

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

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Գ Ո Ւ Ծ Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղդանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դովլադյան,
Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. քարտուղար),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Бадамян, И. А. Варданян,
С. А. Вартамян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Манташян,
С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора), А. С. Норавян, С. С. Спакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Ըճգեամբուր և ֆիզիկական բիմիա

Մուսոյան Լ. Մ., Ալիև Բ. Ք., Ցան Ս. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — <i>Մեթանի իզոտոպային փոխանակումը Pt/SiO_2 կատալիզատորի մակերեսային զեյտերոքսիլ խմբերի հետ</i>	3
Դավթյան Վ. Ա., Մելիք-Օհանջանյան Լ. Գ., Մարգարյան Շ. Ա., Ներսիսյան Կ. Ա., Բեյլեբյան Ն. Մ. — <i>Պոլիբլորոպրենի պոլիպերօքսիդների ազդեցությանը նրա շեքմաօքսիդացման մեխանիզմի վրա</i>	7
Փիրումյան Գ. Պ., Սկուրլատով Յու. Ի., Մխիթարյան Ա. Հ., Բառավսկայա Լ. Ո., Անարյան Գ. Ո., Համբարձումյան Գ. Բ., Գուսպարյան Ս. Ե., Նալբանդյան Զ. Մ. — <i>Հասակային նստվածքադոլոմիտների ներկայությամբ H_2O_2-ի քայքայման մեխանիզմը</i>	14

Ֆնորգանական և անօրգանական բիմիա

Ջավադյան Վ. Գ., Ղանդեոսյան Ա. Ի., Շահնազարյան Ի. Վ., Լիվոտիսյան Ա. Խ. — <i>As—Se—S—J սխեմանում ապակեդոլոմիտը և ապակիների հառկու-թյունները</i>	19
Ֆրանկովսկի Վ. Ա., Բանդարենկո Մ. Ս., Հովհաննիսյան Է. Տ. — <i>Եռաֆազ էքսա-րակցին համակարգերի դոլոմիտն օրինաչափությունները</i>	24

Օրգանական բիմիա

Գրիգորյան Գ. Ս., Տամուս Ա. Ի., Քովմասյան Վ. Ս., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտի-րոսյան Գ. Ք. — <i>Թթվածնով 1,4-դիբլոր-3-քուտանի հեղուկաֆազ օքսի-դացման արդասիքների բաղադրության մասին</i>	29
Դավթյան Վ. Վ., Էլիսայան Կ. Ա., Պլիսգյան Վ. Ա., Հակոբյան Ա. Գ. — <i>Ամինո-էթիլօքսի-սիմ-տրիպրիլների որոշ փոխարկումները</i>	36
Դյուրուշադյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ., Գրիգորյան Կ. Զ., Մինդոյան Ա. Վ. — <i>4-Օքսիէթիլոլիներինի նոր էթերները և քինոլինօքսիքացառաթթուների ստացումը</i>	41
Վալայան Հ. Գ., Հայրապետյան Օ. Խ., Վարտիկյան Ի. Մ., Քումանյան Ն. Պ. — <i>Պոլիմերիզային ոպերտի ադսորբցիան կոլոիդային սիլիկահողի վրա</i>	45
Մարգարյան Ս. Մ., Քաղնոսյան Վ. Մ., Պետրոսյան Վ. Ա. — <i>Ալյումինիումի սուլ-ֆատի կոմպլեքսը հեքսամեթիլենգիտալիտի հետ և նրա օգտագործումը բնական կաշվի դարազման պրոցեսում</i>	50

Կաբոն հաղորդումներ

Պետրոսյան Վ. Ա., Բոշնյակովա Ա. Ի., Գրիգորյան Ս. Ա. — <i>Էպօքսիպարունակող արդասիքները բրոմացված բուտադիենիտրիլային կառուցվածքների հիման վրա</i>	54
Հովհաննիսյան Գ. Բ., Մնոցականյան Վ. Հ., Գաշ-Ռայց Է., Ռադիչ Լ. — <i>Վերքաս-կոդիդ Teucrium Hyrcanicum L. բույսից</i>	58

Նախնական խմբագրությունը

Աղբալյան Ս. Գ., Միքայելյան Գ. Ս., Քիմոյան Ֆ. Ա., Աբաջյան Ս. Մ. — <i>Բենզալ-անիլինի ռեակցիան քլորալի հետ</i>	59
Ամասգրների անվանումների պայմանական կրճատումները	61

Общая и физическая химия

Мусоян Л. М., Алиев Р. К., С. А. Ян, Налбандян А. Б. — Реакция изотопного обмена метана с поверхностными дейтерокислородными группами катализатора Pt/SiO_2	3
Давтян В. С., Мелик-Оганджанян Л. Г., Маркарян Ш. А., Нерсисян К. А., Бейлерин Н. М. — Влияние полипероксидов полихлоропрена на механизм его термоокисления	7
Пирумян Г. П., Скурлапоз Ю. И., Мхитарян А. Г., Батовская Л. О., Ачарян Г. С., Амбарцумян Г. Б., Гаспарян С. Е., Налбандян Дж. М. — Механизм разложения H_2O_2 в присутствии взвесей донных отложений	14

Неорганическая и аналитическая химия

Джавадян В. Г., Кандивосян А. Р., Шахнизарян Р. В., Аветисян А. Х. — Стеклообразование и свойства стекол в системе $As-Se-S-J$	19
Франковский В. А., Бондаренко М. С., Оганесян Э. Т. — Закономерности образования трехфазных экстракционных систем	24

Органическая химия

Григорян Г. С., Тамосева А. И., Товмасын В. С., Малхасян А. Ц., Мартirosян Г. Т. — О составе продуктов жидкофазного окисления 1,4-дихлор-2-бутена кислородом	29
Довлатин В. В., Элизян К. А., Пивазян В. А., Акопян А. Г. — Некоторые превращения 2-аминоэтилокси-сим-триазинов	36
Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л., Гзирян К. Э., Симдонян А. В. — Получение новых эфиров 4-оксихинолинов и хинолиноксуксусных кислот	41
Балаян Г. Г., Айрапетян О. Х., Вартикян Р. М., Туманян Н. П. — Адсорбция поливинилового спирта на коллоидном кремнезем	45
Маркарян С. М., Тадевосян В. М., Петросян В. А. — Комплекс сульфата алюминия с гексаметилендиамином и его применение в процессе дубления натуральных кож	50

Краткие сообщения

Петросян В. А., Бошнякова А. И., Григорян С. А. — Эпоксисодержащие продукты на основе бромированных бутадиенитрильных каучуков	54
Оганесян Г. Б., Мнацаканян В. А., Гач-Байтц Э., Радзич Л. — Вербаскозид из <i>Teucrium Hircalcum</i> L.	58

Письма в редакцию

Азбалаян С. Г., Микаелян Г. С., Киноян Ф. С., Аташян С. М. — Реакция бензальанилина с хлоралем	59
Условные сокращения названий некоторых журналов и справочников	61

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Moussayan L. M., Aliyev R. K., Yan S. A., Nalbandian A. B.</i> —Isotope Exchange of Methane with Surface OD-Groups of Pt/SiO_2 Catalyst . .	3
<i>Daotlian V. S., Melik-Ohanjanyan L. G., Markarian Sh. A., Nersessian K. A., Beylerian N. M.</i> —The Influence of Polyperoxides on Mechanism of Termooxidation of Polychloroprene	7
<i>Piroumian G. P., Skourlatov Yu. I., Mkhitarian A. H., Batovskaya L. O., Ajarian G. S., Hambartsoumian G. B., Gasparian S. Ye., Nalbandian J. M.</i> —The Mechanism of H_2O_2 Decomposition in the Presence of Bottom Deposits' Suspensions	14

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Javadian V. G., Ghandevossian A. R., Shahnazarian R. V., Avetissian A. Kh.</i> —Glass Formation and Some Properties of Glasses in As—Se—S—J Systems	19
<i>Frankovskiy V. A., Bondarenko M. S., Hovhannessian E. T.</i> —The Regularities of Three-Phase Extraction Systems Formation	24

Organic Chemistry

<i>Grigorian G. S., Tamoyeva A. I., Toymassian V. S., Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T.</i> —On the Composition of Liquid Phase Oxidation Products of 1,4-Dichloro-2-butene with Oxygen	29
<i>Dovlatian V. V., Eliazian K. A., Ptiazian V. A., Hakopian A. G.</i> —Some Transformations of 2-Aminoethoxy-s-triazines	36
<i>Gyulbudaghyan L. V., Alexanian I. L., Gzlrian K. Z., Sindoyan A. V.</i> —Preparation of New 4-Oxyquinolines Ethers and Quinolylhydroxyacetic Acids	41
<i>Balayan H. G., Hayrapetian O. Kh., Vartikyan R. M., Toumanian N. P.</i> —Adsorption of Polyvinylalcohol (PVA) on Colloidal Silica	45
<i>Markarian S. M., Tadevosian V. M., Petrossian V. A.</i> —Aluminum Sulfate Complex with Hexamethylenediamine and Its Application in a Process of Natural Leather Tanning	50

Short Communications

<i>Petrossian V. A., Boshnyakova A. I., Grigorian S. A.</i> —Epoxycontained Products Based on Brominated Butadienitrile Rubbers	54
<i>Hovhannissian G. B., Mnatsakanian V. H., Gach-Baytz E., Radich L.</i> —Verbascoside from Teucrium Hyrcanicum L.	58

Letters of Editor

<i>Aghbalian S. G., Mikayelian G. S., Kinoyan F. S., Atashian S. M.</i> —The Reaction of Benzalaniline with Chloral	59
Conditional Abbreviations of the Titles of Some Periodicals and Reference Books	61

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.971.3+543.51

РЕАКЦИЯ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕТАНА
С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ДЕЙТЕРОКСИЛЬНЫМИ
ГРУППАМИ КАТАЛИЗАТОРА Pt/SiO₂

Л. М. МУСОЯН, Р. К. АЛИЕВ, С. А. ЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 VI 1987

Изучена реакция изотопного обмена метана с поверхностными ОД-группами 0,2% Pt/SiO₂ катализатора. Показано, что на Pt/SiO₂ наблюдается последовательный дейтеробмен CH₄ с ОД-группами носителя.

Оценена энергия активации реакции, равная $31,3 \pm 2$ кДж/моль. Показано, что адсорбированный кислород влияет на начальную скорость обмена.

Рис. 3, библиографический список 6.

Изотопный обмен углеводородов является одним из общепринятых методов изучения механизма активации на поверхности гетерогенных катализаторов. Обычно для этой цели используется реакция углеводорода с дейтерием [1, 2]. Наряду с этим для изучения механизма активации углеводородов на поверхности оксидных и нанесенных металлических катализаторов можно использовать реакцию изотопного обмена углеводородов с поверхностными гидроксильными группами [3]. На поверхности оксидов алюминия и кремния, а также алюмосиликатов была изучена кинетика изотопного обмена метана с поверхностными дейтероксильными группами. Было показано, что метан не вступает в реакцию изотопного обмена с дейтероксильными группами оксида кремния, в то время как на поверхности оксида алюминия реакция протекает достаточно быстро. Это явление может быть обусловлено плохой адсорбцией метана на поверхности оксида кремния, либо малой подвижностью гидроксильных групп, что и подтверждается данными ЯМР спектроскопии [4]. В работе [5] нами было показано, что нанесение платины на оксид алюминия приводит к ускорению изотопного обмена метана с поверхностными дейтероксильными группами. Представляло интерес изучить активирующую роль платины в реакции изотопного обмена метана с поверхностными дейтероксильными группами оксида кремния, чему и посвящена представленная работа.

Экспериментальная часть

Катализатор 0,2% Pt/SiO₂ готовили пропиткой аэросила соответствующим количеством H₂PtCl₆. После нанесения катализатор сушили при 393К и восстанавливали в токе водорода в течение 4 ч.

Удельная поверхность платины, измеренная методом водородно-кислородного титрования, равна 1,1 м²/г, общая удельная поверхность образца, измеренная по адсорбции азота методом БЭТ, равна 160 м²/г.

Использованные вещества—метан, дейтерий и тяжелая вода—имели чистоту $>99.9\%$. Реакция обмена изучалась на высоковакуумной установке с предельным разрежением $1.33 \cdot 10^{-5}$ Па. Продукты реакции анализировались омега-тронным масс-спектрометром ИПДО-2А. Обмен проводили в статических условиях реактора, из которого при помощи диффузионного и молекулярно-ситового насосов, через вентиль-дозатор и датчик масс-спектрометра непрерывно откачивалась небольшая часть реакционной смеси. Изучение кинетики проводилось при давлении метана в реакторе 1,33 Па. Реакционный объем составлял 0,798 л. Перед проведением реакции катализатор (0,2 г) многократно обрабатывался кислородом и дейтерием при 673 К и парами тяжелой воды при 423 К по 30 мин с последующей откачкой до $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па при температурах выше 673 К. Обработка экспериментальных данных проводилась на ЭВМ БЭСМ-6. ИК спектры образцов регистрировались на спектрометре UR-20 с использованием вакуумной кюветы.

Результаты и их обсуждение

На Pt/SiO_2 продукты обмена можно наблюдать уже при комнатной температуре, в то время как на поверхности чистого аэросила реакция не протекает вплоть до 873 К (начало коксования метана). На рис. 1 представлена кинетика расходования метана и образования его дейтерийсодержащих изотопов. Как видно из рисунка, замещение водорода дейтерием в молекуле метана происходит последовательно. В работе [5] было показано, что в зависимости от условий проведения реакции на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ наряду с последовательным можно наблюдать множественный и полный обмен. На Pt/SiO_2 не удалось найти таких условий реакции, при которых происходит полный или множественный обмен.

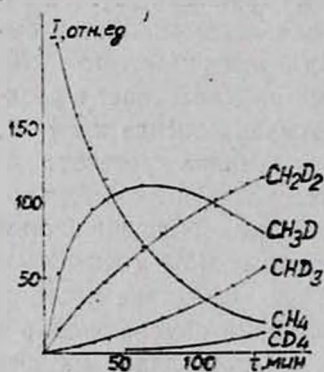


Рис. 1. Кинетика расходования метана и образования его дейтерийсодержащих изотопов.

Для определения скорости реакции проводилась аппроксимация экспериментальных значений концентрации путем минимизации квадратичных отклонений функцией

$$Y = [y_0^{1-n} - (1-n)kt]^{1/(1-n)}, \quad (1)$$

удовлетворяющей дифференциальному уравнению

$$\frac{dy}{dt} = -ky^n. \quad (2)$$

Здесь y_0 , k , n — подгоночные параметры. Они имеют физический смысл начальной концентрации, константы скорости и порядка реакции, соответственно. По найденным значениям y_0 , k , n вычислялась скорость реакции по формуле (2).

Из зависимости начальной скорости реакции от температуры (в интервале 333—393 К) была оценена энергия активации, которая ока-

залась равной $31,3 \pm 2$ кДж/моль, что меньше энергии активации на поверхности оксида алюминия—62,5 кДж/моль [3].

Было изучено влияние температуры предварительного вакуумирования на скорость процесса. При обработке в интервале 673—873 К скорость обмена не зависит от температуры, а при более высоких температурах скорость падает, что, по всей вероятности, связано с увеличением степени дегидроксирования.

В отличие от Al_2O_3 и $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов Pt/SiO_2 довольно быстро теряет свою активность, для восстановления которой до начала напуска CH_4 поверхность катализатора подвергалась стандартной обработке кислородом, дейтерием и тяжелой водой.

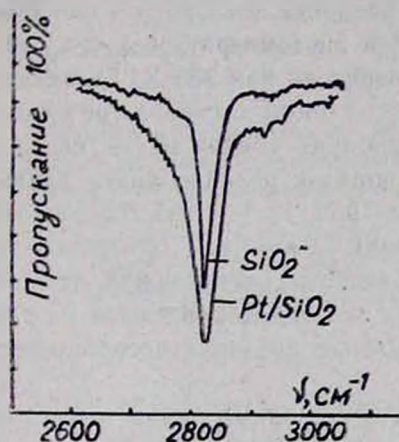


Рис. 2. ИК спектры поглощения дейтероксильных групп Pt/SiO_2 и SiO_2 после вакуумирования при 773 К.

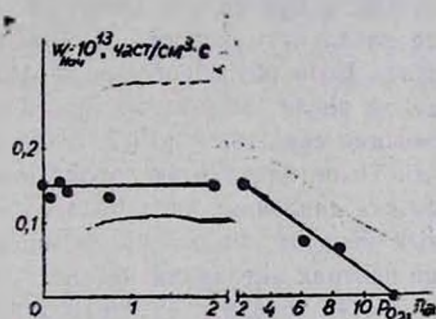


Рис. 3. Влияние предварительной обработки кислородом на начальную скорость обмена.

При давлении метана 93,1 Па было измерено количество дейтероксильных групп на поверхности Pt/SiO_2 , способных вступить в реакцию обмена. Оно оказалось равным 0,16 ОД/100 $\text{\AA}^2$, что немного меньше концентрации гидроксильных групп на поверхности чистого аэросила (2—3 ОН/100 $\text{\AA}^2$) [6]. Однако это не означает, что на поверхности Pt/SiO_2 концентрация гидроксильных групп мала по сравнению с чистым SiO_2 . На рис. 2 приведены спектры поглощения дейтероксильных групп Pt/SiO_2 и SiO_2 после вакуумирования при 773 К, из которых видно, что на поверхности Pt/SiO_2 интенсивность поглощения связанных дейтероксильных групп очень высока. Аналогичная картина наблюдается для гидроксильных групп этих поверхностей без дейтеробмена с D_2O . Это говорит о том, что на поверхности Pt/SiO_2 концентрация гидроксильных групп больше, чем 2—3 ОН/100 $\text{\AA}^2$ и, по-видимому, лишь их малая доля вступает в реакцию обмена. Возможно, в реакцию обмена вступает та часть ОД-групп, которая находится вокруг платиновых кластеров. Но если бы это было причиной падения активности, то обработка катализатора при высокой температуре восстанавливала бы его активность за счет обмена между дейтероксильными группами, отдаленными от кластеров, и гидроксильными группами вокруг них. Однако ваку-

умирование «отравленного» образца при 773 К в течение 1 ч не восстанавливало активность. Следовательно, причиной падения активности является не нехватка дейтероксильных групп, а отравление поверхности платины продуктами частичного разложения метана. Для подтверждения этого предположения «отравленный» образец был обработан сначала дейтерием и тяжелой водой. В этом случае активность катализатора не восстанавливается. В то же время последовательная обработка кислородом, дейтерием и тяжелой водой приводит к полному восстановлению его активности.

Нами было изучено также влияние адсорбированного кислорода на скорость обмена в интервале давлений O_2 $9,71 \cdot 10^{-2}$ —30,6 Па. Для этого образец выдерживался при заданном давлении кислорода и при температуре 373 К, затем откачивался при той же температуре до $p < 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па. Активность катализатора проверялась при 335 К. Как видно из рис. 3, при низких давлениях адсорбированный кислород не влияет на начальную скорость обмена, а при высоких уменьшает ее, сводя к нулю. Если без обработки кислородом порядок реакции равен единице, то после обработки при давлениях $9,71 \cdot 10^{-2}$ —1,995 Па порядок реакции снижается до 0,7, а при давлениях 1,995—11,97 Па—равен нулю. Такое влияние кислорода можно объяснить, предположив, что при низких давлениях кислорода последний и метан адсорбируются на разных центрах. Лишь при повышении давления кислород адсорбируется на центрах активации метана.

Если исходить из предположения, что изотопный обмен метана на нанесенных платиновых катализаторах происходит путем спилловера водорода [5], то на основании представленных данных можно считать, что роль платины сводится не только к диссоциативной адсорбции метана, но и к активации тех дейтероксильных групп, которые находятся вокруг металлических кластеров.

При сравнении данных по Pt/Al_2O_3 [5] и Pt/SiO_2 видно, что на первом может протекать как последовательный, так и множественный обмен, в то время как на втором имеет место только последовательный обмен. Такая разница, очевидно, связана с различием в природе поверхностей платиновых кластеров.

ՄԵԹԱՆԻ ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒՄԸ Pt/SiO_2 ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԴԵՅՏԵՐՈՔՍԻԼ ԽՄԻՐԵՐԻ ՀԵՏ

Լ. Մ. ՄՈՒՍՈՅԱՆ, Բ. Ք. ԱԼԻԵՎ, Ս. Ա. ՅԱՆ Լ. Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի իզոտոպային փոխանակման ունակցիան $0,2\%$ Pt/SiO_2 կատալիզատորի մակերեսային դեյտերոքսիլ խմբերի հետ: Ցույց է տրված, որ ունակցիան տեղի է ունենում հաջորդական տեղակալման մեխանիզմով: Դեհառված է ունակցիայի ակտիվացման էներգիան, որը հավասար է 31,3 կՋ/մոլ:

Ցույց է տրված, որ նախորդ ադսորբված թթվածինը ազդում է ունակցիայի կինետիկայի վրա:

ISOTOPE EXCHANGE OF METHANE WITH SURFACE OD-GROUPS OF Pt/SiO_2 CATALYST

L. M. MUSSOYAN, R. K. ALIEV, S. A. YAN and A. B. NALBANDIAN

The isotope exchange reaction of methane with surface OD-groups of 0.2% Pt/SiO_2 catalyst has been investigated. It has been shown that the stepwise mechanism takes place. The activation energy of the reaction is equal to 31,3 kJ/mol. It has been shown that the preadsorbed oxygen has an impact on the reaction kinetics.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кембол Ч. — Основы предвидения каталитического действия. М., Наука, 1970, т. 2, с. 5.
2. McKee D. M. — J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 2, p. 525.
3. Larson J. G., Hall W. K. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 9, p. 3080.
4. Киселев В. Ф., Крылов О. В. — Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М., Наука, 1978, с. 114.
5. Дангян Т. М., Алиев Р. К., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 343.
6. Литтл Л. — Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., Мир, 1969, с. 493.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 7—14 (1989 г.)

УДК 541.64+539.2+535—31

ВЛИЯНИЕ ПОЛИПЕРОКСИДОВ ПОЛИХЛОРОПРЕНА НА МЕХАНИЗМ ЕГО ТЕРМООКИСЛЕНИЯ

В. С. ДАВТЯН, Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫН, Ш. А. МАРКАРЯН,
К. А. НЕРСЕСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 X 1986

Методами ИК спектроскопии и дифференциально-термического анализа при температуре 373 К изучено термоокисление полихлоропрена (ПХ). Показано, что окисление ПХ инициируется отрывом атома водорода при третичном атоме углерода под действием присутствующего в системе кислорода. Установлено, что основную роль при термоокислении ПХ играет полипероксид или полигидропероксид ХП.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Изучению термоокисления ПХ посвящено много работ. Однако вопрос о природе образовавшихся в акте инициирования первичных радикалов до сих пор остается спорным [1—4]. В работах [1, 2] показано, что образование радикалов в акте инициирования термоокисления ПХ происходит в результате окисления двойных связей. Между тем, в [3, 4] указывается на то, что при термоокислении ПХ активными центрами являются 1,2- и 3,4-структуры, обуславливающие микроструктурную неоднородность макромолекул ПХ. Общеизвестно, что автоокисление органических полимеров сопровождается промежуточным образованием пероксидных и гидропероксидных соединений.

Целью данной работы является детальное изучение механизма термоокисления ПХ и роли в этом процессе диалкилсульфидов, которые, согласно [5, 6], способны разлагать пероксиды без образования свободных радикалов.

Экспериментальная часть

Нами использовался ПХ марки «Наирит П», полученный методом эмульсионной полимеризации при 343 К. Средняя молекулярная масса полимера равна $4 \cdot 10^5$. Очистку ПХ от собственных пероксидов проводили добавлением дибутилсульфида (ДБС) в разбавленный раствор ПХ. Для изучения термоокисления ПХ методом ИК спектроскопии образцы полимера изготовлялись в виде пленок 20—50 мк из 3% раствора полимера в бензоле по известной методике [7]. Образцы окислялись в шкафу при 373 К. Измерения проводили на спектрометре UR-20 в области 3500—700 см^{-1} .

За период индукции принималось время, в течение которого оптическая плотность полосы карбонильной группы ($D_{1720 \text{ см}^{-1}}$) достигала значения 0,1 (вдвое больше относительной ошибки эксперимента).

Дериватограммы образцов ПХ снимались на дериватографе системы «Паулик—Паулик—Эрдей L-1000» в интервале температур 293—573 К при скорости нагрева 2,5 град/мин . Навеска образцов составляла 500 мг.

Первый экзотермический эффект на кривой ДТА в области температур 423—450 К обусловлен отщеплением слабосвязанного атома хлора из структуры 1, 2 и окислением и структурированием макромолекулярных цепей ПХ по месту отщепления (рис. 4). Второй экзотермический эффект на кривой ДТА появляется в результате окисления ПХ по основным двойным связям.

Обсуждение результатов

В системе ПХ—триэтиламин—растворитель (C_6H_6) методом хемилюминесценции обнаружено свечение, свидетельствующее о наличии пероксидов в чистом ПХ. Ускорение процесса дегидрохлорирования ПХ в присутствии пероксидов хорошо известно и изучено в работе [8]. Ясно, что для более точного установления механизма термоокисления ПХ необходимо, чтобы в исходном полимере не содержались полимерные пероксиды. Для очистки исходного продукта мы использовали дибутилсульфид (ДБС). На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления карбонильных групп, образовавшихся в результате термоокисления образцов ПХ при 373 К. Из сравнения значений периодов индукции при автоокислении очищенного от пероксидов (рис. 1, кр. 1, $\tau=32$ ч) и неочищенного (кр. 4, $\tau=0,5$ ч) образца ПХ следует, что последний быстро окисляется. Из рис. 1. следует также, что после окончания индукционного периода скорости окисления ПХ одинаковы для всех образцов. Очевидно, это объясняется тем, что существует критическая концентрация пероксидных групп в ПХ (одинаковая для всех образцов), после достижения которой процесс окисления ПХ идет с самоускорением. То,

что в этом периоде времени происходит в основном накопление пероксидных групп, подтверждается тем, что очищение ПХ от пероксидов приводит к увеличению периода индукции термоокисления ПХ, а добавление пероксида (ПБ) в очищенный от пероксидов ПХ приводит к его уменьшению (рис. 2, кр. 3, 4).

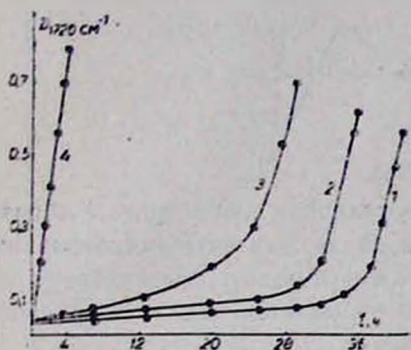


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы карбонильной группы со временем разложения ПХ. $T = 373\text{ К}$; 1 — очищенный от пероксидов ПХ с 0,01% добавкой ДБС; 2 — с 1,0% добавкой ДБС; 3 — с 10% добавкой ДБС; 4 — не очищенный от пероксидов ПХ.

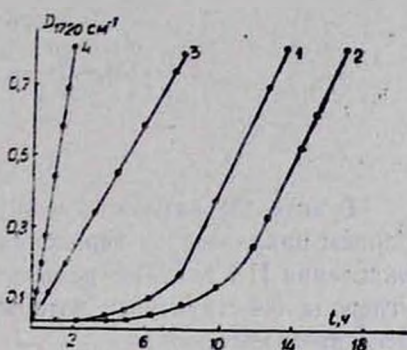
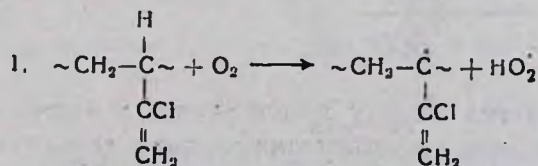
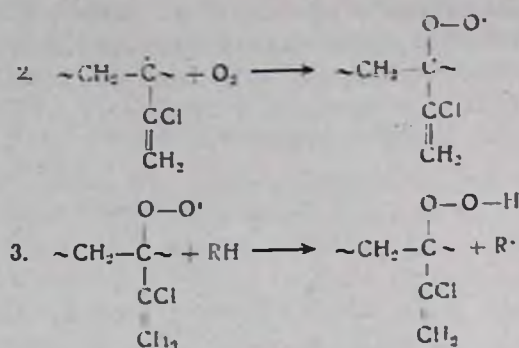


Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы карбонильной группы со временем термоокисления ПХ. $T = 373\text{ К}$; 1 — ПХ, синтезированный при 1% добавке ДБС; 2 — при 2% добавке ДБС; 3 — очищенный от пероксидов образец ПХ + 0,5% ПБ; 4 — ПХ + 1,5% ПБ.

Методом дифференциальной ИК спектроскопии в работе [3] показано, что в индукционном периоде первичному разрушению подвергаются аномальные *цис*-1,2- и 3,4-структуры ПХ, о чем свидетельствует уменьшение интенсивностей полос поглощения соответственно при 930 и 885 см^{-1} [3, 9]. Поскольку именно эти структуры первоначально разрушаются при термоокислении ПХ, поэтому мы следили за изменением именно этих полос. На рис. 3 представлены ИК спектры поглощения очищенного от пероксидов образца ПХ. Как видно из рисунка, интенсивность полосы поглощения при 885 см^{-1} быстро падает, в то время как интенсивность полосы поглощения при 930 см^{-1} изменяется незначительно. Это означает, что в полимере первоначально разрушается 3,4-, а не 1,2-структура.

Можно предположить, что между разрушением 3,4-структуры и образованием пероксидной группы существует прямая связь, обусловленная протеканием следующих химических реакций:





В акте (3) возможна и внутримолекулярная циклизация с образованием циклического пероксида. Таким образом, в акте инициирования окисления ПХ главную роль играет атом водорода у третичного атома углерода 3,4-структуры, который легко отрывается под активирующим действием кислорода.

ДТА кривые образцов ПХ показывают, что 1,2-структуры и двойные связи принимают участие в процессе термоокисления ПХ при более высоких температурах ($T_{\text{max}1} > 423$; $T_{\text{max}2} > 508$ К (рис. 4, кр. 1, 2) [10–12]. Следует отметить также, что в течение индукционного периода двойные связи никаких изменений не претерпевают. Об этом свидетельствует неизменность полосы при 1660 см^{-1} ($>\text{C}=\text{C}<$) в ИК спектрах.

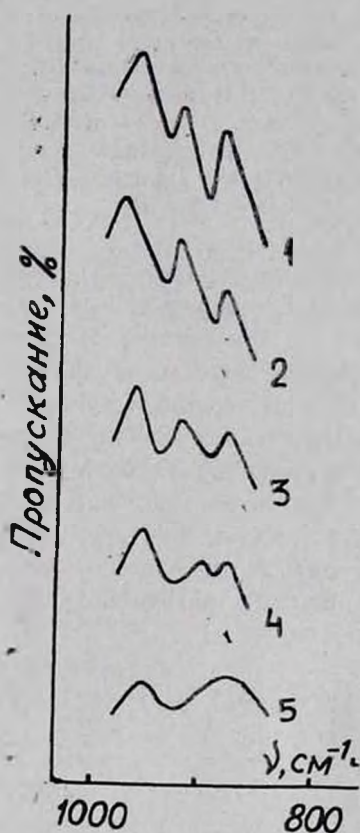


Рис. 3. ИК спектры очищенного от пероксидов образца ПХ со временем термоокисления при частотах окисления 885 и 930 см^{-1} : спектр 1 — в начальный момент времени $t=0$; спектр 2 — при $t=12,5$ ч; спектр 3 — при $t=35$ ч; спектр 4 — при $t=38$ ч; спектр 5 — при $t=42$ ч.

Наличие атома хлора у двойной связи в макромолекуле ПХ приводит к протеканию специфических реакций, главными из которых являются отщепление хлористого водорода (дегидрохлорирование) и структурирование. Известно [10–12], что самые слабосвязанные атомы хлора (в структурах 1,2) отщепляются из макромолекулы при более

высоких температурах ($T \geq 423$ К). Однако, как показывают литературные [10—12] и полученные нами методом дифференциально-термического анализа данные, разложение образцов ПХ начинается в некоторых случаях с 333 К.

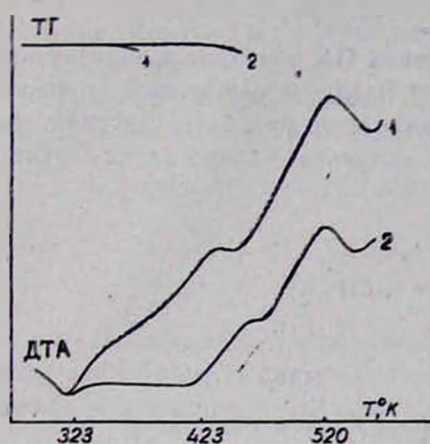


Рис. 4 Кривые ДТА и ТГ образцов ПХ: 1 — не очищенный от пероксидов образец ПХ; 2 — очищенный от пероксидов образец ПХ.

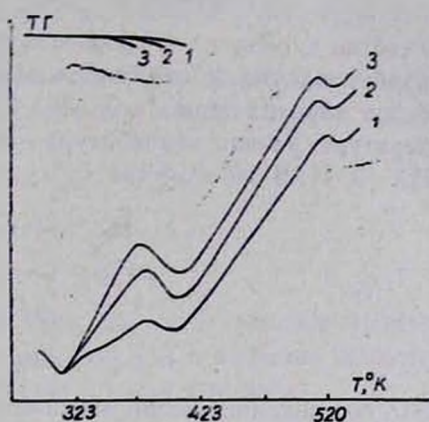
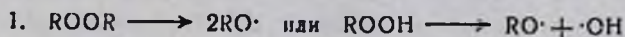


Рис. 5 Кривые ДТА и ТГ образцов ПХ, содержащих ПБ: 1 — [ПБ] = 0,5%; 2 — [ПБ] = 1,0%; 3 — [ПБ] = 1,5%.

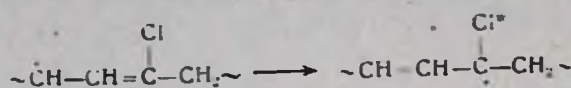
На рис. 4 представлены кривые ДТА и ТГ образцов ПХ. На кривых ДТА всех образцов наблюдается эндотермический эффект при 306—311 К, соответствующий плавлению кристаллической фазы ПХ. Потеря веса на кривой ТГ (рис. 4, кр. 1) не очищенного от пероксидных групп образца ПХ начинается с температуры 333 К и является экзотермическим процессом. В случае очищенного от пероксидных групп образца ПХ потеря веса на кривой ТГ начинается с более высокой температуры—423 К (рис. 4, кр. 2). При этом нет никакого эффекта на кривой ДТА.

Из этих данных можно заключить, что экзотермический эффект на кривой ДТА в температурном интервале от 333 до 423 К обусловлен образованием и разложением пероксидных групп, приводящих к разветвленно-цепным реакциям окисления с участием кислорода. Это подтверждается тем, что добавление ПБ в очищенный от пероксидных групп ПХ заново приводит к появлению экзотермического эффекта на кривых ДТА и разложению образцов ПХ (рис. 5, кр. 1—3). Потеря веса образца ПХ на кривой ТГ может быть обусловлена только уходом из ПХ атомов хлора. Образование этих новых реакционноспособных атомов хлора можно представить в виде следующих реакций:

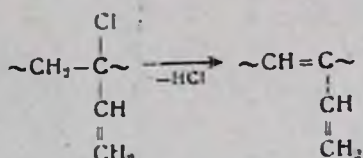


Отрыв атома водорода из С—Н связи, ослабленной сопряжением с двойными связями полимерной цепи, $\text{RO}\cdot$ радикалом не представляет

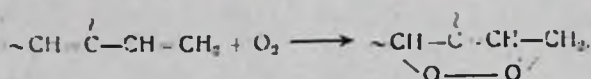
особой трудности. Далее происходит образование реакционноспособного атома хлора в 1,4-структурах ПХ [8].



Участие кислорода в процессах окисления ПХ приводит к образованию карбоксильных и карбонильных групп. В случае очищенного от пероксидов образца термоокисление ПХ начинается при более высокой температуре, равной температуре отрыва аллильного хлора из 1,2-структур ПХ [3, 4]. В этом случае:



Это сопряженное звено окисляется, превращаясь в пероксид:



в результате дальнейшего распада которого образуются карбонильные и карбоксильные группы. Как видно из рис. 4, 5, наличие пероксидных групп в ПХ приводит к повышению интенсивности экзотермических эффектов. В случае очищенного от пероксидных групп образца они менее интенсивны. Первый экзотермический эффект на кривой ДТА ПХ в случае иницирования ПБ отсутствует. Это указывает на то, что 1,2-структура более склонна к реакциям присоединения радикальных продуктов распада ПБ, т. е. проявляется роль микроструктурной неоднородности [13].

Как видно из рис. 4, 5, полимерные пероксиды существенно влияют на термические характеристики ПХ.

Таблица
Изменение средних молекулярных масс образцов ПХ в зависимости от концентрации ДБС в полимере

ДБС, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$
0	4,0
0,01	4,0
1,0	5,5
1)	7,0

Следует отметить, что очистку ПХ целесообразно проводить малыми добавками ДБС, т. к. большие добавки приводят к побочным процессам. После очистки образцов ПХ от пероксидов присутствие ДБС в полимере нежелательно.

Вискозиметрически определены средние молекулярные массы образцов ПХ с разным процентным содержанием ДБС в полимере (табл.).

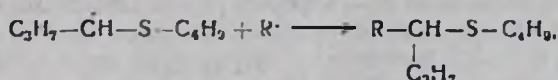
Добавление ДБС в полимеризационную смесь в начале процесса полимеризации хлоропрена приводит к получению более термостабильного полимера (рис. 2, кр. 1, 2). Так, ПХ, полученный при добавке 1% ДБС (без стабилизатора), имеет индукционный период, равный 7,6 ч.

Известно [14], что под влиянием сульфидов пероксидные радикалы ($RO\cdot_2$) превращаются в алкоксильные радикалы:



которые очень активно отрывают водород и приводят к структурированию полимера.

Повышение стабильности ПХ можно объяснить также участием водородов алкильных групп сульфида в реакции передачи цепи



где R—полимерный макрорадикал. В этом случае становится возможным присоединение сульфида к макромолекуле ПХ в качестве концевых групп, что и приводит к повышению стабильности полимера.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՊՈԼԻՊԵՐՈՔՍԻԴՆԵՐԻ ԱՃԻՆՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՄԱ ՋԵՐՄԱՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ

Վ. Ս. ԴԱՎԻԴՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՈՋԱՆԶՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ,
Կ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ի՛նչ սպեկտրոսկոպիայի և դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզի մեթոդներով բառամնասիրված է պոլիքլորոպրենի (ՊՔ) ջերմային օքսիդացումը 373 K-ում: Ստացված տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ թթվածնի ներկայությամբ ՊՔ-ի օքսիդացումը ինիցիվում է երրորդային ածխածնի ատոմի մոտի ջրածնի պոկումով:

Հաստատված է, որ ՊՔ-ի ջերմաօքսիդացման պրոցեսում էական դեր են խաղում ՊՔ-ի պոլիպերօքսիդները և պոլիհիդրոպերօքսիդները:

THE INFLUENCE OF POLYPEROXIDES ON MECHANISMS OF THERMOOXIDATION OF POLYCHLOROPRENE

V. S. DAVTIAN, L. G. MELIK-OHANJANIAN, Sh. A. MARKARIAN,
K. A. NERSESSIAN and N. M. BEYLERIAN

By IR spectral and differential thermal analysis the thermooxidation of polychloroprene at 373 K has been studied. On the basis of data obtained. It has been shown that in the initiation stage of oxidation a split of tertiary C—H bond takes place when oxygen is present in the system. It has been also established an essential role of polychloroprene peroxides in the thermooxidation process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. — Окисление каучука. М., Госхимиздат, 1957, 319 с.
2. Кузьминский А. С., Песчанская Р. Н. — ДАН СССР, 1957, т. 85, № 2, с. 317.

3. *Petcavich R. J., Painter P. C., Goleman M. M.* — *J. Polym. Sci.*, 1978, v. 19, № 11, p. 1249.
4. Багдасарян Р. В., Асланян К. А. — *Арм. хим. ж.*, 1970, т. 23, № 9, с. 848.
5. *Pryor V. A., Bickley H. T.* — *J. Org. Chem.*, 1972, v. 37, № 18, p. 2885.
6. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. — *Уч. зап. ЕГУ*, 1985, № 2, с. 89.
7. Мелик-Оганджян Л. Г., Петросян Р. А., Бейлерян Н. М., Ордуханян К. А., Багдасарян Р. В. — *Арм. хим. ж.*, 1977, т. 30, № 6, с. 452.
8. Жовнер Н. А., Захаров Н. Д., Орехов С. В., Романова Р. Г., Кострыкина Г. П. — *ВМС*, 1974, т. А 16, № 4, с. 821.
9. *Goleman M. M., Petcavich R. J., Painter P. C.* — *J. Polym. Sci.*, 1978, v. 19, № 11, p. 1243.
10. Акопян Г. А., Пироева И. В., Кабалаян Ю. К. — *Каучук и резина*, 1977, № 6, с. 25.
11. Пироева И. М., Кабалаян Ю. К. — *Арм. хим. ж.*, 1976, т. 29, № 9, с. 799.
12. Пироева И. М., Кабалаян Ю. К. — *Каучук и резина*, 1984, № 10, с. 10.
13. Крепцова Л. Г., Гинзбург Л. И., Таркова Е. М., Асапиков А. П., Самойлов В. М., Егорова Е. И. — *VIII Всесоюзная конференция по химии органических пероксидов. Тезисы докладов*, Л., 1985, с. 159.
14. *Bateman L., Gunner J., Ford J.* — *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 2056.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 14—18 (1989 г.)

УДК 574.6

МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 В ПРИСУТСТВИИ ВЗВЕСЕЙ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Г. П. ПИРУМЯН, Ю. И. СКУРЛАТОВ, А. Г. МХИТАРЯН, Л. О. БАТОВСКАЯ,
Г. С. АЧАРЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, С. Е. ГАСПАРЯН и Дж. М. НАЛБАНДЯН

Ереванский государственный университет
Институт химической физики АН СССР, Москва
Севанская гидробиологическая станция АН Армянской ССР

Поступило 19 VI 1987

Изучено влияние различных способов обработки донных отложений на их каталитическую активность при разложении H_2O_2 . Кинетика разложения перекиси водорода в присутствии донных отложений измерена по предложенной новой методике и газометрически.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

В работе [1] нами предложена методика анализа содержания перекиси водорода в природных водах в присутствии взвесей донных отложений. Известно, что в донных отложениях присутствуют бактерии, микроорганизмы, внеклеточные ферменты и ионы металлов переменной валентности [2, 3]. Представляло интерес выявить, какие из перечисленных факторов оказывают основное влияние на скорость разложения H_2O_2 .

В данной работе изучено влияние различных способов обработки донных отложений на их каталитическую активность.

Экспериментальная часть

Пробы с верхней части (5 см) грунта брали с помощью батометра. Характеристики седиментов по содержанию сухого вещества и органики приведены в табл. 1.

Для определения содержания сухого вещества в донных отложениях брали в двойном повторе навески влажных грунтов и сушили в течение суток при $T=100^\circ$ до постоянного веса. По разности веса определяли процентное содержание влаги. При определении органической составляющей донных отложений навеску сухих донных отложений (~ 1 г) в тройном повторе прокаливали в муфельной печи при $T=550-600^\circ$ в течение нескольких часов до достижения постоянного веса.

Методом дериватографии (венгерский дериватограф Q—1000 системы «Паулик, Паулик, Эрдей») было показано, что для различных образцов донных отложений основные потери массы происходят до $T=300^\circ$. При температурах свыше 620° имеют место незначительные потери массы (1—1,5% от общей массы). Следовательно, приводимая нами температура для определения органической составляющей для взятых донных отложений корректна.

Кинетику разложения H_2O_2 в присутствии влажных и высушенных донных отложений измеряли как по методике [1], так и газометрически при концентрациях H_2O_2 $10^{-2}-10^{-1}$ моль/л. Газометрической методикой измеряется каталазная активность донных отложений, тогда как по убыли концентрации H_2O_2 измеряется их суммарная пероксидазно-каталазная активность. Пероксидазное окисление веществ восстановительной природы сопровождается восстановлением H_2O_2 до воды без выделения O_2 .

Для установления вклада микроорганизмов в скорость разложения H_2O_2 было изучено влияние ингибиторов микробиологической и бактериальной активности (азиды натрия, формальдегида, этанола) и термической стерилизации (124° , 30 мин) на скорость разложения H_2O_2 во взвешях донных отложений.

Роль металлов в механизме процесса изучали по влиянию комплексонов (ЭДТА, 2,2'-дипиридил) и добавок ионов меди и железа. Реактивы брали марки «ч. д. а.», без дополнительной очистки. Опыты проводили при 25° . Начальная скорость разложения H_2O_2 оказалась пропорциональной концентрации седиментов и H_2O_2 . Это позволило использовать для оценки каталитической активности донных отложений эффективную бимолекулярную константу скорости.

Таблица 1

Характеристика седиментов
по содержанию сухого вещества
и органики

Глубина отбора проб, м	Содержание сухого вещества, %	Содержание органики, %
4	56,0	11,6
10	47,2	16,2
20	81,3	20,7
30	77,4	19,6
60	85,6	19,8

Результаты и обсуждение

В ходе исследования было установлено, что при высушивании донных отложений, а также при длительном хранении их во влажном состоянии каталитические свойства снижаются.

Константы скоростей псевдопервого порядка каталазно-пероксидазного разложения H_2O_2 на свежих и влажных донных отложениях приведены в табл. 2

Таблица 2
Эффективные бимолекулярные константы скоростей разложения H_2O_2 : $W = k [C][H_2O_2]$, где $[C]$ — содержание свежесобранных влажных донных отложений в реакционном растворе

Глубина отбора проб, м	$K, л \cdot мин^{-1} \cdot г^{-1}$		
	измеряемая величина	нормированная на сухое вещество	нормированная на содержание органики
4	$5 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$
10	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$
30	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$
60	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$

Из данных табл. 2 следует, что эффективные константы скоростей разложения H_2O_2 , нормированные на содержание органического вещества, незначительно отличаются друг от друга для различных образцов донных отложений. Это свидетельствует о возможном вкладе донных гетеротрофных микроорганизмов в скорость разложения H_2O_2 .

Сопоставляя скорость газовой выделения O_2 (W_{O_2}) со скоростью разложения H_2O_2 ($W_{H_2O_2}$) в результате совокупности пероксидазно-каталазного разложения в тех же условиях, получаем, что H_2O_2 разлагается на донных отложениях в основном по пероксидазному механизму.

Влияние биоты на каталазное и пероксидазное разложение H_2O_2 проверялось путем обработки донных отложений различными химическими добавками и термической стерилизации. Оказалось, что добавки этанола и трет-бутанола при концентрациях до 1 моль/л не влияют ни на пероксидазно-каталазную, ни на каталазную активность, что указывает на отсутствие цепного процесса с участием OH . Не влияют также добавки комплексообразователей Cu^{+2} (ЭДТА) и Fe^{+2} (2,2'-дипиридил) в концентрациях 10^{-3} моль/л, что говорит об отсутствии влияния лабильно связанных ионов Cu^{+2} и Fe^{+2} на каталитическое разложение H_2O_2 . Об этом же свидетельствует отсутствие влияния Cu^{+2} и Fe^{+2} в концентрациях порядка 10^{-5} моль/л на скорость разложения H_2O_2 [4]. 30-минутная обработка седиментов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ в концентрациях $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л не оказывает влияния на процесс. В то же время обработка донных отложений большими концентрациями H_2O_2 (0,1 моль/л, в течение 30 мин) с последующей 3-кратной отмывкой дистиллированной водой приводит к потере каталитической активности донных отложений. Предобработка формалином (3—4%, с последующей отмывкой дистил-

лированной водой) также приводит к инактивации донных отложений, но за гораздо больший промежуток времени.

Обработка седиментов каталазой или пероксидазой с последующей их промывкой приводит к значительному увеличению каталазной и каталазно-пероксидазной активности донных отложений (активность надосадочной жидкости незначительна). Это свидетельствует об эффективной сорбции внеклеточных ферментов, в частности, каталазы и пероксидазы, органической составляющей донных отложений без уменьшения их каталитической активности.

Совокупность данных по влиянию добавок на скорость каталазного разложения H_2O_2 свидетельствует о том, что процесс осуществляется на каталазах и пероксидазах, входящих в состав биоты донных отложений и находящихся в виде внеклеточных ферментов.

Субстратами пероксидазной реакции могут являться либо присутствующие в седиментах восстановительные группы, либо восстановители, участвующие в метаболизме микроорганизмов донных отложений. Внеклеточные восстановители будут взаимодействовать с H_2O_2 по реакции первого порядка. При взаимодействии H_2O_2 с внутриклеточными метаболитами реакция будет протекать по нулевому порядку—со скоростью образования восстановителей, взаимодействующих с H_2O_2 .

Процесс, по-видимому, катализируется внутриклеточными пероксидазами. На это указывает, в частности, тот факт, что в системе люминол— H_2O_2 в присутствии донных отложений наблюдается сигнал хемилюминесценции, характерный для системы пероксидаза—люминол— H_2O_2 . О вкладе биоты в эти реакции указывает также смешанный порядок реакции, промежуточный между нулевым и первым вдоль кинетической кривой [1]. Изменение порядка реакции вдоль кинетической кривой будет наблюдаться также в случае вовлечения большего количества активных центров в процесс разложения H_2O_2 , например, в результате механического дробления частиц донных отложений при интенсивном перемешивании.

Активные центры разложения H_2O_2 находятся именно на седиментарных частицах, поскольку после отделения центрифугированием водной фазы от частиц донных отложений в надосадочной жидкости H_2O_2 практически не разлагается. Кроме того, многократная промывка донных отложений с последующим центрифугированием почти не влияет на их каталитическую активность.

Полученные результаты показывают, что существенный вклад в разложение H_2O_2 вносят вещества восстановительной природы, сорбированные на донных отложениях, микроорганизмы и внеклеточные ферменты. Разделение этих вкладов позволяет характеризовать биологические и редокс-каталитические свойства донных отложений.

Наличие в донных отложениях восстановителей, по-видимому, биологического происхождения, эффективно взаимодействующих с H_2O_2 , может иметь существенное значение для формирования в природных областях водоема, в частности, озера Севан, восстановительных условий среды [5].



Природа активных центров восстановления H_2O_2 подлежит исследованию. Не исключено, что в процессе восстановления H_2O_2 происходят сопряженные процессы—трансформация загрязняющих веществ, сорбированных донными отложениями.

ՀԱՏԱԿԱՅԻՆ ՆՍՏՎԱԾՔԱԳՈՅԱՑՈՒՄՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԻ H_2O_2 -Ի ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Գ. Գ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, ՏՈՒ. Ի. ՍԿՈՒՐԼԱՏՈՎ, Ա. Հ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Լ. Օ. ԲԱՏՈՎՍԿԱՅԱ, Գ. Ս. ԱՃԱՐՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, Ս. Ե. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Ջ. Մ. ՆԱԻԲԱՆԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է H_2O_2 -ի քայքայման դեպքում հատակային նստվածքազոյացումների կատալիտիկ ակտիվության վրա դրանց մշակման տարրեր, եղանակների ազդեցությունը: Հատակային նստվածքազոյացումների ներկայությամբ չրածնի պերօքսիդի քայքայման կինետիկան որոշվել է հեղինակների կողմից առաջարկված մեթոդով և գազամետրիկ եղանակով:

THE MECHANISM OF H_2O_2 DECOMPOSITION IN THE PRESENCE OF BOTTOM DEPOSITS' SUSPENSIONS

G. P. PIROUMIAN, Yu. I. SKOURLATOV, A. H. MKHITARIAN,
L. O. BATOVSKAYA, G. S. AJARIAN, G. B. HAMBARTSOUMIAN,
S. Ye. GASPARIAN and J. M. NAIBANDIAN

The influence of different modes of treatment of bottom deposits on their catalytic activity in H_2O_2 decomposition reaction has been studied by gazometric method, as well as by methods proposed by the authors.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пирумян Г. П. — Материалы II Всесоюзной школы по экологической химии водной среды. М., АН СССР, 1988, с. 179.
2. Бокман Дж. Л., Кариков С. В., Пэрис Д. Ф., Вулф Н. Л., Стин У. Ч. — Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде. Труды советско-американского симпозиума. Л., Гидрометеониздат, 1984, с. 169.
3. Macalady D. L., Trafnayek P. G., Gundi T. J. — Contaminant Hydrology, 1986, v. 1, № 1, p. 24.
4. Сычев А. Я. — Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов. Кишинев, Штиинца, 1976.
5. Скурлатов Ю. У., Эрнестова Л. С., Штамм Е. В., Шпотова Т. В., Калинин В. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 276, № 4, с. 1014.

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ As—Se—S—J

В. Г. ДЖАВАДЯН, А. Р. КАНДЕВОСЯН, Р. В. ШАХНАЗАРЯН
и А. Х. АВЕТИСЯН

Поступило 3 VI 1987

Приведены результаты исследования области стеклообразования в системе As—Se—S—J . Измерены плотность и термические характеристики синтезированных сплавов и выявлены закономерности изменения этих свойств в зависимости от состава.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Известно, что ряд стекол систем As—Se—S—J обладает свойствами, близкими к свойствам органических полимерных материалов [1], что делает их перспективными для использования в качестве легкоплавких герметизирующих материалов различных изделий электронной техники, в частности, полупроводниковых приборов с диффузионными P—n переходами. В этом плане особый интерес могут представить многокомпонентные йодсодержащие системы, где представляется возможным широкое варьирование свойств стеклообразных сплавов путем изменения их состава.

Вышеуказанное явилось предпосылкой систематического изучения стекол системы As—Se—S—J с целью установления взаимосвязи между их составом, свойствами и структурными изменениями и выявления легкоплавких стеклообразных сплавов, обладающих свойствами, переходными между органическими и неорганическими полимерами, которые могли бы служить в качестве основы композиций с низкой температурой растекания для герметизации различных изделий электронной техники.

Были изучены границы области стеклообразования в системе As—Se—S—J и некоторые свойства стекол в сопоставлении с данными для стекол системы As—Se—S [2].

Сплавы в количестве 20 г синтезированы методом вакуумной плавки в кварцевых ампулах из элементов марки «ос. ч.» при максимальной температуре 750° в течение 8 ч. Синтез сопровождался гомогенизацией расплавов путем вращения ампул вокруг горизонтальной оси. Закалка производилась на воздухе. Критерием стеклообразного состояния являлись раковистый излом и отсутствие линий на дебаэграммах. Отсутствие расстекловывания подтверждалось визуально, а также, по мере необходимости, просмотром шлифов стекол в металлографическом микроскопе МИМ-7.

Для определения области стеклообразования в системе As—Se—S—J было синтезировано 300 сплавов. Плотность стекол определялась методом гидростатического взвешивания в толуоле. Воспроизводимость

на образцах параллельных плавок не превышала $\pm 0,01$ г/см³. Коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) определялся на вертикальном кварцевом dilatометре ДКВ-1 конструкции ГИС в температурном интервале от 20° до температуры начала деформации ($T_{н.д.}$), т. е. до температур, при которых стекла начинали деформироваться под действием нагрузки от кварцевого стержня. Характеристические температуры T_1 , $T_{н.д.}$ определялись из dilatометрической кривой. Для серии образцов стекол был проведен термический анализ на термоанализаторе Т-6 в интервале 20—250°. Определенные по термограммам значения $T_{н.д.}$ и T_1 хорошо согласовывались со значениями, определенными из dilatометрической кривой расширения.

Определение области стеклообразования в четырехкомпонентной системе As—Se—S—J производилось по сечениям концентрационного тетраэдра, соответствующего постоянным концентрациям йода 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 ат. % (рис. 1).

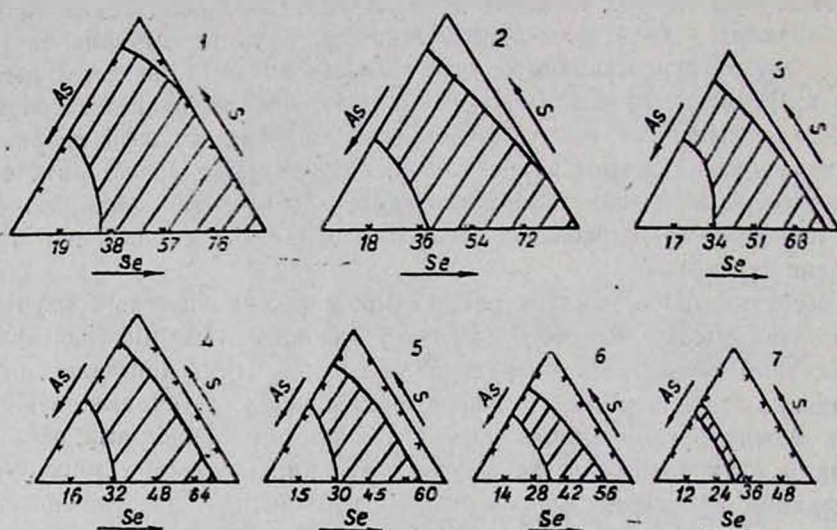


Рис. 1. Область стеклообразования в системе As—Se—S—J. 1—7 — плоскости сечения концентрационного тетраэдра с постоянным содержанием йода, ат. %: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 25, 6 — 30, 7 — 40.

Содержание мышьяка в пределах каждого сечения изменялось по разрезам $S=0$; $Se/S=4$; $Se/S=1$; $S/Se=4$; $Se=0$. Максимальное содержание йода для стеклообразных сплавов четырехкомпонентной системы As—Se—S—J порядка 40 ат. %. Как видно из рисунка, введение йода в систему As—Se—S практически незначительно влияет на верхний предел содержания мышьяка, так что сокращение областей стеклообразования происходит за счет составов, наиболее близких к линии Se—S. Увеличение склонности к кристаллизации сплавов, обогащенных халькогенами (S+Se), при введении йода вызвано образованием относительно коротких цепей селена и серы, насыщенных йодом.

Стеклообразные сплавы с максимальным содержанием йода до 40 ат. % получают лишь при соотношении в составах As/халькоген =

1:1, т. е. 30 ат. % As и 30 ат. % суммарного содержания селена и серы. Очевидно, это связано с образованием трехкомпонентных структурных единиц (AsS_2 или AsSeJ), характеризующимся меньшим нарушением структуры. Это также наглядно подтверждается расширением области стеклообразования в направлениях As—Se—J и As—S—J .

Такая тенденция характерна и для тройных систем As—Se—J [3] и As—S—J [4]. В таблице представлены результаты измерения плотности и термических свойств стекол по разрезу $\text{Se/S}=1$. Плотность стеклообразных сплавов в зависимости от соотношения компонентов изменяется от 2,4 до 4,6 г/см³. Для стекол, не содержащих в своем составе селена, с соотношением компонентов $\text{S/Se}=4$ введение йода приводит к увеличению плотности, что обусловлено большой разницей между значениями плотности йода (4,93 г/см³) и серы (2,07 г/см³).

Для стекол, не содержащих в своем составе серы, с соотношением компонентов $\text{Se/S}=1$ и 4 введение йода до 20 ат. % существенно не изменяет плотность, а дальнейшее увеличение содержания йода приводит к некоторому снижению плотности, что свидетельствует о нарушении целостности каркаса и разрыхлении структуры этих стекол.

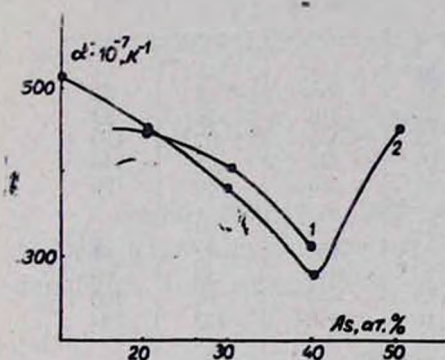


Рис. 2. Изменение КЛТР в зависимости от содержания мышьяка для стекол следующих составов: 1 — $\text{As}_{30}\text{Se}_3\text{S}_3\text{J}_{10}$, 2 — $\text{As}_x\text{Se}_{4y}\text{S}_y\text{J}_{10}$.

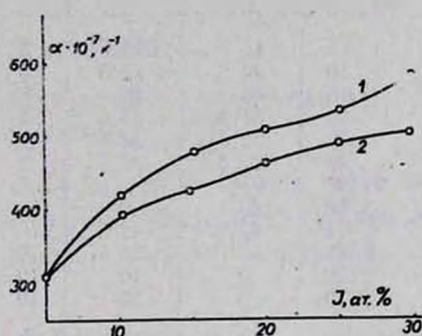


Рис. 3. Изменение КЛТР в зависимости от содержания йода для стекол следующих составов: 1 — $\text{As}_{30}\text{Se}_3\text{S}_3\text{J}_x$, 2 — $\text{As}_{30}\text{Se}_x\text{S}_x\text{J}_y$.

Характер изменения КЛТР стекол системы As—Se—S—J хорошо согласуется с изменениями КЛТР для стекол систем As—Se и As—S . Замена серы и селена на мышьяк приводит к появлению минимального значения КЛТР в области содержания $\text{As}=40$ ат. % (рис. 2). Такая закономерность изменения КЛТР обусловлена появлением в структуре стекол при содержании $\text{As}>40$ ат. % связей As—As в виде структурных единиц AsAs_2 . Замена серы на селен при постоянном содержании мышьяка приводит к некоторому снижению КЛТР. Данная закономерность обусловлена тем, что в сульфидных стеклах структурные единицы AsS_2 имеют плоскостную конфигурацию, а в селенидных структурные единицы AsSe_2 — пространственно-трехмерную. Межплоскостное взаимодействие химических связей As—S значительно меньше взаимодействия этих связей в плоскости структурных единиц. Для связей As—Se такого резкого различия взаимодействия не наблюдается.

Введение йода в систему As—Se—S приводит к существенному увеличению КЛТР, что обусловлено разрыхлением структуры стекла вследствие нарушения целостности каркаса (рис. 3). Характер изменения температур стеклования и начала деформации стекол системы As—Se—S—J в зависимости от соотношения мышьяка, селена и серы аналогичен изменению этих параметров для стекол системы As—Se—S [2], т. е. увеличение содержания мышьяка до 40 ат. % взамен халькогенов приводит к росту этих температур. Некоторое увеличение T_g и $T_{н.д.}$ наблюдается и при замене селена на серу при постоянном содержании мышьяка, что, очевидно, связано с преобладанием значения энергии связи As—S над энергией связи As—Se, равных соответственно 61 и 52 кДж/моль [5]. Введение йода в систему As—Se—S приводит к снижению T_g и $T_{н.д.}$, т. е. стекла в системе As—Se—S—J получают довольно легкоплавкими.

Таблица

Свойства стекол системы As—Se—S—J при равном соотношении Se и S

Состав стекла, ат. %				$d, \text{г/см}^3$	КЛТР $\alpha \cdot 10^4, \text{K}^{-1}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{н.д.}, ^\circ\text{C}$
As	Se	S	J				
5	45	45	5	3,34	—	—	—
10	42,5	42,5	5	3,41	334	28	36
15	40	40	5	3,50	348	56	82
20	37,5	37,5	5	3,65	335	82	110
30	22,5	32,5	5	3,86	327	108	140
40	27,5	27,5	5	4,08	250	150	190
10	40	40	10	3,57	—	—	—
15	42,5	42,5	10	3,62	450	42	51
20	35	35	10	3,70	440	53	66
30	30	30	10	3,88	406	84	105
40	25	25	10	4,10	310	132	154
10	37,5	37,5	15	3,55	—	—	—
15	35	35	15	3,65	—	—	—
20	32,5	32,5	15	3,74	464	46	56
30	27,5	27,5	15	3,92	420	72	94
40	22,5	22,5	15	4,13	400	93	108
15	32,5	32,5	20	3,71	—	—	—
20	30	30	20	3,86	—	—	—
30	25	25	20	3,96	462	58	70
40	20	20	20	4,15	352	160	120
15	30	30	25	3,72	—	—	—
20	27,5	27,5	25	3,87	—	—	—
30	22,5	22,5	25	4,10	490	56	64
40	17,5	17,5	25	4,18	500	50	60
20	25	25	30	3,85	—	—	—
30	20	20	30	4,10	500	33	42
40	15	15	30	4,16	560	14	22
30	15	15	40	4,11	—	—	—

Температура начала размягчения стекол в зависимости от содержания йода изменяется от температур ниже 0° до 190° . Способность йода снижать характеристические температуры стекол системы As—Se—

Տ обусловлена его способностью реагировать с цепями и кольцами селена и серы с образованием относительно коротких цепей, концы которых насыщены йодом. Вследствие большого атомного объема йода прочность связи между атомами йода и халькогена меньше, чем между атомами халькогена, что приводит в конечном итоге к снижению характеристических температур (T_g и $T_{пл.х.}$) стекол системы As—Se—S—J.

As—Se—S—J ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Գ. ՋԱՎԱԴՅԱՆ, Ա. Բ. ԴԱՆԵՎՈՍՅԱՆ, Բ. Վ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Խ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Բերված են As—Se—S—J համակարգում ապակեգոյացման տիրույթի հետազոտման արդյունքները: Հափված են սինթեզված միահալվածքի խտությունն ու թերմիկ բնութագրերը և բացահայտված այդ հատկությունների փոփոխման օրինաչափությունները կախված բաղադրությունից:

GLASS FORMATION AND SOME PROPERTIES OF GLASSES IN As—Se—S—J SYSTEMS

V. G. JAVADIAN, A. R. GHANDEVOSSIAN, R. V. SHAHNAZARIAN
and A. Kh. AVETISSIAN

The glass formation regions in As—Se—S—J system have been studied. Regularities in density and in thermal characteristics variations depending upon compositions of the glasses have been elucidated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Павлушкин Н. М., Журавлев А. К. — Легкоплавкие стекла, М., Энергия, 1980.
2. Flarchen S. S., Pearson A. D., Northover W. R. — J. Amer. Ceram. Soc., 1959, v. 42, № 9, p. 451.
3. Дойникова Л. Г., Борисова З. У. — Сб. Химия твердого тела. Л., ЛГУ, с. 104.
4. Peters F. G. — J. of Amer. Ceram. Soc. Bull., 1966, v. 45, № 11, p. 1017.
5. Борисова З. У. — Химия стеклообразных полупроводников. Л., ЛГУ, 1972, с. 76.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХФАЗНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ

В. А. ФРАНКОВСКИЙ, М. С. БОНДАРЕНКО и Э. Т. ОГАНЕСЯН

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
НИИ курортологии и физиотерапии, Пятигорск

Поступило 15 X 1987

Изучены условия получения трехфазных экстракционных систем, включающих водный раствор сульфата аммония, гексан и полярный органический растворитель—ацетонитрил, ацетон или этанол. Установлено влияние концентрации высаливателя (сульфата аммония и хлорида натрия) на pH и э. д. с. растворов. Изучены условия экстракции в ТЭС некоторых органических веществ.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Одним из перспективных направлений в аналитической химии является трехфазная экстракция [1]. В трехфазной экстракционной системе (ТЭС), в отличие от классической двухфазной, находятся в равновесии одна водная и две органические фазы. ТЭС образуются при смешивании водных растворов солей минеральных кислот, полярных органических растворителей (например, ацетона, ацетонитрила, этанола, диоксана или изопропанола) и алкана с числом углеродных атомов от 6 до 12 [2].

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей образования трехфазных экстракционных систем: водный раствор сульфата аммония—ацетон (ацетонитрил или этанол)—гексан.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Применялись $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ («х. ч.»), NaCl («х. ч.»). Гексан, ацетон, ацетонитрил и этанол подвергались дополнительной очистке по методике [3]. Все исследования проводились при комнатной температуре.

Методика эксперимента. В делительную воронку емкостью 50 мл вводили 10 мл 2,34; 2,10 или 1,87 М водного раствора сульфата аммония, 5 мл гексана и возрастающие количества ацетона (от 0 до 10 мл). Концентрацию сульфат-ионов определяли по методике [4] в водной и ацетоновой фазах (из водной фазы бралась аликвотная часть 1 мл; ацетоновая фаза анализировалась вся).

Для изучения влияния полярного органического растворителя на образование трехфазной системы в делительную воронку емкостью 50 мл помещали 3,0—24,0 мл 1,87 М водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3,0—24,0 мл ацетона (ацетонитрила или этанола), 3,0—24,0 мл гексана так, чтобы суммарный объем составлял 30 мл. После перемешивания содержимого воронки в течение 5 мин и установления четкой границы раздела фаз (3 мин) фазы разделяли и измеряли их объемы мерным цилиндром с ценой деления 0,1 мл.

Результаты и их обсуждение

При изучении условий образования ТЭС оказалось, что существенный вклад в процесс трехфазного расслоения вносит эффект высаливания. Ацетон или этанол, неограниченно смешивающиеся с водой в нормальных условиях, высаливаются из нее хлоридами или сульфатами щелочных металлов. Образовавшаяся органическая фаза представляет собой смесь полярного органического растворителя, воды и небольшого количества соли. Если к такой двухфазной системе прилить алкан (гексан, гептан и т. п.), то образуется трехфазная жидкая система. Для того, чтобы в равновесии находились три несмешивающиеся жидкие

фазы, необходимо, чтобы концентрация электролита-высаливателя достигла определенного уровня. Полученные нами экспериментальные данные позволяют расположить известные соли в определенной последовательности по степени их влияния на процесс трехфазного расслоения. Так, наиболее сильное влияние на данный процесс оказывают сульфат и хлорид натрия, менее всего влияют нитраты калия и аммония [5].

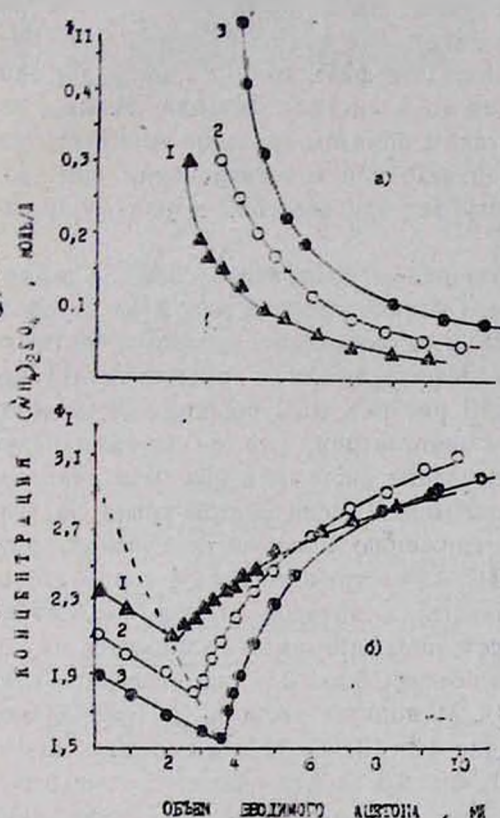


Рис. 1. Зависимость концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в органической (а) и водной (б) фазах от количества прибавляемого ацетона. Исходные концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 2,34 (1), 2,10 (2), 1,87 (3) моль/л. Исходные объемы: водного раствора — 10 мл, гексана — 5 мл. Время контактирования фаз 5 мин.

С целью количественного описания процесса трехфазного расслоения было изучено распределение электролита-высаливателя (сульфата аммония) между водной и ацетоновой фазами. Результаты исследований представлены на рис. 1, который иллюстрирует зависимость концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в водной и средней фазах от количества вводимого в систему ацетона. Исходные объемы водного раствора были равны 10 мл, гексана — 5 мл.

Из рисунка следует, что вторая органическая фаза (средняя) появляется в том случае, когда концентрация электролита в водном растворе (при заданной исходной его концентрации) достигает определенного уровня (точка перегиба на рис. 1 б). С этого момента кон-

центрация высаливателя в водной фазе с увеличением количества вводимого ацетона начинает расти, а это, в свою очередь, приводит к уменьшению растворимости ацетона в водном растворе и его высаливанию. В момент образования средней фазы концентрация сульфата аммония в ней максимальна. С ростом объема фазы II она падает и независимо от исходной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ устремляется к определенному значению. В данном случае это значение оказалось равным 0,05 моль/л. Увеличение объема вводимого ацетона приводит также к тому, что концентрация сульфата аммония в водной фазе стремится к значению 3,1 моль/л.

При рассмотрении рис. 1 б видна одна особенность. Если соединить отрезком точки перегиба на кривых 1, 2 и 3, соответствующие началу трехфазного расслоения, а затем продолжить этот отрезок до пересечения с осью ординат, то в результате можно получить значение концентрации сульфата аммония в водной фазе, которого достигает она при увеличении количества вводимого в систему ацетона. Можно условно считать, что определенное таким образом значение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ является максимальной исходной концентрацией, при которой трехфазное расслоение наступает при введении в систему минимального количества ацетона.

По разному относятся к образованию трехфазной системы полярные органические растворители, что иллюстрируется рис. 2, на котором представлены треугольные диаграммы состояния трехкомпонентных систем: 1,87 М водный раствор сульфата аммония—ацетонитрил (ацетон или этанол)—гексан. Из этого рисунка следует, что лучше всего для получения ТЭС использовать ацетонитрил, т. к. он не высаливает сульфат аммония и образует трехфазные системы в широком диапазоне соотношений всех трех компонентов. Замена ацетонитрила на этанол приводит к существенному снижению области трехфазного расслоения (четыреугольник ABCD). Часть треугольника с горизонтальной штриховкой показывает область, в которой этанол высаливает сульфат аммония. Точка К на всех трех диаграммах указывает на условия получения трех, равных по объему, фаз. Для систем с ацетонитрилом исходное соотношение 1,87 М водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —полярный растворитель—гексан равно 9,3 : 10,9 : 9,8. Для систем с ацетоном это соотношение равно 14,0 : 8,0 : 8,0, а для систем с этанолом—13,6 : 7,2 : 9,2. Следует отметить, что, если в системе не происходит высаливания электролита, точку К можно получить в результате пересечения медиан треугольника. В системах с высаливанием точка К определяется только экспериментально.

Трехфазная экстракционная система предполагает наличие высокого солевого фона. Логично было бы предположить, что определяемые на рН-метре в среде 2—3 мол. растворов солей значения рН несколько отличаются от значений рН, которые имеют растворы в отсутствие соли. С этой целью мы исследовали влияние концентраций хлорида натрия и сульфата аммония на те величины, которые контролируются универсальным иономером ЭВ—74 (рН и экв. д. с. раствора). Методика эксперимента была следующей. Точную навеску тетраэтаксалата калия

($\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), смеси однозамещенного фосфорнокислого калия и двузамещенного фосфорнокислого натрия ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$), кислого виннокислого калия ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$) или тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, переносили в мерную колбу емкостью 50 мл и доводили дистиллированной водой до метки. Параллельно ставились две другие серии опытов. Во второй серии опытов точно такая же навеска кислой соли калия или натрия доводилась до метки (50 мл) раствором сульфата аммония с возрастающей концентрацией последнего. Третья серия опытов отличалась от второй тем, что вместо сульфата аммония брался хлорид натрия. Затем в каждом растворе определяли pH на универсальном иономере ЭВ-74 э. д. с. водных растворов контролировали платиновым электродом.

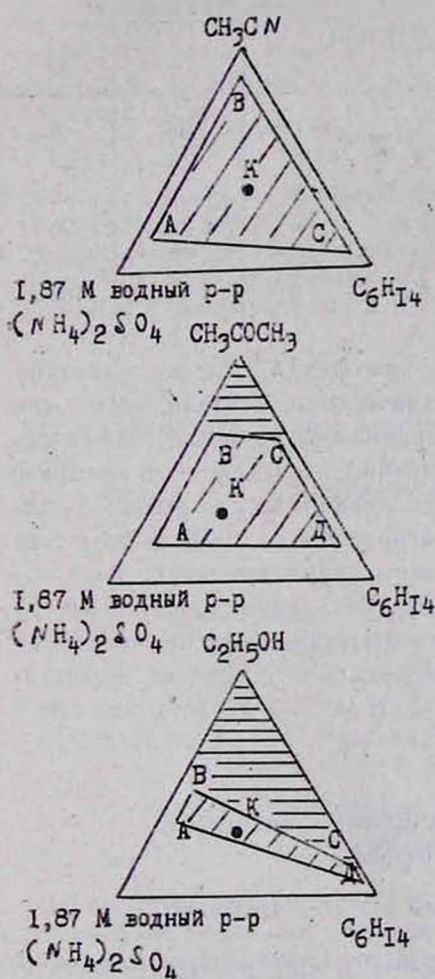


Рис. 2. Треугольные диаграммы состояния трехкомпонентных систем: 1,87 М водный раствор сульфата аммония — полярный органический растворитель (ацетонитрил, ацетон или этанол) — гексан. Время контактирования фаз 5 мин.

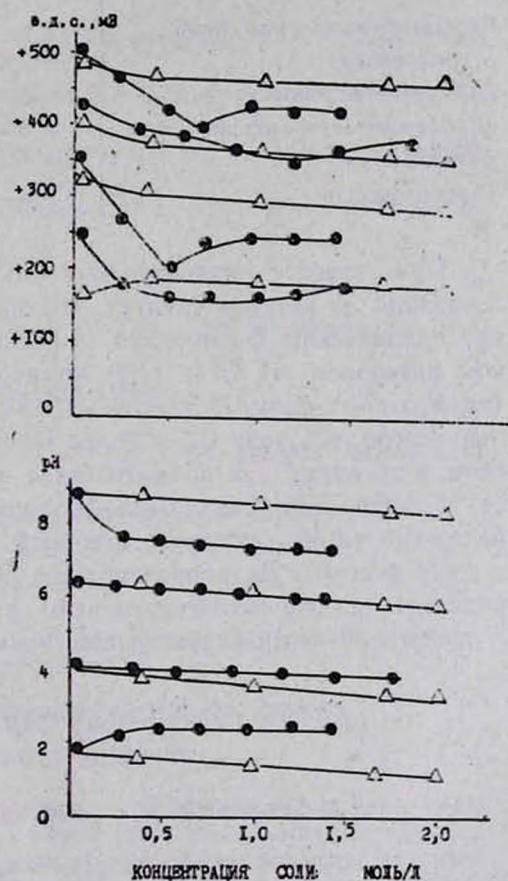


Рис. 3. Зависимость pH и э. д. с. водных растворов от концентрации в них сульфата аммония (●) и хлорида натрия (Δ).

На рис. 3 представлена зависимость рН и э. д. с. водных растворов от концентрации соли в водной фазе. Из этого рисунка следует, что сульфат аммония оказывает определенное буферное действие на систему. Наиболее сильно проявляется это действие в интервале концентраций сульфата аммония 0—0,3 моль/л. Дальнейший рост концентрации сульфата аммония приводит к незначительному понижению рН (в щелочной, нейтральной и слабокислой областях) или к незначительному росту рН (в сильнокислой области). В случае применения хлорида натрия в качестве высаливателя во всем интервале рН рост концентрации NaCl приводит к понижению рН.

Таблица

Условия экстракции органических веществ в трехфазной системе:
1,87 М водный раствор сульфата аммония — ацетон — гексан

Название вещества	рН _{эк}	Содержание вещества %		
		Ф _I	Ф _{II}	Ф _{III}
Кристаллический фиолетовый	2,0—12,0	0	100	0
4-Нитроанилин	2,5—14,0	0	71	29
2,4,6-Тринитрофенол	3,3—7,9	6	94	0
4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР)	3,3—14,0	0	100	0
Формальдегид	4,5—9,1	81	16	"
Гексадециламин	8,6—14,0	0	0	100

Практическое значение изучаемых трехфазных систем показано в таблице, из которой следует, что органические красители, такие, как кристаллический фиолетовый, 4-[(2-пиридилазо)-резорцин], в широком интервале рН (3,3—14,0) количественно извлекаются в среднюю (ацетоновую) фазу. В щелочной области алифатические амины с длинной углеродной цепью C₁₆ и более экстрагируются на 100% в фазу гексана, в то время как ароматические амины преимущественно находятся в ацетоновой фазе. Сильнополярные соединения (формальдегид) более чем на 80% остаются в водной фазе и лишь частично переходят в фазу ацетона. Нитропроизводные фенолов практически не экстрагируются в неполярную (гексановую) фазу. В кислой области они преимущественно экстрагируются ацетоном.

ԵՐԱՅԱԶ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԴՈՑԱՅՄԱՆ ՕՐԴԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Ա. ՅՐԱՆՈՎՍԿԻ, Մ. Ս. ԲՈՆԴԱՐԵՆԿՈ և Է. Տ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ամոնիումի սուլֆատի ջրային լուծույթ, հեքսան և բենզացած օրգանական լուծույթ պարունակող եռաֆազ էքստրակցիոն համակարգերի ստացման պայմանները: Հաստատված է աղարկիչի խտնության ազդեցությունը լուծույթների pH-ի և էլեկտրաշարժող ուժի վրա: Ուսումնասիրված են բոլոր օրգանական նյութերի էքստրակցիայի պայմանները եռաֆազ էքստրակցիոն համակարգերում:

THE REGULARITIES OF THREE-PHASE EXTRACTION SYSTEMS FORMATION

V. A. FRANKOVSKIY, M. S. BONDARENKO and E. T. HOVHANESSIAN

The condition of separation into layers in the three-phase system comprising aqueous solution of ammonium sulfate, acetonitrile (acetone or water), hexane have been studied. The triangle diagrams of the systems' states have been obtained. The plots of pH and emf of aqueous solutions against concentrations of ammonium sulfate (sodium chloride) have been constructed. The correlation equation linking the genuine value of pH (pH_i) and the value of pH determined by pH-metre device (pH_e) has been proposed. The extraction conditions of some organic compounds have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. — Концентрирование микроэлементов. М., Химия, 1982, с. 37.
2. Авт. свид. 1158890, СССР/Пятницкий И. В., Франковский В. А. — Бюлл. изобр. 1985, № 20.
3. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. — Органические растворители. М., ИЛ, 1958, с. 518.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. Семенова А. Д. Л., Гидрометеониздат, 1977, с. 121.
5. Пятницкий И. В., Франковский В. А., Бондаренко М. С. — Укр. хим. ж., 1986, т. 52, № 2, с. 171.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 29—36 (1989 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955.1+547.313.4.113

О СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА КИСЛОРОДОМ

Г. С. ГРИГОРЯН, А. И. ТАМОЕВА, В. С. ТОВМАСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 15 VII 1987

Изучен состав основных продуктов окисления 1,4-дихлор-2-бутена кислородом в жидкой фазе. Встречными синтезами и физико-химическими методами установлены конечные и ряд промежуточных продуктов реакции. Состав продуктов окисления 1,4-дихлор-2-бутена кислородом указывает на протекание реакции по радикально-цепному разветвленному механизму.

Рис. 2, библиограф. ссылки 13.

Ранее было установлено, что при катализируемой нафтенатом меди изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ) в 3,4-дихлор-1-бутен

(3,4-ДХБ) в условиях доступа кислорода протекает побочная реакция окисления дихлорбутенов [1], что приводит к снижению выхода 3,4-ДХБ и возрастанию количества отходов. Состав продуктов окисления в отходах не был установлен, в связи с этим в настоящей работе нами исследованы основные продукты жидкофазного окисления дихлорбутенов.

В литературе имеется сообщение об окислении дихлорбутенов кислородом [2]. Реакция изучена главным образом под действием солей кобальта и в среде уксусной кислоты. За 24 ч при 90° было получено до 30% 1,3,4-трихлорбутан-2-ола (ТХБОЛ) при конверсии 1,4-ДХБ 78%. Продукт был загрязнен карбонил- и карбоксилсодержащими соединениями неустойчивого строения. Предполагалось, что основной продукт—ТХБОЛ образуется в результате эпоксидирования либо 1,4-ДХБ, либо содержащегося в нем 3,4-ДХБ, с последующим присоединением HCl к оксирану. Промежуточное эпоксисоединение авторами не обнаружено.

В последующем предпринимались попытки радикально-цепного окисления 1,4-ДХБ и 3,4-ДХБ с использованием органических перекисей [3], однако в изучаемый вопрос эти исследования ясности не внесли. Отметим также, что окисление 1,3-дихлор-2-бутена (1,3-ДХБ) кислородом [4], несмотря на некоторое сходство стереохимических особенностей стадии эпоксидирования, существенно отличается от окисления 1,4-ДХБ.

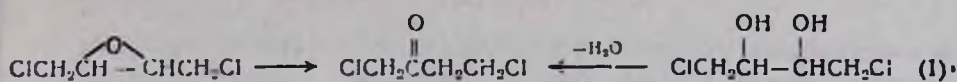
Окисление 1,4-ДХБ кислородом изучалось при 90—120° в барботажной колонке (скорость подачи $O_2 \cong 1$ мл на 1 г 1,4-ДХБ в мин). В этих условиях обеспечиваются воспроизводимость опытов, зависимость скорости окисления от температуры и отсутствие зависимости от колебаний потока O_2 , что указывает на кинетический режим окисления [5].

На рис. 1 приведена хроматограмма смеси основных продуктов жидкофазного окисления 1,4-ДХБ.

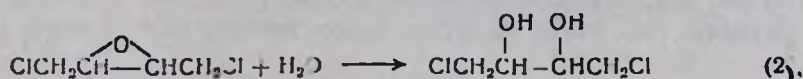
Основными продуктами окисления 1,4-ДХБ, образующимися в начале реакции в соизмеримых количествах, являются 1,4-дихлор-2,3-эпоксибутан (ДХЭБ) и ТХБОЛ (рис. 2).

Несколько позже в значительно меньших количествах получают 1,4-дихлорбутанон-2 (ДХБОН), 1,4-дихлорбутандиол-2,3 (ДХБДИОЛ), вода, перекись водорода, хлоруксусная кислота и газообразные продукты (HCl, CO, CO₂, формальдегид). При увеличении продолжительности реакции состав оксидата существенно меняется. Основным продуктом окисления через 1,5 ч становится ТХБОЛ, содержание ДХЭБ в интервале 1—5 ч стабилизируется на уровне $\cong 10\%$, после чего убывает, и уже через 10 ч эпоксид в оксидате практически отсутствует.

Упомянутый в [2] неизвестный карбонильный продукт, загрязнявший ТХБОЛ, по-видимому, является ДХБОНом. Его содержание в оксидате через 2—5 ч достигает 2—4% и убывает до 1—2% через 10 ч. Можно предположить его образование через термическую изомеризацию ДХЭБ [6] или пиролиз ТХБОЛа.



Присутствующий в оксидате ДХБДИОЛ, судя по всему, является продуктом присоединения воды к ДХЭБ.



Если вода образуется из $\text{HO}\cdot$ радикалов при вырожденном разветвлении цепей [5], то относительный выход этого продукта, вероятно, будет возрастать пропорционально накоплению воды или при понижении температуры реакции. В действительности, содержание ДХБДИОЛа в оксидате проходит через максимум при глубине окисления 1,4-ДХБ $\sim 40\text{--}70\%$.

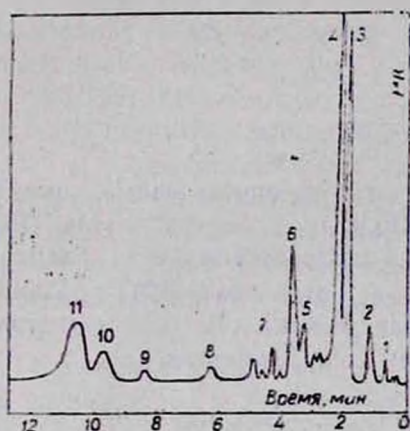


Рис. 1. Хроматограмма оксидата, образующегося при жидкофазном окислении 1,4-ДХБ кислородом. Скорость подачи O_2 1,2 мл/г·мин, 120°C : 1 — α -хлоропрен, 2 — 3,4-ДХБ, 3 — *цис*-1,4-ДХБ, 4 — *транс*-1,4-ДХБ, 5 — *цис*-ДХЭБ, 6 — *транс*-ДХЭБ, 7 — неидентифицированные примеси в исходном 1,4-ДХБ, 8 — ДХБОН, 9 — ДХБДИОЛ, 10 — *трео*-ТХБОЛ, 11 — *эритро*-ТХБОЛ.

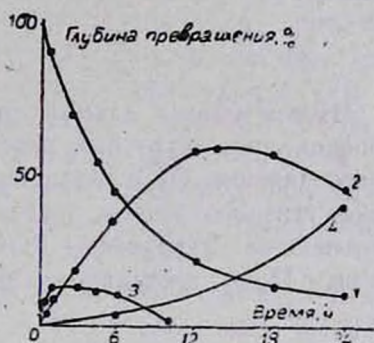


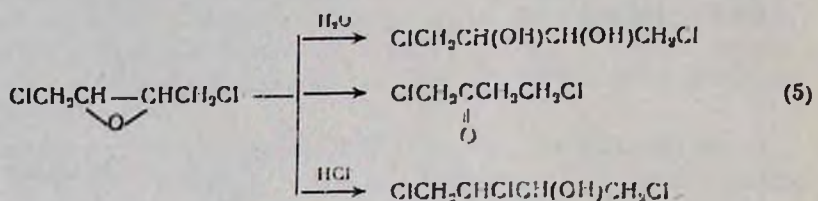
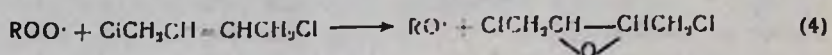
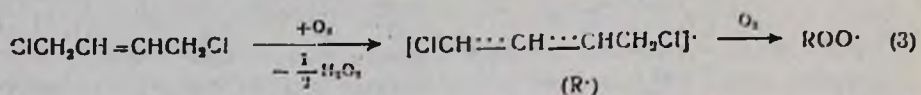
Рис. 2. Кинетические кривые расхода 1,4-ДХБ и накопления основных продуктов окисления. Скорость подачи O_2 1,2 мл/г·мин, 120°C : 1 — расход 1,4-ДХБ, 2 — накопление ДХЭБ, 3 — накопление ДХБДИОЛа, 4 — накопление смолистых продуктов.

К продуктам глубокого окисления 1,4-ДХБ следует отнести HCl , CO , CO_2 , H_2O , H_2O_2 , H_2SO и ClCH_2COOH . HCl , CO , CO_2 обнаруживаются с начала окисления, а остальные продукты образуются в заметных количествах в развившейся реакции. Подробный анализ возможных путей образования H_2O , CO , CO_2 , H_2O_2 , H_2SO в цепных реакциях окисления углеводородов имеется в монографии [5].

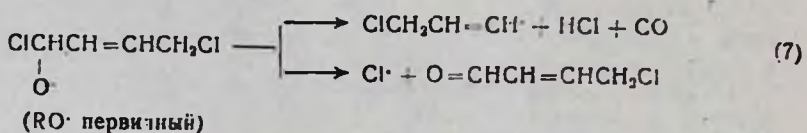
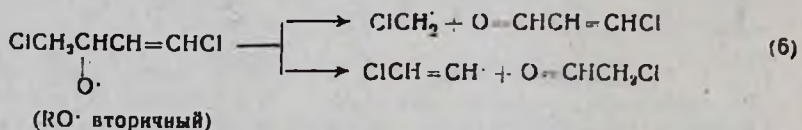
Образование ТХБОЛа в качестве основного продукта реакции неизбежно предполагает деструктивное окисление части 1,4-ДХБ. На это указывает также динамика расхода 1,4-ДХБ и накопления продуктов окисления. Так, уже через 1 ч расход 1,4-ДХБ превышает суммар-

ное содержание присутствующих в оксидате продуктов окисления. Вероятно, разницу главным образом составляет сумма продуктов глубокого окисления.

Основываясь на данных о составе продуктов окисления 1,4-ДХБ, можно предположить следующую основную схему цепной радикальной реакции (без учета процесса вырожденного разветвления цепи).



Из имеющихся данных трудно сделать определенный вывод о строении промежуточных перокси- (ROO·) и оксирадикалов (RO·). Присоединение O₂ к аллильному 1,4-дихлорбутенильному радикалу может генерировать как первичный, так и вторичный ROO· радикалы. Дальнейшие превращения ROO· после реакции (4), по литературным данным [5, 6], протекают по различным направлениям.

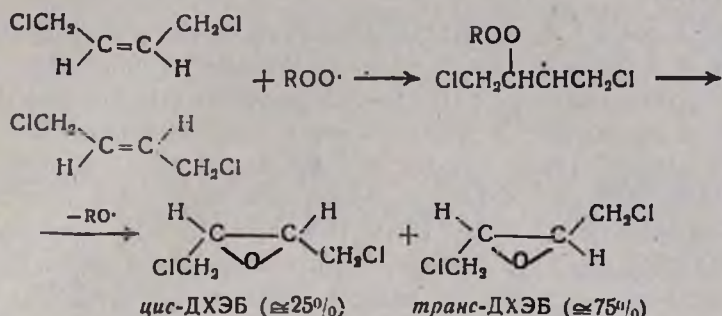


После стадий (6, 7) можно предположить дальнейшее окисление альдегидов и CO с характерным разветвленным цепным механизмом [6].

Вместе с данными о составе продуктов окисления 1,4-ДХБ определенный интерес представляют закономерности соотношений стереоизомеров таких продуктов, как ДХЭБ и ТХБОЛ. Оказалось, что независимо от соотношения *цис*- и *транс*-изомеров окисляемого 1,4-ДХБ образуется смесь *цис*- и *транс*-ДХЭБ в соотношении $\approx 1:3$ (рис. 1). Примерно такое же отношение *цис*- и *транс*-эпоксидов получается при окислении кислородом 1,3-ДХБ [4].

По нашему мнению, этот факт может быть объяснен тем, что образование оксирана (при окислении олефинов молекулярным кислоро-

дом) проходит через стадию радикала [7], идентичного для обоих изомеров 1,4-ДХБ.



Для сравнения было проведено эпоксидирование 1,4-ДХБ H_2O_2 в присутствии уксусного и малеинового ангидридов [8]. В этом случае получается ДХЭБ, отношение *цис*- и *транс*-изомеров в котором соответствует отношению *цис*- и *транс*-изомеров исходного 1,4-ДХБ.

ТХБОЛ также образуется в виде двух изомеров в соотношении 1 : 3 (рис. 1). Поскольку присоединение HCl к окисям олефинов происходит с образованием галогидринов *транс*-конфигурации [9], *цис*-ДХЭБ приводит к *трео*-ТХБОЛу, а *транс*-ДХЭБ — к *эритро*-ТХБОЛу. Таким образом, соотношение *трео*- и *эритро*-изомеров ТХБОЛа не зависит от начального соотношения *цис*- и *транс*-1,4-ДХБ и определяется отношением *цис*- и *транс*-изомеров промежуточно образующегося ТХЭБ ($\approx 1 : 3$).

Кроме реакции окисления, 1,4-ДХБ расходуется также в реакциях изомеризации и дегидрохлорирования с образованием 3,4-ДХБ и α -хлоропрена, соответственно. В начальной стадии окисления роль этих процессов при $\leq 90^\circ$ незначительна, а при $\geq 120^\circ$ количество побочных продуктов достигает $\approx 5\%$ (с учетом уноса их барботируемым O_2).

На поздних стадиях окисления (≥ 6 ч) в оксидате заметно возрастает содержание смолистых веществ. Накопление смол и полимеров вместе с выделением продуктов деструктивного окисления (HCl , H_2O , CO , CO_2 и др.) становится основным процессом после 10—12 ч проведения реакции (120°). При этом наблюдается расходование 1,4-ДХБ, ТХБОЛ и других продуктов окисления.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализы выполняли на приборе ЛХМ-80 (6) с ДИП. Газ-носитель — гелий, скорость 30 мл/мин, стальные колонки 3000×3 мм, неподвижная фаза 10% SE-30 на Chromosorb W, температура колонок 60—200°.

Масс-спектры снимали на приборах МХ 1303 и «GC/MS 5980 Hewlett-Packard», ИК-спектры — на ИКС-22.

1,4-ДХБ — промежуточный продукт производства хлоропрена НПО «Наирит» — очищали ректификацией при 68—69°/40 мм. Содержание основного продукта 98,5—99,5%, основная примесь $\approx 0,4\%$ 3,4-ДХБ.

Кислород для осушки пропускали через хлоркальциевую трубку. Отношение *цис*- и *транс*-изомеров в 1,4-ДХБ варьировали от 1:0,7 до 1:4.

Окисление 1,4-ДХБ. В термостатируемую (90—120°) барботажную колонку с дефлегматором и последовательно соединенными нисходящими холодильниками (+10 и —40°) помещали 12,5 г (0,1 моля) 1,4-ДХБ (отношение *цис*- и *транс*-изомеров 1:2) и пропускали кислород (10—20 мл/мин). Периодически по ГЖХ анализировали пробы оксидата и конденсата из отходящего кислорода. Через 10 ч получено 12,4 г оксидата, содержащего по ГЖХ 15% *трео*- и 46% *эритро*-ТХБОЛа, 0,6% ДХБДИОЛа, 1% ДХБОНа, 2% смеси *цис*- и *транс*-ДХЭБ, 31% непрореагировавших *цис*- и *транс*-1,4-ДХБ, 1,6% 3,4-ДХБ, 0,5% α -хлоропрена и 2,4% неидентифицированных продуктов. В органическом слое конденсата (0,6 г) содержится 54% α -хлоропрена, 36% 3,4-ДХБ, 3% 1,4-ДХБ, 3% β -хлоропрена и 2% формальдегида. В водном слое (0,4 г) присутствуют HCl, хлоруксусная кислота, CH₂O, H₂O₂ и следы компонентов органического конденсата.

Аналогично осуществляли окисление 1,4-ДХБ с отношением *цис*- и *транс*-изомеров 1:0,7, 1:1, 1:4, а также воздухом (50—100 мл/мин). Состав продуктов не меняется.

Выделение и идентификация ТХБОЛа. Из оксидата перегонкой при 90—93°/3 мм получено 5,2 г (42%) ТХБОЛа, d_4^{20} 1,3928, n_D^{20} 1,5050 [2]. Смолистый остаток 2,0 г (16%). В масс-спектре молекулярный ион не обнаруживается [10], тем не менее фрагментация соответствует молекулярной формуле: 140, 142 (M-HCl)⁺; 105, 107 (M-HCl, -Cl)⁺; 97,99 (CHClCH₂Cl)⁺; 79,81 (CH₂ClCHON)⁺; 61,63 (CH=CHCl)⁺.

С использованием хромато-масс-спектрометрического анализа установлена идентичность масс-спектров *трео*- и *эритро*-ТХБОЛов (рис. 1).

Идентификация 1,4-ДХЭБ. ДХЭБ синтезировали эпексидированием 1,4-ДХБ 90% H₂O₂ и малеиновым ангидридом [8]. Продукт перегоняли при 82—83°/15 мм, выход 86%. При использовании 1,4-ДХБ с различным соотношением *цис*- и *транс*-изомеров (1:1, 1:4) получается смесь *цис*- и *транс*-ДХЭБ аналогичного изомерного состава. Соответствие *цис*- и *транс*-ДХЭБ полученных окислением 1,4-ДХБ кислородом и эпексидированием надкислотами установлено по ГЖХ и по идентичности масс-спектров.

Идентификация ДХБДИОЛа. ДХБДИОЛ получили гидратацией ДХЭБ 10% H₂SO₄ при 50° [8]. Т. кип. 113—115°/7 мм, выход 80%. По ГЖХ установлена идентичность ДХБДИОЛа, полученного окислением 1,4-ДХБ и гидратацией ДХЭБ.

Идентификация ДХБОНа. 3,5 г (0,025 молей) ДХЭБ поместили в кварцевую ампулу и нагревали (60°) в присутствии 2% H₂SO₄ 3 ч [11]. Перегонкой при 50°/10 мм получили 1,6 г ДХБОНа (больше половины ДХЭБ осталось без изменения). ИК спектр, ν : 1740 см⁻¹ (C=O кетон), мол. вес 140, 142 (масс-спектрометрически); d_4^{20} 1,3295, n_D^{20} 1,480 [12]. Хромато-масс-спектрометрически установлена идентичность ДХБОНа, полученного окислением 1,4-ДХБ и изомеризацией ДХЭБ.

Идентификацию 3,4-ДХБ, α - и β -хлоропрена, формальдегида проводили хромато-масс-спектрометрически и по ГЖХ с известными образцами. Кроме того, CH_2O обнаруживается 2,4-динитрофенилгидразином. HCl определяли аргентометрически, H_2O_2 — пробой с йодидом калия. CO и CO_2 в составе отходящих кислорода или воздуха определяли в газо-анализаторе [18] и масс-спектрометрически.

ԹԹՎԱՄՆՈՎ 1,4-ԴԻԺԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ ՕԳՄԻԻԱՑՄԱՆ ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՏԱՄՈՅԵՎԱ, Վ. Ս. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ,
Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հեղուկ ֆազում թթվածնով 1,4-դիքլոր-2-բուտենի օքսիդացման հիմնական արգասիքների բաղադրությունը: Հանդիպակաց սինթեզներով և ֆիզիկո-քիմիական մեթոդներով հաստատված են ռեակցիայի վերջնական և մի շարք միջանկյալ արգասիքները: Թթվածնով 1,4-դիքլորբուտենի օքսիդացման արգասիքների բաղադրությունը ցույց է տալիս, որ ռեակցիան ընթանում է ռադիկալային-շղթայական ճյուղավորված մեխանիզմով:

ON THE COMPOSITION OF LIQUID PHASE OXIDATION PRODUCTS OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE WITH OXYGEN

G. S. GRIGORIAN, A. Y. TAMOYEVA, V. S. TOVMASSIAN,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

A composition of the major products of liquid phase oxidation of 1,4-dichloro-2-butene by oxygen has been studied. The nature of both resultant and intermediate products has been established by physical and chemical analysis as well as by opposing synthesis. The data thus obtained show on chain-radical branching mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 326.
2. Brill W. F. — J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 8, p. 2969.
3. Мокроусова И. Е., Ошин Л. А., Флид М. Р., Трегер Ю. А. — Кин. и кат., 1976, т. 17, № 3, с. 792.
4. Шахназарян Г. М., Баятян Б. Э., Авоян Р. С. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 49.
5. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с. 375.
6. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. — Механизм окисления кислород-содержащих соединений. Минск, Наука и техника, 1975, с. 336.
7. Филиппова Т. В., Блюмберг Э. А. — Усп. хим., 1982, т. 51, № 6, с. 1017.
8. Малиновский М. С., Дрюк В. Г., Авраменко В. И. — ЖОрХ, 1968, т. 4, № 10, с. 1725.
9. Малиновский М. С. — Окиси олефинов и их производные. М., Госхимиздат, 1961, с. 192.
10. Бейнон Дж. — Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М., Мир, 1964, с. 351, 431, 432.

11. Воронина Т. А., Чернявский А. И., Добров И. В., Полуэктов В. А., Фомина Н. В. — ЖОрХ, 1981, т. 42, № 5, с. 918.
12. Bellst., 1959, E III, № 1, p. 2767.
13. Шарло Г. — Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.-Л., Химия, 1965, с. 976.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 36—40 (1989 г.)

УДК 547.491+781.3.07+547.11

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АМИНОЭТИЛОКСИ- -СИММ-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН, В. А. ПИВАЗЯН и А. Г. АКОПЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 XI 1987

В качестве биологически активных соединений синтезированы N-арилкарбамоил- (дитиокарбамоил)- и ацилпроизводные ранее полученных 2-аминоэтилокси-*симм*-триазинов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

Восстановлением цианметилокси-*симм*-триазинов, а также взаимодействием 2-аминоэтилата натрия с четвертичными аммониевыми солями *симм*-триазинового ряда нами ранее были синтезированы 2,2'-аминоэтилокси-*симм*-триазины. Наличие первичной аминогруппы в указанных соединениях дает возможность применять их в качестве удобных исходных веществ в самых различных синтезах новых пестицидов.

Учитывая высокую пестицидную активность ряда N,N'-замещенных мочевины [1], а также N-производных арилсульфонамидов [2] и арилоксиуксусных кислот [3], в настоящей работе осуществлены некоторые целенаправленные превращения 2-(2'-аминоэтилокси)-*симм*-триазинов I. Так, изучено их взаимодействие с арилизоцианатами, хлорангидридами сульф- и карбоновых кислот. Строение полученных продуктов установлено встречным синтезом—взаимодействием соответствующих четвертичных аммониевых солей [4] с известными N-производными этаноламина [5].

Среди производных дитиокарбаминовой кислоты найдены фунгициды, гербициды нематоциды и регуляторы роста растений [6]. По зависимости биологической активности от строения производных дитиокарбаминовой кислоты в литературе приведены некоторые закономерности. Установлено, в частности, что природа катиона указанных солей существенного влияния на их фунгицидную активность не оказывает. Нами получены новые производные дитиокарбаминовой кислоты, содержащие в качестве аниона O-(4,6-дизамещенный-*симм*-триазирил)-2-оксипропилдитиоаминовую группу.

б) Перемешивают 1,64 г (0,01 моля) N-фенил-N'-оксиэтилмочевины и 0,7 г (0,01 моля) порошкообразного КОН в 10 мл сухого ацетона до образования соответствующей соли, затем при $-5-0^{\circ}$ по порциям добавляют 2,6 г (0,01 моля) соединения II г. Реакционную смесь перемешивают при $20-25^{\circ}$ 4 ч, фильтруют KCl, из фильтрата упаривают 2/3 части ацетона, приливают 10 мл воды и отсасывают соединение III г. Выход 3,3 г (96%), т. пл. $168-170^{\circ}$. Смешанная проба с образцом, полученным по способу а, депрессии т. пл. не дает.

2-(2'-п-Толуолсульфониламиноэтилокси)-4,6-дизамещенные - симм-триазины (V а-ж) (табл. 2). Соединение V г. а) К смеси 2,26 г (0,01 моля) соединения I г и 1,9 г (0,01 моля) п-толуолсульфохлорида в 10 мл сухого ацетона при перемешивании и охлаждении до -5° прикалывают 0,4 г (0,01 моля) едкого натра в 0,8 мл воды. Смесь выдерживают при $20-25^{\circ}$ 24 ч, фильтруют и из фильтрата после упаривания 2/3 части ацетона соединение V г осаждают водой, фильтруют. Выход 2,7 г (74%), т. пл. $121-123^{\circ}$, R_f 0,40. Найдено %: N 22,39; S 8,74. $C_{16}H_{24}N_6O_3$. Вычислено %: N 22,10; S 8,42. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,4 с (3H, CH_3), 3,1 с [$12H$, $N(CH_2)_4$], 3,3 м ($2H$, NCH_2), 4,4 т ($2H$, $OSCH_2$), 5,8 (1H, NH), 7,2—7,85 м (4H, Ar).

б) Перемешивают 2,1 г (0,01 моля) N- β -оксиэтил-п-толуолсульфамида и 0,7 г (0,01 моля) порошкообразного КОН в 10 мл сухого ацетона 30 мин, затем при $-5-0^{\circ}$ по порциям добавляют 2,6 г (0,01 моля) соединения II г. Реакционную смесь выдерживают 24 ч при $20-25^{\circ}$ (до прекращения выделения амина), отгоняют ацетон и остаток обрабатывают 10 мл воды. Фильтруют соединение V г, выход 3,2 г (84%), т. пл. $120-122^{\circ}$, R_f 0,40. Смешанная проба с образцом, полученным по способу а, депрессии т. пл. не дает.

Таблица 1

Соединения III—IV

Соединение	Выход, %	Т. пл., $^{\circ}C$	R_f	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
IIIa	93	195—197	0,55	55,90	6,82	28,64	$C_{16}H_{23}N_7O_2$	55,65	6,66	28,41
б	93	119—122	0,52	57,04	7,20	27,72	$C_{17}H_{25}N_7O_2$	56,82	6,96	27,30
в	95	58—60	0,38	57,49	6,87	26,58	$C_{16}H_{27}N_7O_2$	57,91	7,23	26,27
г	96	168—170	0,48	55,23	7,00	28,81	$C_{16}H_{23}N_7O_2$	55,65	6,66	28,41
д	98	109—110	0,42	59,91	8,31	24,69	$C_{20}H_{32}N_7O_2$	59,70	7,96	24,38
е	72	119—121	0,35	55,88	6,35	25,77	$C_{16}H_{20}N_6O_3$	54,22	6,02	25,30
ж	69	133—135	0,50	52,11	5,28	24,58	$C_{15}H_{20}N_6O_2S$	51,72	5,74	24,14
IVa	90	225—227	0,37	46,67	5,32	23,32	$C_{10}H_{21}Cl_2N_7O_2$	46,38	5,07	23,67
б	75	138—140	0,35	47,94	5,62	22,58	$C_{17}H_{25}Cl_2N_7O_2$	47,66	5,37	22,89
в	90	158—170	0,33	49,14	6,08	22,44	$C_{18}H_{25}Cl_2N_7O_2$	48,86	5,66	22,17
г	95	105—107	0,38	46,02	4,89	23,21	$C_{16}H_{21}Cl_2N_7O_2$	46,38	5,07	23,67

2- β -(2',4'-Дихлорфеноксиацетида)этилокси - 4,6 - дизамещенные симм-триазины (VI а-г). Соединение VI г. а) К раствору 2,26 г (0,01

моля) соединения I г в 15 мл абс. бензола при перемешивании и охлаждении до 0° по порциям прибавляют 1 г (0,01 моля) триэтиламина, затем 2,4 г (0,01 моля) 2,4-дихлорфеноксиацетилхлорида. Смесь выдерживают при 20—25° 20 ч, фильтруют гидрохлорид триэтиламина, фильтрат упаривают. Остаток кристаллизуют гексаном. Фильтруют 3,6 г (84%) соединения IVг, т. пл. 136—137°, R_f 0,38. Найдено %: Cl 16,40; N 19,26. $C_{17}H_{22}Cl_2N_6O_3$. Вычислено %: Cl 16,55; N 19,58. ИК. спектр.

ν , cm^{-1} : 1515, 1540, 1590 (C=C, C=N), 1635 ($C=\overset{O}{N}H$), 3340 (NH). Спектр ПМР, δ , м. д.: 3,6 с [$12H$, $N(CH_3)_4$], 3,7 т (2H, NCH_2), 4,4 т

(2H, OCH_2), 4,42 с (2H, $C-CH_2O$), 6,55—7,25 м (3H, Аг), 7,2 (1H, NH).

б) Перемешивают 2,64 г (0,01 моля) β -оксипиридина 2,4-дихлорфеноксисуксусной кислоты и 0,7 г (0,01 моля) порошкообразного КОН в 10 мл сухого ацетона 30 мин, затем при охлаждении до 0° по порциям добавляют 2,6 г (0,01 моля) соединения II г. Смесь нагревают 2 ч при 45—50°, отгоняют 7 мл ацетона, приливают 10 мл воды и фильтруют соединение VI г. Выход 3,0 г (70%), т. пл. 136—138°, R_f 0,39. Смешанная проба с образцом, полученным по способу а, депрессии т. пл. не дает.

Таблица 2

Соединения V—VI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				N	S (Cl)		N	S (Cl)
Va	84	107—109	0,53	22,43	8,78	$C_{16}H_{24}N_6O_3S$	22,10	8,42
б	86	94—95	0,55	21,54	8,38	$C_{17}H_{26}N_6O_3S$	21,32	8,12
в	97	123—125	0,40	20,85	8,02	$C_{18}H_{28}N_6O_3S$	20,58	7,84
г	84	120—123	0,40	21,87	8,11	$C_{16}H_{24}N_6O_3S$	22,10	8,42
е	88	165—170	0,49	19,44	9,02	$C_{15}H_{21}N_6O_4S$	19,07	8,71
ж	51	116—118	0,42	18,47	17,07	$C_{15}H_{21}N_5O_3S_2$	18,27	16,71
Via	88	145—146	0,31	19,29	16,13	$C_{17}H_{22}Cl_2N_6O_3$	19,58	16,55
б	81	65—68	0,37	19,15	16,74	$C_{18}H_{24}Cl_2N_6O_3$	18,96	16,02
в	90	52—54	0,40	18,62	15,89	$C_{19}H_{26}Cl_2N_6O_3$	18,38	15,53
г	93	135—137	0,32	19,22	16,12	$C_{17}H_{22}Cl_2N_6O_3$	19,53	16,55

Триметиламиновые соли β -(4,6-дизамещенных симм-триазирил-2)-оксипиридинтиокарбаминовой кислоты (VII а-г). К суспензии 0,01 моля соединения I а-г в 10 мл абс. бензола при 0° и перемешивании по порциям добавляют 0,72 г (0,012 моля) триметиламина в 5 мл абс. бензола, затем 0,91 г (0,012 моля) сероуглерода. Реакционную смесь оставляют на 24 ч при 20—25° и фильтруют соединения VII а-г (табл. 3).

4,6-Замещенные-симм-триазирил-2-оксипиридинтиокарбаты цинка VIII а. К раствору 0,01 моля соединений VII а-г в 20 мл воды прибавляют 0,88 г (0,0055 моля) сернокислого цинка. Фильтруют осадок, промывают 10 мл воды и получают соединения VIII а-г.

Соединения VII—VIII

Соедине- ние	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
VIIa	95	>275	27,52	18,00	$C_{13}H_{27}N_7OS_3$	27,15	17,72
б	75	55—57	26,34	17,42	$C_{14}H_{29}N_7OS_3$	26,13	17,07
в	82	густ. сироп	25,40	16,66	$C_{15}H_{31}N_7OS_3$	25,19	16,45
г	78	120—121	27,60	17,44	$C_{13}H_{27}N_7OS_3$	27,15	17,72
VIIa	78	>275	25,51	19,47	$C_{27}H_{34}N_{12}O_3S_4Zn$	25,18	19,19
б	60	113—115	24,38	18,09	$C_{23}H_{30}N_{12}O_3S_4Zn$	24,17	18,42
в	83	105—107	23,02	18,12	$C_{24}H_{32}N_{12}O_3S_4Zn$	23,23	17,70
г	62	103—105	25,50	19,61	$C_{20}H_{34}N_{12}O_3S_4Zn$	25,18	19,19

ԱՄԻՆՈԷԹԻԼՕԲՍԻ-սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶԻԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶԻԱՆ և Ա. Գ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Որպես ֆիզիոլոգիապես ակտիվ միացություններ սինթեզված են նախկինում ստացված 2-ամինոէթիլօբսի-սիմ-տրիազինների՝ N-արիլկարբամոիլ (դիթիոկարբամոիլ) և ացիլածանցյալներ:

SOME TRANSFORMATIONS OF 2-AMINOETHYLOXY-s-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, K. A. ELIAZIAN, V. A. PIVAZIAN and A. G. HAKOPIAN

Starting from 2-aminoethyloxy-s-triazines the physiological active compounds N-arylcarbamoyl(dithiocarbamoyl)- and acyl-derivatives have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мельников Н. Н. — Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 766.
2. Pat. 4127405 (1976). USA/John M. Ford — С. А., v. 90, 104022 (1979).
3. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А. — Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962, с. 301.
4. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 569.
5. Кретов А. Е., Тихонова Г. В. — ЖОХ, 1959, т. 29, № 1, с. 412.
6. Стонов Л. Д., Сергеева Т. А. — Сб. Химические средства защиты растений. Вып. 1, М., ВНИИХСЗР, 1970, с. 174.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЭФИРОВ 4-ОКСИХИНОЛИНОВ
И ХИНОЛИЛОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, И. Л. АЛЕКСАНЯН, К. З. ГЗИРЯН и А. В. СИНДОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 II 1987

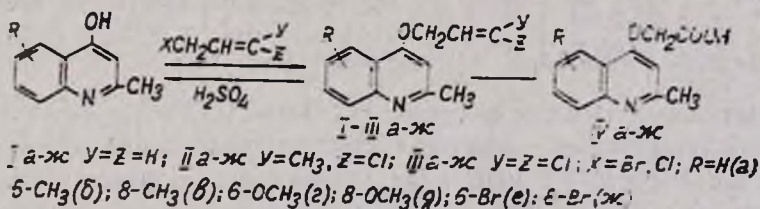
Изучено взаимодействие 2-метил-4-оксихинолинов с аллилбромидом, 1,3-дихлор-2-бутеном и 1,1,3-трихлор-1-пропеном, а также окисление полученных 4-аллилокси-, 4-(3'-хлор-2'-бутенилокси)- и 4-(3',3'-дихлор-2'-пропенилокси)-2-метилхинолинов в соответствующие 4-хинолилоксиуксусные кислоты.

Табл. 4, библиограф. ссылки 5.

Взаимодействием аллилбромидом, 1,3-дихлор-2-бутена и 1,1,3-трихлор-1-пропена с замещенными 2-метил-4-оксихинолинами в присутствии алкоголята натрия или в среде безводного ацетона в присутствии поташа получены: 4-аллилокси- (Iа-ж), 4-(3'-хлор-2'-бутенилокси)- (IIа-ж) и 4-(3',3'-дихлор-2'-пропенилокси)- (IIIа-ж)-2-метилхинолины.

Известно что многие арилокси- и гетарилоксиуксусные кислоты обладают пестицидной активностью. Некоторые из них применяются в сельском хозяйстве как ростовые вещества и гербициды [1—3]. Исходя из этого интересно было окислением вышеуказанных эфиров 4-оксихинолинов получить 4-хинолилоксиуксусные кислоты IV и изучить их пестицидные свойства.

Исходные 2-метил-4-оксихинолины получены по способу Коппа—Лимпах термической циклизацией соответствующих шиффовых оснований, полученных взаимодействием первичных ариламинов с эфиром ацетоуксусной кислоты.



Экспериментальная часть

ПМР спектр снят на спектрометре «Varian» с рабочей частотой 60 МГц, в диметилсульфоксиде, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары йода).

Эфиры 2-метил-4-оксихинолинов I—IIIа-ж А. К алкоголяту натрия [из 100 мл абс. спирта и 2,3 г (0,1 г-ат) натрия] прибавляют 0,1 моля соответствующего 2-метил-4-оксихинолина и смесь нагревают на во-

дяной бане 10 мин. Затем при температуре смеси 35—40° в течение 1 ч при перемешивании прибавляют 0,1 моля аллилбромида (1,3-дихлор-2-бутена или 1,1,3-трихлор-1-пропена) и кипятят на водяной бане в течение 5—6 ч до слабоосновной реакции. Спирт отгоняют и к остатку прибавляют 200 мл воды. Полученный осадок отфильтровывают, промывают 10% щелочью и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 1—3). ИК спектры, ν , см⁻¹: 1645, 1655, 1660 (C=C, C=N); 1260, 1275, 1245 (C—O—C).

Б. К смеси 100 мл сухого ацетона, 0,1 моля соответствующего 2-метил-4-оксихинолина и 15 г (0,11 моля) безводного поташа постепенно при перемешивании прибавляют 0,1 моля аллилбромида (1,3-дихлор-2-бутена или 1,1,3-трихлор-1-пропена). Смесь нагревают на водяной бане в течение 18—20 ч, ацетон отгоняют, осадок промывают 10% щелочью, отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 1—3). ПМР спектр IIв, δ , м. д.: 2,64 с (3H, CH₃); 2,68 с (3H, CH₃); 3,40 с (3H, CH₃); 4,85 д (2H, CH₂); 6,20 т. (H, CH); 6,86 с (H, CH); 7,20—8,0 м (3H, аром.).

Таблица 1

2-Метил-4-аллил-оксихинолины Ia-ж

Соединение	R	Выход, %		Т. пл., °C	R _f	Найлено, %			Вычислено, %		
		А	Б			С	Н	N	С	Н	N
Ia	H	69	63	36—37	0,41*	78,74	6,04	7,25	78,89	6,53	7,03
Iб	6-CH ₃	73	64	41—45	0,62*	84,20	7,18	6,30	84,11	7,01	6,54
Iв	8-CH ₃	72	65	49—50	0,62**	83,36	6,89	6,74	84,11	7,01	6,54
Iг	6-OCH ₃	62	58	61—62	0,65*	78,33	6,39	5,83	78,25	6,52	6,08
Id	8-OCH ₃	60	57	57—58	0,68*	78,04	6,70	6,20	78,25	6,52	6,08
Ie	6-Br	64	62	73—74	0,70*	56,10	4,17	5,22	55,91	4,30	5,01
Iж	8-Br	66	61	51—52	0,34*	55,80	4,54	4,83	55,91	4,30	5,01

В системе — * хлорформ, ** хлороформ — гексан, 1:1.

2-Метил-4-хинолилоксиуксусные кислоты (IVa-ж). К смеси 0,02 моля соответствующего 2-метил-4-алкенилоксихинолина (I—IIIa-ж), 100 мл ацетона и 2,76 г (0,02 моля) поташа при перемешивании и охлаждении льдом в течение 2 ч медленно небольшими порциями прибавляют 6,28 г (0,04 моля) перманганата калия. Смесь перемешивают еще 2 ч и оставляют на ночь. Затем осадок отфильтровывают, обрабатывают водой, водный слой выпаривают до 1/3 первоначального объема, после охлаждения подкисляют соляной кислотой. Полученные кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды (табл. 4). Из трех 4-алкенилоксихинолинов I—IIIa-ж при окислении получены те же 4-хинолилоксиуксусные кислоты. ИК спектры, ν , см⁻¹: 1730 (C=O кисл.), 2700—3300 (ОН кисл.), 3090 (C—H аром.), 1610 (аром. ск. колеб. кол.), 1640 (C=N гр. п.), 1245 (C—O—C). ПМР спектр IVa, δ , м. д.: 2,55 с (3H, CH₃); 5,0 с (2H, CH₂); 6,84 с (H, CH); 7,30—8,20 м (4H, аром.); 11,52 с (ОН).

Таблица 2

2-Метил-4-(3'-хлор-2'-бутенилокси)хинолины IIа-ж

Соединение	R	Выход, %		Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Вычислено, %	
		А	Б			N	Cl + Br	N	Cl + Br
IIм	H	75	71	63-64	0,51*	5,70	14,55	5,56	14,34
IIб	6-CH ₃	81	70	100-101	0,53*	5,27	13,79	5,35	13,79
IIа	8-CH ₃	75	64	40-41	0,51**	5,42	13,39	5,35	13,58
IIг	6-OCH ₃	61	60	47-48	0,60*	5,18	12,70	5,05	12,81
IIд	8-OCH ₃	72	65	71-72	0,70*	4,87	13,04	5,05	12,81
IIе	6-Br	68	63	103-104	0,73*	4,57	36,20	4,40	35,32
IIж	8-Br	65	61	67-68	0,56**	4,25	36,54	4,40	35,32

В системе — * хлороформ, ** галоформат-гексан, 1:1.

Таблица 3

2-Метил-4-(3',3'-дихлор-2'-пропенилокси)хинолины IIIа-ж

Соединение	R	Выход, %		Т. пл., °C	R _f	Найдено, %		Вычислено, %	
		А	Б			N	Cl + Br	N	Cl + Br
IIIа	H	71	69	70-71	0,55	5,35	26,60	5,22	23,49
IIIб	6-CH ₃	69	65	86-87	0,54	4,87	25,02	4,97	25,18
IIIв	8-CH ₃	64	60	41-42	0,49	5,09	25,33	4,97	25,18
IIIг	6-OCH ₃	62	61	79-80	0,57	4,86	23,70	4,71	23,90
IIIд	8-OCH ₃	71	67	49-50	0,71	4,49	24,20	4,71	23,90
IIIе	6-Br	67	59	90-91	0,72	4,00	44,42	4,14	44,66
IIIж	8-Br	59	56	70-71	0,63	4,29	44,20	4,14	44,66

В системе — * хлороформ.

Таблица 4

2-Метил-3-хинолиноксуксусные кислоты IVа-ж

Соединение	R	Выход, %			Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
		из I	из II	из III		C	H	N	C	H	N
IVа	H	63	56	58	203	66,52	6,87	6,71	66,35	5,06	6,45
IVб	6-CH ₃	64	62	63	184	67,37	5,79	6,63	67,53	5,62	6,48
IVв	8-CH ₃	62	61	60	187	67,70	5,84	6,25	67,53	5,62	6,48
IVг	6-OCH ₃	68	69	63	195	63,00	5,04	5,39	63,15	5,26	5,28
IVд	8-OCH ₃	65	58	61	179	62,08	5,31	5,13	63,15	5,26	5,28
IVе	6-Br	69	68	62	191	47,75	3,50	4,82	47,91	3,37	4,73
IVж	8-Br	54	58	61	153	48,08	3,19	4,61	47,91	3,37	4,73

Гидролиз 2-метил-4-алкенилоксихинолинов. Смесь 0,01 моля 2-метил-4-алкенилоксихинолинов I—IIIa-ж и 10 мл. концентрированной серной кислоты (или 80%) нагревают при 35—40° 0,5—1 ч. После охлаждения смесь выливают на 50 г толченого льда, нейтрализуют аммиаком, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. При кислотном гидролизе I—IIIa-ж, как и ожидалось, происходит расщепление эфирной связи с получением исходных 2-метил-4-оксихинолинов. Т. пл. совпадают с литературными данными [4, 5].

4-ՕՔՍԻԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ՔԻՆՈԼՈՔՍԻԲԱՅԱԿԱԹՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳՅԱՆ, Ի. Լ. ԱԼԵՔՍԱՆԻԱՆ, Կ. Չ. ԴԶԻՐՅԱՆ և Ա. Վ. ՍԻՆԴՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-մեթիլ-4-օքսիքինոլինները ալիլային հալոգենիդների հետ նատրիումի ալիոհոլատի կամ ացետոնի մեջ պոտաշի ներկայությամբ քայացնում են համապատասխան 4-ալիլօքսի-, 4-(3-քլոր-2-բուտենիլօքսի)- և 4-(3,3-կլորիդ-1-պրոպենիլօքսի)-2-մեթիլքինոլիններ, որոնք կալիումի պերմանգանատով օքսիդացնելիս փոխարկվել են միևնույն 4-(2-մեթիլքինոլիլ)-օքսիքացախթթուներին:

PREPARATION OF NEW 4-OXYQUINOLINES ETHERS AND QUINOLLYLHYDROXYACETIC ACIDS

L. V. GYULBUDAGHIAN, I. L. ALEXANIAN, K. Z. GZIRIAN
and A. V. SINDOYAN

It has been shown, that the reaction of 2-methyl-4-oxyquinolines with allylic halides in the presence of sodium alcoholate or in acetone solution in the presence of potassium leads to the formation of corresponding 4-allyloxy-, 4-(3-chloro-2-buthenyloxy)- and 4-(3,3-dichloro-1-propenyloxy)-2-methylquinolines, which have been converted into corresponding (2-methylquinollyl)-hydroxyacetic acids after oxidation with potassium permanganate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мельников И. Н., Баскаков Ю. А. — Химия гербицидов и стимуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1954.
2. Мельников И. Н. — Химия пестицидов. М., Химия, 1968.
3. Мельников И. Н. — Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974.
4. Reitsema R. H. — Chem. Rev., 1948, v, 43, № 1, p. 41.
5. Reynolds G. A., Hauser R. C. — Org. Syn., 1955, v. 3, p. 593.

АДСОРБЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА КОЛЛОИДНОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

Г. Г. БАЛАЯН, О. Х. АИРАПЕТЯН, Р. М. ВАРТИКЯН и Н. П. ТУМАНЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 12 II 1987

Методом разделения фаз исследована адсорбция различных марок поливинилового спирта на коллоидном кремнеземе, в качестве которого использовался гидрозоль диоксида кремния. Показано, что величина адсорбции падает с ростом рН среды.

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

Имеющиеся в литературе сведения по адсорбции поливинилового спирта (ПВС) на кремнеземе часто противоречивы относительно влияния на адсорбцию молекулярной массы полимера, содержания в нем ацетатных групп, «возраста» растворов полимеров и т. д. [1—3]. Кроме того, они относятся, главным образом, к таким разновидностям кремнезема, как аэросил, силикагель, кварц. Менее изучено адсорбционное взаимодействие в системе коллоидный кремнезем—ПВС, хотя оно играет важную роль при получении различных композиционных покрытий, неорганических волокон, связующих и т. д. [4].

В настоящей работе представлены результаты исследования адсорбционного взаимодействия в системе коллоидный кремнезем—ПВС и сделана попытка интерпретации полученных результатов.

Методика исследования

В работе использовали кремнезоль с удельной поверхностью частиц (сферических и плотных) $2,3 \cdot 10^5$ м²/кг, рН 9,1, массовым отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 150, концентрацией по SiO_2 25 масс.%, полученный нами методом ионного обмена [5]. Исследования проводили на трех различных образцах ПВС: ПВС-1, ПВС-2 и ПВС-3 со средневязкостной молекулярной массой 65000, 50000 и 25000 и содержанием ацетатных групп 10,8; 0,75 и 6,6 масс.%, соответственно. В адсорбционных измерениях использовали 1% водные растворы ПВС. Поскольку на адсорбцию оказывает влияние «возраст» растворов ПВС [3], для получения сопоставимых данных применяли растворы ПВС, «возраст» которых составлял 7 суток. Адсорбцию изучали при температуре 298 К в интервале рН 2÷7.

Методика адсорбционных измерений заключалась в следующем. В мерную емкость помещается 7 мл золя с требуемым значением рН (что достигалось обработкой исходного щелочного золя катионообменной смолой в Н⁺-форме) и к нему при перемешивании добавляется заданное количество раствора ПВС. Затем объем полученного раствора доводится до метки (50 мл) дистиллированной водой. Этим достигает-

ся поддержание концентрации золя по SiO_2 во всех опытах постоянной и равной 40 г/л. Возможное изменение pH корректировали с помощью растворов HCl и NaOH . Через 2 ч после смешения исходных растворов (при этом, как показали предварительные эксперименты, в системе кремнезоль—ПВС устанавливается адсорбционное равновесие, что характерно для непористых адсорбентов [6]) смесь подвергали центрифугированию в течение 1 ч при ускорении 28000 g. В этих условиях обеспечивается практически полное осаждение твердой фазы без осаждения полимера, не адсорбированного на частицах золя. После разделения фаз определяли равновесную концентрацию ПВС в жидкой фазе методом, описанным в работе [7] и основанным на образовании окрашенного в зеленый цвет комплексного соединения при взаимодействии ПВС с борной кислотой и йодом. Разность исходной и равновесной концентраций ПВС позволяет рассчитать величину адсорбции.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции различных образцов ПВС при различных значениях pH. Как следует из представленных данных, максимальная адсорбция наблюдается при pH 2,0; с ростом pH она падает. Такая зависимость становится понятной, если обратить внимание на механизм адсорбционного взаимодействия. Известно [2, 3], что адсорбция ионных полимеров на гидратированном кремнеземе обусловлена образованием водородных связей между электронодонорными группами макромолекул полимера (в случае ПВС—это гидроксильные группы) и нейтральными силанольными $\equiv\text{SiOH}$ -группами кремнезема. С ростом pH происходит ионизация поверхностных силанольных групп согласно следующей реакции:

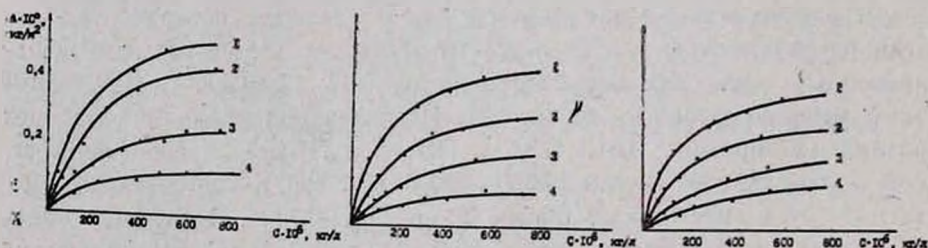
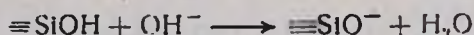


Рис. 1. Изотермы адсорбции ПВС-1 (а), ПВС-2 (б) и ПВС-3 (в) на коллоидном кремнеземе при pH 2 (1), 3 (2), 5 (3) и 7 (4).

Уменьшение нейтральных силанольных групп, способных вступать во взаимодействие с макромолекулами ПВС, приводит к падению адсорбции ПВС с ростом pH среды. Этим, очевидно, и объясняется максимальная адсорбция при pH 2,0, т. е. вблизи точки нулевого заряда SiO_2 [8], когда его поверхность полностью гидратирована.

Более наглядно зависимость адсорбции от pH для различных образцов ПВС показана на рис. 2, из которого видно, что в исследован-

ной области рН лучше других адсорбируется ПВС-1. ПВС-2 и ПВС-3 по адсорбируемости примерно равны. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что несмотря на близость молекулярных масс, ПВС-1 адсорбируется значительно лучше, чем ПВС-2, особенно при низких рН. В то же время при близости молекулярных масс (65000 и 50000) содержание ацетатных групп в ПВС-1 (10,8 масс. %) значительно превышает их содержание в ПВС-2 (0,75 масс. %). Это дает основание заключить, что наличие ацетатных групп в полимерной цепи при прочих равных условиях приводит к росту адсорбции ПВС.

Если принять, что наличие гидрофобных ацетатных групп приводит к росту адсорбции ПВС, то следовало бы ожидать более высокой адсорбируемости ПВС-3, содержащего 6,6 масс. % ацетатных групп, по сравнению с ПВС-2. Однако полученные нами экспериментальные результаты (рис. 2) показывают, что адсорбируемость указанных образцов ПВС практически одинакова. В то же время указанные полимеры существенно различаются между собой по молекулярной массе. Отсюда, очевидно, можно предположить характер влияния молекулярной массы ПВС на адсорбцию: с ростом молекулярной массы адсорбция должна расти.

Полученные и представленные на рис. 1 изотермы адсорбции ПВС могут быть обработаны по уравнению Ленгмюра, если представить макромолекулы в виде цепи свободносочлененных звеньев и предположить, что адсорбируется не вся макромолекула, а ее отдельные звенья, находящиеся достаточно далеко друг от друга и адсорбирующиеся независимо друг от друга. В таблице приведены предельные величины адсорбции (A_{∞}) и константы адсорбционного взаимодействия (K) для исследованных полимеров при различных значениях рН, рассчитанные экстраполяцией линейной формы изотерм.

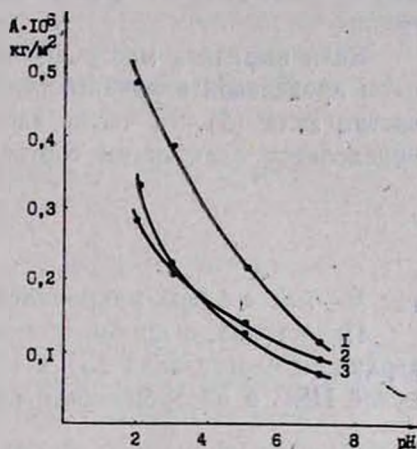


Рис. 2. Зависимость адсорбции ПВС от рН среды: 1—ПВС-1, 2—ПВС-3, 3—ПВС-2 ($C=60$) · 10^{-6} кг/л).

Значения A_{∞} и K для адсорбции различных типов ПВС на коллоидном кремнеземе

Тип ПВС	$A_{\infty} \cdot 10^5, \text{ кг/м}^2$				$K \cdot 10^{-4}, \text{ л/кг}$ рН 5
	рН 2	3	5	7	
ПВС-1	0,80	0,60	0,34	0,21	0,28
ПВС-2	0,40	0,30	0,21	0,12	0,31
ПВС-3	0,35	0,25	0,20	0,12	0,31

Из данных таблицы следует, что рост рН соответствует снижению предельных величин адсорбции. Константы адсорбционного взаимодействия для исследованных полимеров имеют близкие значения, лежащие в интервале $(0,2-0,6) \cdot 10^4$ л/кг. В качестве примера приведены значения K при рН 5,0.

Ниже приведена интерпретация полученных зависимостей адсорбции от молекулярной массы полимера и содержания в нем ацетатных групп.

Если выразить массу адсорбированного полимера (m) произведением предельной величины адсорбции (A_∞) и суммарной поверхности частиц золя (S), то число адсорбированных макромолекул ПВС (β) определится следующим соотношением:

$$\beta = \frac{A_\infty \cdot S}{M}, \quad (1)$$

где M —масса одной макромолекулы.

Представив, с другой стороны, β в виде отношения суммарной поверхности частиц золя (S) к площади, занимаемой одной макромолекулой ПВС в адсорбционном слое (S'), получим:

$$A_\infty = M/S'. \quad (2)$$

Приняв, что набухшая макромолекула ПВС занимает эффективный объем V , исключенный для сегментов других макромолекул, можно предположить, что

$$S' = nV^{2/3}, \quad (3)$$

где n —коэффициент, зависящий от формы макромолекул.

Принимая, что плотность полимерного клубка $\rho = M/V$, и считая, что ρ и n слабо зависят от молекулярной массы полимера в исследованном интервале молекулярных масс, получим:

$$A_\infty = \frac{M}{S'} = \frac{M}{nV^{2/3}} = \left(\frac{1}{n}\right) \cdot M^{1/3} \cdot \rho^{2/3}. \quad (4)$$

При сделанных выше предположениях отношение предельных величин адсорбции двух полимеров с различной молекулярной массой может быть представлено в виде следующего уравнения:

$$\frac{A_\infty^{(1)}}{A_\infty^{(2)}} = \left(\frac{M_{(1)}}{M_{(2)}}\right)^{1/3}, \quad (5)$$

Анализ полученных уравнений (4) и (5) показывает, что величина адсорбции должна расти с ростом молекулярной массы ПВС и плотности полимерных клубков, что согласуется с полученными результатами (известно [9], что наличие в макромолекулах ПВС ацетатных групп приводит к образованию в водных растворах более плотных клубков).

Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Օ. Խ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ի. Մ. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ և Ն. Պ. ԽՈՒՄԱՆՅԱՆ

Ֆազերի բաժանման մեթոդով ուսումնասիրված է տարբեր տիպի պոլի-
վինիլային սպիրտների (ՊՎՍ) ադսորբցիան կոլոիդային սիլիցիումի երկօքսիդի
վրա: Ցույց է տրված, որ ՊՎՍ-ի ադսորբցիայի մեծությունը ընկնում է
рН-ի բարձրացումից և աճում է՝ կախված պոլիմերի մոլեկուլային կշռից և
ացետատային խմբերի քանակից: Բերված է բանաձև, որը կապում է ադ-
սորբցիայի սահմանային մեծությունը պոլիմերի բնութագրերի հետ:

ADSORPTION OF POLYVINYLALCOHOL (PVA) ON COLLOIDAL SILICA

IH. G. BALAYAN, O. Kh. HAYRAPETIAN, R. M. VARTIKIAN
and N. P. TOUMANIAN

A phases separation method has been applied in order to inves-
tigate the adsorption of different kinds of polyvinylalcohol (PVA) on
colloidal silica. The silica dioxide hydrosol was used as such.

It has been shown that the adsorption of PVA decreases with pH
rise and increases with molecular weight rise, as well as the rise of
acetate groups content. It has been proposed an equation linking the
ultimate adsorption value and the principal characteristics of PVA.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Еременко Б. В., Платонов Б. Э., Полищук Т. А. — Колл. ж., 1978, т. 40, № 4, с. 655.
2. Эгадзай Л. К., Варфоломеева Е. К., Большедворова Г. Л. — Колл. ж., 1979, т. 41, № 2, с. 239.
3. Tadros Th. F. — J. Colloid Interf. Sci., 1978, v. 64, № 1, p. 36.
4. Айлер Р. — Химия кремнезема, ч. 2. М., Мир, 1982, с. 712.
5. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Лескин В. В., Павлов А. И. — Колл. ж., 1976, т. 38, № 6, с. 1205.
6. Липатов Ю. С., Сергеева Л. С. — Адсорбция полимеров. Киев, Наукова думка, 1972, с. 195.
7. Zwick M. M. — J. Appl. Chem., 1965, v. 9, № 8, p. 2393.
8. Parks G. A., De Bruyn P. L. — J. Phys. Chem., 1966, v. 66, № 6, p. 967.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. — Структура макромолекул в раство-
рах. М., Наука, 1964, с. 720.

КОМПЛЕКС СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ С ГЕКСАМЕТИЛЕН- ДИАМИНОМ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ДУБЛЕНИЯ НАТУРАЛЬНЫХ КОЖ

С. М. МАРКАРЯН, В. М. ТАДЕВОСЯН и В. А. ПЕТРОСЯН

ОНИЛКП МЛП АрмССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван

Поступило 11 V 1987

Синтезирован стабильный комплекс сульфата алюминия с гексаметилендиамином, который можно использовать в качестве дубящего вещества в процессе выработки натуральных кож с целью улучшения гидрофобности и других физико-механических свойств.

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

При изучении механизма процессов дубления натуральных кож сульфатом алюминия в присутствии гидроксилсодержащих полимеров на модельных соединениях—диолах—нами было показано, что сульфат алюминия взаимодействует с последними, образуя стабильные комплексы, имеющие дубящие свойства [1].

Настоящая работа посвящена изучению комплекса сульфата алюминия с гексаметилендиамином ($[(H_2O)_5Al \leftarrow NH_2-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow Al(H_2O)_5]^{6+} 3SO_4^{2-}$) и его применению в процессах дубления. Новый комплекс характеризовали с помощью ИК, ПМР спектроскопии, а также элементного анализа. В ИК спектрах исследуемого комплекса обнаруживаются полосы деформационных колебаний $\delta(-CH_2-)$ в области 930, 980 и $\delta(-NH_2-)$ в области 1530 $см^{-1}$, что указывает на образование связи $-Al \leftarrow \overset{+}{N}H_2-$.

Таблица 1

Хим. сдвиги (м. д.) протонов гексаметилендиамина и комплекса

Соединение	δCH_2	δCH_2	δCH_2
$H_2N-\overset{\alpha}{CH_2}-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\gamma}{CH_2}-\overset{\delta}{CH_2}-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\alpha}{CH_2}-NH_2$ $[Al \leftarrow NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \rightarrow$ $(H_2O)_5$ $-NH_2 \rightarrow Al]^{6+} 3SO_4^{2-}$ (комплекс) $(H_2O)_5$	2,92	1,68	
	3,32	2,1—1,9	1,8—1,7

Хим. сдвиг αCH_2 -группы комплекса совпадает с литературными данными для $\overset{+}{N}-CH_2-$ (3,33 м. д.) [2].

Данные табл. 1 подтверждают образование комплекса, в результате которого происходят сдвиги сигналов метиленовых групп в сторону слабого поля.

Элементный анализ соответствует эквимольному соотношению гексаметилендиамина и сульфата алюминия в комплексе.

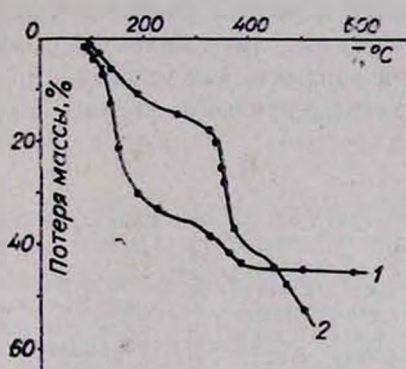
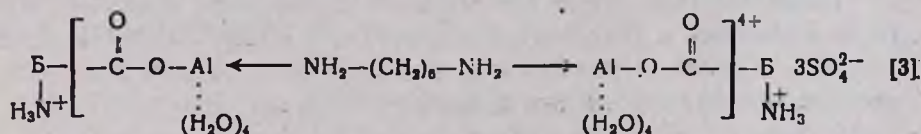


Рис. Термогравиметрические кривые: 1 — сульфат алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 2 — комплекс сульфата алюминия с гексаметилендиаминном.

Полученный комплекс более термостоек, чем сульфат алюминия. Как видно из рисунка, начало разложения комплекса (96°) по сравнению с сульфатом алюминия (86°) несколько выше, и комплекс теряет 25% массы при 340° , в том случае когда сульфат алюминия теряет столько же своей массы уже при 155° . Однако после 440° потеря массы комплекса протекает с более высокой скоростью.

Хорошая растворимость комплекса сульфата алюминия с гексаметилендиаминном в воде позволяет использовать его в процессах алюминиевого и алюмохромового дубления голя. Образование межмолекулярных мостиков с коллагеном при дублении с участием комплекса можно представить следующим образом:



Результаты дубления с использованием комплекса приведены в табл. 2, из которой видно, что при дублении голя из сырья козчины с использованием комплекса по сравнению с сульфатом алюминия температура сваривания кож поднимается на 11° . Опыты показывают, что увеличение времени дубления после 12 ч не приводит к повышению температуры сваривания. Отметим, что температура сваривания кож, как и следовало ожидать, при дублении комплексом сульфата алюминия с гексаметилендиаминном (74°) больше, чем в случае комплекса сульфата алюминия с пропандиолом (68°).

Данные таблицы показывают, что результаты дубления с использованием выделенного комплекса сульфата алюминия с гексаметилен-

диамином идентичны полученным дублированием смесью сульфата алюминия с гексаметилендиамином. Это указывает на то, что смесь сульфата алюминия с гексаметилендиамином не уступает по своим свойствам в процессе дублирования выделенному комплексу. Кожа с наилучшими свойствами получается при алюмохромовом дублировании.

Надо отметить, что водопроницаемость кож, полученных алюмохромовым дублированием с участием комплекса сульфата алюминия с гексаметилендиамином в динамических условиях, в 5 раз больше по сравнению с кожей хромового дублирования (0,7 мин после процесса жирования).

Таблица 2

Характеристика кож после дублирования

№ пп	Дубящий состав	Соотношение оксидов металлов, содержащихся в дубителе, масс % от массы голя		Температура саривания, °С	Содержание оксидов металлов, фиксированных дермой, %		Предел прочности при растяжении МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Водопроницаемость образцов кож в динамических условиях, мин.
		Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃		Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃			
1	СА	2,3	—	63	3,5	—	12,0	21	—
2	Комплекс СА с ГМДА	2,3	—	74	8,1	—	17,0	35	—
3	Смесь СА с ГМДА	2,3	—	74	8,0	—	16,9	36	—
4	СА и ХЭ	2,3	0,8	96	4,6	2,9	20,6	52	1,5*
5	Комплекс СА с ГМДА и ХЭ	2,3	0,8	115	5,0	3,3	25,2	66	3,5*

СА — сульфат алюминия, ГМДА — гексаметилендиамин, ХЭ — хромовый экстракт.

* Результаты после процесса жирования.

Таким образом, нами синтезирован стабильный комплекс сульфата алюминия с гексаметилендиамином, который можно использовать как дубящее вещество с целью получения гидрофобных кож с улучшенными физико-механическими свойствами.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на приборе UR-20 в сухом КВг. Спектры ПМР растворов гексаметилендиамина и комплекса сняты на спектрометре «TESLA BS 497» (100 МГц) в D₂O при комнатной температуре. Химические сдвиги измерены относительно внешнего стандарта гексаметилдисилоксана. Кривые динамического термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе получены на дериватографе фирмы «МОМ» системы «Паулик-Паулик-Эрдей» при скорости нагрева 5 град/мин.

Комплекс сульфата алюминия с гексаметилендиамином получают следующим образом: 0,25 моля Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O, содержащего 0,5 г-ат

алюминия, растворяют в 0,7 л H_2O и при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ$) по каплям при перемешивании добавляют 0,25 моля гексаметилендиамина, растворенного в 0,25 л H_2O . Перемешивание продолжают до полного растворения образовавшегося комплекса. Для выделения комплекса вода удаляется под вакуумом. Полученный комплекс высушивают над хлористым кальцием при комнатной температуре до постоянного веса. Исчерпывающее удаление адсорбированного гексаметилендиамина и несвязанной воды проводили путем экстрагирования эфиром и дальнейшим подсушиванием комплекса под вакуумом 10^{-3} мм рт ст при $30-35^\circ$. Выход 98%. Найдено %: С 11,42; Н 5,56; N 4,52; Al 8,67. $C_6H_{36}N_2Al_2S_3O_{22}$. Вычислено %: С 11,28; Н 5,64; N 4,38; Al 8,46.

Дубление (голье из сырья козчины) осуществляется следующим образом. Пикелеванное голье, полученное по типовой методике, подвергают обработке в растворе, содержащем 5% NaCl при жидкостном коэффициенте (ж. к.), равном 1,0 в течение 30 мин при температуре $20 \pm 2^\circ$. После удаления солевого раствора в барабан добавляют дубящий раствор комплекса (на 100 масс. ч. голя 14,6 масс. ч.). Продолжительность дубления комплексом 12 ч, pH=3,8—4,2, ж. к.=1,0, температура $20 \pm 2^\circ$. Алюминиевое дубление со смесью сульфата алюминия (на 100 масс. ч. голя 15,2 масс. ч.) и гексаметилендиамина (на 100 масс. ч. голя 2,6 масс. ч.) проводится в аналогичных условиях. Алюмохромовое дубление осуществляется аналогично вышеописанному, с той лишь разницей, что после 3-часового дубления комплексом или смесью сульфата алюминия и гексаметилендиамина добавляется хромовый экстракт в количестве 0,8 масс. % от массы голя, считая на Cr_2O_3 , и продолжается дубление в течение 9 ч. Общая продолжительность дубления 12 ч. pH дубильного раствора после добавления хромового экстракта поддерживается гидрокарбонатом натрия, равным 4,0—4,2. Все последующие процессы обработки полуфабриката проводятся по типовой методике производства кож для верха обуви.

Содержание оксидов металлов в коже, температура сваривания, предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли согласно [4].

ԱՆՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՍՈՒՆԱՏԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԸ ՀԵՔՍԱՄԵԹԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ՀԵՏ
ԵՎ ՆՐԱ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ԲՆԱԿԱՆ ԿԱՇՎԻ ԴԱՐԱՂՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ս. Մ. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ, Վ. Մ. ԲԱԴԵՎՈՍՅԱՆ Ե Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Մինթեզված է ալյումինիումի սուլֆատի կոմպլեքսը հեքսամեթիլենդիամինի հետ, որը կարելի է օգտագործել որպես դարադիչ նյութ կաշվի արդյունաբերության մեջ կաշվի ջրակայունության և այլ ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների բարձրացման նպատակով:

ALUMINIUM SULFATE COMPLEX WITH HEXAMETHYLENEDIAMINE AND ITS APPLICATION IN A PROCESS OF NATURAL LEATHER TANNING

S. M. MARKARIAN, V. M. TADEVOSSIAN and V. A. PETROSSIAN

A stable complex of aluminum sulfate with hexamethylenediamine suitable as a tanning agent for improvement of hydrophobicity as well as other physical and mechanical properties of natural leathers has been prepared.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркарян С. М., Тадевосян В. М., Петросян А. А., Петросян В. А. — Кожевенно-обувная промышленность, 1986, № 9, с. 45.
2. Рейтер Л. Г., Померанц Г. Б. — Координационная химия, 1985, т. 2, вып. 12, с. 1677.
3. Киракосянц М. Х. — Применение солей алюминия при дублении. М., Легкая индустрия, 1978, с. 42.
4. Головтеева А. А., Куциди Д. А., Санкин Л. Б. — Лабораторный практикум химии и технологии кожи и меха. М., Легкая и пищевая промышленность, 1982, с. 196, 236, 237.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 54—58 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 542.944

ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ БРОМИРОВАННЫХ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

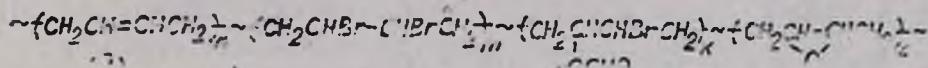
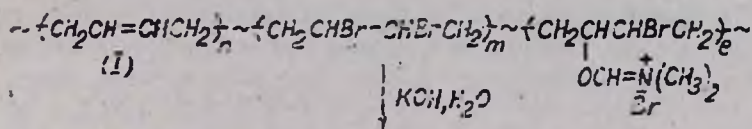
В. А. ПЕТРОСЯН, А. И. БОШНЯКОВА и С. А. ГРИГОРЯН

ОНИЛКП МЛП АрмССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван

Поступило 12 V 1987

Ранее сообщалось о модификации бутадиеннитрильных каучуков введением в их состав различных функциональных групп—дигалогидных, иммонневых, формильных, гидроксильных—путем бромирования в диметилформамиде (ДМФА) и последующего выделения продукта «пассивными» (диэтиловый эфир и др.) [1] или «активными» (вода, метиловый спирт) [2—3] осадителями.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования модифицированных продуктов, полученных при осаждении бромированных в ДМФА при $-10+60^{\circ}$ бутадиеннитрильных каучуков из реакционных смесей водным раствором гидроксида калия. Взаимодействие образовавшихся иммонневых и формильных групп с гидроксидом калия приводит к образованию звеньев, содержащих эпоксидные группы:



где $m+n+1$ (73,3 для СКН-26 и 60 для СКН-40)—количество бутадиевых звеньев в исходном сополимере, мол.%. Значения n , m и l для бромированных полимеров, осажденных нейтральным осадителем и водой, приведены в [1, 2]. В схеме пропущены элементарные звенья акрилонитрила, которые не участвуют в реакциях.

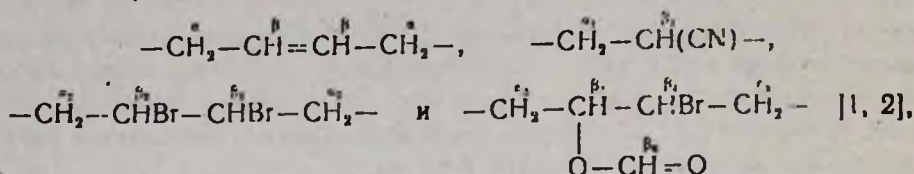
Условия бромирования, методы осаждения и исследования продуктов описаны в работах [1, 2]. Определение эпоксидных групп в продуктах проводили согласно работе [4]. Продукты эпоксидирования бромированных в ДМФА нитрильных каучуков качественно изучались методом ИКС модифицированных продуктов, полученных в различных условиях осаждения, при этом использовались спектры модельного соединения [5].

Согласно работе [5], эпоксидные группы с высокими выходами образуются при взаимодействии формильных групп с гидроксидом калия. Продукт II был получен двумя путями: прямым осаждением продукта бромирования I 20% водным раствором гидроксида калия и переосаждением продуктов гидролиза [2] из диметилформамидных растворов водным раствором гидроксида калия.

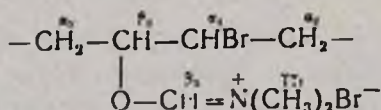
В ИК спектрах продуктов II, полученных прямым осаждением бромированных каучуков водным раствором гидроксида калия, по сравнению со спектрами продуктов I и гидролиза, сохраняется относительная интенсивность поглощений в областях 975 и 2245 см^{-1} ($-\text{CH}=\text{}$ и $\text{C}=\text{N}$ в непрореагировавших звеньях бутадиена и акрилонитрила). Наблюдается снижение интенсивности поглощений в областях 560 , 1170 и 1725 см^{-1} ($\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $-\text{HC}=\text{O}$, соответственно в звеньях прямого бромирования и содержания формильных групп). В спектрах отсутствуют поглощения при 2445 и 2785 см^{-1} ($\text{C}=\text{N}$ и $\text{H}-\text{C}=\text{N}$ в звеньях, содержащих иммониевые группы [1, 2]). Характерным для ИК спектров продуктов II, в отличие от спектров исходного продукта и продукта гидролиза, является появление новых поглощений в областях 890 и 1245 см^{-1} , обусловленное образованием эпоксидных групп [6]. Указанные поглощения, но со сравнительно меньшей интенсивностью, наблюдаются также в ИК спектрах продукта, полученного переосаждением продукта гидролиза водным раствором гидроксида калия. В этих спектрах также отсутствуют поглощения, характеризующие звенья, содержащие иммониевые группы.

В ИК спектрах продуктов II, двукратно осажденных водным раствором гидроксида калия, несколько усиливается интенсивность поглощений при 890 и 1245 см^{-1} , что объясняется углублением процесса эпоксидирования.

В ЯМР спектрах продуктов II, выделенных прямым осаждением продуктов бромирования водным раствором гидроксида калия, по сравнению со спектрами продуктов I, кроме сигналов при 1,96 м. д. (δCH_2), 2,07 м. д. (δCH_2), 2,03 м. д. (δCH_2), 2,28 м. д. (δCH_2), 2,70 м. д. (δCH), 3,87 м. д. (δCH), 4,46 м. д. (δCH), 5,22 м. д. (δCH), 5,60 м. д. (δCH) и 8,33 м. д. (δCH) в



присутствуют также сигналы при 2,69 (δCH) и 3,07 м. д. (δCH) в $\text{R}_1\text{—CH—CH—R}_2$ [7]. Однако отсутствуют сигналы при 2,74 (δCH_2), 2,90 (δCH_2) и 8,06 м. д. (δCH), соответствующие химическим сдвигам протонов иммониевых группировок в



Таким образом, изучение ИК и ЯМР спектров продуктов бромирования в ДМФА нитрильных каучуков, осажденных водным раствором гидроксида калия, показало, что выделение полимера сопровождается гидролизом иммониевых группировок с последующим эпексидированием образовавшихся при гидролизе формильных групп. Остальные звенья макромолекул бромированных каучуков—акрилонитрильные, непрореагировавшие бутадиеновые и звенья прямого бромирования, как и в случае гидролиза [2] и алкоголиза [3], не претерпевают изменений.

Характерно, что продукты II, полученные обоими описанными выше путями, при нагревании не теряют массы и не выделяют ДМФА. Переосаждение этих продуктов водой также не приводит к потере массы, изменению элементного состава и эпексидных групп. Вышеизложенное свидетельствует о полном превращении иммониевых группировок в формильные и эпексидные группы при выделении продуктов бромирования водным раствором гидроксида калия.

Содержание функциональных групп в продуктах эпексидирования бромированных нитрильных каучуков количественно оценивали аналитическим способом с использованием значений n , m и l (полученных при осаждении продуктов бромирования нейтральным осадителем [1]) по анализу —NC—CH— групп, результатов элементного анализа (углерод и бром) и по изменению массы продуктов эпексидирования. Результаты, полученные различными методами, удовлетворительно совпадают. В таблице приведены среднеарифметические значения K и E , определенные вышеуказанными методами.

По данным таблицы, уменьшение количества иммониевых группировок в бромированных нитрильных каучуках (от 31,79 до 7,96 мол.%) приводит к повышению степени превращения в эпоксидные (от 33,60 до 46,23%).

Таблица

Некоторые характеристики продуктов эпоксидирования бромированных в диметилформамиде нитрильных каучуков

Марка исходного каучука	Содержание модифицированных бутадиеновых звеньев в исходных бромированных каучуках, мол. %			Степень эпоксидирования по отношению к исходным каучукам, %	Содержание в продуктах эпоксидирования, %			Содержание эпоксидных и формильных групп в продуктах эпоксидирования, мол. %	
	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>l</i>		углерода	бр. атомы	эпоксидных групп	<i>K</i>	<i>E</i>
СКН-40	11,35	20,78	27,86	106,67	40,79	42,99	3,36	18,31	9,55
	8,61	28,86	22,53	121,06	37,92	48,38	2,73	14,08	8,45
	8,61	28,86	22,53	114,55**	38,61	47,70	3,89	11,14	11,39
	5,64	37,82	16,54	136,64	34,84	53,59	2,10	9,70	6,84
	3,95	45,42	10,63	150,14	32,58	57,57	1,37	6,02	4,61
	1,99	50,05	7,96	159,89	31,27	59,79	1,05	4,28	3,68
СКН-26	11,85	29,66	31,79	139,90	36,58	49,75	3,26	21,11	10,68
	8,30	38,09	26,91	156,96	33,92	54,28	2,63	17,67	9,24
	5,58	48,45	19,27	173,69	31,44	59,06	2,10	11,60	7,67
	3,70	56,81	12,79	188,86	29,62	62,55	1,47	7,18	5,61
	1,86	62,26	9,18	198,01	28,34	64,64	1,05	4,84	4,34

* Обозначения *n*, *m*, *l* и *K* в таблице и тексте аналогичны обозначениям [1].
 $E = l - K$.

** Продукт двукратного осаждения водным раствором гидроксида калия.

Таким образом, в зависимости от характера отношения выбранного осадителя к иммониевым группировкам, содержащимся в продуктах бромирования нитрильных каучуков в среде диметилформамида, можно целенаправленно модифицировать полученные продукты введением в их состав различных количеств дигалогидных, иммониевых, формоксигидных, гидроксильных и эпоксидных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
2. Петросян В. А., Григорян С. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 432.
3. Петросян В. А., Григорян С. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 437.

4. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. — Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., Химия, 1972, с. 51.
5. Roocker A. De., Radzitzky P. — Bull. Soc. Chem. Belge, 1970, v. 71, p. 531; US. Pat. 3714211 (1973).
6. Гонсовская Т. Б., Пономорев Ф. Г., Полуэктов П. Г. Хватов Л. К. — Эпокс. мономеры и эпокс. смолы, Баку, ЭЛМ, 1975, с. 250.
7. Bridgel — Handbook of MMK spectral parameters, Heyden, Inc. v. 2, p. 386.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 58—59 (1989 г.)

УДК 581.192+547.918

ВЕРБАСКОЗИД ИЗ TEUCRIUM HYRCANICUM L.

Г. Б. ОГАНЕСЯН, В. А. МНАЦАКАНЯН, Э. ГАЧ-БАЙТЦ и Л. РАДИЧ

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Центральный исследовательский институт химии ВАН, Будапешт

Поступило 2 XI 1987

Продолжая исследование химического состава надземной части *Teucrium hyrcanicum* L. (Lamiaceae), собранной в Кафанском районе Арм. ССР [1, 2], мы изучили водную фракцию фильтрата сгущенного метанольного экстракта растения, который предварительно был разбавлен водой (1:2) и промыт последовательно бензолом, хлороформом и этилацетатом.

Хроматографией водной фракции на колонках с полиамидом (элюент—вода), затем трехкратно на колонках с силикагелем (элюент—этилацетат—метанол—вода, 90:7:3) и препаративной ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (система растворителей этилацетат—метанол—вода, 9:1:0,5 с 4-кратным пробегом элюента) был получен главный компонент (гликозид)—светло-желтое кристаллическое вещество состава $C_{19}H_{36}O_{15}$, т. пл. 227—230° (метанол) $[\alpha]_D^{25}$ —75,3 (0,51; метанол); R_f 0,66 (Silufol UV-254, этилацетат—метанол—вода, 7:2:1).

Вещество на хроматограмме в УФ свете имеет фиолетовую окраску. Желтая окраска, возникающая при обработке хроматограммы бензидиновым реагентом, со временем переходит в коричневую. Ванилиновый реагент окрашивает вещество в желтый цвет, а 9% водный раствор хлорного железа—в бирюзово-черный.

Щелочным гидролизом гликозида 2% NaOH (6 ч под слоем эфира при комнатной температуре) с последующим подкислением реакционной смеси и экстракцией гидролизата эфиром и бутанолом получено из эфирного извлечения кристаллическое светло-коричневое вещество с т. пл. 192—193° (из бензола), идентифицированное по масс-спектру и ТСХ с 3,4-диокси-*транс*-коричной (кофейной) кислотой. Сухой остаток бутанольной фракции гидролизован 1% H_2SO_4 (3 ч, 100°), получены 3,4-диокси- β -фенилэтанол (идентифицирован по т. пл., ТСХ и масс-спектрометрически), рамноза и глюкоза (БХ).

Ацетилирование гликозида уксусным ангидридом в пиридине приводит к перацетату—бесцветному аморфному веществу состава $C_{47}H_{54}O_{24}$, т. пл. $84-86^\circ$, $[\alpha]_D^{25} -48,7^\circ$ (1,62, хлороформ), R_f 0,2 (хлороформ-эфир, 17:3); 0,83 (хлороформ-метанол, 9:1).

Сопоставление данных элементного анализа, ТСХ, ИК, УФ, 1H , ^{13}C ЯМР и масс-спектров гликозида (и его перацетата) с таковыми образца вербаскозида (и его перацетата), выделенного из *Verbascum georgicum* Benth. [3], показало их идентичность. Вербаскозид- β -(3',4'-дигидроксифенил)этил-О- α -L-рамнопиранозил (1 $\rightarrow$ 3)- β -D-(4-О-кофеил)-глюкопиранозид в семействе яснотковых обнаружен впервые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оганесян Г. Б., Мнацаканян В. А. — Химия природ. соедин., 1977, № 2, с. 215.
2. Gacs-Baitz E., Radics L., Oganessian G. B., Mnatsakanian V. A. — Phytochem. 1978, v. 17, № 11, p. 1967.
3. Агабабян Э. Ю., Арутюнян Л. С., Мнацаканян В. А., Гач-Байцц Э., Радич Л. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 709.

Армянский химический журнал, т. 42, № 1, стр. 59—60 (1989 г.)

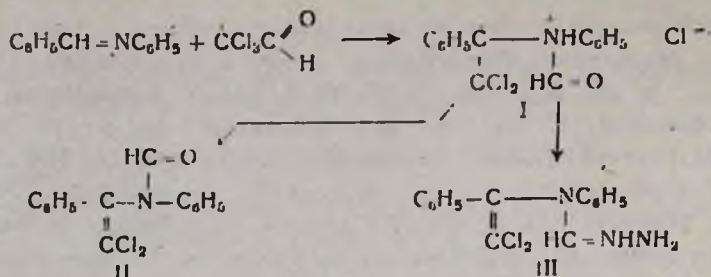
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.446+547.551+547.571

РЕАКЦИЯ БЕНЗАЛЬАНИЛИНА С ХЛОРАЛЕМ

Электрофильное присоединение хлорала по двойной связи замещенных этиленов приводит к хлороспиртам [1]. С целью изучения поведения $C=N$ -связи в реакции с хлоралем нами исследовано взаимодействие последнего с шиффовыми основаниями. Найдено, что бензальанилин не взаимодействует с хлоралем при комнатной температуре, а также при кипячении в эфире и бензоле. Лишь при сплавлении ($120-140^\circ$) или кипячении в ледяной уксусной кислоте образуется соединение, в ИК спектре которого зафиксировано отсутствие полосы поглощения $C=N$ -связи бензальанилина и возникновение новых полос поглощения, характерных для $C=CCl_2$ связи [2], сопряженной с ароматическим ядром и аммониевой группой, а также для N-формильной группы.

Согласно данным элементного анализа, полученное соединение является аддуктом 1:1 и содержит три атома хлора, один из которых—ионный. Приведенные спектрально-аналитические данные хорошо согласуются со структурой I. Взаимодействием гидрохлорида I с водно-спиртовым раствором аммиака получено основание II. Реакцией соединений I и II с избытком гидразингидрата получен гидразон III.



Гидрохлорид α -(*N*-формиланилино)- β,β -дихлорстирола (I). К раствору 1,81 г (0,01 моля) бензальанилина в ледяной уксусной кислоте (5 мл) прибавили 1,47 г (10 ммоль) хлораля и кипятили 5 ч. После охлаждения реакционную смесь, перемешивая, вылили на сухой эфир (300 мл), осадок фильтровали, кипятили в ацетоне (20 мл) и фильтровали горячим. Получили 2,45 г (90%) гидрохлорида I в виде темно-зеленого порошка с т. пл. $> 360^\circ$. Найдено %: C 55,2; H 4,1; Cl 31,9; Cl⁻ 10,9; N 4,5. C₁₅H₁₂Cl₂NO. Вычислено %: C 54,8; H 3,7; Cl 32,4; Cl⁻ 10,8; N 4,3. R_f 0,63 (силуфол, ацетон, пары йода). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1690, 2730 (CH=O); 1595, 1590, 760, 740, 705 (C=C аром.); 1510 (C=CCl₂); 3070 (C—H). УФ спектр, λ_{max} , нм (спирт): 206, 248, 325.

α -*N*-формиланилино- β,β -дихлорстирол (II). Т. пл. $> 360^\circ$. Найдено %: Cl 24,2; N 5,1. C₁₅H₁₁Cl₂NO. Вычислено %: Cl 24,3; N 4,8. R_f 0,70 (силуфол, ацетон, пары йода). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1680, 2735 (CH=O); 1600, 1590, 760, 740, 705 (C=C аром.); 1515, 1510 (C=CCl₂); 3070 (C—H). УФ спектр, λ_{max} , нм (спирт): 208, 248, 325.

Гидразон α -(*N*-формиланилино)- β,β -дихлорстирола (III). Т. пл. 155° . Найдено %: Cl 23,3; N 13,6. C₁₅H₁₃Cl₂N₃. Вычислено %: Cl 23,2; N 13,7. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1630 (C=N); 1590, 760, 740, 705 (C=C аром.); 1515 (C=CCl₂); 3070 (C—H); 3200, 3380 (NH₂). УФ спектр, λ_{max} , нм (спирт): 206, 256.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bryon Gill U., Wallace B. — J. C. S. Chem. Comm., 1977, № 11, p. 380, 1982.
2. Беллами Л. — Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М., Мир, 1971, с. 37.

С. А. АГБАЛЯН,
Г. С. МИКАЕЛЯН,
Ф. С. КИНОЯН,
С. М. АТАШЯН

Институт органической химии
АН Азмянской ССР, Ереван

Поступило 22 V 1987

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

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

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

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

Acta Chemica Scandinavica
Acta chimica academiae scientiarum Hungaricae

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

Compptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie
des Sciences
Gazzetta chimica italiana
Helvetica Chimica Acta
Indian Journal of Chemistry
Industrial and Engineering Chemistry
Inorganic Chemistry
Journal of the American Chemical Society
Journal of Applied Chemistry
Journal of Biological Chemistry
Journal of Chemical Physics
Journal of the Chemical Society (London)
Journal de chimie physique et de physicochimie biologique
Journal of the Electrochemical Society
Journal of Heterocyclic Chemistry
Journal of the Indian Chemical Society
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry
Journal of Organic Chemistry
Journal of Organometallic Chemistry

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

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

Journal of Physical Chemistry
Journal of Polymer Science
Journal für praktische Chemie
Justus Liebig's Annalen der Chemie
Makromolekulare Chemie
Monatshefte für Chemie
Nature (London)
Die Naturwissenschaften
Organic Mass Spectrometry
Organic Magnetic Resonance
Proceedings of the Chemical Society
Proceedings of the Royal Society (London)
Pure and Applied Chemistry
Quarterly Reviews (London)
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Ročniki Chemii
Spectrochimica acta
Tetrahedron
Tetrahedron Letters
Transactions of the Faraday Society
Zeitschrift für analytische Chemie
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Zeitschrift für Chemie
Zeitschrift für Elektrochemie
Zeitschrift für Naturforschung
Zeitschrift für physikalische Chemie (DDR) (BDR)

Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers

J. Phys. Chem.
J. Polym. Sci.
J. pr. Chem.
Lieb. Ann.
Makromol. Chem..
Monatsh. Chem.
Nature
Naturwiss.
OMS
OMR
Proc. Chem. Soc..
Proc. Roy. Soc.
Pure Appl. Chem..
Quart. Rev.
Rec. trav. chim.
Ročzn. chem.
Spectrochim. acta
Tetrah.
Tetrah. Lett.
Trans. Far. Soc.
Z. analyt. Chem.
Z. anorg. allg. Chem.
Z. Chem.
Z. Elektrochem.
Z. Naturforsch.
Z. phys. Chem. (DDR)-
(BDR)
Z. physiol. Chem.

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