	99	17,62	"
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{HBr}$ (48% водн. р-р)	74	18,01	"

* Вычислено %: $\overline{\text{Вг}} 17,47$

Таблица 2

Взаимодействие трибутилфосфина с 3-фенилпропин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Вг, %	ИК спектр, ν , см^{-1}
C_6H_6	80	20,54*	1950 (аллен), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	54	19,83	"
CH_3COCH_3	71	20,02	"
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	64	19,98	"
CHCl_3	84	20,31	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)

* Вычислено %: $\overline{\text{Вг}} 20,22$.

1. Бромистый трифенил(3-фенилпропадиен-1,2-ил)фосфоний (I). К раствору 1,3 г (0,005 моля) трифенилфосфина в 7 мл абс. толуола прикапывают раствор 1 г (0,005 моля) 3-фенилпропин-2-илбромиды в 2 мл абс. толуола и смесь перемешивают 6 ч. Оставляют на ночь. Образовавшийся осадок отделяют, промывают абс. эфиром, отфильтровывают

Взаимодействие дифенилметилфосфина с 3-фенилпропин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Вг, %	ИК спектр, ν , см^{-1}
C_6H_6	82	19,95*	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	63	20,12	.
CHCl_3	93	20,43	.

* Вычислено %: $\overline{\text{Вг}}$ 20,22.

Взаимодействие трифенилфосфина с пентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Вг, %	ИК спектр, ν , см^{-1}
C_6H_6	61	19,92*	2220 (дизамещ. дв. связь), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопр.), 930 (монозамещ. дв. связь), 1590 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	86	19,34	.
CH_3COCH_3	67	19,58	.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	86	19,65	.
CHCl_3	76	20,05	.
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{HBr}$ (48% водн. р-р)	70	19,41	.

* Вычислено %: $\overline{\text{Вг}}$ 19,62.

Взаимодействие дифенилметилфосфина с пентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Вг, %	ИК спектр, ν , см^{-1}
C_6H_6	70	22,85*	2220 (дизамещ. тр. связь), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопр.), 930 (монозамещ. дв. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}$	78	22,81	.
CH_3COCH_3	97	22,93	.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	63	22,77	.
CHCl_3	94	23,31	.

* Вычислено %: $\overline{\text{Вг}}$ 23,15.

и сушат в вакууме до постоянного веса. Выход соли I 1,8 г (78%). Найдено %: $\overline{\text{Вг}}$ 17,52. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BrP}$. Вычислено %: $\overline{\text{Вг}}$ 17,47. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1940 (аллен), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо). Спектр ПМР (CD_3OD), δ , м. д.: 7,13—8,00 м (21H, $\text{CH}=\text{}$, C_6H_5 , J_{PH} 13 Гц), 7.0 ($=\text{CHC}_6\text{H}_5$).

Аналогично получен бромистый трибутил(3-фенилпропадиен-1,2-ил)-фосфоний. Т. пл. не удалось определить из-за гигроскопичности.

Таблица 6

Взаимодействие трибутилфосфина с пентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Br, %	ИК спектр, ν , см^{-1}
C_6H_6	85	23,30*	2220 (дизамещ. тр. связь), 1615 (C=C сопр.), 930 (монозамещ. дв. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	64	23,25	.
CH_3COCH_3	58	22,85	.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	81	22,70	.
CHCl_3	68	22,92	.

* Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 23,01.

Таблица 7

Взаимодействие трифенилфосфина с бутин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Br, %	ИК спектр, ν , см^{-1}
C_6H_6	74	20,14*	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	74	20,07	.
CHCl_3	98	20,51	.
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{HBr}$ (48% водн. р-р)	57	20,60	.

* Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 20,21

Таблица 8

Взаимодействие трибутилфосфина с бутин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Br, %	ИК спектр, ν , см^{-1}
C_6H_6	70	23,52	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
CHCl_3	87	24,01	.

* Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 23,83.

2. Бромистый трифенил(3-фенилпропин-2-ил)фосфоний (II). а). К раствору 13,2 г (0,05 моля) трифенилфосфина в 60 мл 1,4-диоксана при перемешивании прикапывают 5,6 мл 48% водного раствора бромистоводородной кислоты, затем добавляют 10,4 г (0,055 моля) 3-фенилпропин-2-илбромиды и смесь кипятят 5 мин с обратным холодильником, после чего перемешивают 2 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отделяют, промывают абс. эфиром и сушат при низком

Взаимодействие трифенилфосфина с 4-метилпентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено \bar{B}_r , %	ИК спектр, ν , cm^{-1}
C_6H_6	92	19,22*	2220 (дизамещ. β -тр. связь), 2150 (дизамещ. α -тр. связь), 1950 (аллен), 1650 (монозамещ. дв. связь), 1615 ($C=C$ сопр.), 930 ($C=CH_2$), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(CH_3)_2NCHO$	90	18,65	-
$C_2H_5OC_2H_5$	23	19,34	-
CH_3COCH_3	71	19,41	2220 (дизамещ. β -тр. связь), 2150 (дизамещ. α -тр. связь), 1650 (монозамещ. дв. связь), 1615 ($C=C$ сопр.), 930 ($C=CH_2$), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$CHCl_3$	90	18,72	-
$C_4H_8O_2 + HBr$ (48% водн. р-р)	93	19,21	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)

* Вычислено %: \bar{B}_r 18,99

Таблица 10

Взаимодействие дифенилметилфосфина с 4-метилпентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено \bar{B}_r , %	ИК спектр, ν , cm^{-1}
C_6H_6	89	22,83*	2220 (дизамещ. тр. связь), 1615 ($C=C$ сопр.), 930 (монозамещ. винильн. гр.), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$CHCl_3$	99	22,74	-

* Вычислено %: \bar{B}_r 23,21.

Таблица 11

Взаимодействие трибутилфосфина с 4-метилпентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено \bar{B}_r , %	ИК спектр, ν , cm^{-1}
C_6H_6	63	22,03*	2140 (дизамещ. α -тр. связь), 1950 (аллен), 1650 ($C=C$ дв. св.), 930 (монозамещ. винильн. гр.), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$CHCl_3$	77	22,51	2220 (дизамещ. тр. связь), 1950 (аллен), 1615 ($C=C$ сопр.), 930 (монозамещ. винильн. гр.), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)

* Вычислено %: \bar{B}_r 22,11.

давлении до постоянного веса. Получают 17 г (74%) соли II с т. пл. 176—178° (в запаянном капилляре). Найдено %: $\bar{B}r$ 17,62; P 6,45. $C_{21}H_{23}BrP$. Вычислено %: $\bar{B}r$ 17,47; P 6,77; R_f 0,68 (изобутиловый спирт : вода : уксусная кислота, 2 : 1 : 1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо), 2240 (дизамещ. тр. связь). Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 5,28 д (2H, CH_2 , J_{PH} 15,5 Гц), 7,2 м (5H, $=C_6H_5$), 7,6—8,0 м (15H, C_6H_5).

б) К раствору 1,97 г (0,075 моля) трифенилфосфина в 10 мл сухого хлороформа прикапывают 0,76 г (0,0075 моля) 3-фенилпропин-2-илбромид в 3 мл хлороформа. На следующий день удаляют хлороформ при пониженном давлении. Осадок промывают абс. эфиром и сушат в вакууме при 50—60° до постоянного веса. Получают 3,4 г (99%) соли II с т. пл. 176—178°, не дающей депрессии температуры плавления с полученной в 2а. ИК и ПМР спектры те же, что и в 2а.

Аналогично получен бромистый трибутил(3-фенилпропин-2-ил)-фосфоний. Т. пл. не удалось определить из-за гигроскопичности.

3. Бромистый дифенилметил(3-фенилпропин-2-ил)фосфоний (III). В токе аргона к раствору 0,9 г (0,0045 моля) дифенилметилфосфина в 15 мл абс. бензола прикапывают раствор 0,88 г (0,0045 моля) 3-фенилпропин-2-илбромид в 5 мл абс. бензола и перемешивают 6 ч при комнатной температуре. Оставляют на ночь, бензол удаляют при пониженном давлении, осадок промывают абс. эфиром и сушат в вакууме при 45—50° до постоянного веса. Получают 1,4 г (82%) соли III. Т. пл. не удалось определить из-за гигроскопичности. Найдено %: $\bar{B}r$ 19,95. $C_{22}H_{20}BrP$. Вычислено %: $\bar{B}r$ 20,22. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо), 2220 (дизамещ. тр. связь).

4. Бромистый трифенил(пентен-4-ин-2-ил)фосфоний (IV). В токе аргона к раствору 2,62 г (0,01 моля) трифенилфосфина в 10 мл абс. эфира при комнатной температуре в условиях перемешивания добавляют 1,6 г (0,011 моля) пентен-4-ин-2-илбромид в 5 мл абс. эфира. Перемешивание продолжают еще 2 ч. Образовавшиеся кристаллы фильтруют, промывают абс. эфиром и сушат в вакууме при 45—50° до постоянного веса. Получают 2,5 г (61%) соли IV. При 85—90° осмоляется. Найдено %: $\bar{B}r$ 19,92. $C_{23}H_{20}BrP$. Вычислено %: $\bar{B}r$ 19,62. R_f 0,7 (изобутиловый спирт : уксусная кислота : вода, 5 : 2 : 1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060, (бенз. кольцо), 2220 (дизамещ. тр. связь). ПМР спектр (CD_3OD), δ , м. д.: 7,7—8,1 м (15H, C_6H_5), 5,4—5,7 м (3H, $CH=CH_2$), 4,97 дд (2H, $\overset{+}{P}CH_2$, J_{PCH_2} 16 Гц, J_{H/CH_2} 2 Гц).

Аналогично получены бромистые соли трибутил- и дифенилметил(пентен-4-ин-2-ил)фосфония. При 75 и 105° соответственно полученные соли осмоляются.

5. Бромистый трифенил(бутин-2-ил)фосфоний (V). В токе аргона к раствору 4,25 г (0,016 моля) трифенилфосфина в 30 мл сухого хлороформа при комнатной температуре в условиях перемешивания прибавляют 2,2 г (0,016 моля) бутин-2-илбромид в 10 мл сухого хлороформа. Продолжают перемешивать еще 6 ч. Оставляют на ночь. Уда-

Երկրորդի փոխազդեցության ընթացքի վրա: Մշակված են 3-ֆենիլ, 3-մեթիլ, 3-իզոպրոպիլ, 3-իզոպրոպիլ-1,2-պրոպանդիոլ-2-իլ- և 3-ֆենիլ-1,2-պրոպանդիոլ-իլ- խմբերով շարժող- դային ֆոսֆոնիումային աղերի ստացման եղանակներ:

INTERACTION OF PROPARGYLIC AND VINYLPROPARGYLIC HALIDES WITH TERTIARY PHOSPHINES

R. H. KHACHATRIAN, G. A. MKRTCHIAN, F. S. KINOYAN and M. H. INJIKIAN

The influence of various factors, such as the nature of tertiary phosphine, and the substitutes in the halides molecule, as well as the nature of solvent on interaction of tertiary phosphines with propargylic and vinylpropargylic halides has been studied. The methods of tertiary phosphonium salts synthesis with 3-phenyl, 3-methyl, 3-isopropenyl-propine-2-yl. as well as 3-phenyl-1,2-propanediethyl groups have been elaborated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ақяян Ж. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г. — Арм хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 462.
2. Хачатрян Р. А., Мкртчян Г. А., Киноян Ф. С., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1986, т. 56, вып. 1, с. 231.

Армянский химический журнал, т. 40, № 11, стр. 705—708 (1987 г.)

УДК 547.812+547.473+547'13

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 4-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2-ПИРОНА

М. С. САРГСЯН, К. А. ПЕТРОСЯН, С. А. МКРТУМЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

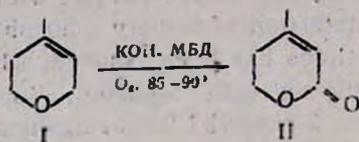
Поступило 25 VII 1986

Изучено окисление 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана кислородом в присутствии щелочных агентов. Установлено, что при применении смеси едкого кали и 3-метил-1,3-бутадиола в качестве катализатора с высокими выходами образуется 4-метил-5,6-дигидро-2-пирон. Показано, что последний при реакции с реактивами Гриньяра образует 2,2-диалкил-4-метил-5,6-дигидро-2Н-пираны, а с бромом—3-бром-4-метил-5,6-дигидро-2-пирон.

Библ. ссылок 6.

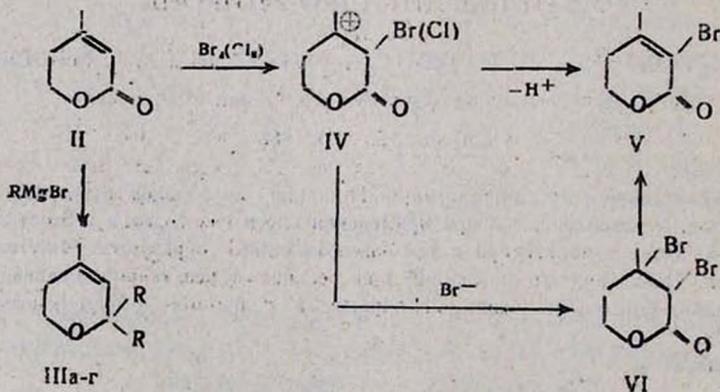
Окисление кислородом является одним из наиболее перспективных путей функционализации 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (I). Реакцию проводят либо без катализатора [1], либо в присутствии сенсibilизаторов [2]: В результате образуется смесь продуктов, в том числе 4-метил-5,6-дигидро-2-пирон (II).

Нами показано, что смесь продуктов окисления I образуется и при применении в качестве катализатора соединений кобальта (II) и никеля (II), широко применяемых в различных реакциях парциального окисления непредельных соединений [3]. Более удачным является метод, основанный на применении щелочных агентов [4]. Проведение реакции в присутствии 2—4 мол. % едкого кали при 85—90° сильно увеличивает селективность процесса по сравнению с описанным ранее [2]. Но лучшие выходы и селективность наблюдаются при применении смеси едкого кали и 3-метил-1,3-бутандиола (МБД). В оптимальных условиях конверсия соединения I за 10 ч достигает 40%, а выход 4-метил-5,6-дигидро-2-пирона—95% [5].



Таким образом, 4-метил-5,6-дигидро-2-пирон становится вполне доступным соединением, и мы планировали ряд синтезов на его основе. В частности, показано, что II может быть исходным соединением для получения 2,2-диалкилзамещенных-5,6-дигидропиранов (III) при его реакции с реагентами Гриньяра. Характерной особенностью предлагаемого метода является его региоспецифичность: в отличие от наиболее известных [6] он приводит к образованию исключительно одного изомера.

Своеобразно протекает реакция II с галогенами. С хлором образуется неразделимая смесь продуктов, а с бромом—3-бром-4-метил-5,6-дигидро-2-пирон (V) с выходом 70%, причем последний, по данным ПМР, получается как в ходе бромирования (спонтанное выделение бромистого водорода), так и при перегонке или действии амина на продукт аддитивного бромирования VI.



R — CH₃ (а), C₂H₅ (б), C₄H₉ (в), *изо*-C₄H₉ (г)

Вероятно, в ходе галогенирования генерируется 4-метил-2-оксо-3-галогентетрагидро-4-пиранильный карбокатион (IV), который наряду с присоединением аниона депротонируется. Видимо, в случае хлорирования депротонирование IV приводит к смеси 4-метил-3-хлор-3,6-дигид-

ро-2-пирона и 4-метил-3-хлортетрагидро-2-пиранона, легко подвергающихся дальнейшему хлорированию, а в случае бромирования—к 3-бром-4-метил-5,6-дигидро-2-пирану, выделяющемуся без изменения из-за малой склонности к электрофильной атаке.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в тонком слое, ПМР спектры—на приборе «Perkin—Elmer 12B» с рабочей частотой 60 МГц, с внутренним стандартом ТМС. ГЖХ анализы проводили на хроматографе «Хром-4», с катарометром на 2 м колонке с 15% апиэзон L на хроматоне N-AW-DMS. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин, температура 120—160°.

4-Метил-5,6-дигидро-2-пирон (II). В реактор с пористым фильтром помещают 49 г (0,5 моля) соединения I, 0,6 г (0,01 моля) едкого кали и 1 г (0,01 моля) МБД и при 85° пропускают кислород со скоростью 0,1—0,2 л/мин в течение 10 ч. Реакционную смесь отфильтровывают, отгоняют 30 г 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (конверсия 40%) и перегонкой выделяют 20,6 г (95%) II, т. кип. 85—86°/2 мм, n_D^{20} 1,4850 [2]. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1635 (C=C), 1720 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,95 уш. с (3Н, СН₃), 2,35 т (2Н, ОСН₂СН₂, J=5 Гц), 4,28 т (2Н, ОСН₂СН₂, J=5 Гц), 5,6—5,7 м (1Н, СН=).

2,2,4-Триметил-5,6-дигидропиран (IIIa). К эфирному раствору метилмагниййодида, полученному из 36,5 г (0,25 моля) метилйодида и 6 г (0,25 г-ат) магния в 200 мл абс. эфира, при 0° добавляют 11,2 г (0,1 моля) II. Реакционную смесь перемешивают при 30° 2 ч, затем при 0° прибавляют 10% соляную кислоту до рН 3. Разделяют водный слой, экстрагируют эфиром и эфирные вытяжки сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 6 г (48%) IIIa, т. кип. 50—51°/50 мм, n_D^{20} 1,4452, d_4^{20} 0,8864. Найдено %: С 76,98; Н 11,11. С₈Н₁₄О. Вычислено %: С 77,20; Н 10,95. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1085—1145 (СОС), 1670 (C=C). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,08 с (6Н, СН₃ССН₃), 1,6 уш. с (3Н, СН₃), 1,5—1,9 м (2Н, ОСН₂СН₂), 3,6 т (2Н, ОСН₂, J=6 Гц), 5,1—5,3 м (1Н, СН=).

2,2-Диэтил-4-метил-5,6-дигидропиран (IIIb). Аналогичным образом при взаимодействии 0,1 моля II с этилмагнийбромидом, полученным из 0,25 моля этилбромиды и 0,25 г-ат магния, получают 8 г (52%) IIIb, т. кип. 63—65°/13 мм, n_D^{20} 1,4571, d_4^{20} 0,8866. Найдено %: С 77,84; Н 11,68. С₁₀Н₁₈О. Вычислено %: С 77,34; Н 11,69.

2,2-Дибутил-4-метил-5,6-дигидропиран (IIIв). Аналогичным образом из 0,1 моля II, 0,1 моля бутилбромиды, 0,1 г-ат магния и 200 мл абс. эфира получают 8,4 г (40%) IIIв, т. кип. 78—80°/2 мм, n_D^{20} 1,4640, d_4^{20} 0,8730. Найдено %: С 79,97; Н 12,27. С₁₄Н₂₆О. Вычислено %: С 80,00; Н 12,38.

2,2-Диизобутил-4-метил-5,6-дигидропиран (IIIг). Аналогичным образом из 0,1 моля II, 0,25 моля изобутилбромиды, 0,25 г-ат магния в 250 мл абс. эфира получают 10,3 г (50%) IIIг, т. кип. 63—64°/2 мм, n_D^{20} 1,4650, d_4^{20} 0,8795. Найдено %: С 79,70; Н 12,50. С₁₄Н₂₆О. Вычислено %: С 80,00; Н 12,38.

... 3-Бром-4-метил-5,6-дигидро-2-пирон (V). К 11,2 г (0,1 моля) II в 50 мл четыреххлористого углерода при 20° прибавляют 5,4 мл (0,1 моля) брома. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре 5 ч. ПМР спектр реакционной смеси, δ , м. д.: 1,98 с, 2,08 с, 2,22 с, 2,15—2,4 м, 2,7 т, 4,48 т, 4,62—4,9. Затем к реакционной смеси при 20° прибавляют 10 г (0,1 моля) триэтиламина, выпавшие кристаллы отфильтровывают и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 13,5 г (70%) соединения V, т. кип. 139—140°/2 мм, n_D^{20} 1,5290. Найдено %: С 37,07; Н 3,74; Вг 41,40, $C_6H_7BrO_2$. Вычислено %: С 37,69; Н 3,66; Вг 41,88. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1630 (C=C), 1730 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,21 с (3H, CH₃), 2,63 т (2H, OCH₂CH₂), 4,45 т (2H, OCH₂).

4-Մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2-պիրոնի սինթեզը եվ մի քանի Ռեակցիաները

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Կ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2H-պիրանի օքսիդացումը թթվածնով հիմնային ազնետների ներկայությամբ: Պարզված է, որ կալիումի հիդրօքսիդի և 3-մեթիլ-1,3-բուտանդիոլի խառնուրդի, որպես կատալիզատորի, օգտագործման դեպքում բարձր ելքերով ստացվում է 2-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2-պիրոն: Յուրյ է ստացված, որ վերջինիս և Գրինյարի ռեակտիվի փոխազդեցությունից ստացվում է 2,2-դիալկիլ-4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2H-պիրան, իսկ բրոմի փոխազդեցությունից՝ 3-բրոմ-4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2-պիրոն:

SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF 4-METHYL-5,6-DIHYDRO-2-PYRONE

M. S. SARGSIAN, K. H. PETROSSIAN, S. H. MKRTUMIAN
and A. A. GUEVORKIAN

The oxidation of 4-methyl-5,6-dihydro-2H-pyran (MDHP) by oxygen in the presence of alkaline agents has been investigated. It has been shown that oxidation of MDHP in the presence of KOH—2-methyl-1,3-butandiol catalytic system leads to the formation of 4-methyl-5,6-dihydro-2-pyrone with high yields. The latter with Grignard reagents forms 2,2-dialkyl-4-methyl-5,6-dihydro-2H-pyrans (40—51%) as with chlorine—a mixture of chlorides and with bromine—a monobrominated unsaturated lactone—3-bromo-4-methyl-5,6-dihydro-2-pyrone with 70% yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 48386 (1973), Япония — С. А., 1973, 78, 97481.
2. Sato K., Adachi H., Jwaki T., Chaski M. — J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1979, № 7, p. 1806.
3. Niki E., Kamija J. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, vol. 40, p. 583.
4. Flege V. H., Wedenmayer K. — Ang. Chem., 1981, vol. 93, № 9, p. 812.
5. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Петросян К. А., Геворкян А. А., Огородников С. К., Блажин Ю. М. — Авт. свид. 1244147 (1985), СССР—Бюлл. изобр. 1986, № 26.
6. Геворкян А. А., Аракелян А. С. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 1033.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АМИНОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ИЗОМЕРИЗАЦИЮ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Э. М. АСАТРЯН, Н. Л. СААКЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 15 V 1986

Исследовано влияние ряда аминов в качестве добавок на изомеризацию 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) в присутствии меди, железа, цинка и их хлоридов. Установлено, что ряд уменьшения активности используемых катализаторов с применяемыми добавками имеет обратный вид по сравнению с рядом тех же катализаторов без добавки. Предполагается, что положительное влияние используемых аминов на ход реакции обусловлено образованием комплексного соединения с катализатором, диссоциирующего затем с внедрением молекулы дихлорбутена в координационную сферу металла.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами было показано, что активность катализатора в реакции взаимной изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 зависит не только от природы металла, но и от заместителей и лигандного окружения металла в комплексном катализаторе. В литературе имеется ряд патентов [3—7] о влиянии различных органических добавок на обратимую реакцию изомеризации дихлорбутенов, однако в этих работах добавки использованы без аргументированного подбора и без учета химической природы металлсодержащего катализатора. В настоящей работе проведено определение относительной эффективности добавок аминов в присутствии хлористой меди. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

Приведенные кривые показывают, что, кроме этилендиамина и диэтиламина, использованные добавки способствуют повышению начальной скорости образования 3,4-ДХБ-1. Сопоставляя максимальные значения содержания 3,4-ДХБ-1 при использовании линейных алифатических аминов, нетрудно заметить, что последние по своей эффективности располагаются в следующий ряд:

триэтиламин > диэтиламин > триэтианоламин > этилендиамин

По аналогии с работой [3] можно предположить, что в ходе реакции происходит взаимодействие аминов с катализатором с образованием комплексного соединения, в котором добавки выступают в роли лигандов. Как видно из рис. 1, кроме этилендиамина, в зависимости от количества добавки значение содержания 3,4-ДХБ-1 проходит через максимум. Кроме того, максимальное значение содержания 3,4-ДХБ-1 зависит от химической природы и количества использованного амина. Можно предположить, что на второй каталитической стадии, аналогично [1], происходит диссоциация лиганда с образованием активного промежуточного катализатора, у которого освобождены координационные

вакантные места. При этом происходит конкуренция внедрения в координационную сферу металла между молекулами амина и дихлорбутена, и если учесть, что диссоциация комплексного соединения является обратимой реакцией, то при этом решающую роль должна играть электронодонорная сила конкурирующих молекул. Следовательно, электронодонорная сила применяемых добавок больше, чем у дихлорбутена,

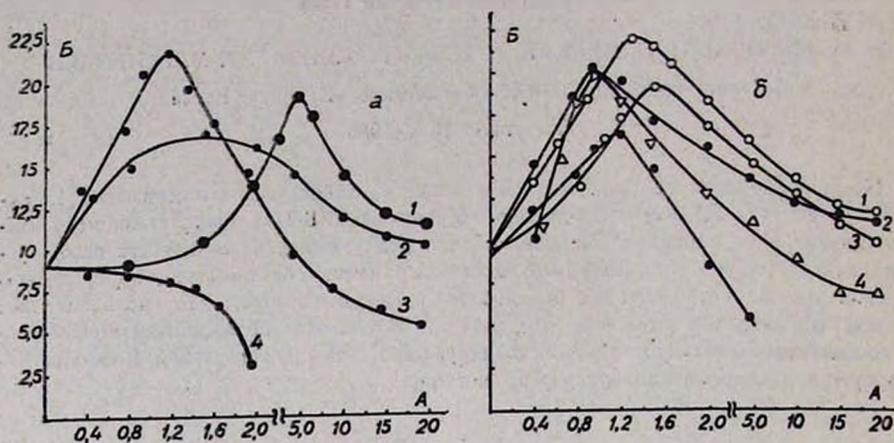
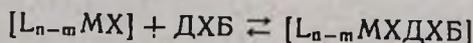
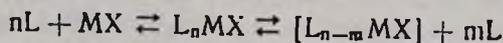


Рис. 1. Измеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии хлористой меди с добавками различных аминов (120° , 1 ч, $[M]=0,05\%$), А — количество амина по катализатору, мол. % Б — содержание 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси, %. а) 1 — диэтиламин, 2 — триэтаноламин, 3 — триэтиламин, 4 — этилендиамин; б) 1 — циклогексиламин, 2 — бензиламин, 3 — пирролидин, 4 — пиперидин, 5 — анилин.

что подтверждается смещением равновесия диссоциации в сторону образования исходного комплексного соединения при наличии соответствующего количества добавки. Уменьшение количества 3,4-ДХБ-1 с увеличением количества добавки указывает на смещение равновесия диссоциации в сторону образования исходного комплексного соединения, причем последнее не обладает каталитическими свойствами ввиду отсутствия в нем координационно-вакантных мест. В связи с этим низкая каталитическая активность этилендиамина, по-видимому, объясняется возможностью образования устойчивого, труднодиссоциируемого циклического соединения с катализатором. Таким образом, для оказания положительного влияния электронодонорных добавок на активность катализатора необходимым, но не достаточным условием является образование комплексного соединения. Достаточным условием, по-видимому, является последующая диссоциация образующихся комплексов с образованием активных промежуточных соединений, у которых вакантны координационные места для внедрения молекулы дихлорбутена. Сказанное можно изобразить следующей схемой.



Полученные закономерности распространяются также на другие амины (рис. 1 а,б). В этом ряду ароматические амины проявляют низкую каталитическую активность, что связано с их меньшей нуклеофильностью.

Для доказательства достоверности предложенной выше схемы немаловажное значение может оказать исследование поведения различных акцепторов относительно одного и того же амина, например триэтиламина. Результаты экспериментов представлены на рис. 2, 3.

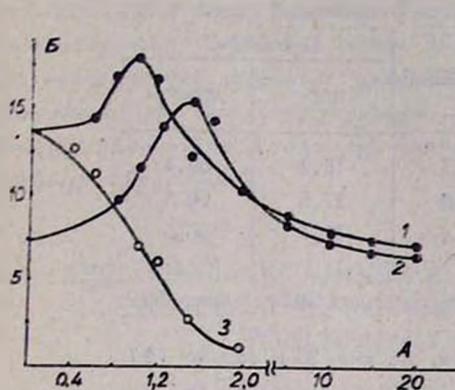


Рис. 2. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии металлов с триэтиламином (120°, 1 ч, [M]=0,05%).
1 — Zn, 2 — Cu, 3 — Fe.

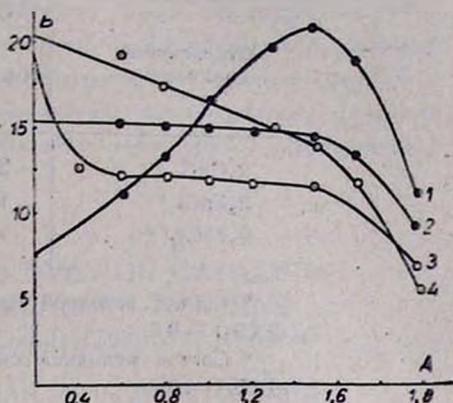


Рис. 3. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии хлоридов металлов с триэтиламином (120°, 1 ч, [M]=0,05%). 1 — CuCl₂, 2 — ZnCl₂, 3 — FeCl₂, 4 — FeCl₃.

Данные рис. 2, 3 показывают, что добавки триэтиламина по-разному влияют на каталитическую активность меди, цинка, железа и их хлоридов.

Сопоставляя максимальные значения содержания 3,4-ДХБ-1 (рис. 2,3) нетрудно заметить, что эффективность сочетания хлоридов меди с триэтиламином больше по сравнению с металлической медью с триэтиламином, что объясняется благоприятным влиянием электроноакцепторных хлорзаместителей в молекулах хлоридов меди. Противоположная картина наблюдается в случае использования цинка и его хлорида с добавками триэтиламина (рис. 2, 3). В случае сочетания цинка и триэтиламина в зависимости от количества последнего значение содержания 3,4-ДХБ-1 проходит через максимум, а в случае комбинации цинка с триэтиламином наблюдается тенденция уменьшения количества образующегося 3,4-ДХБ-1, т. е. в отличие от хлоридов меди наличие электроноакцепторных атомов хлора в молекуле хлорида цинка оказывает ингибирующее влияние. В случае железа и его хлоридов, аналогично хлориду цинка, в присутствии триэтиламина наблюдается уменьшение содержания 3,4-ДХБ-1. Согласно приведенной схеме, в случае железа, его хлоридов и хлорида цинка с добавками триэтиламина образуются комплексные соединения, однако последние в условиях реакции не подвергаются диссоциации ввиду сильной электроноакцепторности применяемых катализаторов.

Для доказательства сделанных предположений и подтверждения приведенной схемы лигандного обмена в качестве катализаторов нами были использованы комплексные соединения хлоридов меди, цинка и железа с капролактамом. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Таблица

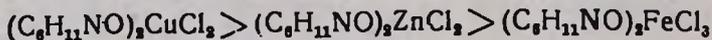
Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии комплексных соединений ($[M]=0,05\%$, 120° , 1 ч)

Комплексное соединение	Состав реакционной смеси, %		
	3,4-ДХБ-1	1,4-ДХБ-2	
		цис-	транс-
$R_2CuCl_2^*$	21,7	18,9	59,4
$R_2ZnCl_2^{**}$	12,0	27,5	60,5
$R_2FeCl_3^{**}$	2,4	31,1	66,5

* Состав исходной смеси, %: цис- 30,3; транс- 69,2;
3,4-ДХБ-1 — 0,5.

** Состав исходной смеси, %: цис- 25,3; транс- 74,1;
3,4-ДХБ-1 — 0,6.

Данные таблицы показывают, что по активности используемые соединения располагаются в следующий ряд:



Если учесть, что ряд активности используемых хлоридов в отсутствие лигандного окружения имеет обратный вид [2], то можно заключить, что полученные результаты согласуются с вышеизложенными доводами.

Экспериментальная часть

В круглодонной реакционной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, хорошо охлаждающим обратным холодильником и мешалкой, при 120° перемешивали смесь 6,0 г 1,4-ДХБ-2 (степень чистоты 99,5%), 0,05 вес. % (в пересчете на металл) используемых катализаторов и 0—25,0 мол. % по катализатору аминов. Через час отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120° , наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводили методом внутренней нормализации. Определение количества образовавшегося осадка проводили фильтрацией реакционной смеси после завершения реакции, промыванием эфиром, высушиванием и взвешиванием.

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ
ԳԵՊԻ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿԱԿԱՆ ԻԶՈՄԵՐՄԱՆ ՎՐԱ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Ն. Լ. ՍԱԿԻԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍԻԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք ամինների հավելումների ազդեցությունը 1,4-դիքլոր-2-բուտենը դեպի 3,4-դիքլոր-1-բուտեն իզոմերման ռեակցիայի վրա մետաղական պղնձի, ցինկի, երկաթի և նրանց բլորիդների ներկայությամբ: Յուրյ է տրված, որ հավելումներով օգտագործվող կատալիզատորների ակտիվության նվազման շարքը առանց հավելումներով նույն կատալիզատորների նկատմամբ ունի հակադարձ տեսք: Ընթացում է, որ ռեակցիայի ընթացքի վրա օգտագործվող ամինների դրական ազդեցությունը պայմանավորված է կատալիզատորի հետ կոմպլեքսային միացություն առաջացմամբ, վերջինիս հետագա դիսոցումով և մետաղի կոորդինացիոն տիրույթում դիքլորբուտենի մոլեկուլի ներդրմամբ:

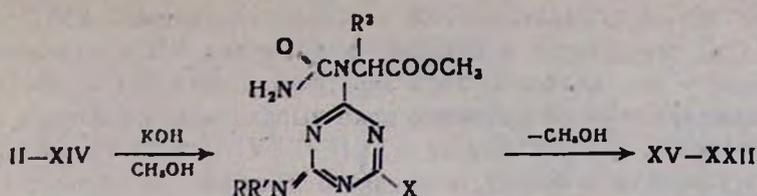
INFLUENCE OF AMINES ADDITIVES ON CATALYTIC
ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE
TO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE

E. M. ASSATRIAN, N. L. SAHAKIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

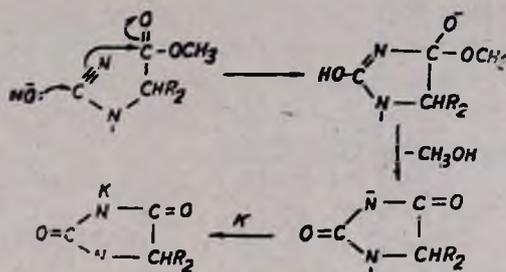
The influence of series of amines as additives in the isomerization process of 1,4-dichloro-2-butene to 3,4-dichloro-1-butene in the presence of some metals, such as copper, iron, zinc, as well as their chlorides has been studied. It has been shown that a sequence of activity decrease of the employed catalysts in the couple with additives is just the opposite to that of catalysts used alone. It has been supposed that the positive influence of the employed amines on the reaction is due to the formation of the complex compound with catalyst followed by its dissociation and by insertion of dichlorobutene molecules into the coordination sphere of metal.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. М. Асатрян, Н. Л. Саакян, Н. В. Гульнева, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 584.
2. Э. М. Асатрян, Н. Л. Саакян, Н. В. Гульнева, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 616.
3. Pat. 3515760 (1970), U. S. A./D. Weld — РЖХ, 1971, 91122п.
4. Pat. 798889 (1958), Brit./D. Young. — С. А., 1959, vol. 53, p. 6077h.
5. Pat. 1512817 (1968), France/P. Collignon — С. А., 1968, vol. 70, p. 77290x.
6. Pat. 3584065 (1971), U. S. A./A. Oshima — РЖХ, 1972, 6H23П.

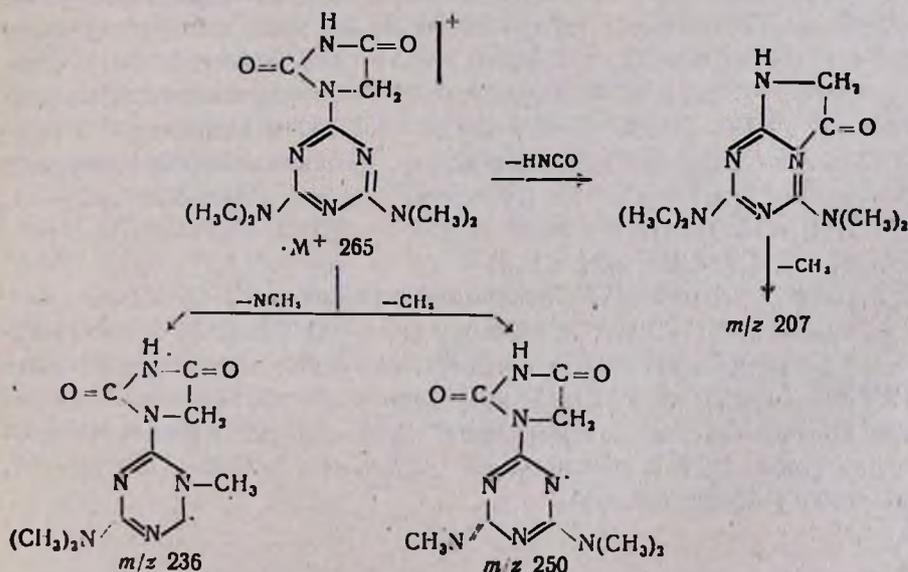


Однако, как показали специальные опыты, в спиртовой среде циано-амино-*симм*-триазины не образуют мочевины. Это дало основание предложить более вероятную схему образования конечных продуктов.



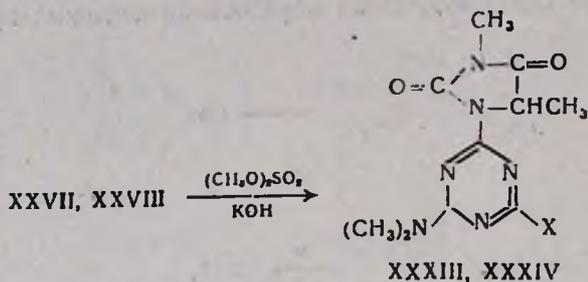
Предложенный ход реакции и образование приведенных в схеме конечных продуктов подкрепляются данными литературы. Известно, что уретаны, полученные из хлоругольного эфира и амидов α -аминокислот, переходят под действием водной или спиртовой щелочи в соответствующие гидантоины [1, 2].

Строение полученных 2-(2',4'-диоксоимидазолидинил-1')-4,6-замещенных-*симм*-триазинов XXIII—XXXII (табл. 2) подтверждено данными ИК спектроскопии, ЯМР и масс-спектрометрии. В масс-спектре соединения XXX наряду с максимальными пиками M^+ иона с массовым числом, соответствующим молекулярному весу, присутствуют характерные пики, однозначно доказывающие строение полученных гидантоинов.



266 (16), 265 (100), 250 (66), 236 (25), 222 (33), 207 (9), 179 (32), 151 (21).

Еще одним доказательством строения соединений XXIII—XXXII является их способность алкилироваться. Группа NH в положении 3, находящаяся под влиянием двух электрооттягивающих карбонильных групп, придает этим соединениям ярко выраженные кислотные свойства. Установлено, что соединения XXVII, XXVIII гладко алкилируются диметилсульфатом в присутствии едкого кали как в ацетоне, так и в воде с образованием 2-(2',4'-диоксо-3',5'-диметилимидазолидинил-1')-4,6-замещенных-симм-триазинов XXXIII—XXXIV.



Из полученных соединений калиевые соли 2-(2',4'-диоксоимидазолидинил-1')-4-изопропиламино(метокси)-6-изопропиламино-симм-триазинов являются стимуляторами роста и развития томатов [3].

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на масс-спектрометре МХ 1303 с прямым вводом образца в область ионизации, ЯМР спектры—на приборе «Varian T-60». Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol-254», проявитель—2% AgNO_3 + 0,4% БФС + 4% лимонной кислоты.

2-N-Циан-N-карбметоксиметил(этил)-амино-4,6-замещенные-симм-триазины II—XIV. Смесь 0,1 моля калиевой соли 2-N-цианамино-4,6-замещенного-симм-триазина (полученного из 0,1 моля соответствующего цианамино-симм-триазина и 6,6 г (0,1 моля) 84% едкого кали), 0,1 моля метилового эфира монохлоруксусной (α -хлорпропионовой) кислоты нагревают в 80 мл ДМФА 5—6 ч при 65—70°, затем выливают содержимое колбы на ледяную воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и очищают эфиром (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2240—2260 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1740—1760 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр (соед. X) ($\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$), δ , м. д.: 4,2 с (3H, OCH_3), 4,38 с (2H, CH_2).

Калиевые соли-2-(2',4'-диоксоимидазолидинил-1')-4,6-замещенных-симм-триазинов XV—XXII. К раствору 6,6 г (0,1 моля) 84% едкого кали в 80 мл метилового спирта при перемешивании добавляют 0,1 моля симм-триазинов II—XIV. Смесь нагревают при 60° 6—7 ч, отгоняют спирт, полученный осадок промывают сухим эфиром, отфильтровывают и сушат (табл. 2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720—1750, 1780—1790 ($\text{C}=\text{O}$), 1150—1200 (гидант. кольцо).

Соединения II—XIV

Соединение	R	R ₁	R ₂	X	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено N, %	Молекулярная формула	Вычислено N, %
II	изо-C ₃ H ₇	H	H	NH изо-C ₃ H ₇	85	98—100	0,70	31,8	C ₁₃ H ₂₁ N ₇ O ₂	31,9
III	C ₂ H ₅	H	H	SCH ₃	73	94—85	0,55	30,0	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₂ S	29,8
IV	изо-C ₃ H ₇	H	H	SCH ₃	86	76—78	0,67	28,2	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ O ₂ S	28,4
V	изо-C ₃ H ₇	H	H	OCH ₃	82	78—80	0,70	30,4	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ O ₂	30,6
VI	тр-C ₄ H ₉	H	H	OCH ₃	78	45—46	0,25	28,3	C ₁₂ H ₁₈ N ₆ O ₂	28,6
VII	изо-C ₃ H ₇	H	H	NH тр-C ₄ H ₉	79	112—114	0,60	30,8	C ₁₄ H ₂₃ N ₇ O ₂	30,5
VIII	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	81	118—120	0,55	31,4	C ₂₀ H ₁₄ N ₆ O ₂	31,6
IX	CH ₃	CH ₃	H	SCH ₃	78	115—116	0,43	29,9	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₂ S	29,8
X	CH ₃	CH ₃	H	N(CH ₃) ₂	80	147—148	0,38	35,3	C ₁₁ H ₁₇ N ₇ O ₂	35,1
XI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	85	129—130	0,43	33,1	C ₁₂ H ₁₈ N ₇ O ₂	33,4
XII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	83	91—92	0,44	28,6	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ O ₂ S	28,3
XIII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	82	104—106	0,41	30,3	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ O ₂	30,0
XIV	изо-C ₃ H ₇	H	CH ₃	SCH ₃	80	90—91	0,45	27,3	C ₁₂ H ₁₈ N ₆ O ₂ S	27,1

2-(2',4'-Диоксоимидазолидинил-1')-4,6-замещенные-симм-триазины XXIII—XXXII. 0,1 моля калиевой соли XV—XXII растворяют в воде и по каплям добавляют соляную кислоту до pH 6,7. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой (табл. 2). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720—1750, 1780—1790 (C=O), 1150—1200 (гидант. кольцо), 3320—3430 (NH). ПМР спектр (соед. XXIX) (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 1,45 д (3H, J=7 Гц, CH₃), 2,4 с (3H, SCH₃), 3,05 с (6H, N(CH₃)₂), 4,6 к (1H, J=7 Гц, CH).

2-(2',4'-Диоксо-3'5'-диметилимидаволидинил-1')-4,6-бис-диметил-амино-симм-триазин (XXXIII). К 0,66 г (0,01 моля) измельченного едкого кали в 10 мл ацетона прибавляют 2,79 г (0,01 моля) соединения XXVII и перемешивают 1,5—2 ч. После солеобразования прибавляют 1 мл (0,01 моля) диметилсульфата, нагревают при 50—60° 7—8 ч. Охлаждают, отфильтровывают, из фильтрата удаляют ацетон, оставшийся осадок обрабатывают водой и отфильтровывают. Получают 2 г (67%) соединения XXXIII, т. пл. 158—160° (октан). Найдено %: N 33,68. (M⁺) 293. C₁₂H₁₀N₇O₂. Вычислено %: N 33,44. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720—1750, 1780—1790 (C=O), 1150—1200 (гидант. кольцо).

2-(2',4'-Диоксо-3',5'-диметилимидазолидинил-1')-4-метокси-6-диметиламино-симм-триазин (XXXIV). Аналогично предыдущему из 2,66 г (0,1 моля) соединения XXVIII, 0,66 г (0,01 моля) едкого кали и 1 мл диметилсульфата в 10 мл ацетона получают 2 г (74%) соединения XXXIV. Т. пл. 148—149°. Найдено %: N 30,3, (M⁺) 270. C₁₁H₁₆N₆O₃. Вычислено %: N 30,0.

Таблица 2

Соединения XVI—XXXII

Соединение	R	R ₁	X	R ₂	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено N, %	Молекулярная формула	Вычислено N, %
XV	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	NH- <i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	75	214—216	0,56	29,4	C ₁₂ H ₁₈ N ₇ O ₂ K	29,6
XVI	C ₂ H ₅	H	OCH ₃	H	76	170—172	0,42	29,6	C ₉ H ₁₁ N ₆ O ₃ K	28,9
XVII	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	78	198—200	0,60	27,8	C ₁₀ H ₁₃ N ₆ O ₃ K	27,6
XVIII	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	SCH ₃	H	74	100—101	0,44	26,5	C ₁₀ H ₁₃ N ₆ O ₂ KS	26,3
XIX	C ₂ H ₅	H	SCH ₃	H	76	210—211	0,69	27,3	C ₉ H ₁₁ N ₆ O ₂ SK	27,5
XX	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃	80	320—322	0,40	30,7	C ₁₁ H ₁₆ N ₇ O ₂ K	30,9
XXI	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	85	180—182	0,37	27,8	C ₁₀ H ₁₃ N ₆ O ₃ K	27,6
XXII	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	CH ₃	80	186—187	0,42	26,1	C ₁₀ H ₁₃ N ₆ O ₂ SK	26,3
XXIII	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	82	218—219	0,51	33,3	C ₁₂ H ₁₆ N ₇ O ₂	33,4
XXIV	C ₂ H ₅	H	OCH ₃	H	76	241—242	0,37	33,1	C ₉ H ₁₂ N ₆ O ₃	33,3
XXV	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	72	215—217	0,30	31,4	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₃	31,6
XXVI	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	SCH ₃	H	73	235—233	0,25	29,5	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₂ S	29,8
XXVII	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃	80	220—221	0,40	35,2	C ₁₁ H ₁₇ N ₇ O ₂	35,1
XXVIII	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	78	160—162	0,39	31,4	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₃	31,6
XXIX	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	CH ₃	76	173—174	0,43	30,0	C ₁₀ H ₁₄ N ₆ O ₂ S	29,8
XXX	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	H	81	284—285	0,42	36,7	C ₁₀ H ₁₅ N ₆ O ₂	36,9
XXXI	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	77	192—194	0,38	33,4	C ₉ H ₁₂ N ₆ O ₂	33,3
XXXII	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	H	80	210—211	0,41	31,3	C ₉ H ₁₂ N ₆ O ₂ S	31,4

Ցիանամինա-սիմ-տրիագինների կալիումական աղերի և մոնոքլորապախաթթվի, α-քլորպրոպիոնաթթվի էսթերների կոնդենսացմամբ ստացված և N-կարբոմեթոքսիմեթիլ(էթիլ)-N-ցիանամինա-4,6-տեղակալված-սիմ-տրիագիններ, որոնց սպիրտա-հիմնային հիդրոլիզը բերում է հիդանտոինների ածանցյալների: Իրականացված է վերջինների ակտիլացումը:

SYNTHESIS OF THE NEW DERIVATIVES OF HYDANTOINS

V. V. DOVLATIAN, L. L. GYULBUDAGHIAN and E. N. HAMBARTSUMIAN

N-Carboxymethyl(ethyl)-N-cyanamino-4,6-substituted-5-triazines have been synthesized by condensation of potassium salts of cyanamino-S-triazines with esters of monochloroacetic and α-chloropropionic acids. Their alcoholic alkaline hydrolysis lead to hydantoin derivatives. Alkylation of the latters have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Johnson Z. — J. Am. Chem. Soc., 1914, vol. 36, p. 355.
2. Эльдерфильд Р. — Гетероциклические соединения. М., ИЛ, 1961, с. 204.
3. Авт. свид. 743996 (1979), СССР /Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н., Гюльбудагян Л. Л., Авакян А. Г. — Бюлл. изобр. 1980, № 24.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1/1, стр. 719—723 (1987 г.)

УДК 541.127+678.744.422

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Р. П. МХИТАРЯН, Т. Т. ГУКАСЯН, М. Л. ЕРИЦЯН и
Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 V 1986

Исследована радикальная низкотемпературная полимеризация винилацетата в водной среде, инициируемая каталитической системой персульфат калия—диметилаэтаноламин. Показано, что в выбранных условиях полученный поливинилацетат отличается высокой молекулярной массой с низким числом ветвления по ацетатным группам.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 6.

Эксплуатационные, термические, химические и другие важные характеристики поливинилацетатных пластиков и композиций на их основе непосредственно связаны со структурой, молекулярной массой (ММ) и ММР исходного винилацетатного гомо- или сополимера [1, 2].

В связи с этим проблема регулирования ММ и ММР поливинилацетата и полимеров, полученных на его основе (в частности ПВС), является задачей первоочередной важности.

В настоящей работе поставлена задача синтезировать высокомолекулярный поливинилацетат со сравнительно низкой степенью разветвленности с целью дальнейшего получения на его основе высокомолекулярного поливинилового спирта (ПВС), имеющего большое прикладное значение.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Молекулярную массу ПВА и ММР определяли методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и вискозиметрии. Использован гель-хроматограф модели 200 фирмы «Whoters Associates» (США), со стигрелевыми колонками, пористостью $3 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^4$, $3 \cdot 10^5$ Å.

Растворителем служил тетрагидрофуран. Скорость подачи элюента $1,1$ мл/мин, рабочая температура 25° .

ВА очищали согласно [3], n_D^{20} 1,3958, T . кип: $73,0^\circ$. Персульфат калия (Р) перекристаллизован из водного раствора. Использовали диметилэтаноламин (А) марки «х. ч.». Стабилизатором (эмульгатором) суспензии служил алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30).

Число ответвлений (φ) определяли с помощью уравнения:

$$\varphi = \frac{\bar{P}_1}{\bar{P}_2} - 1$$

\bar{P}_1 — степень полимеризации исходного ПВА, \bar{P}_2 — степень полимеризации продукта реацетилирования ПВС, полученного при омылении исходного ПВА.

Поливинилацетат получен введением мономера в зону реакции порциями по ходу процесса полимеризации. Полимеризацию проводили при 20° в течение 2 ч. Выход полимера 90—95%.

В ранних работах [4] одним из нас совместно с Чалтыкяном для радикальной полимеризации виниловых мономеров в качестве инициаторов были предложены системы персульфат—амины. Ранее нами было показано [5], что системы персульфат калия—диметиламиноспирты общей формулы $(CH_3)_2N(CH_2)_nOH$ (где $n=2 \div 5$) являются эффективными инициаторами для радикальной полимеризации ВА.

Каталитическая система персульфат калия—диметилэтаноламин оказалась активной иницирующей системой радикальной полимеризации ВА при 20° . Проводя радикальную полимеризацию ВА при указанной температуре в водной среде в присутствии небольшого количества стабилизатора суспензии (до 0,5% от массы мономера), удалось получить ПВА с высокой ММ и низким числом ответвления по ацетатным группам.

На рис. 1 представлена зависимость средневязкостной ММ (\bar{M}_v) ПВА от концентрации инициатора. Из данной зависимости вытекает, что обрыв растущих центров в основном линейный. Влияние молярного

соотношения $[BA]/[H_2O]$ на ММ образовавшихся полимеров иллюстрируется на рис.2.

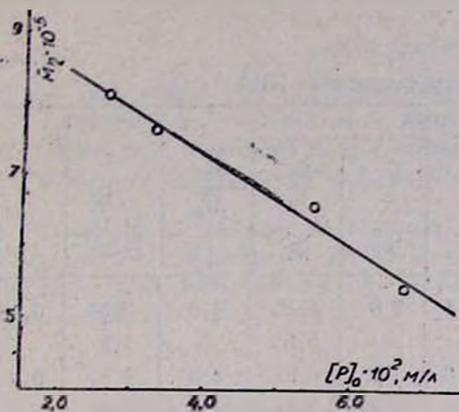


Рис. 1. Зависимость \bar{M}_n от $[P]$: $[A]=0,015$, $[BA]=6,0$ и $[H_2O]=31,0$ м/л.

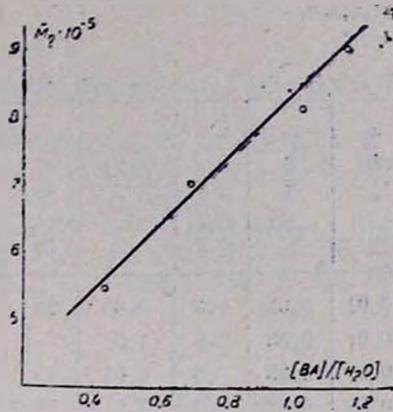


Рис. 2. Зависимость \bar{M}_n от $[BA]/[H_2O]$: $[P]=5 \cdot 10^{-3}$, $[A]=0,02$ м/л. $[E-30]=0,3\%$ от $[BA]$.

Как видно из рис. 2, с повышением содержания воды в реакционной системе уменьшается ММ полимера, что, по-видимому, связано с изменением конформаций растущих макроцепей в результате изменения гидрофобно-гидрофильного баланса среды.

Таким образом, в реакционной зоне полимеризации, регулируя соотношение $[BA]/[H_2O]$, можно получить ПВА с различной молекулярной массой.

Из хроматограммы ПВА с использованием уравнения $M = D_1 e^{-D_2 V_e}$ [6] (где D_1 и D_2 — коэффициенты калибровочной зависимости, V_e — элюентный объем) определены ММ отдельных фракций полимера, с помощью которых определены ММР образцов полимеров.

ММР ПВА (дифференциальная и интегральная кривые) приводятся на рис. 3.

Мономодальность дифференциальной кривой (рис. 3, кр. 1) с резко выраженным максимумом говорит в пользу неизменности природы активного растущего центра, механизма роста и обрыва цепей, а также отсутствия инверсии фаз до глубоких степеней превращения мономера в полимер.

С использованием хроматограммы ПВА рассчитаны молекулярные массы \bar{M}_z , \bar{M}_w и \bar{M}_n , соответственно (табл.).

Из синтезированного ПВА омылением получили ПВС, который отличается однородностью, высокой ММ и линейностью.

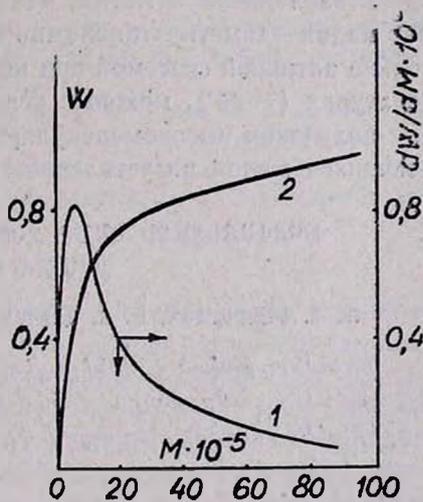


Рис. 3. Кривые ММР ПВА при 20°.

Условия проведения процесса полимеризации ВА и некоторые характеристики ПВА и продукта его омыления (ПВС) приводятся в таблице.

Таблица

Условия синтеза и характеристики ПВА

[P], моль/л	[A], моль/л	E-30 % от номера	$\frac{[BA]}{[H_2O]}$	ПВА				$\frac{M_w}{M_n}$	ПВС $M_n \cdot 10^{-5}$	φ
				$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_{w^*} \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$			
0,01	0,03	0,3	0,66	28	9,6	2,0	5,35	4,8	2,37	0,15
0,01	0,03	0,5	1,0	—	—	—	5,5	—	1,9	—
0,01	0,03	0,5	0,66	40,0	15,0	3,2	6,61	4,6	2,81	0,2
0,01	0,02	0,2	1,0	38,0	17,0	4,24	7,21	4,0	1,21	—
0,01	0,04	0,3	0,43	—	—	—	5,35	—	1,9	—
0,01	0,03	0,3	0,43	—	—	—	6,03	—	1,44	—
0,005	0,02	0,3	0,43	—	—	—	5,49	—	1,7	—
0,005	0,02	0,3	0,66	33	14,4	3,6	7,58	4,0	3,42	0,13
0,005	0,02	0,3	1,0	37	15,2	3,8	8,13	4,0	3,89	0,07

На основании данных таблицы можно заключить, что ММ ПВА и ПВС на его основе, полидисперсность и число ветвлений зависят от соотношения в реакционной массе $[BA]/[H_2O]$.

В заключение отметим, что предложенную нами систему персульфат калия—диметилэтанолламин и стабилизатор E-30, являющуюся довольно активной системой при полимеризации ВА при пониженных температурах ($\sim 20^\circ$), можно с успехом использовать в промышленности, для получения высокомолекулярного ПВА и ПВС на его основе, отличающихся малой разветвленностью.

ՎԻՆԻԼԱԳԵՏԱՏԻ ՑԱՄԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՑԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ
ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ռ. Պ. ՄԻԽԻՏԻԱՆ, Թ. Տ. ԴԻՄԻՏՅԱՆ, Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ Ե Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատի ցածր ջերմաստիճանային ռադիկալային պոլիմերացումը ջրային միջավայրում հարուցված կալիումի պերսուլֆատ-դիմեթիլէթանոլամին հարուցող համակարգով: Ցույց է տրված, որ բնութաժ պայմաններում ստացված պոլիվինիլացետատը տարբերվում է բարձր մոլեկուլային զանգվածով, ըստ ացետատային խմբերի ճյուղավորման փոքր թվով:

LOW-TEMPERATURE POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE
IN AQUEOUS MEDIUM

R. P. MKHITARIAN, T. T. GHUKASSIAN, M. L. YERITSIAN
and N. M. BEYLERIAN

Low-temperature radical polymerization of vinyl acetate in aqueous medium initiated by potassium persulfate-dimethyl-ethanolamine system

has been investigated. Polyvinylacetate thus obtained shows high molecular weight and minor amount of acetate groups.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 654626 (1979), СССР/Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Сироткина В. И., Никитина С. Г. — Бюлл. изобр. № 12 (1979).
2. Сорокин А. Я., Кузнецова В. А., Никитина С. Г. — Пластмассы, 1974, № 5, с. 63.
3. Николаев А. Ф., Белгородская К. В., Дервакина Н. И. — ВМС, 1962, т. VI Б, № 14, с. 844.
4. Чалтыкян О. А., Бейлерян Н. М. — Изв. АН АрмССР, 1961, т. 14, с. 203.
5. Гукасян Т. Т., Мхитарян Р. П., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1977, № 3, с. 69.
6. Кузавев А. И., Колесникова С. Д., Брикенштейн А. А. — ВМС, 1975, т. 17А, № 6, с. 1327.

Армянский химический журнал, т. 40, № 11, стр. 723—729 (1987 г.)

УДК 678—473

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КОНВЕРСИИ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА НА СВОЙСТВА КЛЕЕВ

С. А. КРОЯН, О. А. КОСЯН, С. Ц. ПАПИКЯН, Г. В. МОВСИСЯН,
Л. И. БАЛАЯН, Н. С. БОШНЯКОВ и В. П. ФОКИН

Научно-производственное объединение НПО «Полимерклея», Кировакан

Поступило 22 IV 1986

Изучена зависимость физико-механических свойств и жизнеспособности клеевых композиций на основе хлоропренового каучука (ХК) НТ от степени конверсии и времени его пластикации.

Наилучшие показатели имеют клеевые композиции на основе ХК со степенью конверсии 90%, индексом полидисперсности, равным 2,3, и оптимальным временем пластикации $40 \pm \Delta t$ мин. Дальнейшее увеличение степени конверсии и времени пластикации приводит к сужению ММР, увеличению молекулярно-массовых и ухудшению прочностных характеристик клеевых соединений.

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

Быстрыми темпами расширяются области применения хлоропреновых каучуков (ХК) в различных отраслях народного хозяйства благодаря комплексу ценных свойств: относительной огнестойкости, высокой прочности и стойкости к различным видам старения, а также воздействию агрессивных сред. Эти и ряд других свойств сделали ХК незаменимыми и в клеевых композициях.

Однако наряду с гаммой положительных свойств хлоропреновые каучуки имеют большой недостаток—нестабильность при переработке и хранении. Это часто приводит к невоспроизводимости адгезионных, технологических и других свойств клеев.

Очевидно, что свойства каучуков и композиций на их основе можно стабилизировать и улучшить оптимизацией технологических режимов переработки полимера, молекулярной массы (ММ), молекулярно-массового распределения (ММР), распределения по типу функциональности (РТФ) и др.

В данной работе решалась задача определения рациональных молекулярно-массовых характеристик каучука НТ клеевого назначения, а также оптимального времени пластикации ХК путем изучения закономерностей изменения молекулярных параметров.

Наиболее легко регулируемые параметрами технологического процесса получения ХК, непосредственно ответственными за молекулярную массу и ММР каучуков, является время полимеризации, определяющее степень конверсии мономера. Поэтому, на наш взгляд, наиболее целесообразной являлась оценка влияния ММ и ММР полимера на свойства каучуков и клеев на их основе, варьированием именно степени конверсии мономера. При этом другие условия синтеза (температура, природа и количество регуляторов) оставались неизменными.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования взяты партии ХК № 130, 58, 59 со степенями конверсии, близкими к 100%, и партии № 1, 2, 3 со степенями конверсии 80, 90, 100%, соответственно, полученные из НПО «Наирит».

Влияние молекулярно-массовых характеристик, а также режима пластикации на адгезионные свойства изучались на примере клея ГИПК-219 (ТУ 6-05-251-21-78).

Пластикацию наирита проводили на промышленных вальцах марки СмПД-1500 (фракция 1:1,14) при водяном охлаждении валиков. Загрузка вальцовой смеси во всех опытах равнялась 30 кг.

Выбор оптимального времени пластикации осуществляли по изменению прочности клея при отслаивании ПВХ—окрашенная сталь, через 3 и 48 ч после склеивания согласно ТУ 6-05-251-21-78. Вязкость клея измеряли по Брукфильду РВТ при 25°. Вязкость растворов вальцованных хлоропреновых каучуков с различными степенями конверсии измеряли в модифицированном вискозиметре Уббелоде с висязшим уровнем при температуре $25 \pm 0,05^\circ$ в бензоле. Измерение вязкости проводили для 4 и 6 концентраций в диапазоне 0,2—2,0 г/дл и двойной графической экстраполяцией $\eta_{прив}$ и $\ln \eta_{отн}/C$ находили характеристическую вязкость. Для определения ММ использовали уравнение [1].

$$[\eta] = 1,76 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{-0,73}$$

Интегральные кривые ММР исследованных партий каучука НТ сняты по данным седиментации [2, 3]. Опыты проводили на ультрацентрифуге 3170 (фирма МОМ, Венгрия) при температуре ротора $25 \pm 0,1^\circ$ в бензоле и скорости его вращения 50000 об/мин. Дифференциальные кривые вычислены по методике числового дифференцирования [4].

Средневесовую \overline{M}_w , среднечисловую молекулярные массы \overline{M}_n , а также $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ определяли из данных седиментационного анализа и фракционирования по формулам:

$$\bar{M}_w = \sum M_i W_i, \quad \bar{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{W_i}{M_i}}$$

где M_i , W_i — молекулярная масса и массовая доля фракций, соответственно.

Фракционирование исследуемых образцов ХК проводили методом распределения полимера между двумя жидкими фазами в системе бензол—растворитель, ацетон—осадитель.

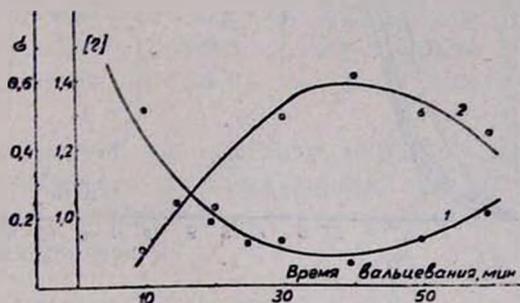


Рис. 1. Зависимость прочности склеивания (кр. 1) клеем ГИПК-219 и характеристической вязкости (η) наиритового раствора (кр. 2) от времени вальцевания шайрита.

Как следует из приведенной на рис. 1 зависимости, прочность клея экстремально изменяется с увеличением времени пластикации каучука, причем максимум достигается при 40-минутной продолжительности процесса.

Экстремальный характер наблюдается также на зависимостях характеристической вязкости (рис. 1) и индекса полидисперсности, который уменьшается от 3,9 до 1,95 в интервале времени 20—40 мин и увеличивается до 2,7 при 50 мин и более.

Такой характер указанной зависимости свидетельствует о том, что в исследуемом промежутке времени изменение прочности, вязкости и полидисперсности определяется влиянием на них по крайней мере двух противоположных факторов.

Известно, что на ранних стадиях вальцевания превалирует процесс деструкции макромолекул, приводящий к понижению вязкости, молекулярной массы, индекса полидисперсности и сужению ММР [5] при условии сохранения линейной структуры.

В данном случае, очевидно, что таким промежутком времени для исследованных трех партий наирита является время $40 \pm \Delta t$ мин*.

Уменьшение прочности и увеличение молекулярно-массовых характеристик при более длительной пластикации свидетельствуют о нарушении линейности структуры. Подтверждением этого является увеличение индекса полидисперсности больше двух, что является отклонением от «наиболее вероятного» распределения, характеризующего конечный

* Значение Δt является погрешностью при воспроизведении процесса пластикации и определяется конкретными условиями производства.

этап деструкции с любым исходным ММР [6], а также изменения кривых распределения по константам седimentации (рис. 2).

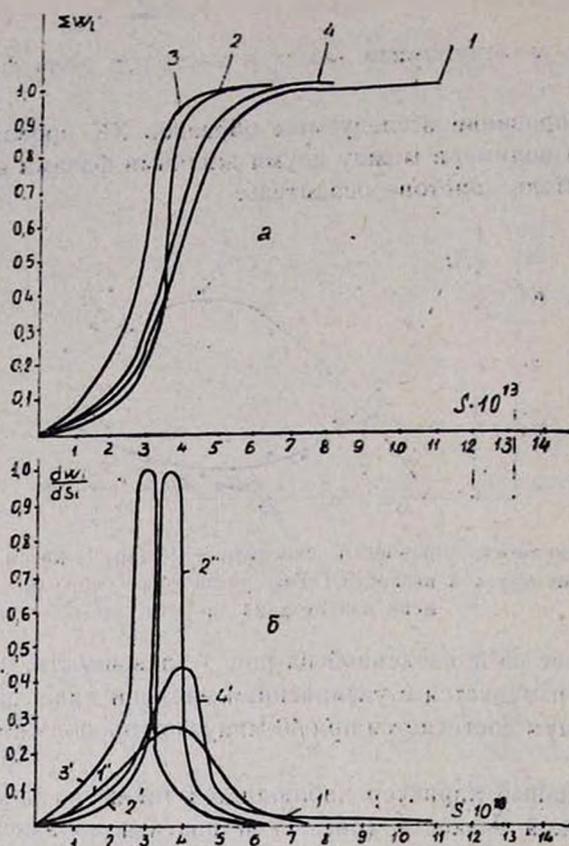


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ММР ХК. Вальцевание, мин: 1, 1' — 20, 2, 2' — 30, 3, 3' — 40, 4, 4' — 50.

Из рис. 2 следует, что до 40 мин пластикация имеет место сужение кривых распределения, что соответствует процессу деструкции. При пластикации более 40 мин наблюдается расширение кривой.

Нарушение линейности структуры может быть обусловлено процессом структурирования полихлоропрена, широко освещенного в ряде работ [5, 7].

Таким образом, оптимальное время пластикации исследованных промышленных партий полихлоропренового каучука составило 40 мин, оно и было выбрано для пластикации ХК с различными степенями конверсии.

В таблице представлены некоторые молекулярно-массовые характеристики исследованных образцов, а также прочностные характеристики клеев, полученных на их основе.

Представленные данные относятся к пластицированным ХК, т. е. непластицированные ХК содержат определенное количество гелевой фракции, что лишает смысла определение их молекулярно-массовых характеристик в растворе.

Результаты получены на пленке ПВХ марки 04Т по ТУ 6-05-1630-73 и стали марки 0,8КП, окрашенной синтетической эмалью марки МЛ-197.

Таблица

№№ обр. партии	Степень конверсии, %	$[\eta]$, дЛ/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Прочность		
					при сдвиге, МПа	при отслаивании, кН/м	
						через 3 ч	через 48 ч
1(6)	80	0,68	82,0	2,21	0,09	0,5	0,85
2(8)	90	0,80	102,5	2,3	0,12	0,9	0,90
3(10)	100	0,94	128,0	2,05	0,09	0,65	0,65

Из таблицы следует, что партии каучуков с различными степенями конверсии отличаются по молекулярным массам, при этом, как и следовало ожидать, молекулярная масса монотонно возрастает с увеличением степени конверсии.

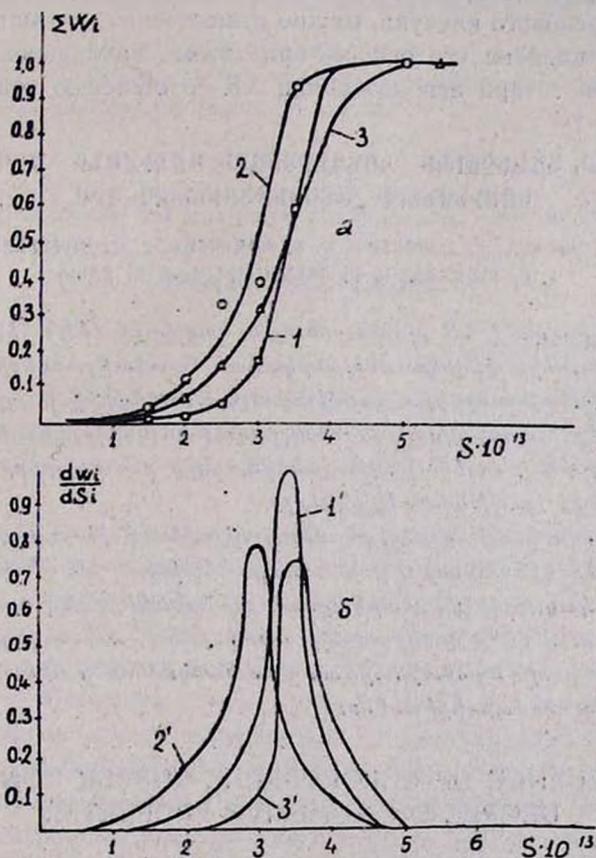


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые ММР РК с различными степенями конверсии (%): 1, 1' — 80, 2, 2' — 90, 3, 3' — 100.

Иная картина наблюдается на кривых ММР (по константам седиментации) (рис. 3). Полидисперсность каучука возрастает до 90% конвер-

ristics and MWD for commercial samples of CR with various conversion degrees have been studied by methods of viscosimetry, sedimentation analysis and fractionation.

It has been shown that peeling strength of adhesive-bonded joints and spreading life of adhesive (GIPK-219) depend essentially on CR conversion degree and rubber plasticization time; the adhesive compositions based on CR with conversion degree 90%, polydispersity index 2.3 and optimum plasticization time ($40 \pm t$) min. have the best characteristics. Further increase of conversion degree leads to narrowing of MWD, increasing of molecular weight, and consequently worsens the strength characteristics of adhesive-bonded joints.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Геворкян А. В., Карапетян Р. А. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 11, с. 921.
2. Gosting L. J. — J. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 1548.
3. Miller J. Ham F. Y. — Phys. Chem., 1953, vol. 57, p. 110.
4. Telchgraber M. — Faserforsch und Textiltechn., 1968, vol. 249, p. 19.
5. Захаров Н. Д. — Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. М., Химия, 1978, с. 272.
6. Nanda V. S., Patria R. K. — Proc. Roy. Soc., 1962, vol. A-14, p. 270.
7. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. — Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. М., Химия, 1980, с. 264.

Армянский химический журнал, т. 40, № 11, стр. 729—730 (1987 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.314.2 : 542.952.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—NaBH}_4$

По результатам анализа электронных спектров изучен процесс полимеризации ацетилен в диметилформамиде (ДМФА) и пропиленкарбонате (ПК) на каталитической системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{—NaBH}_4$ в интервале температур $-20 \div -5^\circ$. Обнаружено, что каталитический комплекс дает поглощение с максимумом в области 520 нм, в присутствии ацетилен оно смещается в область 570 нм (рис. кр. 1, 2). В процессе полимеризации появляются полосы поглощения со следующими максимумами: 295, 305, 320, 340, 365, 385, 410 нм (кр. 3). Это свидетельствует об образовании блоков сопряжения с меньшим числом двойных связей. В дальнейшем в электронных спектрах суспензии в ДМФА начинают проявляться полосы поглощения в области 585 и 720 нм, соответствующие *цис*- и *транс*-структурам. Однако в образовавшемся полимере доля *транс*-структуры не превышает 15%, поэтому однозначно объяснить появление в процессе реакции поглощения в электронных спектрах 720 нм невозможно (кр. 4). При проведении синтеза в ПК обнаружены также

максимумы при 510, 545 и 775 нм (кр. 5). В дальнейшем при полимеризации наблюдается заметный рост максимумов, характерных для *цис*-звеньев при 510, 545, 585 нм. Одновременно увеличивается концентрация полимерных фрагментов с более низким числом сопряженных двойных связей. Через несколько секунд наблюдается образование геля полиацетилена (ПАц).

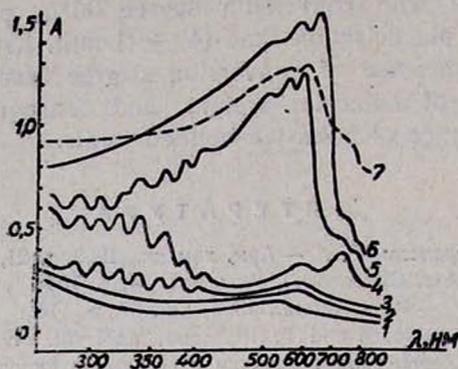


Рис. Электронные спектры ПАц: 1, 2, 3, 4 — снятые через каждые 2 мин, 5 — спектр пленки ПАц, полученного в ДМФА, 6 — спектр пленки ПАц, полученного в ПК,

В процессе полимеризации цвет раствора меняется от светло-розового, характерного для раствора катализатора, до темно-вишневого цвета геля ПАц.

В электронных спектрах ПАц, полученного в ДМФА, нанесенного на кварцевое стекло (кр. 6), обнаружены полосы поглощения 775, 730 нм, обусловленные содержанием *транс*-формы, и более сильные поглощения при 620, 570 и 520 нм, характерные для *цис*-формы. В электронных спектрах ПАц, синтезированного в ПК (кр. 7) и более богатого *транс*-формой, интенсивность соответствующих полос увеличивается. В случае ДМФА, по-видимому, полимер имеет более регулярную структуру, что подтверждается смещением максимумов в длинноволновую область, по сравнению с ПАц, полученным в ПК.

Таким образом, нам впервые удалось наблюдать на электронных спектрах процесс формирования макромолекул ПАц и идентифицировать основные стадии процесса.

А. А. МАТНИШЯН,
Ш. К. АВАНЗЯН,
А. А. САФАРОВ

Армянский филиал ВНИИ
„ИРЕА“, Ереван

Поступило 24 VIII 1987

ԸՅԳԵՆՈՒՐ և ՖԻԳՐԻԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻՍ

ԱՆՆՈՆՅԱՆ Ս. Բ., ՆԴԻԳՎԱՐՅԱՆ Ն. Զ., ԴԵՄԻՐՆՅԱՆ Ռ. Ա., ՎԱՐՈՒՆԻՅԱՆ Գ. Ց., ՄԱՆՐԱՂՅԱՆ Ա. Հ. — *ՆԵՐԿԱՔԻ ՕՋՆԻՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ԸՆԴԱԿԱՆ ԳՏՈՒՑ ՕՋՆԻԳԱՅՄԱՆ ՂՂԲԱԿԱՆ ԱՆԱԿՅԻՆՈՒՄԻ ԱՂԳԵՑՈՒՄԸ*

676

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ և ՄԵՏՈՒՅԻԿ ԲԻՄԻՍ

ՍԱՅԱՄՅԱՆ Է. Ա., ՆԴԻԳՎԱՐՅԱՆ Զ. Գ., ԿԱՐԱՎԵՅՅԱՆ Ց. Ի., ՄԻՐՈՅԱՆ Գ. Ց. — *ՆՈՒՐԻՆՈՒՄԻ ԳՆԻԿԱՍԻՒԻԿԱՍԻ ՍՈՍՑՈՒՄԸ ԳՆԻԿԻ ԶՆՆՈՒՄԻ և ՆՈՒՐԻՆՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՎՈՒՄԻ ԵՐԱՆՎՈՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱՂԳԵՑՈՒՄԸ ՆՈՒՐԻՆՈՒՄԻ ԿԻՐՈՐՉՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒՄԸ*
ՔԱՆՏԱՂՅԱՆ Կ. Կ., ԿՈՍՏՅԱՆՆԵՐԻ Վ. Վ., ԼԻՎՈՆՅԻՆԻ Ա. Վ., ՏՈՐՈՆՆԵՐԻ Ն. Ս., ԿԱՐԱՆՏԻ Կ. ՑՈՒ., ԴԱՆՆԵՐԻ Վ. Վ. — *ՄՅՈՒՄԻ ԿԵԼՕՋՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՎՈՒՄԸ*
ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ Ս. Ն., ՄԻՐՅԱՆՅԱՆ Զ. Ա., ՏՅԵՆ ԶԱՆ ԿԻՄ — *ՄԵՐԻՎՈՒՄԻ ԿԱՆՈՒՄԻ ԿԱՐՈՒՄԻ ԱՂԳԱՅՄԱՆ ՓՈՒՍԿԱՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՂԳԵՑՈՒՄԸ և ՆՈՒՐԻՆՈՒՄԸ ԿՈՐԳՄԱՆՔՈՒՄԸ*

681

686

690

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻՍ

ԽԱՂԱՏՐՅԱՆ Ռ. Հ., ՄԿՐՏՅԱՆ Գ. Ա., ՔԻՆՅԱՆ Յ. Ա., ԻՃԵԿԻՅԱՆ Մ. Հ. — *ՏԱՐԵՐԻ ԳՐԱԿԱՆՆԵՐԻ ԱՂԳԵՑՈՒՄԸ և ԿՐՈՐՉՅԱՆ ՓՈՒՍԿԱՆՆԵՐԻ ԿԱՐՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ*
ՍԱՐԳՅԱՆ Մ. Ս., ԳԵՐՈՍՅԱՆ Կ. Հ., ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ Ս. Հ., ԳԵՐՈՍՅԱՆ Ա. Ա. — *ՎՈՐՈՒՄԻ և ՎՈՐՈՒՄԻ ԿՐՈՐՉՅԱՆ ՓՈՒՍԿԱՆՆԵՐԻ ԿԱՐՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ*
ԱՍԱՏՐՅԱՆ Է. Մ., ՄԱՆՏԻՅԱՆ Ն. Լ., ՄԱՅԻՍՅԱՆ Ա. Ց., ՄԱՐՏԻՍՅԱՆ Գ. Ք. — *ԱՄԵՐԻԿԱՆԻ ԿԱՐՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ և ԿՐՈՐՉՅԱՆ ՓՈՒՍԿԱՆՆԵՐԻ ԿԱՐՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ*
ԴՆՎՈՒՄՅԱՆ Վ. Վ., ԴՆՎՈՒՄՅԱՆ Լ. Լ., ՀԱՄԲԱՐՈՒՄՅԱՆ Է. Ն. — *ՀԻՎԱՆՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՎՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ և ԿՐՈՐՉՅԱՆ ՓՈՒՍԿԱՆՆԵՐԻ ԿԱՐՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ*
ՄԻՐՅԱՆ Ռ. Գ., ԴԱՆՏԻՅԱՆ Ք. Ց., ՆԵՐՅԱՆ Մ. Լ., ԲԵՅՆԻՅԱՆ Ն. Մ. — *ՎՈՐՈՒՄԻ և ՎՈՐՈՒՄԸ և ԿՐՈՐՉՅԱՆ ՓՈՒՍԿԱՆՆԵՐԻ ԿԱՐՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ*
ԿՈՍՏՅԱՆ Ս. Ա., ԲՈՍՅԱՆ Օ. Հ., ԳԱՎԻՅԱՆ Ս. Ց., ՄԱՎՈՒՄՅԱՆ Հ. Վ., ԲԱՎՈՒՄՅԱՆ Լ. Ի., ԲՈՆՅԱՆՅԱՆ Ն. Ս., ՅԱԿԻՆ Վ. Գ. — *ԳՐԱՅԵՐՈՒՄԻ ԿԱՐՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ և ԿՐՈՐՉՅԱՆ ՓՈՒՍԿԱՆՆԵՐԻ ԿԱՐՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ*

886

705

709

714

719

723

ՆՈՒՐԻՆՈՒՄԻ ԿՐՈՐՉՅԱՆ ՓՈՒՍԿԱՆՆԵՐԻ ԿԱՐՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ

ՄԱՆՏԻՅԱՆ Հ. Ա., ԱՎԱՆՅԱՆ Ե. Կ., ՄԱՖՅԱՆՍԻ Կ. Ա. — *ԿԱՐՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ և ԿՐՈՐՉՅԱՆ ՓՈՒՍԿԱՆՆԵՐԻ ԿԱՐՈՒՄԸ և ՎՈՐՈՒՄԸ*

729

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- Антоян С. Б., Едигарян Н. З., Демирчян Р. А., Вардересян Г. Ц., Ман-
ташян А. А.* — Восстановление оксидов железа под воздействием
цепной реакции окисления природного газа 676

Неорганическая и аналитическая химия

- Саямян Э. А., Егиазарян Дж. П., Карапетян Т. И., Мирзоян Г. Т.* — По-
лучение цинкосиликата натрия взаимодействием растворов хлористого
цинка и силиката натрия в присутствии гидроксида натрия 681
- Тагмазян К. К., Костюченко В. В., Липочкин С. В., Торочешников Н. С.,
Казанский А. Ю., Галченкова И. В.* — О каталитической активности
ванадиевых катализаторов на силикофосфатных носителях для окис-
ления диоксида серы 686
- Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Тьен Чан Ким* — Исследование взаимо-
действия бромоплатината с метиловым зеленым экстракционно-фото-
метрическим методом 690

Органическая химия

- Хачатрян Р. А., Мкртчян Г. А., Киноян Ф. С., Инджикян М. Г.* — Влия-
ние различных факторов на ход взаимодействия пропаргильных и ви-
нияпропаргильных галогенидов с третичными фосфинами 696
- Саргсян М. С., Петросян К. А., Мкртумян С. А., Геворкян А. А.* — Син-
тез и некоторые реакции 4-метил-5,6-дигидро-2-пирона 705
- Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Влия-
ние добавок аминов на каталитическую изомеризацию 1,4-дихлор-2-бу-
тена в 3,4-дихлор-1-бутен 709
- Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н.* — Получение но-
вых производных гидантоинов 714
- Мхитарян Р. П., Гукасян Т. Т., Ерицян М. Л., Бейлерян Н. М.* — Низко-
температурная полимеризация винилацетата в водной среде 719
- Кроян С. А., Косян О. А., Папикян С. Ц., Мовсисян Г. В., Балаян Л. Н.,
Бошкяков Н. С., Фокин В. П.* — Влияние степени конверсии хлоро-
пренового каучука на свойства клеев 723

Письма в редакцию

- Метнишян А. А., Аванзян Ш. К., Сафаров А. А.* — Исследование процесса
полимеризации ацетилен на каталитической системе $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 - \text{NaBH}_4$ 729

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Antonian S. B., Yedigarian N. Z., Demirchian R. A., Varderesian G. Ts., Mantashian A. A.*—The Reduction of Ferric Oxide Induced by Chlorine Reaction of Natural Gas Oxidation 676

Inorganic and Analytical Chemistry

- Sayanian E. A., Eghlazarian J. P., Karapetian T. I., Mirzoyan G. T.*—A Study of Interaction in $ZnCl_2-Na_2O-SiO_2-NaOH-H_2O$ System 681
- Tagmazian K. K., Kostyuchenko V. V., Lipochnik S. V., Torocheshnikov N. S., Kazanskii A. Yu., Galchenkova L. V.*—On Activity of Vanadium Catalysts Fixed on Silicophosphate Supports in Sulfur Dioxide Oxidation Reaction 686
- Hovsepian E. N., Mikaellian J. A., Tien Chan Kim*—An Investigation of Interaction of Bromoplatinate with Methylene Green by Extraction-Photometric Method 690

Organic Chemistry

- Khachatryan R. H., Mkrtchian G. A., Ktnoyan F. S., Injikian M. H.*—Interaction of Propargylic and Vinylpropargylic Halides with Tertiary Phosphines 696
- Sargsian M. S., Petrossian K. H., Mkrtumian S. H., Guevorkian A. A.*—Synthesis and Some Reactions of 4-Methyl-5,6-dihydro-2-pyrone 705
- Assatryan E. M., Sahakian N. L., Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T.*—Influence of Amines, Additives on Catalytic Isomerization of 1,4-Dichloro-2-butene to 3,4-Dichloro-1-butene 709
- Doolatian V. V., Cyulbudaghian L. L., Hambartsumian E. N.*—Synthesis of the New Derivatives of Hydantoins 714
- Mkhtarian R. P., Ghukasian T. T., Yeritsian M. L., Beylerian N. M.*—Low-Temperature Polymerization of Vinyl Acetate in Aqueous Medium 719
- Kroyan S. A., Kostan O. H., Papikian S. Ts., Movsisian H. V., Balayan L. I., Boshniakov N. S., Fokin V. P.*—The Influence of Chloroprene Rubber Conversion Degree on Adhesive Properties 723

Letters of the Editor

- Malniskhan H. A., Avanzian Sh. K., Safarov A. A.*—A Study of Acetylene Polymerization in the Presence of $Co(NO_3)_2-NaBH_4$ Catalytic System 729