

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

Խ Մ Բ Ա Գ Ի Զ Կ Ա Ն Գ Ո Է Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Իսվարյան,  
Մ. Հ. Իննիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,  
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ո. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի  
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. թարգմանչաբ),  
Ի. Ա. Վարդանյան, Ա. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագրի)

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабалян, Ш. О. Бадалян, 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. Ногалян, С. С. Саакян  
(ответ. секретарь), А. Г. Хичатрян

**Հնգեանուր և Գրգիկական Բիմիա**

|                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Փռլայան Ի. Ա., Ղուկասյան Պ. Ս., Նալբանդյան Ա. Բ. — Եթէլենի և աղետիւնի համասեղ հիգրուսը ջրածնի սպիւզերի միջոցով . . . . .                                                                                    | 139 |
| Ղուկասյան Թ. Տ., Մխիթարյան Ռ. Պ. — Դիմեթիլէթանոլամիների օքսիդացման կինետիկական օրենսչափությունները պերօքսիդատ-ամին համակարգում Ag <sup>+</sup> -իոնների ներկայությամբ . . . . .                             | 143 |
| Փիրումյան Գ. Պ., Սկուրլատով Յու. Ի., Մխիթարյան Ա. Հ., Բառովսկայա Լ. Ս., Շամա Ե. Վ. — Հատակային նստվածքադոյացումների ռեզոնանս-վիճակի և կատալիզատ-պերօքսիդային ակտիվության որոշման անալիզի մեթոդիկա . . . . . | 146 |

**Անօրգանական և անալիտիկ Բիմիա**

|                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Հաբուրյանյան Բ. Ս., Հովհաննիսյան Կ. Բ., Հովսեփյան Գ. Շ., Շնպալին Կ. Ա., Հովհաննիսյան Է. Բ. — Կարբոնիլացված ամոքֆ կալցիումի հիդրոմեթա-սիլիկատի ին սպեկտրոսկոպիկ և ազոթրոցիոն ուսումնասիրությունը . . . . .                                                       | 153 |
| Մուրադյան Ա. Բ., Գրիգորյան Օ. Վ., Գրիգորյան Կ. Գ., Գրիգորյան Գ. Հ. — Կլինոպարիտի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխադրեցության ուսումնասիրությունը հիդրոթերմալ պայմաններում: II, Ստացված վերջանյութերի ուսումնասիրությունը ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մեթոդներով . . . . . | 161 |
| Աբաշյան Վ. Կ. — Թազանթ առաջացնող լուծույթների, տերոգլի ազդեցությունը առաջուկ մեխանիկական հատկանիշների վրա . . . . .                                                                                                                                             | 166 |
| Գոյբակյան Ա. Գ., Խաչատրյան Հ. Գ. — Ռեվանոլի սպեկտրալ փական հետազոտությունը . . . . .                                                                                                                                                                            | 170 |
| Առուստամյան Ժ. Մ., Գրիգորյան Լ. Հ., Ասատրյան Կ. Վ. — Դրոմի էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրիկ որոշումը պիրոնին Ժ-ով կեղանջներում . . . . .                                                                                                                               | 173 |

**Օրգանական Բիմիա**

|                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Վարդանյան Ս. Ս., Ավագյան Ա. Ս., Մարգարյան Է. Ա. — Նորը 1,4-բենզոդիօքսանի քիմիայում . . . . .                                                                                                                             | 176 |
| Դովլարյան Վ. Վ., Գամկոյան Տ. Ա., Խաչատրյան Ն. Խ. — α-Մեթիլհիդրօպինա-սիմ-արեադինների սինթեզ . . . . .                                                                                                                     | 187 |
| Դովլարյան Վ. Վ., Գյուլբուդադյան Լ. Լ., Համբարձումյան Է. Ն. — N-Ցիան-N-կարբոմեթօքսիլիլամինա-սիմ-արեադինների միներալիզը և հիդրօպինիլիզը . . . . .                                                                          | 193 |
| Հովհաննիսյան Գ. Ն., Գևորգյան Ա. Ջ., Հակոբյան Զ. Ա., Պողոսյան Գ. Մ. — Իդո-ցիանուրային ցիկլ պարունակող մոնոմերներ և պոլիմերներ: III. Դի- և տրիօքսիմեթիլիդօցիանուրատի հիման վրա պոլի- և օոպոլիմերիտանների սինթեզը . . . . . | 197 |

**Նամակներ Խմբագրությանը**

|                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Բաղդասարյան Հ. Բ., Սարգիսովա Ե. Ա., Իճեկյան Մ. Հ. — 1,3,5-Տրիֆենիլբեն-զոլի առաջացումը աղետոֆենոնի դիօուտիլացիայից քլորալթանի կա-տալիտի քանակությամբ ազդեցությամբ . . . . . | 203 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

# СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

## Общая и физическая химия

|                                                                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Полабян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б.</i> — Совместное гидрирование этилена и ацетона методом спилловера водорода . . . . .                                                  | 139 |
| <i>Гукасян Т. Т., Мхитарян Р. П.</i> — Кинетические закономерности окисления диметилэтанолamina персульфатом калия в присутствии $Ag^+$ . . . .                                         | 143 |
| <i>Пирумян Г. П., Скурлатов Ю. И., Мхитарян А. Г., Батояская Л. О., Штамм Е. В.</i> — Методика анализа редокс-состояния и каталазно-пероксидазной активности донных отложений . . . . . | 146 |

## Неорганическая и аналитическая химия

|                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Арутюнян Б. С., Оганесян К. В., Овсепян Г. Ш., Щепалин К. А., Оганесян Э. Б.</i> — ИК спектроскопическое и адсорбционное исследование структуры карбонизированных форм аморфного гидротетrasilicata кальция . . . . .                                | 153 |
| <i>Мурадян А. Б., Григорян О. В., Григорян К. Г., Григорян Г. О.</i> — Исследование взаимодействия клиноптилолита с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях. II. Изучение продуктов взаимодействия методами физико-химического анализа . . . . . | 161 |
| <i>Абаджян В. К.</i> — Влияние солей пленкообразующих растворов на прочностные характеристики стекла . . . . .                                                                                                                                          | 166 |
| <i>Гайбакин А. Г., Хачатрян А. Г.</i> — Спектрофотометрическое исследование риванола . . . . .                                                                                                                                                          | 170 |
| <i>Арстамян Ж. М., Григорян Л. А., Асатрян К. В.</i> — Экстракционно-флуориметрическое определение хлора пиридинсом Ж в промстоках . . .                                                                                                                | 173 |

## Органическая химия

|                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Вартанян С. О., Авакян А. С., Маркарян Э. А.</i> — Новое в химии 1,4-бензодиоксана . . . . .                                                                                                        | 176 |
| <i>Довлатян В. В., Гомкцян Т. А., Хачатрян Н. Х.</i> — Синтез $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов . . . . .                                                                                        | 187 |
| <i>Довлатян В. В., Гюльбудагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н.</i> — Аммиполлиз и гидразинолиз N-циан-N-карбметоксиадкиламино-симм-триазинов . . .                                                             | 192 |
| <i>Оганесян Д. Н., Геворкян А. Дж., Акопян Э. А., Погосян Г. М.</i> — Мономеры и полимеры с изоциануровыми циклами. III. Полиуретаны на основе ди- и триоксиметилольных производных циануровой кислоты | 197 |

## Письма в редакцию

|                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Багдасарян Г. Б., Саркисова Е. А., Инджикян М. Г.</i> — Образование 1,3,5-трифенилбензола из дибутилацетата ацетофенона под действием каталитических количеств хлористого водорода . . . . . | 203 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Poladian E. A., Ghukassian P. S., Nalbandian A. B.</i> — Simultaneous Hydrogenation of Ethylene and Acetone by Spillover Method . . . . .                                                                    | 139 |
| <i>Ghoukassian T. T., Mkhitarian R. P.</i> — Kinetic Regularities of Dimethylaminoethanol Oxidation in Persulfate-Amine System in the Presence of $Ag^+$ Ions . . . . .                                         | 143 |
| <i>Piroumian G. P., Skourlatov You. I., Mkhitarian A. H., Batovskaya L. O., Shtamm E. V.</i> — A Method for Determination of Redox-Condition and Catalase-Peroxidase Activity of the Bottom Sediments . . . . . | 146 |

## Inorganic and Analytical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Haroutyunian B. S., Hovhannissian K. B., Hovseplan G. Sh., Shepatin K. A., Hovhannissian E. B.</i> — IR-Spectroscopic and Adsorption Study of Structure of Carbonated Forms of Amorphous Calcium Hydrometasilicate . . . . .                    | 153 |
| <i>Mouradian A. B., Grigorian O. V., Grigorian K. G., Grigorian G. H.</i> — A Study of Interaction of Clinoptilolite with Calcium Hydroxide Under Hydrothermal Conditions. II, A Study of Reaction Products by Physico-Chemical Analysis . . . . . | 161 |
| <i>Abajian V. K.</i> — An Influence of Sols of Film-Producing Solutions on Strength Characteristics of Glass . . . . .                                                                                                                             | 166 |
| <i>Gaybukian A. G., Khachatryan H. G.</i> — A Spectrophotometric Investigation of Rivanol . . . . .                                                                                                                                                | 170 |
| <i>Arstamian Zh. M., Grigorian L. H., Assatryan K. V.</i> — Extraction-Fluorimetric Determination of Chromium by Pyronine G in Waste Waters . . . . .                                                                                              | 173 |

## Organic Chemistry

|                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Vardanian S. O., Avagian A. S., Margarian E. A.</i> — New Aspects in the Chemistry of 1,4-Benzodioxane . . . . .                                                                                                                | 176 |
| <i>Dovlatian V. V., Gomktsian T. A., Khachatryan N. Kh.</i> — Synthesis of $\alpha$ -Methylhydrazino-s-triazines . . . . .                                                                                                         | 187 |
| <i>Dovlatian V. V., Gytubudaghtian L. L., Ambartsunian E. N.</i> — Aminolysis and Hydrazinolysis of N-Cyano-N-carbomethoxyalkylamino-s-triazines . . . . .                                                                         | 192 |
| <i>Hovhannissian D. N., Gevorgian A. J., Hakobian Z. A., Poghosian G. M.</i> — Monomers and Polymers Containing Isocyanuric Ring. III, Polyurethanes on the Basis of Di- and Trioximethylol Derivatives of Cyanuric Acid . . . . . | 197 |

## Letters of the Editor

|                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Baghdassarian H. B., Sarkissova E. A., Injikian M. H.</i> — 1,3,5-Triphenylbenzene Formation from Dibutylacetal of Acetophenone Under the Influence of Catalytic Quantity of Hydrochloric Acid . . . . . | 203 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

# СОВМЕСТНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНА И АЦЕТОНА МЕТОДОМ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛЗАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987

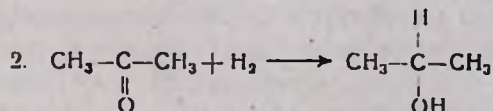
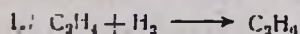
Изучено совместное гидрирование этилена и ацетона с помощью спилловера водорода. Показано, что при  $T=370$  К этилен ингибирует восстановление ацетона. Установлено, что адсорбированный на поверхности цеолита ацетон с прекращением подачи реагентов подвергается быстрой гидрогенизации.

Рис. 3, библиограф. ссылки 8.

В работах [1—3] было показано, что активированный гидридами водород на инертных поверхностях ( $\text{SiO}_2$ , цеолит) при сравнительно низких температурах ( $T < 370$  К) реагирует с этиленом [1], ацетальдегидом [2] и ацетоном [3], приводя к образованию этана, этилового и изопропилового спиртов, соответственно.

Гидрогенизация органических соединений, в которых одновременно имеются  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$  ненасыщенные связи, методом спилловера водорода представляет существенный интерес, т. к. на одном и том же активаторе водорода, варьируя только инертный носитель, можно селективно менять направление процесса.

Из сравнения энергий разрыва  $\text{C}=\text{C}$  (615 кДж/моль) и  $\text{C}=\text{O}$  связи (715 кДж/моль) [4], а также тепловых эффектов реакций 1 и 2 ( $Q_1 - Q_2 \approx 70$  кДж/моль)



можно предположить, что гидрогенизация по  $\text{C}=\text{C}$  связи будет протекать легче. Однако в [5] показано, что в ряде случаев, в одной и той же молекуле гидрогенизация по  $\text{C}=\text{O}$  связи протекает селективнее, чем гидрогенизация по  $\text{C}=\text{C}$  связи. В настоящей работе изучено совместное гидрирование этилена и ацетона с помощью спилловера водорода.

Методика эксперимента аналогична использованной в [2, 3]. Реактор из пирексового стекла ( $d=1,5$  см) помещался вертикально в электропечь. В середине реактора на пирексовую сетку насыпался слой порошка активного компонента  $\text{ZrNiH}_3$  толщиной 5 мм. Над катализатором помещали слой инертного носителя—цеолита типа NaY с размером частиц 0,2 мм. Основной поток водорода со скоростью 12 мл/мин подавался снизу через активный компонент в зону реакции. Реагенты в смеси с водородом со скоростью 3 мл/мин подавались на инертный носитель. Проводился хроматографический анализ реагентов и продуктов реакций.

На рис. 1 представлены данные по совместной гидрогенизации этилена и ацетона при  $T=370\text{K}$ ,  $P_{\text{эц}} = P_{\text{эт}} = 9,5 \text{ торр}$ . В этих условиях при раздельной подаче этилен полностью превращается в этан [1], а ацетон — в изопропанол [3].

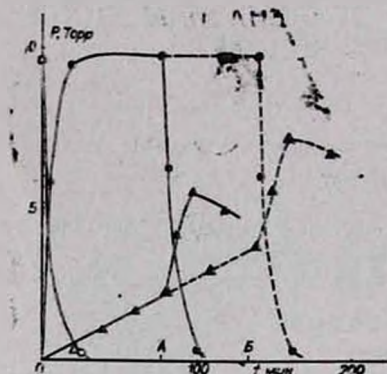


Рис. 1. Кинетика расходовании этилена (о), ацетона (Δ), накопления этана (●) и изопропанола (▲) в условиях совместного гидрирования этилена и ацетона при  $T = 370\text{K}$ ,  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = P_{\text{эц}} = 9,5 \text{ торр}$ . А и Б — время прекращения подачи реагентов.

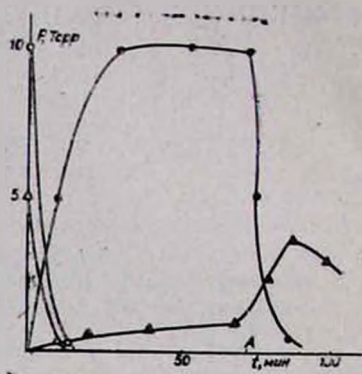


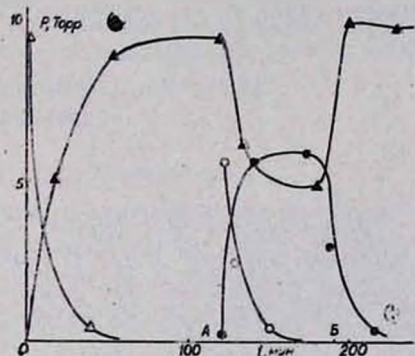
Рис. 2. Кинетика расходовании этилена (о) и ацетона (Δ), накопления этана (●) и изопропанола (▲) при  $T = 370\text{K}$ ,  $P_{\text{эц}} = 10 \text{ торр}$ ,  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 5 \text{ торр}$ . А — время прекращения подачи реагентов.

При совместной подаче, как видно из рис. 1, концентрация исходных веществ — этилена и ацетона резко падает с ростом времени эксперимента; при этом, как и можно было ожидать, концентрация этана растет, достигая предельного значения, равного концентрации этилена, т. е. этилен полностью превращается в этан. Изопропиловый спирт образуется в меньших количествах и его концентрация мало растет. Ацетон при этом полностью адсорбируется на цеолите, о чем свидетельствует его отсутствие в продуктах реакции. При  $t=80 \text{ мин}$  гидрогенизации подвергается лишь 23% исходного ацетона. На 80-ой минуте ( $t=A$ ) была прекращена подача реагентов в реакционную зону. При этом концентрация этана сразу упала, а концентрация изопропанола не только не падает, а наоборот, растет, достигая на 100 минуте максимального значения (55% от исходного ацетона). Дальнейшее увеличение времени эксперимента приводит к медленному уменьшению концентрации изопропанола.

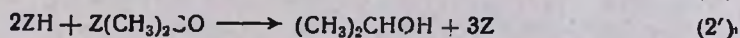
Полученные данные можно объяснить тем, что и ацетон, и этилен сначала адсорбируются на поверхности инертного носителя, затем этилен восстанавливается, а ацетон накапливается и постепенно распределяется по всей поверхности. При прекращении потока реагентов концентрация этана падает, т. е. на поверхности нет этилена, а адсорбированный ацетон в отсутствие ингибирующего действия этилена начинает восстанавливаться. Как видно из рис. 1, при том времени контакта, когда концентрация этана (этилена) минимальная и на поверхности нет этилена, достигается максимальный выход изопропанола. Специальными

С прекращением подачи реагентов при более длительном проведении опытов (рис. 1, т. Б, пунктирная линия) концентрация этана в промежутке А-Б остается практически неизменной, а концентрация изопропанола слабо растет. При  $t = 140$  мин гидрогенизации подвергается 30% исходного ацетона. После прекращения потока, как и прежде, концентрация этана падает, а концентрация изопропанола сначала растет, достигая максимального значения, затем падает. Максимальная концентрация изопропанола в этом случае больше, чем в первом случае, что можно объяснить большими концентрациями адсорбированного ацетона.

Рис. 3. Влияние добавок этилена (о) на кинетику гидрирования ацетона (Δ), при  $T=370$  К,  $P_{\text{ац}}=9,5$  торр. ● — этан, ▲ — изопропанол, А — время подачи этилена, Б — время прекращения подачи этилена.



Таким образом, восстановление этилена и ацетона с помощью спилловера водорода (инертный носитель—цеолит) можно объяснить конкуренцией реакций:



141

ражениями трудно объяснить тот факт, что даже небольшие добавки этилена (1,5—2 торр) значительно влияют на процесс восстановления ацетона. Имея в виду, что ацетон хорошо адсорбируется на катализаторах, содержащих  $Al_2O_3$  [6], можно предположить, что в присутствии этилена меняются адсорбция и скорость химического превращения ацетона на поверхности.

Изменение инертного носителя может влиять на конкуренцию реакций (1') и (2'). Необходимо отметить, что ингибирующее действие этилена наблюдалось также при окислении ацетальдегида [7] и пропана [8]. Авторами [7] показано, что ингибирующее действие этилена в этом случае невозможно объяснить, исходя только из конкуренции гомогенных реакций. Оно связывается с тем, что этилен ингибирует гетерогенную реакцию распада пероксиуксусной кислоты. Нам кажется, что и в работе [8] существенную роль могут играть гетерогенные реакции под действием этилена.

Таким образом, результаты, полученные по влиянию добавок этилена на процессы восстановления и окисления различных соединений, свидетельствуют о том, что этилен, взаимодействуя с поверхностями, существенно влияет на протекающие на них другие процессы.

### Էթիլենի և ացետոնի շախմատիկ շիֆոնիմը ջրածնի սպիլովերի միջոցով

Է. Ա. ՓՈԼԱԴՅԱՆ, Պ. Ս. ԳՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է էթիլենի և ացետոնի համատեղ հիդրոմը ջրածնի սպիլովերի միջոցով: Ցույց է տրված, որ  $T=370\text{ K}$  էթիլենը արգելակում է ացետոնի վերականգնումը: Հաստատված է, որ ռեագենտների հոսքը դադարեցնելիս ջեոլիտի մակերևույթին ադսորբված ացետոնը փոխարկվում է իզոպրոպիլ սպիրտի:

### SIMULTANEOUS HYDROGENATION OF ETHYLENE AND ACETONE BY SPILLOVER METHOD

E. A. POLADIAN, P. S. GHUKASSIAN and A. B. NALBANDIAN

Simultaneous hydrogenation of ethylene and acetone by spillover method has been studied. It has been shown that a presence of ethylene hinders the reduction of acetone at 370 K. It has been also shown that acetone adsorbed on the surface of zeolite undergoes a rapid hydrogenation as soon as the reagents feeding was over.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 274, № 6, с. 1417.
2. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 510.
3. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 4, с. 246.
4. Pauling — The Chemical bond. Cornell Univ. Press, 1967.
5. Motber H., Lin W. M. — J. of Catal., 1984, v. 85, № 1, p. 85.

6. Trlpolsky A. J., Pavlenko N. V., Talbiz G. M., Golodets G. J. — Reaction kinetics and Catal. letters, 1983, v. 367, № 3—4, p. 367.  
 7. Пароникян Д. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 337.  
 8. Саядян Р. А., Гукасян П. С., Мантасян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 85.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 143—146 (1989 г.)

УДК 541.1+531.1

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ДИМЕТИЛЭТАНОЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ $\text{Ag}^+$ .

Т. Т. ГУКАСЯН и Р. П. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 VII 1987

Исследована кинетика реакции персульфата калия с диметиламиноэтанолом в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$  при температурах 20—35°.

Установлено, что увеличение концентрации  $\text{Ag}^+$  приводит к уменьшению скорости поглощения кислорода. Дан вероятный механизм акта инициирования реакции. Закон скорости реакции описывается уравнением:

$$W = k_{\text{эф}} [\text{Ag}^+]^{1/2} [\text{A}] [\text{P}]^0 [\text{O}_2]^0$$

Рис. 4, библ. ссылок 2.

В работах [1, 2] изучено каталитическое влияние ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на кинетические закономерности реакции персульфата калия с аминэтанолом в водных растворах, атмосфере азота и в присутствии кислорода при разных температурах. Однако особенности окисления аминспиртов в зависимости от их природы и структуры в присутствии персульфатов и ионов металлов переменной валентности мало изучены.

Нами поставлена задача исследовать реакцию между персульфатом калия и диметиламиноэтанолом в водной среде в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$ .

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Окисление аминспиртов исследовали при помощи аппарата «Варбург». Использовали  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  марки «ч.» после 4-кратной перекристаллизации из воды. Полученные кристаллы высушивались при 40° до постоянной массы. Чистота продукта, определенная йодометрически, составляла 99,9%.

Диметиламиноэтанол очищали перегонкой при 9 торр в среде азота. Была отобрана фракция с т. кип. 45°,  $n^{20} = 1,4440$ ,  $d = 0,889$ . Растворы были приготовлены в бидистиллированной воде.

Использован  $\text{AgNO}_3$ , марки «ч. д. а.».

На рис. 1 приведена зависимость поглощения кислорода каталитической системой персульфат—диметиламиноэтанол в присутствии ионов серебра. На оси ординат отложены значения объемов поглощенного кислорода в микролитрах. Как видно, с увеличением концентрации  $\text{Ag}^+$

скорость поглощения кислорода падает. Используя численные значения скоростей поглощения кислорода рассматриваемой системы, получили порядок реакции по катализатору, равный 0,5. Это говорит в пользу того, что катализатор участвует в начальных реакциях комплексообразования между аминоспиртом и персульфатом, соответственно.

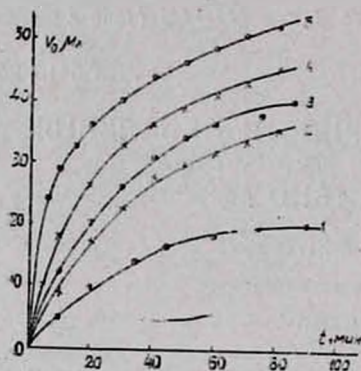


Рис. 1. Зависимость поглощения кислорода от времени при изменении концентрации ионов  $Ag^+$ , моль/л:  $[Ag^+] = 0,002$  (1),  $[Ag^+] = 0,0007$  (2),  $[Ag^+] = 0,0005$  (3),  $[Ag^+] = 0,002$  (4),  $[Ag^+] = 0,000125$  (5).

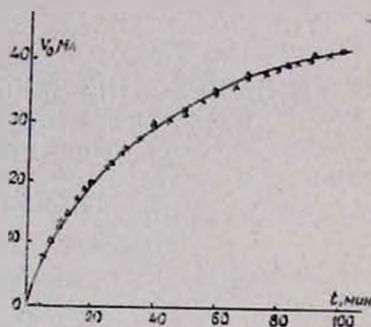


Рис. 2. Зависимость поглощения кислорода от времени при разных концентрациях персульфата калия, моль/л:  $[A] = 0,0$ ,  $[Ag^+] = 0,0005$ ,  $(x) = 0,01$ ,  $(\bullet) = 0,02$ ,  $(\nabla) = 0,04$ .

При исследовании влияния начальных концентраций основных компонентов изучаемой системы на общую скорость поглощения кислорода оказалось, что персульфат калия практически не влияет на общую скорость поглощения (порядок реакции по персульфату нулевой (рис. 2), в то время как последняя сильно зависит от концентрации аминоспирта (рис. 3)). Как видно из рис. 3, с повышением концентрации амина в системе увеличивается скорость поглощения кислорода. Однако при концентрации аминоспирта в интервале  $0,01 \div 0,03$  м/л кривая поглощения проходит через максимум, место расположения которого зависит от содержания аминоспирта. С повышением концентрации аминоспирта в указанном интервале максимум смещается вправо относительно координат времени.

Появление максимума на кривых 1—3 (рис. 3) и дополнительное газовыделение системой, приводящее к затормаживанию поглощения кислорода, по всей вероятности, связаны либо с выделением альдегидов, либо кислорода в результате распада переменных функциональных групп.

Как в данной работе, так и в [3] при мольном соотношении  $[A]/[P] = 2$  и более газовыделение практически не наблюдается. При увеличении абсолютного соотношения  $[A]/[P]$  увеличивается и скорость поглощения кислорода. Порядок по амину равен единице. Отметим, что при разной начальной концентрации аминоспирта, персульфата и ионов серебра скорость поглощения кислорода не зависит от его парциального давления, что указывает на нулевой порядок реакции по кислороду.

Таким образом, можно прийти к заключению, что механизмы и кинетические закономерности окисления аминоспиртов в системе зависят от концентрации ионов серебра. Порядок суммарной скорости реакции по персульфату калия равен нулю. Это свидетельствует о том, что первичные активные центры ( $\text{SO}_4^-$  ион-радикал) в основном образуются в результате распада промежуточного комплекса  $(\text{AgAP})^+$  (А-аминоспирт, Р-персульфат калия) и не зависят от начальной концентрации персульфата. Образование таких комплексов можно представить следующим механизмом:

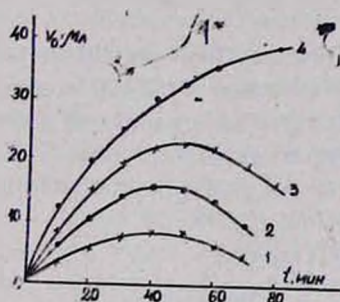
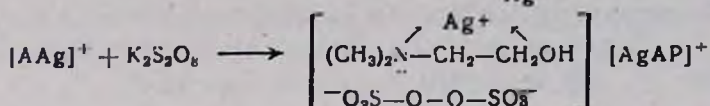
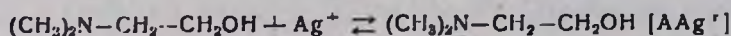


Рис. 3. Зависимость поглощения кислорода от времени при  $[\text{Ag}^+] = 0.01$  (1), 0.02 (2), 0.03 (3), 0.04 (4), моль/л.  $[\text{P}] = 0.02$  моль/л,  $[\text{Ag}^+] = 0.0005$  моль/л.

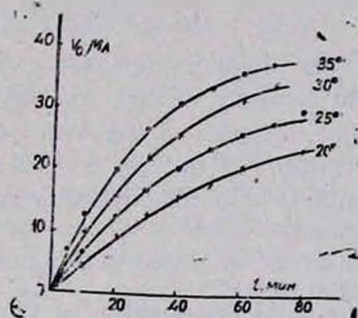


Рис. 4. Зависимость поглощения кислорода от времени в температурном интервале 20—35,  $[\text{P}] = 0.02$ ,  $[\text{A}] = 0.04$  и  $[\text{Ag}^+] = 0.0005$  моль/л.

Общую скорость каталитического окисления диметиламиноэтанола в системе персульфат—амин в присутствии ионов серебра можно представить в виде:

$$W = k_{\text{эф}} [\text{Ag}^+]^{1/2} [\text{A}] [\text{P}]^0 [\text{O}_2]^0.$$

Уравнение справедливо только при условиях:

$$[\text{P}] \gg [\text{Ag}^+], \quad [\text{A}]/[\text{P}] = 2, \quad [\text{O}_2] \gg [\text{A}] \text{ и } [\text{P}].$$

На рис. 4 представлена зависимость поглощения кислорода от температуры. Эффективная энергия активации оказалась равной 28 кДж/моль.

ԴԻՄԵԹԻԼԵԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ  
ՕՐԻՆԱԶՄՓՈԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ-ԱՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ  
Ag<sup>+</sup> ԻՈՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ք. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ռ. Պ. ՄԻՔԱՐԳՅԱՆ

Հետազոտված է դիմեթիլամինաէթանոլի հետ կալիումի պերսուլֆատի ու եակցիայի կինետիկան Ag<sup>+</sup> իոնների ներկայությամբ 20-ից մինչև 35° ջերմաստիճաններում:

Օգտագործված է թթվածնի կլանման մեթոդը:

Հաստատված է, որ  $\text{Ag}^+$ -ի կոնցենտրացիայի մեծացումը հասցնում է թթվածնի կլանման արագության փոքրացման, որը բացատրվում է  $\text{Ag}^+$  իոնների մասնակցությամբ կինետիկական շղթայի հատման պրոցեսում: Իեակցիայի արագության մակրոկինետիկական օրենքն արտահայտվում է հետևյալ հավասարմով:

$$W = k_{\text{эф}} [\text{Ag}^+]^{1/2} [\text{P}]^0 [\text{O}_2]^0 [\text{A}]$$

Տրված է ռեակցիայի հարուցման ակտի հավանական մեխանիզմը: Իեակցիայի արդյունավետ ակտիվացման էներգիան հավասար է 28 կՋ/մոլ:

## KINETIC REGULARITIES OF DIMETHYLAMINOETHANOL OXIDATION IN PERSULFATE-AMINE SYSTEM IN THE PRESENCE OF $\text{Ag}^+$ IONS

T. T. GHOUKASSIAN and R. P. MKHITARIAN

The kinetics of dimethylaminoethanol-potassium persulfate reaction in the presence of  $\text{Ag}^+$  ions has been investigated by using oxygen absorption method. It has been determined that an increase of  $\text{Ag}^+$  ions concentration results in a decrease of oxygen absorption rate. The macrokinetic law of the reaction rate could be expressed by the following equation.

$$W = k_{\text{eff}} [\text{Ag}^+]^{1/2} [\text{P}]^0 [\text{O}_2]^0 [\text{A}]$$

The probable mechanism of the initial act has been proposed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гукасян Т. Т., Мхитарян Р. П., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, стр. 897.
2. Бейлерян Н. М., Гукасян Т. Т., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 3, стр. 225.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 146—153 (1989 г.)

УДК 574.6

## МЕТОДИКА АНАЛИЗА РЕДОКС-СОСТОЯНИЯ И КАТАЛАЗНО- ПЕРОКСИДАЗНОЙ АКТИВНОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Г. П. ПИРУМЯН, Ю. И. СКУРЛАТОВ, А. Г. МХИТАРЯН,  
Л. О. БАТОВСКАЯ и Е. В. ШТАММ

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

Поступило 26 I 1987

Разработана методика анализа малых концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии лавесси донных отложений. С применением этой методики изучены окислительно-восстанови-

тельные свойства и каталитические особенности донных отложений оз. Севан в каталазно-пероксидазных процессах разложения  $H_2O_2$ . Предложены новые параметры для оценки качественного состояния донных отложений.

Рис. 2. Библ. ссылок 13.

Донные отложения играют большую роль в формировании качества водной среды природных водоемов [1]. С одной стороны, захороненные в донных отложениях органические вещества служат источником питания для гетеротрофных организмов, с другой—служат местом ионов тяжелых металлов [2]. В случае металлов переменной валентности состояние их окисления зависит от редокс-характеристик донных отложений. Переход от окислительных к восстановительным условиям сопровождается восстановлением ионов металлов. При этом ионы  $Fe(II)$ ,  $Mn(II)$  могут переходить из донных отложений в водную среду, где они вновь окисляются до  $Fe(III)$ ,  $Mn(III, IV)$  [2] и в составе органо-минеральных взвешенных частиц оседают из водной толщи в донные отложения, оказывая существенное влияние на динамику внутриводоемных окислительно-восстановительных процессов с участием  $H_2O_2$  и веществ восстановительной природы, участвующих в формировании редокс-состояния водной среды [3, 4].

В связи с этим редокс-состояние донных отложений, содержание и скорость образования в них веществ, эффективно взаимодействующих с  $H_2O_2$ , каталитическая активность донных отложений в отношении процессов с участием  $H_2O_2$  представляются важными параметрами при оценке экологического состояния водоема. Систематические наблюдения этих параметров в литературе отсутствуют, в то же время редокс-процессам в донных отложениях придается важное значение в механизме химической трансформации загрязняющих веществ [5].

### Экспериментальная часть

В основе предлагаемых методов анализа редокс-характеристик донных отложений лежит методика определения малых концентраций  $H_2O_2$ , основанная на пероксидажном окислении лейко-оснований красителей кристаллического фиолетового (ЛКФ) [6] или F-замещенного малахитового зеленого (ЛМЗ) [7].

Суть метода заключается в появлении интенсивного поглощения света при длине волны 592 (ЛКФ) или 630 нм (ЛМЗ) при смешении проявляющего раствора (лейко-основание, пероксидаза хрена (ПХ), ацетатный либо фосфатный буфер,  $pH=4,5$ ) с анализируемой пробой. Окраска появляется вследствие пероксидажного окисления лейко-оснований красителей.

Коэффициент молярного поглощения красителей близок к  $10^5 M^{-1} cm^{-1}$ , поэтому чувствительность метода достигает  $\approx 10^{-7} M H_2O_2$ .

Исходные растворы: ЛКФ (ЛМЗ)—50 мг в 100 мл 0,5%  $HCl$ ; ПХ—40 мг на 10 мл дистиллированной воды или 0,2 М ацетатного буфера; ацетатный буфер (АБ)—2М,  $pH=4,5$ ; фосфатный буфер (ФБ)—0,1 М,  $pH=4,3$ .

При использовании ЛКФ возможно предварительное смешение всех компонентов «проявителя»: на 10 мл раствора берется 4 мл АБ, 0,5 мл ПХ и 1 мл ЛКФ. Обычно к 9 мл анализируемой пробы добавляется 1 мл «проявителя». При этом в силу малой растворимости ЛКФ содержание  $\text{H}_2\text{O}_2$  в пробе не должно превышать  $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ . При использовании ЛМЗ к 10 мл пробы последовательно добавляются компоненты «проявителя»: 0,4 мл ФБ, 0,2 мл ЛМЗ, 0,1 мл ПХ. При использовании обоих красителей для определения вероятного фонового поглощения содержащихся в воде веществ-окислителей измеряют оптическую плотность пробы с добавкой всех компонентов проявителя, за исключением ПХ. По сравнению с ЛКФ окраска раствора в случае ЛМЗ устойчива и может сохраняться неизменной в течение долгого времени. Фиолетовая окраска, возникающая при пероксидажном окислении ЛКФ, неустойчива, особенно под действием УФ света.

Перед началом анализа необходимо построить калибровочный график. Для этого перекись водорода с известной концентрацией (устанавливается перманганатометрическим титрованием) последовательно разбавляется до концентраций  $10^{-7}$ ;  $3 \cdot 10^{-7}$ ;  $10^{-6}$ ;  $3 \cdot 10^{-6}$ ;  $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$  и после добавления к 9 мл полученных растворов по 1 мл «проявителя», измеряются величины оптической плотности в области поглощения красителей. Для регистрации оптической плотности может быть использован любой спектрофотометр или фотоколориметр. Погрешность определения  $\text{H}_2\text{O}_2$  с применением фотоколориметрической методики составляет 3—10% (в зависимости от концентрации).

Для приготовления растворов брали стандартные химреактивы, за исключением синтезированного, как описано в [7], ЛМЗ. Лейко-основания эффективно сорбируются взвешенными частицами, в силу чего анализируемые пробы необходимо центрифугировать либо фильтровать через предварительно прокипяченные в дистиллированной воде микропористые стеклянные фильтры ( $\leq 0,45 \text{ мкм}$ ).

Пробы донных отложений отбирали с помощью батометра. Анализу подвергали только верхний (2—3 см) слой ила. Анализировали либо свежесобранные влажные пробы, либо высушенные. Результаты относили на сухой вес осадка.

Опыты проводили при комнатной температуре.

#### Методика определения редокс-состояния донных отложений

Для определения редокс-состояния донных отложений к анализируемой пробе добавляли  $\text{H}_2\text{O}_2$  и с помощью пероксидазной методики измеряли количество  $\text{H}_2\text{O}_2$ , участвующее в пероксидажном окислении лейко-основания красителя. При этом возможны две ситуации. Одна — когда в донных отложениях присутствуют восстановители (например, сорбированные ионы металлов в восстановленной форме), относительно быстро взаимодействующие с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Вводя разные добавки  $\text{H}_2\text{O}_2$ , можно эти восстановители оттитровать. Другая ситуация — в водной среде присутствуют субстраты пероксидазной реакции, конкурирующие с лейко-основанием красителя. При наличии такой конкуренции в пробе по сравнению с дистиллированной водой изменяется наклон кали-

бровочного графика «добавки  $\text{H}_2\text{O}_2$ —регистрируемая окраска». Если же субстраты в пробе более эффективны, чем лейко-основание, то в калибровочном графике появится отрезок, отсекаемый на оси абсцисс: до той поры, пока субстраты не будут полностью окислены, перекись водорода в пробе не регистрируется (не участвует в окислении лейко-основания).

Используемые в работе лейко-основания обладают различной реакционной способностью в отношении пероксидазной реакции: ЛКФ гораздо более реакционноспособно, чем ЛМЗ. Поэтому при их совместном использовании можно судить о субстратных свойствах содержащихся в пробе органических веществ.

На практике может встретиться и такая ситуация, когда часть вводимой в пробу  $\text{H}_2\text{O}_2$  быстро взаимодействует с сорбированными восстановителями (содержащиеся в воде конкурентные субстраты пероксидазной реакции) и, кроме того, перекись водорода каталитически распадается в относительно медленных каталазно-пероксидазных процессах.

Возможность присутствия в донных отложениях сильных окислителей, способных окислить  $\text{H}_2\text{O}_2$  до  $\text{O}_2$ , также не исключается.

Эта возможность проверена с помощью тех же лейко-оснований в присутствии окислителя. В опыте без добавок пероксидазы и  $\text{H}_2\text{O}_2$  окраска появляется [8].

Практическое применение методики сводится к следующему. Навески 100—500 мг (либо заданный объем влажной пробы) донных отложений вносят в 9 мл дистиллированной воды и в условиях тщательного перемешивания с помощью магнитной мешалки добавляют в полученную взвесь определенное количество  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $10^{-7}$ — $10^{-4}$  М), доводя объем до 10 мл. Время контакта  $\text{H}_2\text{O}_2$  со взвесью фиксируют. В зависимости от введенного количества  $\text{H}_2\text{O}_2$  анализируют весь раствор, либо часть его после разбавления дистиллированной водой до 10 мл так, чтобы содержание  $\text{H}_2\text{O}_2$  в анализируемой пробе не превышало  $5 \cdot 10^{-6}$  М. После центрифугирования смеси к 9 мл надосадочной жидкости добавляют 1 мл «проявителя» (единовременно либо последовательными добавками компонентов). Центрифугирование проводят через различные времена контакта  $\text{H}_2\text{O}_2$  со взвесью донных отложений с тем, чтобы экстраполировать наблюдаемые значения остаточного содержания  $\text{H}_2\text{O}_2$  на «нулевой» момент времени. Такая экстраполяция необходима, если при контакте с донными отложениями уменьшение регистрируемого с помощью ЛКФ и ЛМЗ содержания  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит не только за счет присутствия веществ восстановительной природы, но и за счет каталитических свойств самих донных отложений. Типичные калибровочные графики титрования донных отложений перекисью водорода приведены на рис. 1.

Видно, что вещества восстановительной природы в донных отложениях в случае ЛМЗ приводят к отсечению отрезка на оси абсцисс. Величина отрезка дает численное значение содержания в донных отложениях субстратов пероксидазной реакции более эффективных, чем ЛМЗ. В условиях рис. 1 это содержание соответствует  $5 \cdot 10^{-7}$  г-экв/г

сухого осадка. Величина отрезка, отсеченного на оси абсцисс, пропорциональна количеству донных отложений.

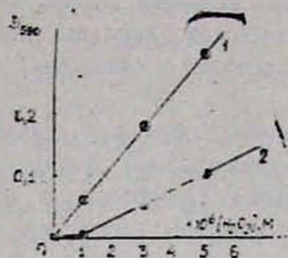


Рис. 1. Калибровочные графики: зависимость  $D$  от концентрации  $H_2O_2$ . пр. 1—в дистиллированной воде, пр. 2—определение  $H_2O_2$  с применением ЛМЗ для навески донных отложений 20 мг/10 мл. (Высушенная проба донных отложений взята в районе впадения р. Арпа в оз. Севан, глубина—5 м, сентябрь 1986 г.). Ширина кюветы—1 см.

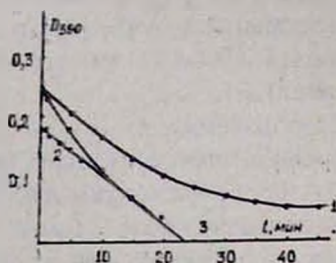


Рис. 2. Кинетические кривые разложения  $H_2O_2$  на взвесь донных отложений оз. Севан: кр. 1, 2— $[H_2O_2] = 10^{-5} M$ , кр. 3— $[H_2O_2] = 10^{-4} M$ . Навеска сухого вещества донных отложений в случае кр. 1, 2—10 мг/мл, кр. 3—20 мг/мл; разбавление проб дистиллированной водой в отношении кр. 1—1:2, кр. 2—3:10, кр. 3—1:20. (Пробы в случае кр. 1, 3 взяты в районе впадения р. Арпа в оз. Севан, глубина—5 м; пробы кр. 2 взяты в районе бухты Арланиш, глубина—30 м).  $T=20^\circ$ , ширина кюветы—1 см.

При наличии в донных отложениях катализаторов процессов пероксидазного окисления (например, иммобилизованных пероксидаз) при контакте со взвесью перекись водорода может окислять ЛКФ или ЛМЗ и без участия ПХ «проявителя».

#### Методика определения каталазно-пероксидазной активности донных отложений

Для измерения каталазной активности донных отложений до последнего времени применялся метод, основанный на измерении объема выделившегося кислорода [9]. Недостаток этого метода связан с применением высоких ( $\geq 10^{-2} M$ ) концентраций  $H_2O_2$ , приводящих к разрушению органо-минерального комплекса донных отложений и гибели микроорганизмов. Нами предложена методика с применением малых исходных концентраций  $H_2O_2$ , основанная на изучении кинетики распада  $H_2O_2$  при контакте со взвесью донных отложений в дистиллированной воде или буферном растворе. Через определенные промежутки времени отбирали пробы по 10 мл (при  $[H_2O_2] \leq 5 \cdot 10^{-6} M$ ) или соответственно разбавленные (при больших  $[H_2O_2]$ ), в которых после центрифугирования определяли остаточную концентрацию  $H_2O_2$ . Типичные кинетические кривые приведены на рис. 2. Воспроизводимость кинетических данных составляет 5—10%.

При используемых в экспериментах относительно низких концентрациях взвешенных частиц скорость реакции не зависит от интенсив-

ности перемешивания, что указывает на протекание процесса в кинетической области. При 3-кратной отмывке в дистиллированной воде каталитическая активность донных отложений сохраняется.

Из рис. 2 видно, что в зависимости от типа донных отложений встречаются две ситуации—когда кинетика разрушения  $H_2O_2$  описывается экспоненциальной кривой (первый порядок реакции по  $[H_2O_2]$ ), или прямой (нулевой порядок). В любом случае начальная скорость пропорциональна массе навески донных отложений.

Добавки  $NaN_3$  ингибируют процесс разрушения  $H_2O_2$ , что указывает на участие в механизме процесса гемсодержащих ферментов—каталазы и пероксидазы.

Добавки метанола—субстрата каталазной реакции—также оказывают ингибиторное действие на реакции первого порядка по  $H_2O_2$ . Для реакции нулевого порядка ингибиторное действие метанола выражено гораздо слабее. По-видимому, метанол конкурирует с  $H_2O_2$ , причем соотношение концентраций  $[CH_3OH]/[H_2O_2]$  при уменьшении скорости реакции вдвое  $(1,5-2,0) \cdot 10^{-4}$  коррелирует с отношением констант скоростей соединения каталазы с  $H_2O_2$  ( $\sim 2 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot c^{-1}$ ) и с  $CH_3OH$  ( $\sim 10^3 M^{-1} \cdot c^{-1}$ ) [10]. Это согласие свидетельствует о каталазном механизме процесса, скорость которого пропорциональна концентрации  $H_2O_2$ .

Отсутствие субстратного насыщения характерно для каталаз. Напротив, для пероксидаз характерно «кинетическое насыщение», выражающееся в закреплении зависимости скорости реакции от концентраций  $H_2O_2$  и субстрата [11]. В биологических системах скорость пероксидазных реакций не зависит от концентрации  $H_2O_2$  (реакция имеет нулевой порядок) и определяется скоростью притока в систему восстановительных эквивалентов (главным образом, в виде восстановленного никотинамидадениндинуклеотидфосфата—НАДФ·Н) в результате метаболических процессов [12, 13].

Независимо от конкретного механизма, приводящего к нулевому порядку реакции по  $[H_2O_2]$ , при низких концентрациях перекиси водорода пероксидазная реакция может приводить к формированию на границе раздела вода—донные отложения восстановительных условий. Действительно, если скорость поступления  $H_2O_2$  из толщи воды в донные отложения составляет  $W_d$ , а кинетика разложения  $H_2O_2$  в донных отложениях описывается суммой уравнений нулевого и первого порядка по  $[H_2O_2]$ :

$$W_0 = (k_0 + k_1 [H_2O_2]) [C], \quad (1)$$

то в стационарных условиях ( $W_0 = W_d$ ) находим:

$$[H_2O_2] = (W_d - k_0 [C]) / k_1 [C], \quad (2)$$

где  $k_1$ —эффективная константа скорости каталазной реакции донных отложений,  $k_0$ —константа скорости нулевого порядка для пероксидазной реакции (удельная скорость образования реакционноспособных в отношении  $H_2O_2$  восстановительных эквивалентов),  $[C]$  (г/л)—содержание сухого вещества в поверхностном слое донных отложений.

Величина  $k_0$  в выражении (1) имеет размерность  $\text{моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , величина  $k_1 [\text{C}]$  —  $\text{с}^{-1}$ . В условиях рис. 2  $k_1 \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_0 = 7 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Чем больше вклад пероксидазной реакции в скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ , тем больше влияние донных отложений и на внутриводоемные редокс-процессы за счет формирования потока восстановительных эквивалентов в толщу воды.

Таким образом, наряду с определением содержания в донных отложениях веществ восстановительной природы, по зависимости скорости разложения перекиси водорода от ее концентрации можем разделить поток восстановительных эквивалентов и каталазную активность донных отложений. Последняя может служить относительной мерой биомассы донных микроорганизмов. Представляет интерес провести сопоставление предложенных параметров с экологическими характеристиками водной среды оз. Севан. Эти же характеристики могут быть использованы и для анализа донных отложений других водоемов, а также при анализе состояния почвенных экосистем.

# ՀԱՏԱԿԱՅԻՆ ՆՍՏՎԱԾՔԱԳՈՅԱՑՈՒՄՆԵՐԻ ՌԵԴՕՔՍ-ՎԻՃԱԿԻ ԵՎ ԿԱՏԱԼԱԶԱՆՊԵՐՕՔՍԻԴԱԶԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԵԹՈԴԻԿԱ

Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, ՅՈՒ. Ի. ՍԿՈՒՐԼԱՏՈՎ, Ա. Հ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ,  
Լ. Օ. ԲԱՏՈՎՍԿԱՅԱ ԵՎ Ե. Վ. ՇՏԱՄ

Առաջարկված է հատակային նստվածքազոյացումների ռեդոքս-բնութագրերի անալիզի մեթոդիկա, նպատակ ունենալով անցկացնել Սևանա լճի ջրային ավազանի պարամետրերի փոփոխության սխեմատիկ հետազոտություններ կապված հիդրոքիմիական և կենսաքանական ցուցանիշների հետ:

## A METHOD FOR DETERMINATION OF REDOX-CONDITION AND CATALASE-PEROXIDASE ACTIVITY OF THE BOTTOM SEDIMENTS

G. P. PIROUMIAN, You. I. SKOURLATOV, A. H. MKHITARIAN,  
L. O. BATOVSKAYA and E. V. SHTAMM

A method of analysis of redox-characteristics of the bottom sediments of Sevan lake, in order to carry out a systematical examination of correlation between determinate parameters and hydrochemical as well as biological characteristics of aqueous medium, has been suggested.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мизандронцев И. Б. — В сб. Лимнология горных водоемов. Ереван, АН Арм.ССР, 1984, с. 168.
2. Стумм В. — В сб. Экологическая химия водной среды (материалы I всес. школы). Кишинев, 1985, с. 38.
3. Скурлатов Ю. И., Эрнестова Л. С., Штамм Е. В., Шпотова Т. В., Калинин В. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 276, № 4, с. 1014.

4. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Эрнестова Л. С. — Изв. АН Молд. ССР. сер. биол. и хим. наук, 1983, № 5, с. 3.
5. Liu D., Starchan W. M. J. — Water. Res., 1981, v. 15, p. 353.
6. Mottola H., Simpson B., Gorina G. — Anal. Chem., 1970, v. 42, № 3, p. 410.
7. Авт. свид. 1286995 (1986), СССР/Власова Г. В., Кузнецова Н. А., Скурлатов Ю. И., Эрнестова Л. С. — Бюлл. изобр. 1987, № 4.
8. Job D., Dunford H. B. — J. Biochem., 1976, v. 66, p. 607.
9. Нечесов Н. А., Нечесова О. И. — В. сб. Лимнология горных водоемов. Ереван. АН Арм.ССР, 1984, с. 188.
10. Метелица Д. И. — Моделирование окислительно-восстановительных ферментов. Минск, Наука и техника, 1984, с. 34.
11. Cormier M. J., Richard P. M. — J. Biol. Chem., 1968, v. 243, № 18, p. 4706.
12. Лукьянова Л. Д., Балмуханов Б. С., Уголев А. Т. — Кислородзависимые процессы в клетке и ее функциональное состояние. М., Наука, 1982, с.
13. Tel-or E., Hufstet M., Packer L. — Biochem. and Biophys. Res. Commun., 1985, v. 12, № 2, p. 533.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 153—160 (1989 г.)

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422+541.183.

### ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И АДсорбЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ ФОРМ АМОРФНОГО ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

Б. С. АРУТЮНЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, Г. Ш. ОВСЕПЯН,  
К. А. ЩЕПАЛИН и Э. Б. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 III 1987

Методами ИК спектроскопии и адсорбции воды изучены продукты карбонизации аморфного гидрометасиликата кальция, содержащие ~10, 15, 20 и 25 масс.%  $\text{CO}_2$ . Установлено, что в процессе карбонизации гидрометасиликат кальция постепенно переходит в аморфную двуокись кремния и карбонат кальция в виде кальцита и арагонита. В своем предельно карбонизированном состоянии силикатный материал состоит из аморфной двуокиси кремния, в том числе и в кальцевой форме, и карбоната кальция. При карбонизации отмечается постепенное уменьшение влагоемкости силикатного материала и его адсорбционной способности по отношению к воде.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 21.

Настоящая работа является продолжением ранее начатого исследования по изучению адсорбционно-структурных характеристик и свойств карбонизированных форм аморфного гидрометасиликата кальция—адсорбентов для тонкослойной хроматографии [1—3].

Объекты исследования—аморфный гидрометасиликат кальция  $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (образец 1) и его карбонизированные формы, содержащие ~10, 15, 20 и 25 масс.%  $\text{CO}_2$ , что эквивалентно ~23, 34, 45 и 57 масс.%  $\text{CaCO}_3$  (образцы 2—5, соответственно; условия получения образца 1 и его карбонизация изложены в [1, 4]).

Методы исследования: ИК спектроскопический и адсорбционный. ИК спектры образцов 1—5 снимали на UR-20 в области  $400\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ .

Объекты исследования в 1% разведении в КВг прессовали в прозрачные диски под давлением 100—120 кг/см<sup>2</sup>. Адсорбционные исследования проводили на вакуум-адсорбционных установках—объемной (низкотемпературные изотермы адсорбции криптона и расчет из них, по БЭТ, величин удельной поверхности— $S$ ; м<sup>2</sup>/г) и весовой с кварцевыми пружинными весами (изотермы адсорбции воды при 25°; чувствительность спирали— $3 \cdot 10^{-3}$  г/мм [5]). Основные результаты исследования приведены в таблице.

Таблица

Текстурные характеристики исходного и карбонизированных образцов гидрометасиликата кальция

| № образца | Содержание CO <sub>2</sub> , масс. % | Величина удельной поверхности $S$ , м <sup>2</sup> /г | $\alpha_{H_2O}$ , мкмоль/м <sup>2</sup> | pH   | Состав образцов по ИК спектрам                                                             |
|-----------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1         | исходн.                              | 180                                                   | 48,0                                    | 10,5 | CaSiO <sub>3</sub> · $n$ H <sub>2</sub> O, CaCO <sub>3</sub> (5 масс. %)                   |
| 2         | 9,8                                  | 240                                                   | —                                       | 9,5  | CaSiO <sub>3</sub> · $n$ H <sub>2</sub> O, CaCO <sub>3</sub>                               |
| 3         | 15,2                                 | 220                                                   | 26,0                                    | 8,5  | $x$ CaO· $y$ SiO <sub>2</sub> · $n$ H <sub>2</sub> O, CaCO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> |
| 4         | 19,8                                 | 200                                                   | 14,5                                    | 7,6  |                                                                                            |
| 5         | 25,3                                 | 205                                                   | 11,5                                    | 7,4  | SiO <sub>2</sub> , Ca—SiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub>                                 |

Примечание: содержание CO<sub>2</sub> в образцах определяли по [6];  $\alpha_{H_2O} = \frac{a_{H_2O}}{S_{Kr}}$  — количество воды, адсорбированной единицей поверхности образца (по криптону) при  $P/P_s \approx 0,1$  [5].

На рис. 1 представлены ИК спектры исследуемых образцов (обозначения спектров соответствуют номерам образцов в табл.). В спектре исходного гидрометасиликата кальция—образец 1—имеются полосы поглощения при 500, 670, 1040, 1650, слабо выраженное плечо при 850 и двойная полоса при 1450—1500 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения при 1040 (валентные колебания SiO связи), 670 ( $\nu_{Si(Si)Si}$ ), 500 (деформационные колебания кремнекислородных тетраэдров) и 1650 см<sup>-1</sup> ( $\delta_{H_2O}$ ) имеются и в спектре хризотила—кристаллической модификации CaSiO<sub>3</sub>· $n$ H<sub>2</sub>O [7], поэтому их с полным основанием можно отнести к соответствующим колебаниям образца 1.

Исходя из химического состава образца 1 (содержит ~2,1 масс.% CO<sub>2</sub>—результат карбонизации атмосферным CO<sub>2</sub> в процессе синтеза) плечо в области 850 см<sup>-1</sup> можно отнести к  $\nu_{OCO}$  колебаниям карбонат-иона в структуре кальцита [7]. Что касается двойной полосы в области 1400—1500 см<sup>-1</sup>, то обычно для данной системы полоса поглощения при 1500 см<sup>-1</sup> приписывается к асимметричным валентным колебаниям C—O связи в карбонат-ионе. Наличие двух полос указывает на более низкую симметрию (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>-группы при ее захвате метасиликатом кальция [9].

Карбонизация гидрометасиликата кальция проходит по схеме:

$$CaSiO_3 \cdot nH_2O + CO_2 \xrightarrow{+H_2O} \downarrow CaCO_3 + SiO_2 \cdot nH_2O$$

(постепенное выщелачивание Ca<sup>2+</sup>-ионов и их взаимодействие с HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ионами [8, 10]).

В соответствии с этим в ИК спектрах карбонизированных форм гидрометасиликата кальция должны проявляться полосы поглощения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$ .

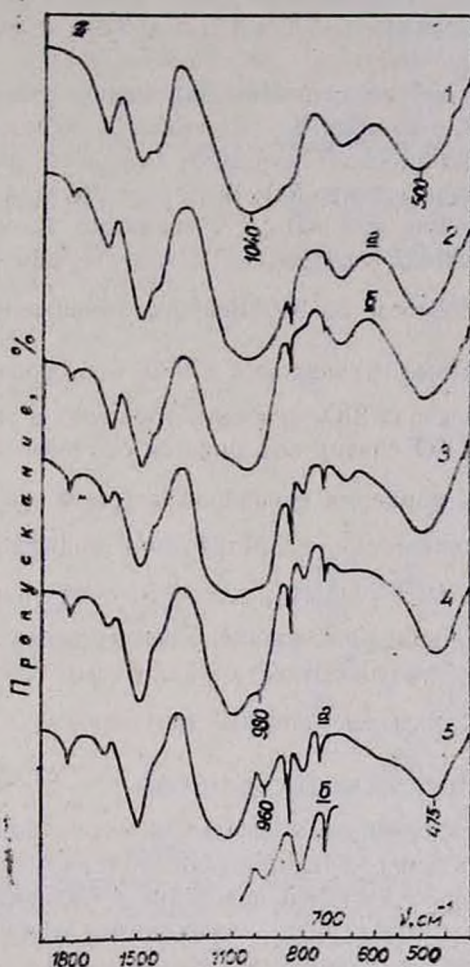


Рис. 1. ИК спектры исходного (1) и карбонизированных образцов аморфного гидрометасиликата кальция, содержащих: ~10 (2а), 11 (2б), 15 (3), 20 (4) и 25 (5а) масс. %  $\text{CO}_2$ . Спектр 5б — Са-силикагель.

В спектре образца 2 имеются дублетная полоса поглощения при 850 и 860  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}_3}$  колебания  $(\text{CO}_3)^{2-}$ -иона в решетке кальцита и арагонита, соответственно) и менее интенсивная при 710  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}_3}$  в структуре кальцита и арагонита [8]). Ожидаемая характеристическая полоса поглощения при 800  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{SiOSi}}$  в аморфном  $\text{SiO}_2$  [7]) в спектре образца 2 отсутствует. Эта полоса проявляется в спектре образца 3. По сути дела, спектр образца 3 представляет собой суперпозицию спектров исходного аморфного гидрометасиликата кальция (500, 670, 1040  $\text{см}^{-1}$ ), аморфной двуокиси кремния (800, 1100  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{CaCO}_3$  в виде кальцита и арагонита (710, 850, 860  $\text{см}^{-1}$ ); полоса поглощения при 1795  $\text{см}^{-1}$  относится к  $\nu_{\text{C=O}}$  связи [9]. При последующей карбонизации

(образец 4) интенсивность полос поглощения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  возрастает, а  $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  уменьшается (слабо выраженное плечо при  $670 \text{ см}^{-1}$ ). Переход к образцу 4 сопровождается постепенным смещением деформационных и валентных колебаний  $\text{Si—O}$  связей в полимерном каркасе силикатного материала от 500 к  $475 \text{ см}^{-1}$  и от  $1040$  к  $980 \text{ см}^{-1}$ , соответственно (ср. спектры 1—4).

В предельно карбонизированном состоянии, что отвечает образцу 5 (содержание  $\text{CO}_2 \sim 25$  масс.%; теоретически возможно  $\sim 27$  масс.%), силикатный материал состоит из  $\text{CaCO}_3$  (жалцит, арагонит) и аморфной двуокиси кремния (спектр 5а). В спектре образца 5 выявляется новая полоса поглощения при  $960 \text{ см}^{-1}$ , такая же полоса поглощения—в спектре  $\text{Ca—силикагеля}$  (спектр 5б), содержащем  $\sim 3 \text{ мг-экв/г Ca}^{+2}$  ионов (получен способом ионнообменного замещения  $\text{—Si—OH}$  на  $\text{—Si—O(Ca)}$ , концевые группировки в  $\text{SiO}_2$  по способу [11]). Обычно появление в ИК спектрах  $\text{SiO}_2$  полосы поглощения в этой области ( $\nu_{\text{ас}}$  «немостиковой»  $\text{Si—O}$  связи) объясняется образованием большого количества  $\text{—Si—OX}$  концевых группировок (где X—протон или металл; например, для силикагелей, геометрически модифицированных в автоклаве— $940\text{—}950 \text{ см}^{-1}$  [11, 12], для  $\text{—Si—OH}$  групп— $935\text{—}960 \text{ см}^{-1}$  [13, 14]). Поэтому с полным основанием полосу поглощения при  $960 \text{ см}^{-1}$  в спектре образца 5 можно отнести к валентным асимметричным колебаниям  $\text{—Si—O(Ca)}$  связей концевых группировок, а точнее, к суммарному эффекту соответствующего колебания в  $\text{—Si—OH}$  и  $\text{—Si—O(Ca)}$  группах. Иными словами, на завершающих стадиях карбонизации гидрометасиликата кальция вследствие ионообменного замещения аморфная двуокись кремния частично переходит в кальциевую форму.

Карбонизированные образцы гидрометасиликата кальция отличаются друг от друга и от исходного состояния не только количественным содержанием карбоната кальция, но, как было показано в [3], состоянием поверхности, точнее, степенью покрытия поверхности корпускулярного скелета силикатной составляющей карбонатом кальция—от частичного и все возрастающего (образцы 2,3) до полного (образцы 4 и 5; менее 3% поверхности свободно от карбонатного наложения [3]). Такое различие в состоянии поверхности, естественно, не может не отразиться на адсорбционных свойствах образцов 1—5.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции воды, отнесенные к поверхности по криптону образцов 1,3—5 (см. табл.)—абсолютные изотермы адсорбции воды. Исходный гидрометасиликат кальция характеризуется высокой адсорбционной способностью по отношению к полярным молекулам воды (кр. 1). При относительном давлении  $p/p_s \approx 0,1$  количество воды, адсорбированной единицей поверхности образца 1, составляет  $\sim 46 \text{ мкмоль/м}^2$ . Переход от образца 1 к образцу 5 сопровождается значительным уменьшением адсорбции воды. Причем резкое снижение

адсорбционной способности карбонат-силикатных материалов отмечается вплоть до состояния, отвечающего образцу 4 (от  $\sim 46$  до  $14,5$   $\mu\text{моль/м}^2$  — кр. 1—3), и в состоянии образца 5  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} \approx 11,5$   $\mu\text{моль/м}^2$ . Но и в последнем случае  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  значительно больше, примерно в 2 раза, в сравнении с  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  для чистых  $\text{SiO}_2$ , аморфных или кристаллических ( $\sim 5$   $\mu\text{моль/м}^2$  [15, 16]). Это также свидетельствует о том, что в образце 5 аморфная двуокись кремния находится и в кальциевой форме (поверхностные  $\text{—Si—O(Ca)}$  группировки, являясь более сильными адсорбционными центрами, чем  $\text{—Si—OH}$  группы, удерживают, хемосорбируют большие количества воды; десорбционные ветви всех изотерм были выше адсорбционных).

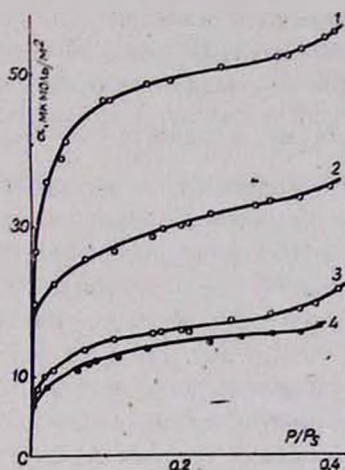


Рис. 2. Абсолютные изотермы адсорбции воды на исходном (1) и карбонизированных образцах аморфного гидрометасиликата кальция, содержащих:  $\sim 15$  (2), 20 (3) и 25 (4) масс. %  $\text{CO}_2$ .

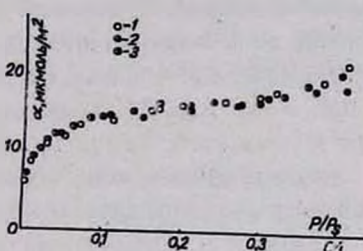


Рис. 3. Абсолютные изотермы адсорбции воды на карбонизированном гидрометасиликате кальция, содержащем  $\sim 20$  масс. %  $\text{CO}_2$  — образец 4 (1); этот же образец спустя 3 (2) и 6 (3) месяцев.

В противоположность этому адсорбция криптона (дисперсионные силы взаимодействия в системе адсорбент—адсорбат) на карбонизированных образцах гидрометасиликата кальция несколько больше, чем на исходном (см. табл.). Механизм роста поверхности при карбонизации аморфного гидрометасиликата кальция был рассмотрен в [3]. Наблюдаемый же эффект уменьшения адсорбции воды с ростом степени карбонизации силикатного материала связан с уменьшением содержания исходного вещества—гидрометасиликата кальция, являющегося сильным специфическим адсорбентом по отношению к полярным растворителям [17] (наличие на поверхности сосредоточенного положительного заряда иона кальция—компенсирующий отрицательный заряд распределен по внутренним связям большого силикатного аниона) и с постепенным блокированием поверхности силикатной составляющей карбонатом кальция. Последнее обстоятельство не только снижает адсорбционную способность, но и в значительной мере затрудняет диф-

фузию молекул воды в объем корпускул (первичные элементы структуры) силикатного материала (в плотнейшей кубической кладке структурных единиц кристаллической решетки кальцита выдвинутые атомы кислорода  $(\text{CO}_3)^{2-}$ -аниона несколько экранируют  $\text{Ca}^{+2}$ -ионы [18]). Так, если на образце 1 адсорбционно-десорбционное равновесие устанавливалось в течение 1 ч, то на образце 3—в течение 2—3 ч, а на образцах 4 и 5—в течение 4—5 ч. Причем, как это видно из рис. 3, карбонат кальция, а точнее, мелкокристаллические и плотноупакованные кальцит и арагонит [3], находятся в слое в достаточно стабильном состоянии. Абсолютные изотермы адсорбции воды, полученные на образце 4 через разные промежутки времени, полностью совпадают.

Результаты исследования, находясь в полном соответствии с работами [3, 8, 10], позволили выявить следующие особенности механизма карбонизации аморфного гидрометасиликата кальция.

Начальные стадии карбонизации  $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (до  $\sim 10$  масс. % содержания  $\text{CO}_2$  в образцах) сопровождаются выделением лишь карбоната кальция. В этих условиях, по-видимому, количество  $\text{Si-OH}$

фрагментов, образовавшихся в результате гидролиза и выхода  $\text{Ca}^{+2}$ -ионов из полимерного каркаса аморфного гидрометасиликата кальция, и степень их полимеризации еще недостаточны для «выделения»  $\text{SiO}_2$  как самостоятельной фазы (но весьма близко к этому состоянию, т. е. уже при  $\sim 11$  масс. % содержания  $\text{CO}_2$  в спектре образца прописывается полоса поглощения при  $800 \text{ см}^{-1}$ —спектр 26). По сути дела, на этом уровне карбонизации образуются композиционные материалы, состоящие из карбоната кальция и гидросиликата кальция, обогащенного с поверхности кремневыми кислотами разной степени полимеризации, возможно, и в виде вицинальных  $=\text{Si}(\text{OH})_2$ -групп [19].

В интервале  $\sim 11$ —20 масс. % содержания  $\text{CO}_2$  в образцах образуются материалы, состоящие из  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и гидросиликата кальция. Для последнего характерно все возрастающее с ростом степени карбонизации исходного материала обескальчивание полимерного каркаса—переход от  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  к  $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (где  $x \rightarrow 0$ ,  $y \rightarrow 1$ ), т. е. к низкоосновным гидросиликатам кальция. Так, если в образце 3 имеется еще  $\sim 45,5$  масс. %  $\text{Ca}^{+2}$ -ионов в составе силикатной составляющей, то уже в образце 4—лишь  $\sim 27$  масс. %. Можно предположить, что отмеченное в ИК спектрах смещение полос поглощения от 500 к 475 и от 1040 к 980  $\text{см}^{-1}$  вызвано этим переходом. И, наконец, в предельно карбонизированном состоянии (образец 5,  $\sim 90\%$  степень карбонизации исходного гидрометасиликата кальция) образуется материал, состоящий из карбоната кальция и аморфной двуокиси кремния. Плотный слой карбоната кальция на поверхности корпускулярного скелета силикатной составляющей, играя роль «защитной» оболочки, препятствует выходу  $\text{Ca}^{+2}$ -ионов еще сохранившихся в объеме первичных частиц—корпускулах и их взаимодействию с  $\text{HCO}_3^-$ -ионами\*. В

\* В [20] показано, что для перевода гидросиликатов кальция в полностью карбонизированное состояние необходимо вести процесс под давлением (4—6 атм) и при интенсивном перемешивании. В этих условиях, по-видимому, происходит разрушение «защитной» оболочки.

замкнутом объеме под карбонатным наслоением становится возможным процесс ионообменного замещения протона в  $\text{--Si--OH}$  группах на  $\text{Ca}^{+2}$ -ионы [21], степень замещения которого зависит от количества  $\text{Ca}^{+2}$ -ионов.

Таким образом, исходя из полученных результатов и электронно-микроскопических снимков [3] можно сделать следующий вывод. В процессе карбонизации имеют место: во-первых, перераспределение вещества—выход  $\text{Ca}^{+2}$ -ионов из объема корпускул (макромолекул) гидрометасиликата кальция и их осаждение на поверхности этих же корпускул в виде  $\text{CaCO}_3$ ; во-вторых, поликонденсация концевых  $\text{--Si--OH}$  групп, возникающих в объеме корпускул в местах выхода  $\text{Ca}^{+2}$ -ионов. В конечном итоге, при все возрастающем обескальцивании исходного материала это приводит к образованию  $\text{SiO}_2$ , имеющему корпускулярное строение скелета, аналогичное исходному состоянию. И поскольку оба процесса проходят в объеме и на поверхности макромолекул, то это способствует получению карбонат-силикатных композиционных материалов различных составов (зависит от степени карбонизации) с распределением компонентов на макромолекулярном уровне. Карбонатное покрытие в композиционных материалах придает им определенную гидрофобность, возрастающую с ростом степени карбонизации.

#### ԿԱՐԲՈՆԻԶԱՑՎԱԾ ԱՄՈՐՖ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՄԵԹԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ Ե ԱԴՍՈՐՔՑԻՈՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ր. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Շ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ,  
Կ. Ա. ՇԵՊԱԼԻՆ Ե Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Իկ սպեկտրոսկոպիայի և ջրի ադսորբցիայի մեթոդներով ուսումնասիրված են կարբոնիզացված կալցիումի հիդրոմեթասիլիկատները ( $\sim 10, 15, 20, 25$  մասս. %  $\text{CO}_2$ -ի պարունակությամբ):

Ցույց է տրված, որ կալցիումի հիդրոմեթասիլիկատի կարբոնիզացիայի ընթացքում առաջանում են ամորֆ  $\text{SiO}_2$  և  $\text{CaCO}_3$  արագոնիտի և կալցիտի ձևով, կարբոնիզացման վերջնական փուլում ամորֆ  $\text{SiO}_2$ -ը վերափոխվում է  $\text{Ca}$ -սիլիկադեիլի կարբոնիզացիայի ընթացքում սիլիկատային նյութի մակերեսը աստիճանաբար ձեռք է բերում հիդրոֆոր հատկություններ:

#### IR SPECTROSCOPIC AND ADSORPTION STUDY OF STRUCTURE OF CARBONATED FORMS OF AMORPHOUS CALCIUM HYDROMETASILICATE

B. S. HAROUTYUNIAN, K. B. HOVHANISSIAN, G. Sh. HOVSEPIAN,  
K. A. SHEPALIN and E. B. HOVHANISSIAN

By IR spectroscopy and water adsorption methods the products of carbonization of amorphous calcium hydrometasilicate, containing 10, 15, 20% (wt)  $\text{CO}_2$  have been investigated.

It has been established that during carbonization calcium metasilicate gradually transforms into amorphous  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  (the latter in the forms of aragonate and calcite). In its ultimate carbonized state the silicate material contains Ca-silicagel and  $\text{CaCO}_3$ .

It has been noticed that the carbonization was being accompanied by hydrophobization of the surface of the silicate material.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 1159684, СССР/Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Овсепян Г. Ш., Габриелян Ж. В., Бакунц В. А.—Бюлл. изобр., 1985, № 21.
2. Оганесян Э. Б., Овсепян Г. Ш.—Тез. докл. VII Закавказск. конф. адсорбции и хроматографии. Тбилиси, 1986, с. 10.
3. Овсепян Г. Ш., Оганесян К. Б., Габриелян Ж. В., Оганесян Э. Б.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 9, с. 535.
4. Оганесян Э. Б., Овсепян Г. Ш., Оганесян К. Б., Габриелян Ж. В., Мосикян С. М.—Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 15.
5. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. А. В. Киселева. М., МГУ, 1973, с. 108, 198.
6. Пономарев И.—Методы химического анализа карбонатных пород. М., АН СССР, 1961, с. 32, 108.
7. Moenke H.—Mineralspektren. Berlin Akademie-Verlag, 1962, Bd. 1.
8. Черкинский Ю. С.—Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Л., Химия, 1967, 223 с.
9. Ахманова М. В., Корякин А. В., Юхневич Г. В.—Геохимия, 1963, т. 6, с. 581.
10. Куитбаев К.—VI Международн. конгресс химии цемента. М., Стройиздат, 1976, т. 2, кн. 2, с. 142.
11. Алесковский В. Б.—Химия твердых веществ. М., Высшая школа, 1978, с. 224, 187.
12. Киселев А. Б., Лыгин В. И.—Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М., Наука, 1972, 320 с.
13. Сушко Р. В., Воронин Е. Ф., Чуйко А. А.—ЖФХ, 1979, т. 53, № 9, с. 2395.
14. Kluney J. B., Stall R. H.—J. Phys. Chem., 1933, v. 87, p. 3735.
15. Джигит О. М., Киселев А. В., Муттик Г. Г.—Колл. ж., 1961, т. 23, вып. 3, с. 554.
16. Жданов С. П.—ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 103.
17. Киселев А. В., Яшин Я. И.—Газо-адсорбционная хроматография. М., Наука, 1967, с. 18.
18. Айлер Р.—Химия кремнезема. М., Мир, 1982, т. 1, с. 63.
19. Бетехтин А. Г.—Курс минералогии. М., Госгеологиздат, 1961, с. 286.
20. Пат. 2313315, Франция/Akira Takahashi, Toru Takikawa—Bull. offic., propriete industr., 1977, № 5.
21. Шуит Т. К., Виатт Р.—IV Международн. конгресс химии цемента. М., Стройиздат, 1964, с. 197.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА  
С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ  
УСЛОВИЯХII. ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
МЕТОДАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

А. Б. МУРАДЯН, О. В. ГРИГОРЯН, К. Г. ГРИГОРЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VI 1987

Установлено, что при мольном соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  в исходной смеси, равном 0,3 : 1, в гидротермальных условиях ( $220^\circ$ , 2 ч) синтезируется гидрат дисиликата кальция—окенит, при соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,6 : 1$  структура окенита разрушается с образованием двухкальциевых гидросиликатов; при соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$  синтезируется алюминийсодержащий тоберморит в смеси с геллебрандитом. При сокращении времени выдержки гидротермального синтеза до 45 мин в исходной смеси образуются кальцийалюмосиликат  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и двухкальциевые гидросиликаты.

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

Ранее нами [1, 2] были установлены условия получения гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция на основе клиноптилолита Ноемберянского месторождения. В данной работе изучен фазовый состав осадков, полученных в указанных условиях, методами рентгенографического, ИК спектроскопического, термогравиметрического анализов. Рентгенограммы образцов сняты на дифрактометре ДРОН-3, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , фильтр Ni, режим трубки 30 kV, 20  $\mu\text{A}$ . Рентгенограммы образцов, полученных при мольном отношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = (0,1 \div 1) : 1$ , температуре опыта  $200^\circ$ , Ж : Т = 12 : 1, продолжительности 2 ч приведены в табл. 1, из которой видно, что при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,1 : 1$  изменения в рентгенограмме образца по сравнению с исходным сводятся к перераспределению интенсивностей основных линий и появлению некоторых новых интенсивных линий.

При увеличении соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  до 0,3 : 1 изменения в рентгенограмме более значительные, интенсивность основных линий клиноптилолита ( $d/p = 3,95$  и  $3,32 \text{ \AA}$ ) падает более чем в два раза, появляются новые интенсивные линии, характерные для гидросиликата кальция—окенита, при дальнейшем увеличении соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  до 0,6 : 1 структура окенита также начинает разрушаться, интенсивность основных линий цеолита падает еще больше. При соотношении  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1 : 1$  самой интенсивной линией становится линия с  $d/p = 3,03 \text{ \AA}$ , характерная для низкоосновных гидросиликатов кальция; на этой рентгенограмме имеются все интенсивные линии, характерные для низкоосновных гидросиликатов кальция (тоберморит  $11 \text{ \AA}$ ) [3].

При увеличении соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  до 1,5 : 1 в осадке остается до 30%  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , что подтверждается наличием на рентгенограмме линий  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , самыми интенсивными становятся линии тоберморита  $10 \text{ \AA}$ , в смеси имеется также двухкальциевый гидросиликат.

Таблица 1

Рентгенографические данные гидросиликатов кальция, полученных при различных мольных отношениях  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ 

| Исходный |                 |      |                 | $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ |                 | $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ |                 |     |                 | $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,6 : 1$ |                 | $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ |                 |
|----------|-----------------|------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------------|-----|-----------------|---------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------|
| $J$      | $d/n, \text{Å}$ | $J$  | $d/n, \text{Å}$ | $J$                                   | $d/n, \text{Å}$ | $J$                                   | $d/n, \text{Å}$ | $J$ | $d/n, \text{Å}$ | $J$                                   | $d/n, \text{Å}$ | $J$                                 | $d/n, \text{Å}$ |
| 31,2     | 8,45            | 10,4 | 4,39            | 70                                    | 9,025           | 50                                    | 7,97            | 20  | 2,71            | 40                                    | 5,71            | 16                                  | 3,76            |
| 31,2     | 7,83            | 20,8 | 4,23            | 40                                    | 8,043           | 40                                    | 7,69            | 20  | 2,57            | 30                                    | 5,57            | 16                                  | 3,52            |
| 20,8     | 7,62            | 100  | 3,95            | 40                                    | 6,463           | 40                                    | 7,31            | 30  | 2,42            | 30                                    | 4,99            | 100                                 | 3,02            |
| 26,0     | 6,60            | 100  | 3,32            | 50                                    | 6,445           | 30                                    | 6,60            | 20  | 2,08            | 30                                    | 4,50            | 68                                  | 2,97            |
| 15,6     | 5,86            | 52   | 2,95            | 40                                    | 4,25            | 30                                    | 6,45            | 30  | 2,06            | 20                                    | 4,50            | 28                                  | 2,79            |
| 10,4     | 5,75            | 15,6 | 2,88            | 80                                    | 3,968           | 30                                    | 6,19            | 20  | 2,01            | 20                                    | 4,77            | 24                                  | 2,28            |
| 10,4     | 5,21            | 20,8 | 2,77            | 90                                    | 3,186           | 30                                    | 4,37            | 40  | 1,84            | 30                                    | 3,57            | 16                                  | 1,99            |
| 20,8     | 5,09            | 5,2  | 2,55            | 30                                    | 3,058           | 30                                    | 4,17            | 40  | 1,83            | 100                                   | 3,38            | 8                                   | 1,90            |
| 15,6     | 4,67            |      |                 | 40                                    | 2,978           | 40                                    | 4,00            | 30  | 1,81            | 60                                    | 3,07            | 8                                   | 1,76            |
| 10,4     | 4,48            |      |                 |                                       |                 | 40                                    | 3,36            | 80  | 1,66            | 80                                    | 3,00            | 32                                  | 1,83            |
|          |                 |      |                 |                                       |                 | 20                                    | 3,29            | 20  | 1,65            | 70                                    | 2,97            | 16                                  | 1,66            |
|          |                 |      |                 |                                       |                 | 100                                   | 3,06            | 20  | 1,64            | 20                                    | 2,81            |                                     |                 |
|          |                 |      |                 |                                       |                 | 70                                    | 2,96            | 20  | 1,59            | 20                                    | 2,76            |                                     |                 |
|          |                 |      |                 |                                       |                 | 50                                    | 2,79            |     |                 | 20                                    | 2,73            |                                     |                 |

ИК спектры образцов, снятые на ИКС-29 в области  $1200\text{--}4200\text{ см}^{-1}$ , приведены на рис. 1. В ИК спектре образца, полученного при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ , имеется широкая полоса в области  $950\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ , характерная для природного минерала. При увеличении соотношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  до  $0,3 : 1$  в спектре появляются максимумы поглощения, характерные для окенита ( $1375, 1300, 1150, 960, 715, 440\text{ см}^{-1}$ ), при увеличении соотношения до  $0,6 : 1$  изменения в ИК спектре незначительные. С увеличением соотношения до  $1 : 1$  ИК спектр становится аналогичным спектру низкоосновных гидросиликатов кальция [4].

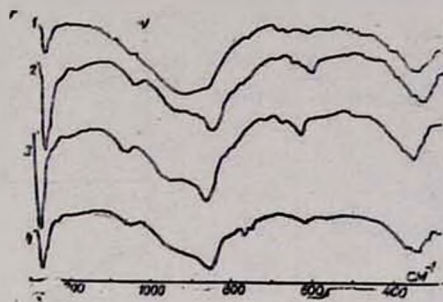


Рис. 1. ИК спектры поглощения образцов, полученных при: 1 —  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ ; 2 —  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ ; 3 —  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,6 : 1$ ; 4 —  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1 : 1$ .

Дериватограммы образцов сняты на дериватографе «Паулик-Паулик-Эрдей» и приведены на рис. 2—5. На дериватограмме исходного цеолита имеется широкий эндоэффект при  $200$  и  $700^\circ$ . На ДТА образца (рис. 2), полученного при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ , сохраняется широкий эндоэффект при  $140\text{--}320^\circ$ , характерный для природного цеолита, наряду с этим появляются экзоэффекты при  $860, 920$  и  $960^\circ$ , обусловленные наличием высококремнистых гидроалюмосиликатов кальция в образце. При увеличении соотношения до  $0,3 : 1$  интервал эндоэффекта суживается до  $230\text{--}240^\circ$ , появляются эндоэффект при  $760^\circ$ , а также один экзоэффект при  $830^\circ$  (характерные для окенита, рис. 3). С увеличением соотношения до  $0,6 : 1$  и  $1 : 1$  (рис. 4) на ДТА образцов остается только высокотемпературный экзоэффект ( $830\text{--}860^\circ$ ), характерный для низкоосновных гидросиликатов кальция. При уменьшении времени выдержки до  $45\text{ мин}$  образуются кальцийалюмосиликаты и двухкальциевые силикаты (табл. 2 и [3]). Из таблицы видно, что при времени выдержки опыта  $5\text{ мин}$ ,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1 : 1$  и  $t = 220^\circ$  интенсивность основных характерных линий исходного цеолита падает до  $20$  ( $d/n = 3,95\text{ \AA}$ ) и  $28$  ( $d/n = 3,32\text{ \AA}$ ); в то же время наиболее интенсивными становятся линии кальцийалюмосиликата  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $d/n = 6,707; 4,847; 2,607; 1,683; 1,458\text{ \AA}$ ) и гидрата дикальцийсиликата ( $d/n = 3,08; 2,88; 1,79\text{ \AA}$ ). Из хим. анализа и рис. 5 видно, что к этому времени количество свободного оксида кальция уменьшается вдвое, составляя не более  $20\%$  по весу осадка (в расчете на сухой  $\text{CaSiO}_3$ ), соответственно интенсивные линии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , близкие к  $2,62, 1,92$  и  $1,79\text{ \AA}$ , накладываются на линии алюмосиликата и двухкальцевого гидросиликата. При увеличении времени выдержки до  $45\text{ мин}$  интенсивная линия исходного цеолита  $d/n = 3,95\text{ \AA}$  исчезает; линии, характерные для  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , стано-

вятся интенсивнее, линии, характерные только для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , также теряют интенсивность, т. к. к этому моменту свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в осадке находится не более 5% (в пересчете на сухой  $\text{CaSi}_3$ ), вместе с тем усиливаются линии тоберморитовой группы гидросиликатов кальция.

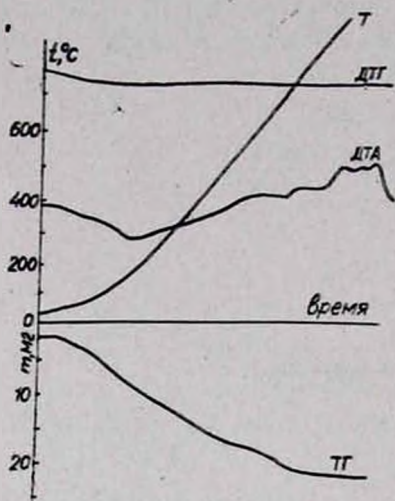


Рис. 2. Кривая ДТА образца, полученного при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,1:1$ .

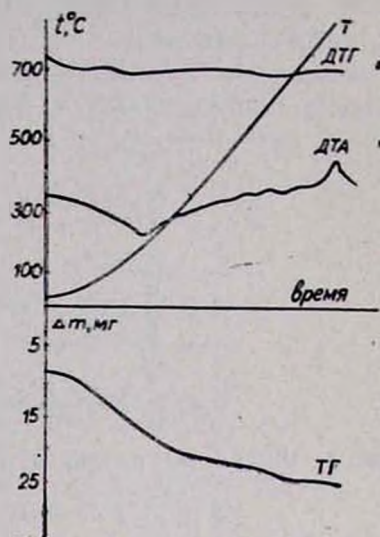


Рис. 3. Кривая ДТА образца, полученного при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,3:1$ .

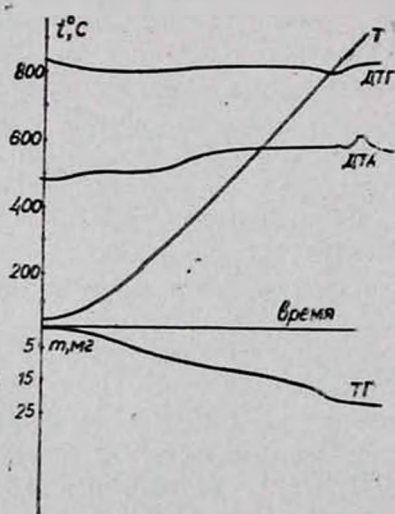


Рис. 4. Кривая ДТА образца, полученного при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1:1$ .

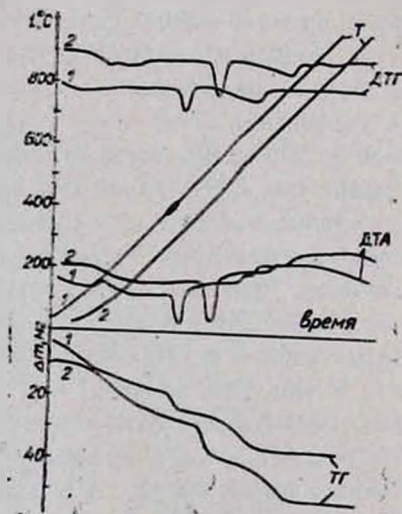


Рис. 5. Кривые ДТА образцов, полученных при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1:1$ ; время выдержки: 1 — 5 мин; 2 — 10 мин.

Электронно-микроскопические снимки образцов, полученных при  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1:1$  и ув.  $\times 20000$ , показывают, что образец резко неоднороден по структуре, и наряду с кристаллической структурой имеется большое количество аморфной массы, имеющей глобулярное строение ске-

лета (размер глобул от 100—250 Å). Наблюдается их агрегация с образованием агрегатов размером до 20000 Å.

Таблица 2

Рентгенографические данные образцов, полученных при 5, 10 и 45 мин выдержки

| 5 мин |         | 10 мин |        |     |        | 45 мин |        |    |         |
|-------|---------|--------|--------|-----|--------|--------|--------|----|---------|
| J     | d/n, Å  | J      | d/n, Å | J   | d/n, Å | J      | d/n, Å | J  | d/n, Å  |
| 10    | 6,707   | 9,3    | 7,83   | 12  | 2,8139 | 20     | 9,025  | 15 | 2,00598 |
| 62    | 4,8478  | 5      | 7,49   | 100 | 2,6217 | 22     | 7,9    | 53 | 1,92534 |
| 27    | 3,9515  | 18     | 6,916  | 12  | 2,4422 | 13     | 7,138  | 17 | 1,83439 |
| 8     | 3,6926  | 12     | 6,559  | 12  | 2,2538 | 11     | 6,81   | 33 | 1,79392 |
| 28    | 3,3264  | 6      | 6,2 09 | 16  | 2,1317 | 20     | 5,68   | 20 | 1,68649 |
| 24    | 3,0893  | 6      | 6,1935 | 12  | 2,0941 | 9      | 4,90   | 11 | 1,5851  |
| 16    | 3,0278  | 6      | 5,8671 | 9   | 2,0059 | 15     | 4,529  | 11 | 1,5464  |
| 16    | 2,8847  | 11     | 5,5737 | 12  | 1,9556 | 9      | 4,3322 | 17 | 1,5325  |
| 100   | 2,6069  | 8      | 5,3723 | 40  | 1,925  | 3      | 4,3114 | 11 | 1,5099  |
| 6     | 2,2869  | 6      | 5,0964 | 9   | 1,984  | 6      | 3,8015 | 6  | 1,4945  |
| 42    | 1,9232  | 6      | 4,8742 | 6   | 1,8560 | 8      | 3,6479 | 15 | 1,4817  |
| 30    | 1,7939  | 12     | 4,6225 | 3   | 1,8518 | 11     | 3,59   | 17 | 1,4446  |
| 5     | 1,71569 | 8      | 4,3532 | 3   | 1,8309 | 13     | 3,4012 | 11 | 1,4411  |
| 12    | 1,6836  | 8      | 4,2704 | 15  | 1,803  | 22     | 3,3143 | 6  | 1,3697  |
| 8     | 1,626   | 14     | 4,0583 |     |        | 50     | 3,0278 | 8  | 1,3130  |
| 10    | 1,4583  | 28     | 3,9001 |     |        | 15     | 2,7883 | 15 | 1,2438  |
| 14    | 1,4446  | 9      | 3,8015 |     |        | 100    | 2,6217 | 37 | 1,7906  |
| 8     | 1,3115  | 22     | 3,351  |     |        | 13     | 2,4295 | 19 | 1,6864  |
| 6     | 1,2223  | 18     | 3,058  |     |        | 8      | 2,3559 | 5  | 1,6260  |
| 2     | 1,1992  | 15     | 2,959  |     |        | 11     | 2,3094 | 5  | 1,6052  |
|       |         |        |        |     |        | 13     | 2,2012 | 12 | 1,5703  |
|       |         |        |        |     |        | 18     | 2,0801 | 8  | 1,5511  |

# ԿԼԻՆՈՊԹԻԼՈՒՏԻ Ե ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻԴՐՈԹԵՐՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

II. ՍՏԱՑՎԱԾ ՎԵՐՋԱՆՑՈՒԹԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Ա. Ր. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հաստատված է, որ հիդրոթերմալ պայմաններում (220°, t=2 ժամ), երբ ելանյութում  $\text{CaO/SiO}_2$  հարաբերությունը 0,3:1 վերջանյութում առաջանում է կալցիումի երկսիլիկատի հիդրատ-օկենիտ: Երբ ելանյութում կալցիումի օքսիդի քանակը ավելացվում է ( $\text{CaO/SiO}_2=0,6:1$ ), օկենիտի կառուցվածքը քայքայվում է և առաջանում է երկկալցիումի հիդրոսիլիկատ, իսկ  $\text{CaO/SiO}_2=1:1$  դեպքում առաջանում է տրեբերմորիտի և հեկբրանդիտի խառնուրդ, որոնք իրենց կառուցվածքում պարունակում են ալյումին:

Երբ սինթեզի ժամանակը կրճատվում է մինչև 45 րոպե, առաջանում է կալցիումի ալյումոսիլիկատ  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  և երկկալցիումի հիդրոսիլիկատ:

# A STUDY OF INTERACTION OF CLINOPTILOLITE WITH CALCIUM HYDROXIDE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

## II. A STUDY OF REACTION PRODUCTS BY PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS

A. B. MOURADIAN, O. V. GRIGORIAN, K. G. GRIGORIAN  
and G. H. GRIGORIAN

It has been established that at mole ratio of  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ , 0,3:1 in a starting mixture under hydrothermal conditions (22°C, 2 hr) calcium disilicate hydrate-okenite is formed, as to  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,6:1$  mole ratio the structure of okenite is collapsed resulting in the formation of dicalcium hydrosilicate: aluminium containing tobermorite in a couple with hilliebrandite is produced at mole ratio of  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ . Shortening of the period of hydrothermal synthesis down to 45 min results in the formation of calclumalumosilicate —  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and dicalcium hydrosilicates.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 597.
2. Мурадян А. Б., Григорян О. В., Григорян К. Г., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 2, с. 82.
3. Cumulative Alphabetical and Grouped Numerical Index of X-ray Diffraction Data. ASTM, Philadelphia, 1969.
4. Лазарев А. Н. — Клебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 340 с.
5. Von Alex-Solt, W. Ohnemüller — Tonind-Ztg. 1970, v. 94, № 5, p. 197.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 166—170 (1989 г.)

УДК 666.172.056

## ВЛИЯНИЕ ЗОЛЕЙ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКЛА

В. К. АБАДЖЯН

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

Поступило 4 III 1987

Изучено влияние золь пленкообразующих растворов солей переходных металлов Fe, Co, Ni на упрочнение стекла при закалке. Экспериментально установлено, что в результате взаимодействия аэрозоля с нагретой поверхностью стекла наблюдается увеличение прочности стекла, достигнутое за счет упрочняющего эффекта покрытия и закалки. Приведены зависимости предела прочности от концентрации раствора и времени обработки стекла в аэрозольной среде.

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 2.

На основе тонких пленочных покрытий из оксидов металлов создана серия новых видов изделий строительного и технического стекла. Многие из них с успехом используются в отечественной промышленности. Это токопроводящие, теплозащитные, селективно пропускающие и от-

ражающие различные области теплового спектра с избирательным поглощением в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, декоративные с широкой гаммой цветов, при этом для нанесения пленок целесообразно применять метод пульверизации [1]. Поверхность стекла обрабатывается пленкообразующим раствором, находящимся в мелкодисперсном состоянии и подаваемым через распылители. Температура обрабатываемой поверхности должна составлять 500—800°.

Большинство пленкообразующих растворов агрессивно, поэтому распылители для них изготавливаются из химически устойчивых материалов—титана, эбонита, фторопласта. Большое значение для эксплуатации стекол с оксидно-металлическими пленками имеют их механическая прочность, адгезия и устойчивость к атмосферным воздействиям. Обработка стекла оксидно-металлическими покрытиями повысила прочность стекла до 230 МПа. Однако в ряде случаев этого недостаточно.

В настоящей работе благодаря аэрозольному способу закалки и получению равномерных покрытий на поверхности стекла в процессе термического упрочнения достигнуто дальнейшее увеличение его прочности за счет эффекта покрытия и закалки [2].

Одним из преимуществ этого метода упрочнения является возможность создания высокопрочных закаленных цветных стекол путем нанесения плоских покрытий на стекла обычных промышленных составов.

Получение стекол с заданными свойствами путем нанесения пленочных покрытий в процессе закалки позволяет в широких пределах регулировать свойства стекла различного химического состава и толщины.

В качестве объекта исследования использовали стекло индекса С-90 в виде драта диаметром 4,5—5 мм.

Исследования проводили на лабораторной установке (рис. 1), состоящей из электрической трубчатой печи (1) и камеры аэрозольного напыления (2), снабженной форсунками пневматического действия (3).

Использовали пленкообразующие растворы ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), pH которых составляет 3—5. Технологические параметры растворов приведены в табл. 1.

Стекло, нагретое до температуры, близкой к началу размягчения, подвергают резкому охлаждению аэрозолем пленкообразующего раствора. Соотношение золь/воздух—0,5/25 л/м<sup>3</sup>.

Организация и строгий контроль технологических параметров способа позволяют повысить прочность стекла до 400 МПа (коэффициент упрочнения равен 3,7).

Результаты измерений прочности образцов на разрывной машине «FM=500», а также влияние концентрации раствора и времени обработки на прочностные характеристики стекла приведены в табл. 2.

Повышение прочности обусловлено влиянием закалки и упрочняющей способностью образованной оксидно-металлической пленки.

На рис. 2, 3 представлена зависимость предела прочности от концентрации пленкообразующего раствора и времени обработки стекла аэрозолями оксидно-металлических растворов.

Оксидно-железистые покрытия обладают наибольшим упрочняющим действием при формировании их из 10% раствора  $\text{FeCl}_3$  при  $700^\circ$ . Повышение температуры аэрозольной обработки приводит к снижению прочности на 10—20%. Это связано со значительным понижением эффективности процесса заделки. Максимальный эффект упрочнения дает покрытие толщиной порядка 0,12 мкм.

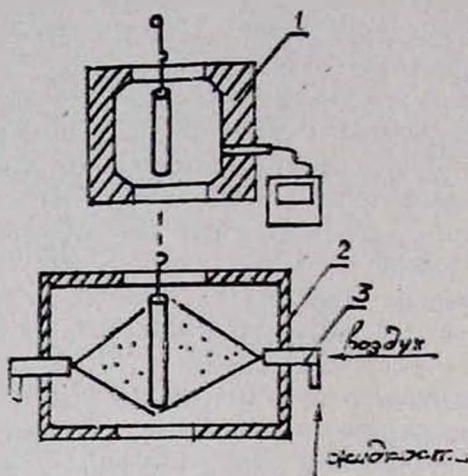


Рис. 1. Лабораторная установка: 1 — электрическая трубчатая печь, 2 — камера аэрозольного напыления, 3 — форсунки пневматического действия.

Таблица 1

| Исходная соль                                        | Пленка                  | Растворитель         | Концентрация р-ра, % | Температура синтеза, $^\circ\text{C}$ |
|------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------|
| $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$            | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | Вода                 | 5—35                 | 500—700                               |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Co}_3\text{O}_4$ | Этиловый спирт, вода | 5—35                 | 600—700                               |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$            | $\text{NiO}$            | Вода, этиловый спирт | 5—35                 | 500—700                               |

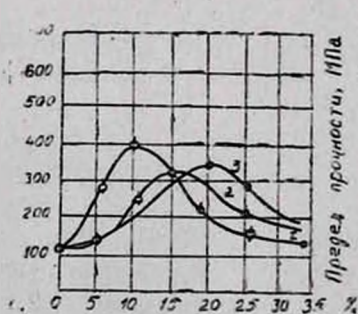


Рис. 2. Зависимость предела прочности стекла от концентрации пленкообразующего раствора при температуре синтеза  $700^\circ$  и продолжительности обработки 7 с: 1 —  $\text{FeCl}_3$ , 2 —  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 3 —  $\text{NiCl}_2$ .

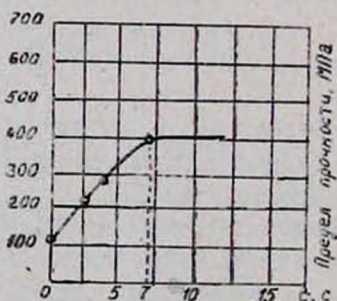


Рис. 3. Зависимость предела прочности стекла от продолжительности обработки 10% раствором  $\text{FeCl}_3$  в виде аэрозоля при температуре синтеза  $700^\circ$ .

Наибольшее упрочнение стекла покрытиями  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  наблюдается при температуре синтеза 500—700°. Толщина покрытий 0,1—0,12 мкм. Максимальное значение прочности стекла достигается при обработке аэрозолями пленкообразующих растворов  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  соответствующих концентраций: 10, 15, 20%.

Таблица 2

| Оксид                   | Цвет       | Концен-<br>трация,<br>% | Время<br>обра-<br>ботки, с | Прочн.<br>при изг.,<br>МПа | Коефф.<br>упроч. | Толщина<br>покр., мкм | Темп.,<br>°C |
|-------------------------|------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|-----------------------|--------------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | корич.-кр  | 30                      | 5                          | 270                        | 2,5              | —                     | 680          |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | желто кор. | 20                      | 3                          | 300                        | 2,06             | 0,1                   | 680          |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | желтый     | 10                      | 7                          | 400                        | 3,7              | 0,12                  | 700          |
| $\text{Co}_3\text{O}_4$ | чер.-фиол. | 15                      | 7                          | 325                        | 3                | 0,12                  | 700          |
| $\text{NiO}$            | сер.-зел.  | 20                      | 5                          | 340                        | 3,2              | 0,1                   | 680          |

По мере увеличения концентрации пленкообразующего раствора в покрытиях всех исследованных видов наблюдается рост количества и размеров кристаллических образований, что приводит к возникновению напряжений на границах зерен и, как следствие, к росту дефектности покрытия.

Повышение механической прочности связано с явлением закалки и «залечивания» микрострещин на поверхности стекла, снижающих механическую прочность.

## ԹԱՂԱՆԹ ԱՌԱՋԱՑՆՈՂ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԶՈՒԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՊԱԿՈՒ ԱՄՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՏԿԱՆԻՇՆԵՐԻ ՎՐԱ

Վ. Կ. ԱԲԱՋՅԱՆ

Ուսումնասիրված է անցումային մետաղների ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) աղերի թաղանթ առաջացնող լուծույթների աերոզոլի ազդեցությունը ապակու ամրության վրա ջերմաստիճանային կոփման ժամանակ:

Փորձնականորեն հաստատված է, որ աերոզոլի փոխազդումը ապակու տաք մակերեսի հետ բերում է ապակու մեխանիկական ամրության բարձրացման ի հաշիվ ապակու մակերեսի վրա առաջացած մետաղ-օքսիդ ծածկույթի և ջերմաստիճանային կոփման:

Ուսումնասիրված է նաև ապակու մեխանիկական ամրության կախվածությունը ինչպես լուծույթների կոնցենտրացիայից, այնպես նաև ջերմաստիճանային կոփման ժամանակից աերոզոլի միջավայրում:

## AN INFLUENCE OF SOLS OF FILM-PRODUCING SOLUTIONS ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF GLASS

V. K. ABAJIAN

The influence of the sols of film-producing solutions containing transition metal ( $\text{Fe}$ ;  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) salts on strengthening of glass in a hardening process has been studied.

It has been established that interaction between the sol and the hot surface of glass leads to the strengthening of glass as a result of strengthening effect of film and of hardening process.

In this report the dependences of strength limit on concentration of solution and on time of glass treatment in sol medium are given.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев С. П., Царицын М. А. — Специальные строительные стекла. М., Литература по строительству, 1971.
2. Прочность стекла. — Сб. статей под ред. Степановой В. А., М., Мир, 1968.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 170—178 (1989 г.)*

УДК 547.835+535.243

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РИВАНОЛА

А. Г. ГАЙБАКЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VII 1988

Риванол может быть использован в качестве реагента для экстракционно-спектрофотометрического определения рения. Коэффициент молярного светопоглощения в сернистой среде  $\epsilon_{360} = 5,72 \cdot 10^4$ . Определение может быть проведено также в солянокислой и фосфорнокислой средах, экстрагент — смесь 1,2-дихлорэтана с ацетоном (8:2). Спектрофотометрическим методом определена константа диссоциации основания риванола —  $pK = 10,7$ .

Рис. 2, библ. ссылок 3.

Краситель акридинового ряда риванол ранее был применен нами для флуориметрического определения рения с пределом обнаружения не более 0,05 мкг/мл. Разработанная методика отличается достаточной избирательностью по отношению к меди [1].

Настоящее сообщение посвящено исследованию состояния риванола в водных растворах и разработке экстракционно-спектрофотометрического варианта определения рения.

## Экспериментальная часть

Стандартный раствор рения VII готовили растворением навески перрената аммония квалификации «ч. д. а.» в дистиллированной воде. Рабочие растворы готовили соответствующим разбавлением исходного раствора. Растворы риванола для определения рения готовили растворением в воде медицинского препарата. При определении константы диссоциации основания риванола медицинский препарат подвергали двукратной перекристаллизации из водного щелочного раствора. Чистоту препарата контролировали по содержанию азота, а также методом ТСХ.

Спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометре СФ-16. Значения рН водных фаз измеряли при помощи стеклянного электрода на потенциометре ЛПУ-01.

Из ряда испытанных в качестве экстрагента растворителей наиболее подходящей оказалась смесь 1,2-дихлорэтана с ацетоном (8:2). Дальнейшее повышение содержания ацетона в смеси приводит к резкому увеличению оптической плотности «холостых» экстрактов.

Было изучено влияние кислотности водной фазы на оптическую плотность ионного ассоциата перренат-иона с риванолом в соляно-, фосфорно- и сернистой средах. Максимальной оптической плотностью обладают экстракты, полученные из водных фаз с рН 2,0—3,0. Время встряхивания 1 мин. Оптическая плотность экстрактов остается постоянной в течение 1 ч.

Прямолинейная зависимость оптической плотности экстрактов от концентрации рения VII наблюдается в интервале 1—70 мкг рения в 10 мл конечного объема. Значения молярного коэффициента светопоглощения изменяются от  $\epsilon_{360} = 5,22 \cdot 10^4$  в фосфорноокислой среде до  $\epsilon_{360} = 6,13 \cdot 10^4$  в соляноокислой среде.

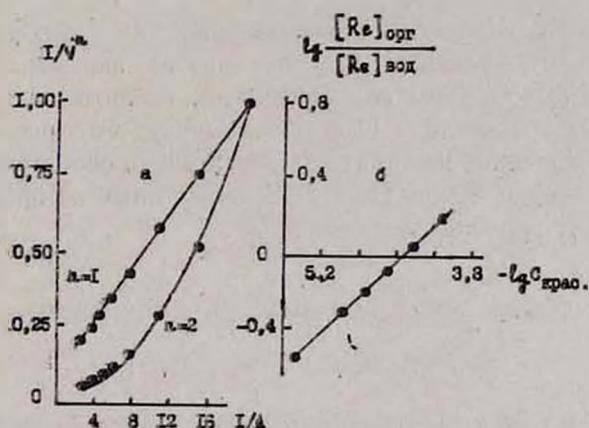


Рис. 1. Определение мольного отношения между перренатом и риванолом: а) методом прямой линии Асмуса; б) методом сдвига равновесия  $C_{Re} = C_{рив} = 5,42 \cdot 10^{-5}$  моль/л.  $[Re]_{орг}$  — концентрация рения в органической фазе  $[Re]_{вод}$  — концентрация рения в водной фазе.

При определении соотношения перренат—катион красителя методом изомольных серий не позволил сделать однозначного заключения, поэтому на рис. 1 нами приведены лишь данные, полученные с помощью методов сдвига равновесия и прямой линии Асмуса, свидетельствующие об образовании соединения с соотношением указанных компонентов 1:1.

Изучение растворов основания риванола спектрофотометрическим методом в широкой области кислотности рН 1,0—13,0 показало, что положение максимума светопоглощения при 360 нм остается неизменным во всей области кислотности, хотя значения оптической плотности претерпевают некоторые изменения. Аналогичным образом остается неизменным положение плато при 400—440 нм. В области кислотности

больше 2,0 моль/л по серной кислоте максимум при 360 нм смещается до 330 нм. На рис. 2 представлены спектры светопоглощения растворов риванола при различных значениях кислотности.

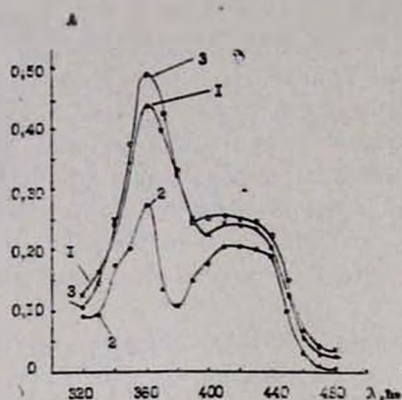


Рис. 2. Спектры светопоглощения риванола: 1 — в 0,1 н соляной кислоте. 2 — в 0,1 н гидроксиде калия. 3 — в буферном растворе с pH 11,3.

По известному методу [2], использованному нами ранее для определения кислотно-основных констант других акридиновых красителей [3], нами было рассчитано значение константы основности основания риванола:  $pK_a = 10,7$ . Следует отметить, что водные растворы риванола, к сожалению, не обладают достаточной светостойкостью, особенно в сильноокислой среде. По этой причине нами не приводится значение константы протонизации риванола.

## ՌԻՎԱՆՈԼԻ ՍՊԵԿՏՐՈՉԱՓԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Գ. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ Ե Ա. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ակրիդինային շարքի ներկանյութ՝ ռիվանոլը կարող է օգտագործվել որպես ռենգենտ ռենիումի էքստրակցիոն-սպեկտրաչափական որոշման համար: Որոշումը իրագործվում է ծծմբաթթվային, աղաթթվային և ֆոսֆորական թթվի միջավայրում, որպես լուծահանիչ օգտագործվում է 1,2-դիքլորէթանացետոն (8:2) խառնուրդը: Սպեկտրաչափական եղանակով հաշվարկված է ռիվանոլի հիմնայնության հաստատունը՝  $pK=10,7$ :

## A SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF RIVANOL

A. G. GAYBAKIAN and H. G. KHACHATRIAN

The possibility of using of rivanol as spectrophotometric reagent for determination of rhenium has been shown. The determination could be carried out in sulfuric, hydrochloric and phosphoric acid solutions; ext-ragent is the mixture of 1,2-dichloroethane and acetone (8:2). The constant of dissociation of rivanol base has been calculated,  $pK_b=10,7$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гайбалян А. Г., Григорян С. К., Хачатрян А. Г. — Уч. зап. ЕГУ, 1987, № 3, с. 160.
2. Альберт Л., Серёженко Е. — Константы ионизации кислот и оснований. Л.—М., Химия, 1964, 179 с.
3. Гайбалян А. Г., Асатрян С. Л. — Укр. хим. ж., 1982, т. 48, № 2, с. 176.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 173—176 (1989 г.)*

УДК 543.4+546.766+543.31

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА ПИРОНИНОМ Ж В ПРОМСТОКАХ

Ж. М. АРСТАМЯН, Л. А. ГРИГОРЯН и К. В. АСАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VI 1988

Исследована флуоресцентная реакция хрома (VI) с красителем ксантенового ряда пиронином Ж. Установлены оптимальные условия экстракции образующегося ионного ассоциата смесью дихлорэтана с толуолом в соотношении 2 : 1. Разработанная методика применена для определения хрома в промстоках и отличается высокой чувствительностью.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 5.

Одной из наиболее важных характеристик качества воды является концентрация ионов токсичных металлов (в частности, хрома), поскольку они не поддаются биоразложению и накапливаются в окружающей среде. Требуется разработка чувствительных аналитических методов контроля не только сточных, но и очищенных промышленных вод. Экстракционно-флуориметрические методы определения элементов отличаются высокой чувствительностью. Данные о флуориметрическом определении хрома в литературе почти отсутствуют [5].

Для определения микрограммовых количеств хрома в промстоках ранее нами были разработаны экстракционно-фотометрические методы с применением основных красителей трифенилметанового ряда [1—3]. Наиболее чувствительным оказался бриллиантовый зеленый ( $\epsilon = 1,01 \cdot 10^5$ ). Нижняя граница определяемых содержаний ( $C_{min} 0,95$ ) равна 0,0432 мкг/мл.

Настоящая работа посвящена изучению флуоресцентной реакции хрома (VI) с пиронином Ж (ПЖ).

### Экспериментальная часть

Стандартный раствор хрома (VI) готовили растворением в воде точной навески  $K_2Cr_2O_7$  (высушенного при 140°). Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой. Навеску красителя (С. I. 161280) растворяли в воде. Спектры поглощения экстрактов снимали на спектрофотометре СФ-4А, а спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре «Перкин-Элмер MPF-43»; рН водной фазы измеряли с помощью лампового потенциометра ЛПУ-01. Интенсивность флуорес-

ценции экстрактов измеряли на приборе, собранном по задонизмененной схеме флуориметра ФО-1 [4]. В качестве скрещивающих светофильтров применяли цветные стекла: первичный СЗС-21+СЗС-22 и вторичный ОС-13+ОС-14. Максимум поглощения экстрактов ионного ассоциата хрома (VI) с ПЖ наблюдается при 555, а флуоресценции—при 585 м.м.

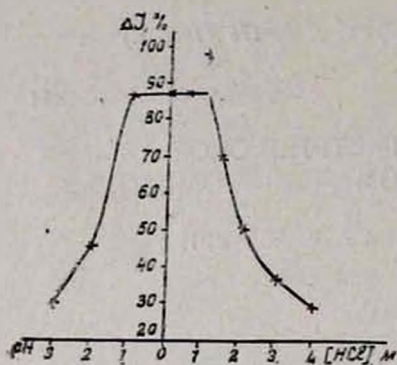


Рис. Зависимость интенсивности флуоресценции ионного ассоциата хрома (VI) с ПЖ от концентрации HCl в водной фазе  $V_A = V_B = 7$  мл,  $[Cr(VI)] = 5,49 \cdot 10^{-6}$  М.

Для выбора оптимального экстрагента испытаны различные органические растворители, а также их бинарные смеси. Критерием служило отношение значений дифференциальной флуоресценции ( $\Delta I$ ) к флуоресценции ( $I_0$ ) холостого экстракта. Максимальное извлечение ионного ассоциата и относительно небольшое извлечение простой соли ПЖ наблюдается при применении смеси (2:1) 1,2-дихлорэтана с толуолом (табл. 1). Оптимальная кислотность водной фазы составляет pH 1—1,0 М HCl (рис.), а концентрация красителя— $\geq 6,94 \cdot 10^{-6}$  М. Методом повторного экстрагирования определен фактор извлечения ( $R = 0,97$ ). Экстракционное равновесие создается в течение 1 мин. Интенсивность флуоресценции экстрактов остается постоянной в течение 4 дней. Прямолинейность градуировочного графика сохраняется в области содержания хрома 0,14—1,4 мкг/мл. Рассчитанная по ЗС-критерию нижняя граница определяемых содержаний ( $C_{min} 0,95$ ) равна 0,013 мкг/мл. Исследовано влияние различных ионов на экстракцию хрома. Определению 1 мкг хрома не мешают:  $2,44 \cdot 10^4$ -кратные количества ионов Al, Co;  $1,12 \cdot 10^4$ -кратные Ni, Zn;  $1,2 \cdot 10^3$ -кратные Mn;  $7,4 \cdot 10^3$ -кратные Sr, Mg;  $1,85 \cdot 10^4$ -кратные  $Ce^{3+}$ ;  $2 \cdot 10^3$ -кратные Cu, W; 12-кратные Sn; 4-кратные Hg (II). Мешают: Fe (III), Tl (III), Au (III).

Проведенные исследования позволили разработать методику определения малых количеств хрома, которая была применена для определения хрома (VI) в сточных водах гальванического производства.

**Ход определения.** Пробу воды (50 мл) упаривают досуха, остаток растворяют в pH 1 HCl, раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доливают до метки pH 1 HCl\*. В делительной воронке к

\* При наличии мешающих ионов к пробе воды добавляют 300 мг железа (III), 0,5 г  $NH_4Cl$ , раствор нагревают до 70—80°, приливают по каплям  $NH_4OH$  до слабого запаха аммиака, фильтруют, осадок промывают горячей водой. Фильтрат переносят в фарфоровую чашку, упаривают досуха и далее продолжают анализ по вышеописанной методике.

аликвотной части раствора добавляют рН 1 HCl, до конечного объема водной фазы 4,5 мл, приливают 0,5 мл 0,05% раствора ПЖ, 7 мл смеси дихлорэтана с толуолом (2:1), встряхивают 1 мин, органическую фазу отделяют и измеряют интенсивность флуоресценции. Содержание хрома находят по градуировочному графику или методом добавок. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 1

Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов ионного ассоциата хрома (VI) с ПЖ от природы экстрагента.  
 $[\text{Cr(VI)}] = 5,49 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ ,  $[\text{ПЖ}] = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ , рН 1 HCl)

| Экстрагент               | $\Delta I$ отн. ед. | $\Delta I/I_0$ |
|--------------------------|---------------------|----------------|
| Дихлорэтан               | 23                  | 0,16           |
| Хлороформ                | 17                  | 0,18           |
| Трихлорэтилен            | 0                   | 0              |
| Четыреххлористый углерод | 0                   | 0              |
| Бензол                   | 0                   | 0              |
| Толуол                   | 0                   | 0              |
| Этилацетат               | 0                   | 0              |
| Бутилацетат              | 0                   | 0              |
| Изоамилацетат            | 0                   | 0              |
| Дихлорэтан : толуол 1:1  | 2                   | 0,50           |
| 2:1                      | 16                  | 0,94           |
| 3:1                      | 28                  | 0,83           |
| 4:1                      | 31                  | 0,79           |
| Дихлорэтан : Бензол, 1:1 | 6                   | 0,43           |
| 2:1                      | 15                  | 0,50           |

Таблица 2

Правильность результатов анализа  
 Проверка методом добавок ( $P=0,95$ ,  $n=7$ )

| Хром, мкг |         | $\Delta C_x$ | $\text{Sr} \cdot 10^{-2}$ | $t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot \text{мкг}$ |
|-----------|---------|--------------|---------------------------|------------------------------------------------------|
| введено   | найдено |              |                           |                                                      |
| —         | 2,19    | —            | 1,02                      | 0,020                                                |
| 2,0       | 4,10    | 1,91         | —1,92                     | 0,035                                                |
| 2,0       | 4,14    | 1,95         | —1,90                     | 0,035                                                |
| 2,0       | 4,24    | 2,05         | 1,79                      | 0,037                                                |

ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԼՈՒՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՊԻՐՈՆԻՆ Ժ-ՈՎ  
ԿԵՂՏԱԶՐԵՐՈՒՄ

ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ, Լ. Հ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ և Կ. Վ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է քրոմի (VI) և քսանտենային շաքի ներկանյութ պիրոնին ժ-ի ֆլուորեսցենտային ռեակցիան։

Առաջացած իոնական ասոցիատը լուծահանվում է դիքլորէթանի և տոլուլի (2:1) խառնուրդով։ Հաստատված են քրոմի լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ ջրային ֆազի թթվությունը, ներկանյութի, քրոմի կոնցենտրացիան, լուծահանման ընտրողականությունը և այլն։ Մեթոդը կիրառվել է գալվանական արտադրության կեղտաջրերում քրոմի միկրոգրամային քանակների որոշման համար։

EXTRACTION-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF  
CHROMIUM BY PYRONINE G IN WASTE WATERS

Zh. M. ARSTAMIAN, L. H. GRIGORIAN and K. V. ASSATRIAN

A fluorescence caused by the reaction of chromium (VI) with pyronine G has been investigated. It has been shown that ion associate could be extracted by the mixture of dichloroethane-toluene (2:1). The process could be used as a very sensitive method for determination of chromium in waster waters.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арстамян Ж. М., Акопян С. В. — Сб. Химия и химическая технология. ЕГУ, 1983, вып. 2, с. 64.
2. Арстамян Ж. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1985, № 1, (158), с. 86.
3. Арстамян Ж. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 1 (161), с. 101.
4. Щербов Д. П., Плотникова Р. Н., Капительный М. А. — Зав. лаб., 1966, т. 32, № 4, с. 485.
5. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. — Аналитическая химия хрома. М., Наука, 1970.

Армянский химический журнал, т 42, № 3, стр. 176—187 (1989г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.841

НОВОЕ В ХИМИИ 1,4-БЕНЗОДИОКСАНА

С. О. ВАРТАНЯН, А. С. АВАКЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 17 VII 1987

Производные 1,4-бензодиоксановой гетероциклической системы в настоящее время представляют собой широко известную, сравнительно хорошо изученную и весьма перспективную группу соединений. Интерес к этим соединениям обусловлен не только их биологическими свойствами

ми, что само по себе очень ценно, т. к. многие препараты этого ряда нашли применение в медицинской практике для лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы [1—5]. Производные 1,4-бензодиоксана интересны также с химической точки зрения, т. е. поиска новых путей их синтеза, исследования разнообразных превращений, наблюдаемых в ходе синтеза биологически активных веществ или их полупродуктов.

В двух обзорных работах [6, 7] обобщены классические методы синтеза производных 1,4-бензодиоксана, последняя из них опубликована в 1975 г. С тех пор в химии бензодиоксана наметился определенный прогресс. Так, были найдены новые, принципиально иные методы синтеза производных этого ряда с заместителями в гетероциклическом фрагменте, более подробно изучены вопросы устойчивости диоксанового кольца, его всевозможные превращения. В связи со сказанным возникает необходимость обобщить результаты этих исследований последнего десятилетия.

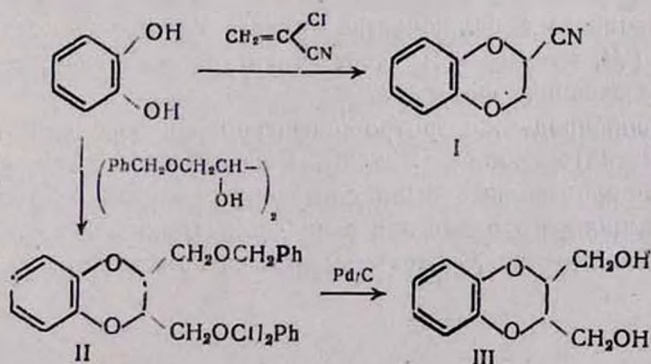
### Методы синтеза

Классическим методом получения производных 1,4-бензодиоксана, замещенных в диоксановом кольце, является взаимодействие пирокатехина с соответствующими замещенными этилендибромидами в присутствии основания.

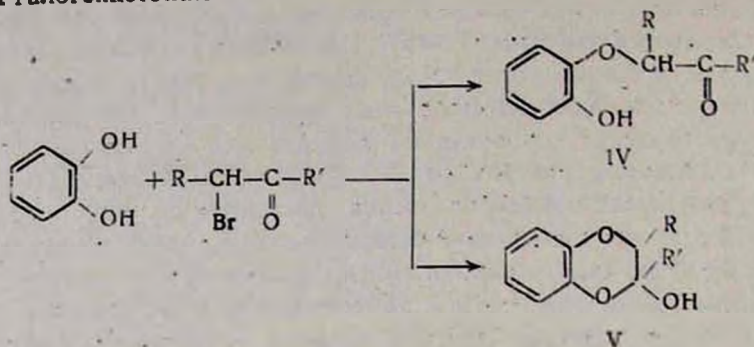
Со временем, в целом не видоизменяясь, этот метод лишь совершенствовался. Так, наряду с описанными в ранних работах неорганическими основаниями (KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) указанная конденсация была проведена в присутствии органического основания (Et<sub>3</sub>NH) [8]. Исследованы также возможности межфазных катализаторов. Показано, что наилучшие результаты получаются при использовании аммониевых солей с двумя четвертичными атомами азота. Скорость реакции при этом увеличивается ~в 25 раз, а выход—более чем в 2 раза и достигает 89% [9, 10].

В этой главе особое внимание уделено новым методам синтеза производных 1,4-бензодиоксана, опубликованным за последнее время.

Следует отметить, что в некоторых случаях из исходных продуктов, а именно, пирокатехин, сохранен. Другое исходное вещество является либо диолом [11], либо хлоркетонем [12], либо непредельным галогенидом [13]. Последний способ с использованием непредельного хлорида применен в синтезе известного α<sub>2</sub>-адреноблокатора—идазоксана и его разнообразных производных [14—17].



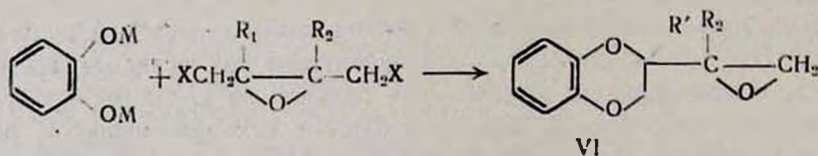
Определенный интерес представляет и взаимодействие пирокатехина с  $\alpha$ -галогенкетонами.



Первоначально продуктам реакции пирокатехина с хлорацетоном [18] и фенацилбромидом [19] приписывали строение кетофенолов типа IV. Затем спектральными методами было установлено, что соединения имеют циклическое строение V, а их натриевые производные существуют в открытой форме (IV) [20, 21]. В последнее время [22] с помощью ПМР спектра удалось обнаружить кольчато-цепную таутомерию и показать, что в растворах имеется смесь таутомеров. Показано также, что циклическое или нециклическое строение конечного продукта определяется структурой исходного  $\alpha$ -бромкетона и в основном преобладающим в равновесии является лактол V.

Вполне возможным и объяснимым является взаимодействие пирокатехина с оксалилхлоридом [23] с образованием 1,4-бензодиоксиндиона-2,3 (94%), который служит промежуточным продуктом для синтеза инсектицидов.

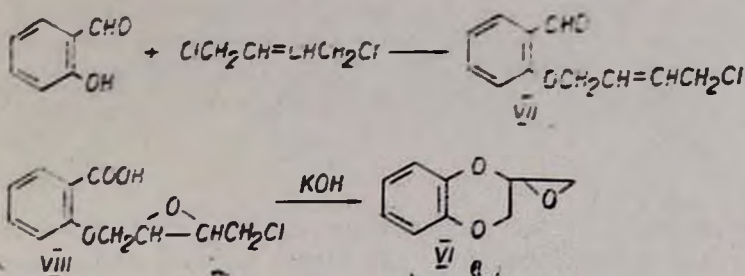
Пирокатехин или его O-металлические производные использованы также в синтезе замещенных оксиранов 1,4-бензодиоксанового ряда (VI).



$X = OH, Hal; R_1R_2 = H, \text{ алкил}$

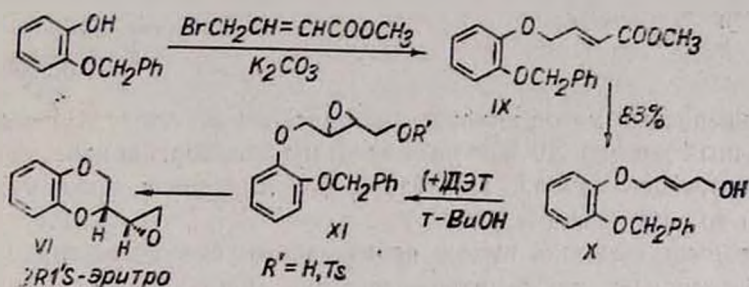
Поскольку для синтеза биологически активных аминокислот с известной конфигурацией у асимметричных углеродных атомов [24, 25] в качестве исходного в большинстве случаев служит 2-оксиранил-1,4-бензодиоксан (VI,  $R_1 = R_2 = H$ ), стереоструктура последнего становится одним из определяющих факторов.

Так, целевой продукт с эритро-конфигурацией образуется из *транс*-2,3-бис-(хлорметил)оксирана [26—28]. Рацемическое *трео*- и *эритро*-оксиранильные производные были синтезированы [29] также взаимодействием салицилового альдегида с *цис*- или *транс*-непродельным ди-хлоридом, соответственно. Синтез представлен на схеме:



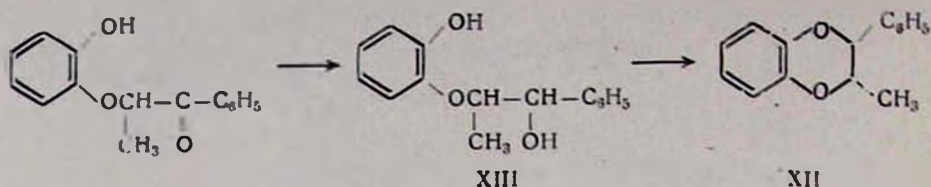
На первой стадии образуется хлоралкенильный эфир, который подвергается окислению 3-хлорнадбензойной кислотой. При этом двойная связь окисляется до эпоксида, а формильная группа—до карбоксильной. Далее в щелочной среде одновременно с декарбоксилированием происходит гидролиз эпоксидного кольца до гликоля, после чего становится возможной внутримолекулярная циклизация с последующим превращением хлоргидрина в 2-оксиранил-1,4-бензодиоксан (VI).

В отличие от двух приведенных способов 2-оксиранил-1,4-бензодиоксан (VI), а также энантиомеры его эритро-изомера были синтезированы на основе *o*-бензилоксифенола [30]. В шесть стадий, проходящих с высокими выходами, получены 2R1'S- и 2S1'R-эритро-оксиранильные производные в зависимости от того, (+) или (—)-диэтилтарtrat использован по стадии эпоксидирования (схема).



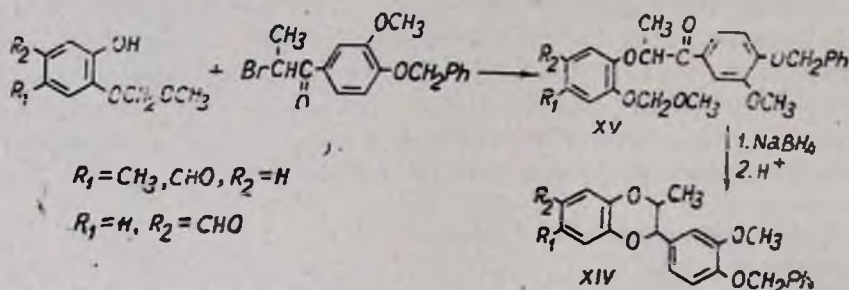
Взаимодействием *o*-бензилоксифенила с метиловым эфиром бромкротоновой кислоты получен неопределенный эфир IX, который подвергнут избирательному восстановлению диизобутиلالюминийгидридом при 20° до ненасыщенного спирта X. Энантиоселективна именно следующая стадия—окисление по двойной связи до эпоксида, которая проводится избытком гидроперекиси трет.-бутила в присутствии (+) или (—)-диэтилтартрата (1 экв.) и тетраизопропокси титана. В результате в случае (+) диэтилтартрата получается 2S3S-XI и из него гидролизом 2R1'S-эритро-VI, а в случае (—) диэтилтартрата через 2R3R-XI образуется 2S1'R-эритро-VI.

Исходными соединениями для синтеза многих производных 1,4-бензодиоксана, как можно было убедиться на последних двух примерах, могут быть и *o*-замещенные пирокатехины. Так, на основе 1-бензоил-1-[2-(гидрокси)фенокси]этана осуществлен стереоспецифический синтез 2,3-дизамещенных производных XII [31].



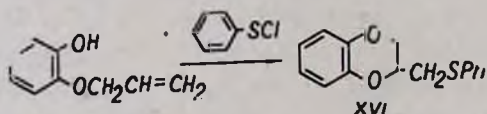
Каталитическим восстановлением получена смесь трео- и эритро-спиртов XIII в соотношении 1 : 1,23. После хроматографического разделения каждый из них в отдельности подвергался внутримолекулярной циклогидратации в присутствии треххлористого алюминия. В результате из трео-спирта XIII получается *цис*-2-метил-3-фенил-1,4-бензодioxсан (XII), а из эритро-спирта XIII—транс-изомер XII. Выход каждого изомера составляет 30%.

Соединение аналогичного строения, но с замещенным фенильным радикалом в третьем положении синтезировано несколько иным путем [32].

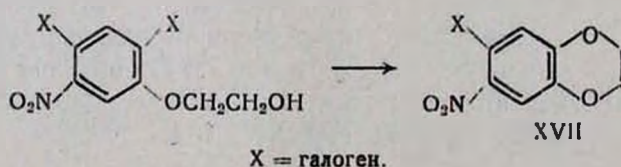


Приведенный метод приводит к транс-(ее)-продукту XIV через промежуточный диэфир XV, который восстановлен боргидридом натрия до соответствующего диола. Последний без выделения подвергнут циклизации до соединения XXIV.

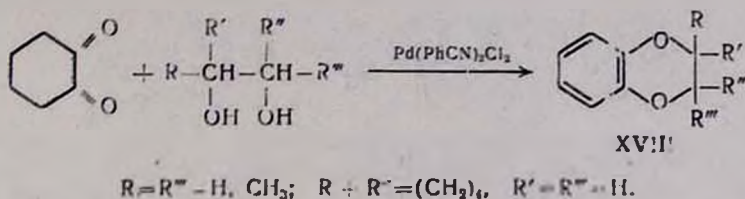
Довольно высокий выход производного бензодioxсана (~90%) XVI обеспечивает также взаимодействие моноаллилового эфира пирокатехина с толуолсульфенилхлоридом в хлористом метиле [33].



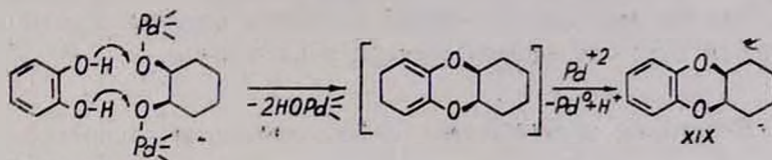
Быстрое замыкание диоксанового кольца наблюдается и в соединениях, содержащих в *орто*-положении бензольного ядра галоген- и гидроксипропан-2-илокси-группу. Реакция идет в диметилсульфоксиде в присутствии щелочей при 30—40° [34]. Полученный продукт XVII является промежуточным в синтезе пестицидов.



В 1981 г. в литературе [35] появилось сообщение о синтезе производных 1,4-бензодиоксана (XVIII) на основе 1,2-циклогександиона. Синтез осуществляется в одну стадию в присутствии катализатора—дихлорбис(бензонитрил)палладия (II) в токе азота. Выход составляет 50—65%.

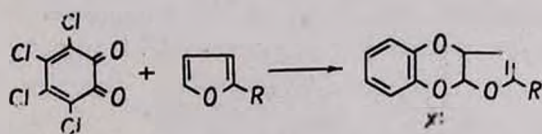


Авторами обсужден механизм этого взаимодействия, из которого на примере циклогександиола видна стереоспецифичность указанной реакции.



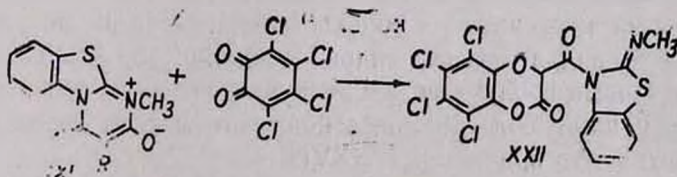
Циклогександион переходит в энольную форму, а соль палладия связывается с вицинальными диолом. На последнем этапе идут восстановление палладия до нульвалентного и одновременная ароматизация шестичленного кольца. Следует отметить, что в зависимости от конформации исходного диола (цисоидная-трансоидная) получают бензодиоксаны с определенной конформацией.

Несколько напоминают структуру 1,2-циклогександиона замещенные *o*-хиноны, которые также были использованы в синтезах производных 1,4-бензодиоксана. Так, замещенный *o*-хинон, реагируя с  $\alpha$ -замещенными фуранами, образует трициклическую конденсированную систему строения XX [36].



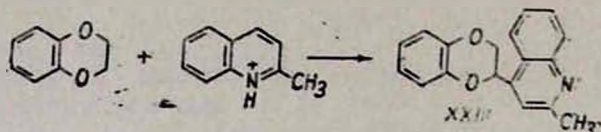
Соединения этого ряда проявили выраженную цитостатическую активность.

При изучении химических свойств некоторых производных бензотиазола установлено, что соединения XXI, взаимодействуя с *o*-хлоранилом, образуют также производные 1,4-бензодиоксина XXI [37].



Интерес представляет метод синтеза 2-замещенных производных 1,4-бензодиоксана, заключающийся в гомолитическом алкилировании протонированного гетероароматического основания легкодоступным незамещенным 1,4-бензодиоксаном [38].

В качестве основания испытан 2-метилхинолин.

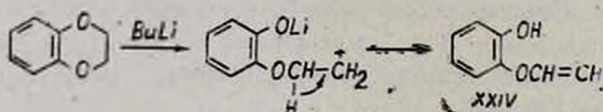


Реакцию проводят в присутствии окислительно-восстановительной системы  $t\text{-BuOOH} + \text{FeSO}_4$ . Образуется только 4-замещенный линальдин XXIII с выходом 85%.

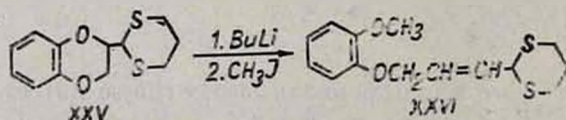
В заключение следует отметить, что некоторые из приведенных методов по сравнению с уже известными классическими [6, 7] значительно расширяют возможности получения производных 1,4-бензодиоксана. Те же способы получения, которые являются частными, возможно, в дальнейшем будут усовершенствованы и расширены.

### Некоторые превращения 1,4-бензодиоксанового кольца

Было известно, что бензодиоксановое ядро устойчиво по отношению к кислотам, щелочам, окислителям и раскрывается лишь при кипячении с йодистоводородной кислотой [6, 7]. Однако в последнее время появились новые сведения о том, что бензодиоксановое кольцо раскрывается и под действием сильных оснований. Так, из незамещенного 1,4-бензодиоксана под действием бутиллития получен моновиниловый эфир пирокатехина [39].

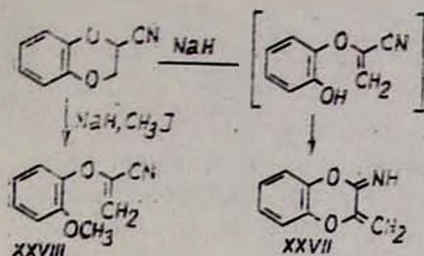


Под действием того же основания 2-гетерилзамещенный бензодиоксан XXV образует соединение строения XXVI [40].

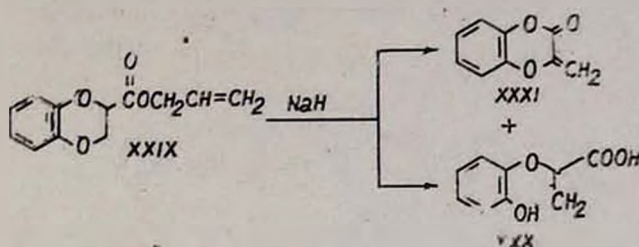


Интересно, что 2-гидроксиметил-1,4-бензодиоксан в присутствии диметилсульфата и карбоната калия превращается в 1-метокси-2-ацетонилксибензол [7].

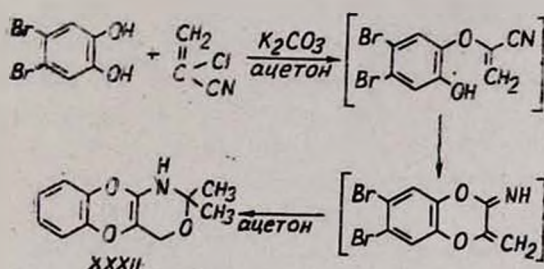
Раскрытие диоксанового кольца наблюдалось и для 2-циано-1,4-бензодиоксана под действием гидрида натрия [15, 41]. Образующийся промежуточный продукт может рециклизоваться с образованием соединения XXVII или под действием йодистого метила перейти в устойчивое О-метильное производное XXVIII.



Аллиловый эфир 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты (XXIX) под действием гидрида натрия образует смесь двух продуктов XXX и XXXI.

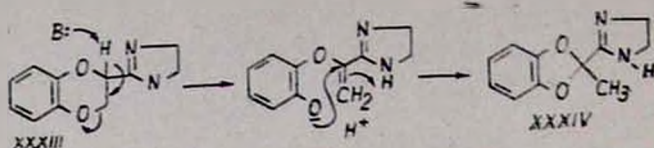


Интересно, что подобные превращения могут происходить и в процессе синтеза производных бензодиоксана в системе поташ—ацетон. Иногда даже имеет место взаимодействие промежуточных соединений с ацетоном, что представлено на схеме.

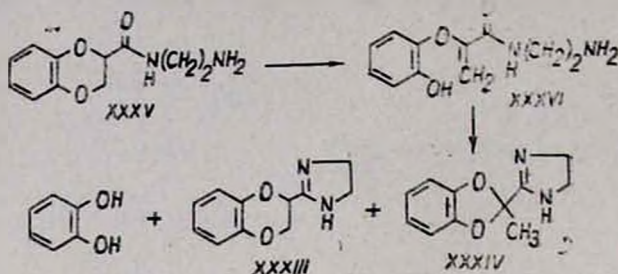


Естественно, эти превращения значительно понижают выход целевого продукта.

Большое число всевозможных превращений описано по ходу синтеза известного препарата—идазоксана [4]. На основе 2-циано-1,4-бензодиоксана в мягких условиях получен иминоэфир, который без всяких осложнений циклизовали под действием этилендиамина до 2-(имидазолин-2-ил)-1,4-бензодиоксана (XXXIII). Но при использовании же в качестве исходного 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты под действием избытка этилендиамина образуется смесь четырех продуктов, основной из которых представляет собой производное 1,3-бензодиоксолового ряда XXXIV. Его образование (показано, что перегруппировка идет во время перегонки) представляется следующим образом:

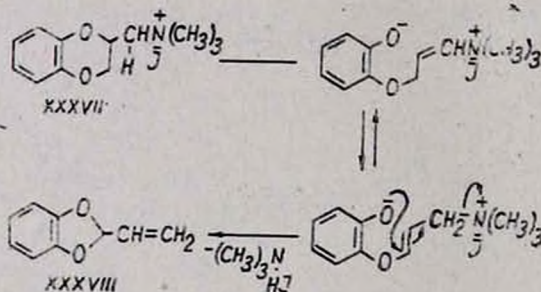


Более подробно вышеуказанная реакция была изучена позднее [41]. Установлено, что вначале образуется амид 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты XXXV, который под действием избытка этилендиамина переходит в нециклический продукт XXXVI; нагревание последнего приводит к смеси продуктов.

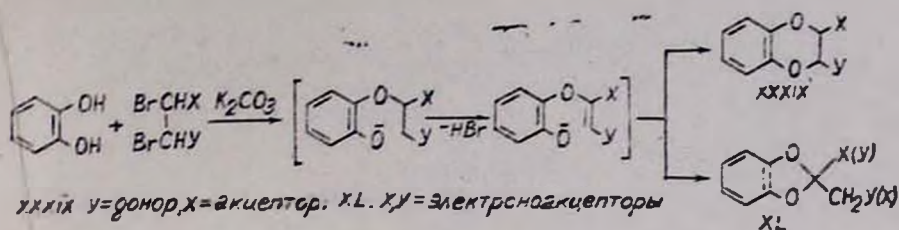


При этом основными продуктами являются пирокатехин и производное 1,3-бензодиоксила XXXIV.

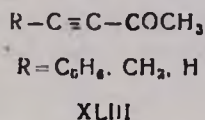
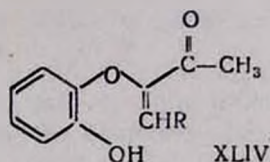
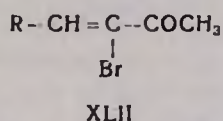
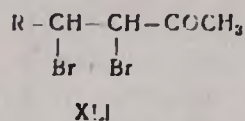
При изучении реакции расщепления по Гофману было также обнаружено подобное превращение шестичленного диоксанового цикла в пятичленный диоксоловый [42].



Исследование конденсации пирокатехина с дизамещенными этилендибромидами [43] привело к следующему заключению: если оба заместителя в дибромиде—электроноакцепторные группы, основным продуктом является производное 1,3-бензодиоксила; если же хотя бы один из них электронодонорный—основной продукт представляет собой производное 1,4-бензодиоксана. В щелочных условиях этой конденсации возможно дегидробромирование промежуточного продукта. Далее вероятность образования шести- или пятичленного цикла определяется природой заместителей X и V, поскольку от них зависит, на каком углеродном атоме будет выше электронная плотность.

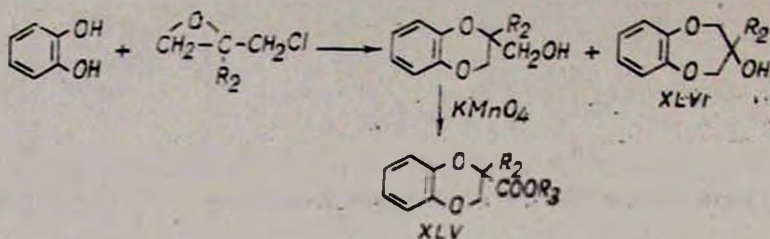


Итальянские исследователи [44], изучавшие реакцию между  $\alpha, \beta$ -дибромкетонами и пирокатехином в общепринятой системе поташ-ацетон, также отмечали, что в сухом ацетоне в присутствии поташа возможно дегидробромирование и из насыщенного кетона  $\text{XLI}$  могут образоваться непредельные соединения  $\text{XLII}$  и  $\text{XLIII}$ , которые также участвуют в циклизации.

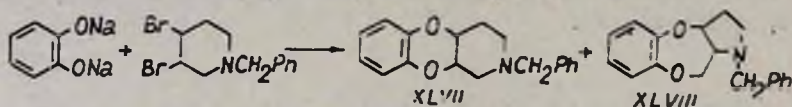


Установлено, что взаимодействие пирокатехина с кетонами  $\text{XLI}$  и  $\text{XLII}$  при  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$  приводит к единственному продукту—производному 1,4-бензодиоксана, причем при  $\text{R} = \text{CH}_3$  выход вдвое выше. Указанные кетоны с фенильным радикалом в тех же условиях образуют смесь производных 1,4-бензодиоксана, 1,3-бензодиоксола и нециклического аналога  $\text{XLIV}$ , являющегося также продуктом дегидробромирования. При этом последний получается в наибольшем количестве ( $\sim 44\%$ ). Показано, что соединение  $\text{XLIV}$  является промежуточным соединением, хотя в случае 3,4-дибромбутанона его не удалось выделить из-за быстрого превращения в 1,4-бензодиоксан.

На основе кетона  $\text{XLIII}$  при любых значениях  $\text{R}$  в качестве единственного продукта образуются производные 1,3-бензодиоксола. Образование названного гетероцикла наблюдалось также при попытке синтезировать соединения с гипслипидемическими свойствами—2-алкил-2-карбметокс-1,4-бензодиоксаны ( $\text{XLV}$ )—принятым способом из соответствующих дибромидов в системе поташ—ацетон или гидрид натрия—ДМФА [45]. При разработке нового способа их синтеза, включающего взаимодействие пирокатехина с 2-замещенным элихлоргидрином, было обнаружено расширение цикла с образованием 1,5-бензодиоксепина ( $\text{XLVI}$ ).



В процессе взаимодействия 1-бензил-3,4-дибромпиперидина с динатриевым производным пирокатехина наряду с целевым N-бензил-1,2,3,4,4а-10а-гексагидропиридо[3,4-/-1,4-бензодиоксином (XLVII) выделен бензодиоксепинопироллидин (XLVIII) [46].



Таким образом, как видно из вышеприведенных данных, представления об устойчивости бензодиоксанового кольца за последнее время претерпели существенные изменения. Обнаружение и детальное исследование новых превращений диоксанового кольца позволят дополнить и углубить сведения о химических свойствах 1,4-бензодиоксана и его производных.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Авакян О. М.—Вещества действующие на симпато-адреналовую систему.—Ереван МЗ. АН. Арм.ССР, 1980, 239с.
2. Kapur H., Mottram D. R. — Gen. Pharmacol., 1981, v. 12, № 1, p. 31.
3. Заявка 33655 (1981), Европа/Chapleo Ch. B., Myers P. L. — С. А., 1981, v. 95, 220077g.
4. Chapleo Ch. B., Myers P. L. — Tetrah. Lett., 1981, v. 22, № 48, p. 4839.
5. Cambel S. F., Davey M. I. — J. Med. Chem., 1987, v. 30, №1, p. 49.
6. Эльдерфильд Р. — Гетероциклические соединения, 1960, № 8, с. 74.
7. Даукшас В. К., Удренайте Э. Б.—ХГС, 1975, № 9, с. 1155.
8. Пат. 3412079 (1985), ФРГ/Marhold A. — С. А., 1986, v. 104, 109657m.
9. Люшин М. М., Б. Хамада. Азерб. хим. ж., 1986, № 2, с. 34.
10. Люшин М. М., Б. Хамада — ХГС, 1983, № 8, с. 1040.
11. Пат. 3338753 (1984), ФРГ/Crame A. I., Borthwick A. D. — С. А., 1984, v. 101, 110928v.
12. Stillings M. R., Chapleo Ch. B. — J. Med. Chem., 1985, v. 28, № 8, p. 1054.
13. Chapleo Ch. B., Myers P. L. — J. Med. Chem., 1983, v. 26, № 6, p. 823.
14. Пат. 544812 (1985), Испания/Calahorra L. F. — С. А., 1987, v. 107, 53214a.
15. Заявка 58006 (1982), Европа/Chapleo Ch. B. — С. А., 1982, v. 98, 126123j.
16. Пат. 209628 (1984), ГДР/Стилингс М. Р. — Изобр. за. рубеж., 1984, № 22, с. 12.
17. Пат. 548382 (1984), Испания/Celgo C. F. — С. А., 1987, v. 107, 23348m.
18. Moreau C. — Bull. Soc. Chim. France, 1898, v. 21, № 3, p. 291.
19. Lazennec I. — Bull. Soc. Chim. France, 1909, v. 5, № 4, p. 509.
20. Marini-Bettolo, Iandi-Vittori R. — Gazz. chim. Ital., 1956, v. 86, p. 1336.
21. Bianchi A. M., Rosnati V. — Gazz. chim. Ital., 1973, v. 103, p. 79.
22. Дзвинчук И. Б., Кузнецов Н. В., Лозинский М. О. — ХГС, 1986, № 4, с. 472.
23. Пат. 3329126 (1985), ФРГ/Marhold A., Klauke E. — С. А., 1985, v. 103, 22602v.

24. Пат. 4-7313 (1946), США/Huebner Ch. F. — С. А., 1940, v. 93, 95265d.
25. Заявка 5915236 (1984), Япония/С. А., 1985, v. 102, 1765 l.
26. Заявка 3, 316 (1979), Европа/Huebner Ch. F. — С. А., 1980, v. 92, 41965m.
27. Пат. 4212808 (1980), США/Gschwend S. W., Huebner Ch. F. — РЖХ, 1981, 50144.
28. Пат. 4499100 (1985), США/Kluge A. F., Clark P. D. — С. А., 1985, v. 103, 22601u.
29. Пат. 4393349 (1982), США/Huebner Ch. F. — С. А., 1982, v. 95, 142867u.
30. Clark P. D., Kurz L. J. — Heterocycles, 1985, v. 23, № 8, p. 2005.
31. Proletti G., Corsano S. — J. Heterocycl. Chem., 1981, v. 18, № 2, p. 415.
32. Su T. L., Schul I., Hanzer K. — Chem. Ber., 1977, B. 110, s. 3867.
33. Пат. 205161 (1983), ГДР/Meinhold H. — С. А., 1984, v. 101, 72738y.
34. Заявка 6048983 (1985), Япония/С. А., 1985, v. 103, 54085v.
35. Minclone E., Sirna A. — J. Org. Chem., 1981, v. 46, № 5, p. 1010.
36. Latif . — Tetrah., 1970, v. 26, № 24, p. 5765.
37. Gotthard H., Blum J. — Chem. Ber., 1985, v. 118, № 5, p. 2079.
38. Соколовски А. В. — ХГС, 1986, № 4, с. 565.
39. Runade A. C. — Chem. Indian, 1978, v. 7, p. 24 С. А., 1978, v. 89, 103419v.
40. Petraganti N., Brockson T. — Farm. Ed. Sci., 1977, v. 32, p. 512.
41. Chapleo Ch. B., Davis I. A. — J. Heterocycl. Chem., 1984, v. 21, № 1, p. 77.
42. Katritzky A. R., Sewell M. J. — Tetrah., 1966, v. 22, № 3, p. 931.
43. Бартанян С. О., Авакян А. О., Енгоян А. П., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 438.
44. Roshali V., Salimbeni A. — Gazz. Chim. Ital., 1977, v. 107, № 5-6, p. 271.
45. Salimbeni A., Manghisi E. — J. Heterocycl. Chem., 1980, v. 17, № 3, p. 489.
46. Finch N. — J. Org. Chem., 1977, v. 42, № 24, p. 2933.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 187—191 (1989 г.)

УДК 547.491.9.07(088.8)

## СИНТЕЗ $\alpha$ -МЕТИЛГИДРАЗИНО-симм-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛЯТЯН, Т. А. ГОМКЦЯН и Н. Х. ХАЧАТРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 XI 1987

Разработан метод синтеза  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов. Получены их соли с неорганическими и органическими кислотами.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Ввиду высокой физиологической активности производных гидразина [1, 2] было интересно получить малоизученные производные симм-триазина, содержащие  $\alpha$ -метилгидразиновую группу. В этой связи изучалось взаимодействие 2-алкокси(алкилтио)-4-алкил (арил, аллил)-амино-6-хлор-симм-триазинов с метилгидразином.

Известно, что алкокси-симм-триазины под действием гидразина подвергаются гидразинолизу [3]. Поэтому при осуществлении этой реакции можно было ожидать образования продуктов замещения как по месту атома хлора, так и алкоксигруппы. При этом не исключалась также конденсация исходного хлортриазина с образующимися  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинами.

С целью обеспечения однозначного протекания реакции в сторону образования  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазина нами разработан метод,

24. Пат. 4-7313 (1946), США/Huebner Ch. F. — С. А., 1940, v. 93, 95265d.
25. Заявка 5915236 (1984), Япония/С. А., 1985, v. 102, 1765 l.
26. Заявка 3, 316 (1979), Европа/Huebner Ch. F. — С. А., 1980, v. 92, 41965m.
27. Пат. 4212808 (1980), США/Gschwend S. W., Huebner Ch. F. — РЖХ, 1981, 50144.
28. Пат. 4499100 (1985), США/Kluge A. F., Clark P. D. — С. А., 1985, v. 103, 22601u.
29. Пат. 4393349 (1982), США/Huebner Ch. F. — С. А., 1982, v. 95, 142867u.
30. Clark P. D., Kurz L. J. — Heterocycles, 1985, v. 23, № 8, p. 2005.
31. Proletti G., Corsano S. — J. Heterocycl. Chem., 1981, v. 18, № 2, p. 415.
32. Su T. L., Schul I., Hanzer K. — Chem. Ber., 1977, B. 110, s. 3867.
33. Пат. 205161 (1983), ГДР/Meinhold H. — С. А., 1984, v. 101, 72738y.
34. Заявка 6048983 (1985), Япония/С. А., 1985, v. 103, 54085v.
35. Minclone E., Sirna A. — J. Org. Chem., 1981, v. 46, № 5, p. 1010.
36. Latif . — Tetrah., 1970, v. 26, № 24, p. 5765.
37. Gotthard H., Blum J. — Chem. Ber., 1985, v. 118, № 5, p. 2079.
38. Соколовски А. В. — ХГС, 1986, № 4, с. 565.
39. Runade A. C. — Chem. Indian, 1978, v. 7, p. 24 С. А., 1978, v. 89, 103419v.
40. Petragnant N., Brockson T. — Farm. Ed. Sci., 1977, v. 32, p. 512.
41. Chapleo Ch. B., Davis I. A. — J. Heterocycl. Chem., 1984, v. 21, № 1, p. 77.
42. Katritzky A. R., Sewell M. J. — Tetrah., 1966, v. 22, № 3, p. 931.
43. Бартанян С. О., Авакян А. О., Енгоян А. П., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 438.
44. Roshali V., Salimbeni A. — Gazz. Chim. Ital., 1977, v. 107, № 5-6, p. 271.
45. Salimbeni A., Manghisi E. — J. Heterocycl. Chem., 1980, v. 17, № 3, p. 489.
46. Finch N. — J. Org. Chem., 1977, v. 42, № 24, p. 2933.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 187—191 (1989 г.)

УДК 547.491.9.07(088.8)

## СИНТЕЗ $\alpha$ -МЕТИЛГИДРАЗИНО-симм-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, Т. А. ГОМКЦЯН и Н. Х. ХАЧАТРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 XI 1987

Разработан метод синтеза  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов. Получены их соли с неорганическими и органическими кислотами.

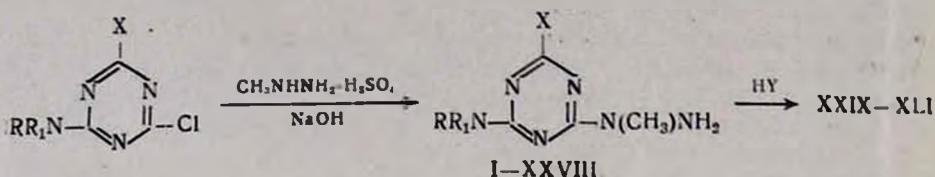
Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Ввиду высокой физиологической активности производных гидразина [1, 2] было интересно получить малоизученные производные симм-триазина, содержащие  $\alpha$ -метилгидразиновую группу. В этой связи изучалось взаимодействие 2-алкокси(алкилтио)-4-алкил (арил, аллил)-амино-6-хлор-симм-триазинов с метилгидразином.

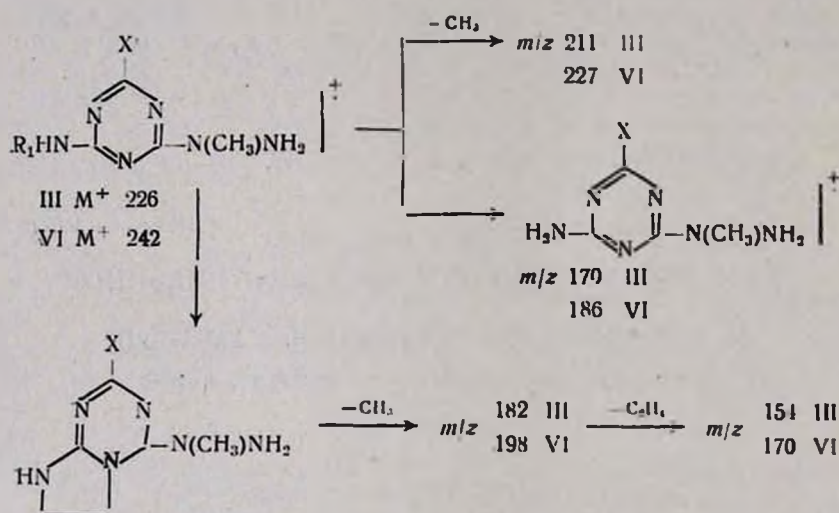
Известно, что алкокси-симм-триазины под действием гидразина подвергаются гидразинолизу [3]. Поэтому при осуществлении этой реакции можно было ожидать образования продуктов замещения как по месту атома хлора, так и алкоксигруппы. При этом не исключалась также конденсация исходного хлортриазина с образующимися  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинами.

С целью обеспечения однозначного протекания реакции в сторону образования  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазина нами разработан метод,

сущность которого заключается в следующем: в водно-диоксановой среде к сульфату метилгидразина в присутствии щелочи прибавляется хлортриазин с ступенчатым повышением температуры реакционной смеси. Было установлено, что при изменении порядка добавления реагирующих веществ и при ведении процесса при повышенных температурах выходы целевых продуктов значительно снижаются, что свидетельствует о протекании вышеуказанных реакций.



Строение полученных соединений подтверждено данными масс-спектрологии. Распады соединений I—XXVIII при электронном ударе являются общими, что можно представить на примере соединений III, VI.



Учитывая высокую гербицидную активность солей 2,4,6-триалкиламино-симм-триазинов [4], было целесообразным полученные α-метилгидразино-симм-триазины перевести в соли органических и неорганических кислот.

Синтез указанных солей XXIX—XLI осуществлен взаимодействием соответствующих органических и неорганических кислот с α-метилгидразино-симм-триазинами в различных средах (эфир, бензол, четыреххлористый углерод).

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе MX-1303 с прямым вводом образца. Индивидуальность соединений контролировалась ТСХ на «Silufol-254», проявление 2% AgNO<sub>3</sub>+0,4% БФС+0,4% лимонной кислоты.

2-Аллокси(алкилтио)-4-алкиламино-6- $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазины (I—XXVI). 1,8 г (0,012 моля) сульфата метилгидразина растворяют в 5 мл воды и при перемешивании прикапывают 1,4 г (0,034 моля) едкого натра, растворенного в 10 мл воды, добавляют 0,01 моля 2-хлор-4-аллокси(алкилтио)-6-алкиламино-симм-триазина и 2 мл диоксана. Смесь нагревают при 60° 1 ч, затем при 70—75° 3 ч. Приливают 20—30 мл воды и осадок отсасывают (октан), при необходимости экстрагируют эфиром. После удаления эфира аддукт реакции перегоняют под вакуумом. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1540, 1570, 1600 ( $\text{C}=\text{N}$  сопр.), 3340(NH) (табл. 1).

Таблица 1

2-Метилгидразино-симм-триазины I—XXVIII

| Соединение | R                                            | X                               | Выход, % | Т. пл., °C  | $R_f$ | Найденно, % | Брутто-формула                                            | Вычислено, % |
|------------|----------------------------------------------|---------------------------------|----------|-------------|-------|-------------|-----------------------------------------------------------|--------------|
|            |                                              |                                 |          |             |       | N           |                                                           | N            |
| I          | $\text{C}_2\text{H}_5$                       | $\text{OCH}_3$                  | 90       | 117—118     | 0,39  | 42,1        | $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$               | 42,4         |
| II         | <i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_7$          | $\text{OCH}_3$                  | 80       | 104—105     | 0,36  | 39,3        | $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}$               | 39,6         |
| III        | <i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$          | $\text{OCH}_3$                  | 85       | 113—114     | 0,42  | 36,9        | $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}$               | 37,1         |
| IV         | $\text{C}_3\text{H}_5$                       | $\text{SCH}_3$                  | 87       | 119—120     | 0,47  | 39,5        | $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}$               | 39,2         |
| V          | <i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$          | $\text{SCH}_3$                  | 86       | 103—104     | 0,53  | 36,5        | $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}$               | 36,8         |
| VI         | <i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$         | $\text{SCH}_3$                  | 90       | 72—74       | 0,48  | 35,1        | $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_6\text{S}$               | 34,7         |
| VII        | <i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$          | $\text{SCH}_3$                  | 90       | 100—101     | 0,52  | 34,4        | $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_6\text{S}$               | 34,7         |
| VIII       | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$          | $\text{OCH}_3$                  | 70       | 72—75       | 0,58  | 39,6        | $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$               | 40,0         |
| IX         | $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{OCH}_3$                  | 80       | 149—150     | 0,49  | 34,3        | $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$            | 34,1         |
| X          | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$            | $\text{OCH}_3$                  | 96       | 125—127     | 0,50  | 32,0        | $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}$            | 32,3         |
| XI         | $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{SCH}_3$                  | 67       | 142—145     | 0,45  | 32,3        | $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{S}$            | 32,0         |
| XII        | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$            | $\text{SCH}_3$                  | 90       | 119—121     | 0,44  | 30,0        | $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}$            | 30,4         |
| XIII       | <i>n</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4$          | $\text{OCH}_3$                  | 90       | 166—168     | 0,38  | 29,6        | $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_6\text{O}$          | 29,9         |
| XIV        | <i>m</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | $\text{OCH}_3$                  | 64       | 146—149     | 0,57  | 32,5        | $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}$            | 32,3         |
| XV         | <i>o</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | $\text{OCH}_3$                  | 50       | 137—139     | 0,37  | 32,0        | $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}$            | 32,3         |
| XVI        | <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | $\text{OCH}_3$                  | 57       | 159—166     | 0,54  | 32,6        | $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}$            | 32,3         |
| XVII       | 3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$       | $\text{OCH}_3$                  | 90       | 176—178     | 0,47  | 26,4        | $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}$ | 26,7         |
| XVIII      | <i>n</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4$          | $\text{SCH}_3$                  | 99       | 165—167     | 0,62  | 28,1        | $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClN}_6\text{S}$          | 28,4         |
| XIX        | <i>m</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | $\text{SCH}_3$                  | 90       | 150—152     | 0,53  | 30,1        | $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}$            | 30,4         |
| XX         | <i>o</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | $\text{SCH}_3$                  | 75       | 114—116     | 0,66  | 30,6        | $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}$            | 30,4         |
| XXI        | <i>n</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | $\text{SCH}_3$                  | 60       | 179—181     | 0,64  | 30,7        | $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{S}$            | 30,4         |
| XXII       | $\text{C}_2\text{H}_5$                       | $\text{OC}_2\text{H}_5$         | 82       | 117—119     | 0,48  | 39,2        | $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}$               | 39,6         |
| XXIII      | $\text{C}_3\text{H}_5$                       | $\text{OC}_3\text{H}_7$         | 70       | 112—114     | 0,32  | 37,5        | $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}$               | 37,1         |
| XXIV       | <i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$          | $\text{OC}_3\text{H}_7$         | 70       | 75—76       | 0,67  | 35,3        | $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$            | 35,0         |
| XXV        | <i>нтор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$         | $\text{OC}_3\text{H}_7$         | 71       | 65—66       | 0,40  | 33,3        | $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}$            | 33,0         |
| XXVI       | <i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$         | $\text{OC}_3\text{H}_7$         | 71       | густ. слив. | —     | 33,4        | $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}$            | 33,0         |
| XXVII      | $(\text{CH}_3)_2$                            | $(\text{CH}_3)_2\text{N}$       | 90       | 120—122     | 0,42  | 46,2        | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_7$                       | 46,1         |
| XXVIII     | $\text{C}_2\text{H}_5$                       | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$ | 90       | 56—57       | 0,51  | 46,7        | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_7$                       | 46,4         |

Примечание: I—XXI, XXVIII —  $R_1 = \text{H}$ ; XXVII —  $R_1 = \text{CH}_3$ .

Соли  $\alpha$ -метилгидразино-сим-м-триазинов XXIX—XLI

Таблица

| Соединение | R                                          | X                | Y                                    | Выход, % | Т. пл., °C | Найдено, % |      |      | Брутто-формула                                                                          | Вычислено, % |      |      |
|------------|--------------------------------------------|------------------|--------------------------------------|----------|------------|------------|------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------|------|
|            |                                            |                  |                                      |          |            | N          | Cl   | S    |                                                                                         | N            | Cl   | S    |
| XXIX       | <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl                                   | 98       | 228—229    | 33,5       | 14,7 | —    | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O · HCl                                   | 32,1         | 13,6 | —    |
| XXX        | <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | SCH <sub>3</sub> | Cl                                   | 96       | 175—176    | 30,4       | 12,8 | 11,1 | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · HCl                                   | 30,2         | 12,4 | 11,5 |
| XXXI       | <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | OCH <sub>3</sub> | CCl <sub>3</sub> COO                 | 85       | 112—113    | 21,1       | 27,7 | —    | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O · CCl <sub>3</sub> COOH                 | 21,5         | 27,4 | —    |
| XXXII      | <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | SCH <sub>3</sub> | CCl <sub>3</sub> COO                 | 88       | 142—143    | 20,4       | 26,6 | 7,4  | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · CCl <sub>3</sub> COOH                 | 20,9         | 26,2 | 7,9  |
| XXXIII     | <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | SCH <sub>3</sub> | CCl <sub>3</sub> COO                 | 90       | 102—103    | 20,5       | 26,6 | 7,4  | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · CCl <sub>3</sub> COOH                 | 20,9         | 26,2 | 7,9  |
| XXXIV      | <i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | SCH <sub>3</sub> | CCl <sub>3</sub> COO                 | 83       | 87—88      | 21,0       | 26,5 | 7,5  | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · CCl <sub>3</sub> COOH                 | 20,9         | 26,2 | 7,9  |
| XXXV       | <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | OCH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> COO | 70       | 130—131    | 22,5       | 16,1 | —    | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O · CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> COOH | 22,8         | 16,6 | —    |
| XXXVI      | <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | SCH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> COO | 80       | 148—150    | 21,5       | 15,3 | 8,6  | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> COOH | 21,8         | 15,7 | 8,3  |
| XXXVII     | <i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | OCH <sub>3</sub> | HSO <sub>4</sub>                     | 93       | 105—107    | 25,5       | —    | 9,4  | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | 25,9         | —    | 9,9  |
| XXXVIII    | <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | OCH <sub>3</sub> | HSO <sub>4</sub>                     | 98       | 76—77      | 25,4       | —    | 9,5  | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | 25,9         | —    | 9,9  |
| XXXIX      | <i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | SCH <sub>3</sub> | HSO <sub>4</sub>                     | 94       | 118—120    | 24,3       | —    | 19,5 | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | 24,7         | —    | 15,1 |
| XL         | <i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | SCH <sub>3</sub> | HSO <sub>4</sub>                     | 94       | 106—108    | 24,3       | —    | 19,6 | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | 24,7         | —    | 15,1 |
| XLI        | <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | SCH <sub>3</sub> | HSO <sub>4</sub>                     | 98       | 75—76      | 24,4       | —    | 19,5 | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> S · H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | 24,7         | —    | 15,1 |

2,4-бис-Алкил(диалкил)амино-6- $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазины (XXVII—XXVIII) получают аналогично описанному методу, только нагревание смеси продолжают еще 2 ч при 85—90° (табл. 1).

Гидрохлориды 2,4-замещенных-6- $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов (XXIX, XXX). 0,01 Моля  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазина растворяют в 10 мл абс. эфира и при 0° прикапывают эфирный раствор хлористого водорода до pH=4. Осадок отсасывают, промывают абс. эфиром и сушат в эксикаторе (табл. 2).

Трихлорацетаты 2,4-замещенных-6- $\alpha$ -метилгидразинов-симм-триазинов (XXXI—XXXIV). К эфирному раствору 0,01 моля  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазина прикапывают 1,8 г (0,011 моля) трихлоруксусной кислоты в 5 мл эфира. Смесь оставляют на ночь и выпавший осадок отсасывают (табл. 2).

$\alpha, \alpha$ -Дихлорпропионаты 2,4-замещенных-6- $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов (XXXV—XXXVI). 0,1 Моля  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазина растворяют в 10 мл четыреххлористого углерода, прибавляют 1,6 г (0,011 моля)  $\alpha, \alpha$ -дихлорпропионовой кислоты и оставляют на ночь. Удаляю, растворитель, прибавляют 10 мл гексана и осадок отсасывают (табл. 2).

Сульфаты 2,4-замещенных-6- $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазинов (XXXVII—XLI). К смеси 0,01 моля  $\alpha$ -метилгидразино-симм-триазина и 10 мл абс. бензола при 0° прикапывают 1,0 г (0,01 моля) серной кислоты. Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 ч и выпавший осадок отсасывают (табл. 2).

$\alpha$ -ՄԵԹԻԼԶԻԴՐԱԶԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Տ. Ա. ԳՈՄԿՏԻԱՆ և Ն. Խ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Մշակված է  $\alpha$ -մեթիլհիդրազինա-սիմ-տրիազինների նոր ածանցյալների ստացման եղանակ, Հաստատված է, որ  $\alpha$ -մեթիլհիդրազինա-սիմ-տրիազինները օրգանական և անօրգանական թթուների հետ հեշտությամբ առաջացնում են աղեր:

## SYNTHESIS OF $\alpha$ -METHYLHYDRAZINO-S-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, T. A. GOMKTSIAN and N. Kh. KHACHATRIAN

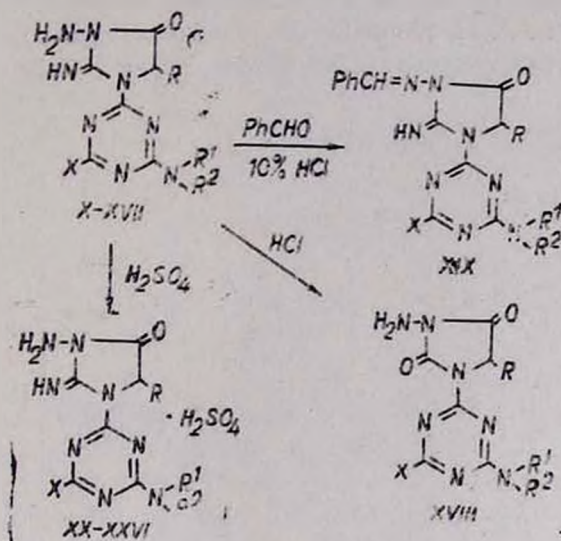
A method of preparation of  $\alpha$ -methylhydrazino-s-triazines has been elaborated. It has been established that the synthesised s-triazine derivatives after treatment with organic and inorganic acids form salts.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

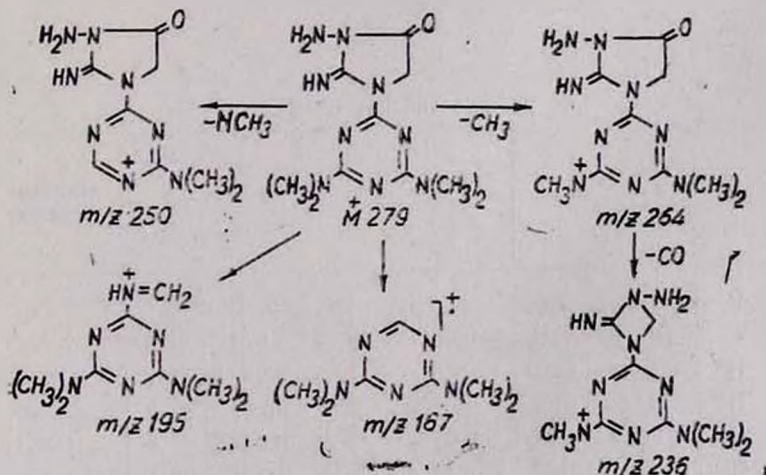
1. Пат. 886147 (1953), ФРГ/Зьюкел Е., Гаррис В. — РЖХ, 1955, 3, 4170П.
2. Мельников Н. Н., Бискаков Ю. А. — Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962, с. 613.
3. D'Alotto G. F., Mallavarapu L. X. — Makromol. Chem., 1960, v. 37, p. 25. — С. А., 1960, v. 54, 16914.
4. Пат. 620373 (1961), Бельгия/И. А. Гейги — С. А., 1963, v. 59, 5179.



Отсутствие в ИК спектрах полученных соединений полос поглощения, характерных для нитрильной группы, свидетельствует в пользу внутримолекулярной циклизации продуктов гидразинолиза. Химическим путем в полученных соединениях было установлено наличие экзациклической аминогруппы и тем самым доказан пятичленный характер вновь образованной гетероциклической системы. Так, под действием серной кислоты полученные соединения образуют устойчивые в воде серинокислые соли XX—XXVI [3, 4]. с бензальдегидом—бензальпроизводное XIX, при обработке соляной кислотой с последующей нейтрализацией содой—оксо соединение XVIII.



Молекулярный вес полученных соединений совпадает с брутто-формулой. Ниже приводится схема молекулярного распада иона под электронным ударом.



# Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе MX-1303 с прямым вводом образца в область ионизации. ИК спектры—на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol-254», проявитель—2%  $\text{AgNO}_3$ +0,4% БФС+4% лимонной кислоты.

*N*-Циан-*N*-карбамоилметил(этил)амино-4,6-замещенные-симм-триазины (II—IX). 0,01 Моля 2-*N*-циан-*N*-карбметоксиметил(этил)амино-4,6-замещенных-симм-триазинов растворяют в 15 мл метанола и по каллям прибавляют 15 мл (25%) гидроокиси аммония, перемешивают и оставляют на ночь. Прибавляют 5—10 мл холодной воды и отфильтровывают (промывают эфиром). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2280 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1640—

1650 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 3200—3400 (NH) (табл. 1).

Таблица 1

Соединения II—IX

| Соединение | R               | R <sub>1</sub>                            | R <sub>2</sub>  | X                                             | Выход, % | Т. пл., °C | Найде-<br>но, % | Брутто-<br>формула                                            | Вычис-<br>лено, % |
|------------|-----------------|-------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------|----------|------------|-----------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|
|            |                 |                                           |                 |                                               |          |            | N               |                                                               | N                 |
| II         | H               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H               | NH- <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 76       | 280—283    | 38,6            | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>8</sub> O              | 38,2              |
| III        | CH <sub>3</sub> | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H               | NH- <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 70       | 238—240    | 36,4            | C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> O              | 36,6              |
| IV         | H               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H               | OCH <sub>3</sub>                              | 84       | 265—267    | 36,7            | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> | 36,9              |
| V          | CH <sub>3</sub> | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H               | OCH <sub>3</sub>                              | 70       | 248—249    | 34,9            | C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> | 35,1              |
| VI         | H               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H               | SCH <sub>3</sub>                              | 80       | 296—298    | 34,9            | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> OS             | 34,8              |
| VII        | CH <sub>3</sub> | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H               | SCH <sub>3</sub>                              | 80       | 258—260    | 33,5            | C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>7</sub> OS             | 33,2              |
| VIII       | H               | CH <sub>3</sub>                           | CH <sub>3</sub> | SCH <sub>3</sub>                              | 75       | 266—268    | 36,9            | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>7</sub> OS              | 36,7              |
| IX         | H               | CH <sub>3</sub>                           | CH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                              | 62       | 191—193    | 39,3            | C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub>  | 39,0              |

Таблица 2

Соединения X—XVII

| Соединение | R               | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>                            | X                                             | Т. пл., °C | Выход, % | Найде-<br>но, % | Брутто-<br>формула                                            | Вычис-<br>лено, % |
|------------|-----------------|-----------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------|----------|-----------------|---------------------------------------------------------------|-------------------|
|            |                 |                 |                                           |                                               |            |          | N               |                                                               | N                 |
| X          | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                           | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>              | 348—350    | 80       | 45,4            | C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>9</sub> O              | 45,1              |
| XI         | H               | H               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | NH- <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 314—316    | 87       | 41,3            | C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>9</sub> O              | 41,0              |
| XII        | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                           | SCH <sub>3</sub>                              | 265—266    | 58       | 39,6            | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> OS              | 39,3              |
| XIII       | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                           | OCH <sub>3</sub>                              | 250—251    | 66       | 42,0            | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 42,1              |
| XIV        | H               | H               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub>                              | 242—244    | 68       | 41,4            | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | 41,1              |
| XV         | H               | H               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | SCH <sub>3</sub>                              | 159—160    | 92       | 38,1            | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> OS             | 37,8              |
| XVI        | CH <sub>3</sub> | H               | <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | SCH <sub>3</sub>                              | 173—175    | 85       | 34,1            | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> OS             | 33,9              |
| XVII       | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                           | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>              | 206—208    | 80       | 43,4            | C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>9</sub> O              | 43,0              |

## Соединения XX

| Соедине-<br>ние | R               | R <sub>1</sub>                            | R <sub>2</sub>                            | X                                             | Т. пл.,<br>°C |
|-----------------|-----------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------|
| XX              | H               | CH <sub>3</sub>                           | CH <sub>3</sub>                           | SCH <sub>3</sub>                              | 90 - 92       |
| XXI             | H               | CH <sub>3</sub>                           | CH <sub>3</sub>                           | OCH <sub>3</sub>                              | 91 - 93       |
| XXII            | H               | H                                         | <i>н</i> зо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | NH- <i>н</i> зо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 260 - 262     |
| XXIII           | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                           | CH <sub>3</sub>                           | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>              | 170 - 173     |
| XXIV            | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                           | CH <sub>3</sub>                           | SCH <sub>3</sub>                              | 60 - 62       |
| XXV             | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                           | CH <sub>3</sub>                           | OCH <sub>3</sub>                              | 88 - 90       |
| XXVI            | CH <sub>3</sub> | <i>н</i> зо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                                         | SCl <sub>2</sub>                              | 110 - 113     |

| Выход, % | Найдено, % |      | Брутто-формула          | Вычислено, % |      |
|----------|------------|------|-------------------------|--------------|------|
|          | N          | S    |                         | N            | S    |
| 75       | 29,8       | 17,0 | $C_9H_{16}N_8O_5S_2$    | 29,5         | 16,8 |
| 68       | 30,4       | 9,1  | $C_9H_{16}N_8O_6S$      | 30,7         | 8,8  |
| 72       | 31,3       | 8,1  | $C_{12}H_{23}N_8O_5S$   | 31,3         | 7,9  |
| 78       | 32,6       | 8,5  | $C_{11}H_{21}N_8O_5S$   | 32,2         | 8,4  |
| 79       | 28,7       | 16,0 | $C_{10}H_{18}N_8O_5S_2$ | 28,4         | 16,2 |
| 69       | 29,8       | 8,8  | $C_{10}H_{18}N_8O_6S$   | 29,6         | 8,5  |
| 75       | 22,6       | 15,9 | $C_{11}H_{20}N_8O_5S_2$ | 22,4         | 15,7 |

2-(2'-Имино-3'-амино-4'-оксо-имидазолидинил-1',3')-4,6-замещенные-симм-триазины (X—XVII). Смесь 0.01 моля N-карбметокси (этокси)-цианамино-4,6-замещенных-симм-триазинов и 0.012 моля гидразина в спирте нагревают 7—8 ч при 60—70°. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают спиртом. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1720—1750 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1780—1790 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 3320—3430 ( $\text{NH}$ ).

2-(2',4'-Диоксо-3'-аминоимидазолидинил-1',3')-4,6-изопропиламино-симм-триазин (XVIII). ( $\text{X}=\text{NH}$ - $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}_2=\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ) · К 0.3 г (0.001 моля) 2-(2'-имино-3'-амино-4'-оксоимидазолидинил-1',3')-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина прибавляют 2 мл  $\text{HCl}$  и оставляют на ночь. На следующий день добавляют 2—3 мл воды и нейтрализуют содой, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Получают 0.25 г (85%) соединения XVIII ( $\text{X}=\text{NH}$ ,  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}_2=\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ), т.пл. 199—201°. Найдено %: N 36.5.  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_2$ . Вычислено %: 36.3.

2-(2'-Имино-3'-бензалимино-4'-оксоимидазолидинил-1',3')-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазин (XIX). ( $\text{X}=\text{NH}$ - $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}_2=\text{изо-C}_3\text{H}_7$ ). К 0.3 г (0.001 моля) 2-(2'-имино-3'-амино-4'-оксоимидазолидинил-1',3')-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина прибавляют 0.5 мл 10%  $\text{HCl}$  и 0.2 г (0.018 моля) бензальдегида. Выпавший осадок отфильтровывают, получают 0.2 г (70%) вещества, т.пл. 201—202°. Найдено %: N 31.7.  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_9\text{O}$ . Вычислено %: N 31.9.

Сульфаты 2-(2'-имино-3'-амино-4'-оксоимидазолидинил-1',3')-4,6-замещенных-симм-триазинов (XX—XXVI). К раствору 0.01 моля 2-(2'-имино-3'-амино-4'-оксоимидазолидинил-1',3')-4,6-замещенных-симм-триазинов в 15 мл бензола при перемешивании и охлаждении льдом по каплям прибавляют 1 г (0.01 моля) серной кислоты. Перемешивают 3—4 ч при комнатной температуре, отфильтровывают (табл. 3).

### N-ՅԻԱՆ-N-ԿԱՐԲՄԵԹՕՔՍԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ԱՄԻՆՈԼԻԶԸ Ե ՀԻԴՐԱԶԻՆՈԼԻԶԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Լ. Լ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳԻԱՆ Ե Է. Ն. ԱՄԲԱՐՏՈՒՄԻԱՆ

Իրականացված է N-ցիան-N-կարբմեթօքսիակիլամինա-սիմ-տրիագիններին ամինոլիզը: Վերջինները փոխազդելով հիդրազինհիդրատի հետ, ենթարկվում են ներմոլեկուլային ցիկլման, առաջացնելով 2-2'-իմինա-3'-ամինա-4-օքսիդազոլիդինիլ-1',3'-4,6-տեղակալված-սիմ-տրիագիններ:

### AMMINOLYSIS AND HYDRAZINOLYSIS OF N-CYANO-N-CARB METHOXYALKYLAMINO-S-TRIAZINES

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

Amminolysis of N-cyano-N-carb methoxyalkylamino-s-triazines has been carried out. The interaction of N-cyano-N-carb methoxyalkylamino-s-triazines with hydrazine hydrate leads to the formation of 2-(2'-Imino-3'-amino-4-oxoimidazolidinyl-1',3')-4,6-substituted-s-triazines.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Довлатян В. В., Гюльбугагян Л. Л., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 322.
2. Maira N. C., Ratnall K. K. — Ind. J. Chem. Soc., 1971, v. 48, № 5, p. 448.
3. Авт. свид. 503573 (1975), СССР/Довлатян В. В., Березовский М. Я. — Бюлл. изобр. 1976, № 7.
4. Березовский М. Я., Хачатрян А. Р. — Химия в сельском хозяйстве, 1980, № 4, с. 35.

Армянский химический журнал, т. 42, № 3, стр. 197—202 (1989 г.)

УДК 647.872.3/874/875

## МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ИЗОЦИАНУРОВЫМИ ЦИКЛАМИ

### III. ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ДИ- И ТРИОКСИМЕТИЛОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. ДЖ. ГЕВОРКЯН, З. А. АКОПЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

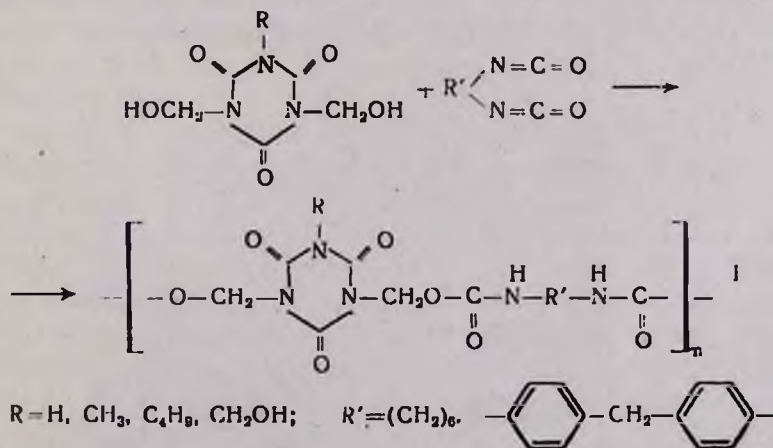
Поступило 14 VII 1987

Осуществлен синтез поли- и сополиуретанов, содержащих изоциануровые циклы в главной полимерной цепи. Исследовано влияние различных факторов на выход и свойства образующихся при этом полимеров. Изучены сорбционная способность, химическая и термическая стойкость некоторых синтезированных полиуретанов. Показано, что они являются эффективными сорбентами для поглощения переходных металлов из растворов.

Табл. 4, библиограф. ссылок 12.

Полиуретаны являются одними из наиболее распространенных полимеров, нашедших применение в различных областях народного хозяйства [1]. В литературе мало сведений о полиуретанах с циануровыми циклами в полимерной цепи. В работе [2] описан синтез полиуретанов взаимодействием N-(β-оксипропил) изоциануратов с алифатическими и ароматическими диизоцианатами, на основе которых получены огне- и термостойкие пенопласты.

Целью настоящей работы являлись синтез поли- и сополиуретанов на основе ди- и триоксиметилизоциануратов и изучение некоторых их свойств.



Как и следовало ожидать, при стехиометрическом соотношении исходных мономеров образуются линейные, растворимые полиуретаны почти с количественным выходом. Строение полученных полимеров подтверждено данными ИК спектров, в которых имеются полосы поглощения, характерные для СО и NH уретановых групп (1725 и 3270, соответственно). Выходы и некоторые свойства полученных полиуретанов приведены в табл. 1.

Таблица 1

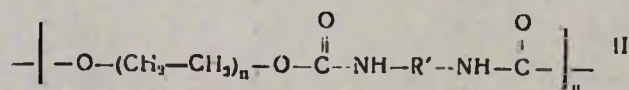
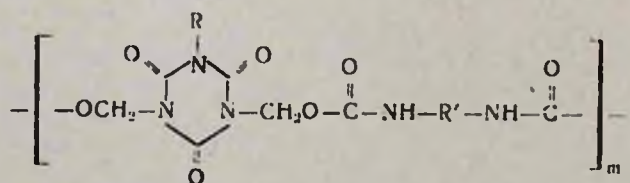
Выходы и некоторые свойства полиуретанов I

| R                             | R'                                                                            | Выход поли-<br>меров,<br>% | Т. разм.<br>полиме-<br>ров, °C | [η],<br>д.л./г.,<br>20°C<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | Термостой-<br>кость поли-<br>меров, ТГ |                  | Содержание<br>азота, % |                |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------|------------------------|----------------|
|                               |                                                                               |                            |                                |                                                               | G <sub>B5</sub>                        | G <sub>310</sub> | най-<br>дено           | вычис-<br>лено |
| H                             | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>                                               | 96,8                       | 280—289                        | 0,19                                                          | 295                                    | 315              | 19,0                   | 19,6           |
| CH <sub>3</sub>               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>                                               | 97,0                       | 250—260                        | 0,21                                                          | 274                                    | 298              | 18,5                   | 18,8           |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>                                               | 97,0                       | 245—255                        | 0,18                                                          | 281                                    | 300              | 16,7                   | 16,9           |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 96,5                       | 267—275                        | 0,20                                                          | 296                                    | 315              | 13,63                  | 14,13          |
| CH <sub>2</sub> OH            | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>                                               | 98,4                       | 242—250                        | 0,16                                                          | 277                                    | 310              | 17,9                   | 18,8           |
| CH <sub>2</sub> OH            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 95,6                       | 273—280                        | 0,17                                                          | 295                                    | 316              | 15,5                   | 14,9           |

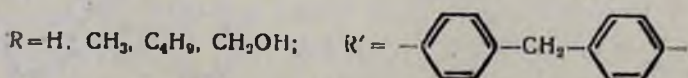
Высокая т. размягчения полиуретанов (табл. 1) свидетельствует о строгой регулярности цепей и, по-видимому, обусловлена сильным меж- и внутримолекулярным взаимодействием NH и СО-уретановых групп [3]. Полученные полиуретаны представляют собой порошки белого и светло-желтого цвета, растворимые в м-крезоле и минеральных кислотах.

При соотношении оксиметильное производное: диизоцианат, равном 1:2, образуются нерастворимые, резиноподобные неплавкие полиуретаны. Это, очевидно, связано с возникновением пространственных сшивок за счет уретановых группировок полимерных цепей с диизоцианатом, находящимся в избытке, с образованием аллофанатных структур [4], что также подтверждено наличием в ИК спектрах характерных полос поглощения для аллофанатных групп (3265 см<sup>-1</sup>).

С целью повышения растворимости полиуретанов во взаимодействии с основными компонентами реакции был введен третий компонент—«мягкий блок»—полиэтиленгликоль (ПЭГ). В результате получены со-полиуретаны,



R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>2</sub>OH;



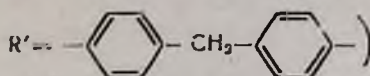
обладающие более низкой т. размягчения и хорошей растворимостью (диоксан, ДМФА, ДМСО, м-крезол).

Для нахождения оптимальных условий синтеза сополиуретанов изучено влияние различных факторов (температура, продолжительность процесса, природа растворителя и катализатора) на выход и свойства образующихся полимеров. Оказалось, что оптимальной температурой является 50—70°, продолжительность 5 ч, лучшим растворителем—диоксан, а испытанные катализаторы по активности образуют ряд: триэтиламин < пиридин > пиперидин > метилморфолин.

Выходы и некоторые свойства полученных сополиуретанов приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Выходы и некоторые свойства сополиуретанов II

(катализатор — триэтиламин, растворитель—диоксан)



| R                             | Выход сополиуретана, % | Т. размягчения сополиуретана, °С | [η], полимера в ДМФА при 20°С, дл/г | Термостойкость сополиуретана, ТГ |                  |
|-------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------|
|                               |                        |                                  |                                     | G <sub>B5</sub>                  | G <sub>B10</sub> |
| H                             | 98,5                   | 240—250                          | 0,31                                | 286                              | 298              |
| CH <sub>3</sub>               | 98,0                   | 205—213                          | 0,32                                | 228                              | 232              |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 97,0                   | 215—225                          | 0,29                                | 236                              | 249              |
| CH <sub>2</sub> OH            | 97,8                   | 225—235                          | 0,33                                | 250                              | 261              |

Согласно ТГА поли- и сополиуретанов, термограммы не содержат четких экстремумов, характерных для фазовых переходов. Следовательно, можно предположить, что синтезированные полимеры являются аморфными веществами. И, действительно, как показал рентгенофазовый анализ некоторых поли- и сополиуретанов, они являются в основном аморфными веществами. Однако в случае сополиуретана R=H, R'=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> дифракционная картина показала наличие аморфной и кристаллической фаз. По соотношению площадей дифракционных максимумов, полученных от кристаллической и аморфной фаз, в интервале углов 2θ=11—42° определено примерное содержание кристаллической фазы—12% (табл. 3).

Известно, что циануровая кислота и некоторые ее производные являются лигандами в металлокомплексах [5]. Можно было ожидать, что синтезированные нами полимеры также могут обладать аналогичными свойствами. И, действительно, как показали исследования на примерах двух полимеров, они обладают более выраженными комплексобразующими свойствами, чем применяемый АН-25 [6], что наглядно иллюстрируется данными табл. 4.

Высокие значения емкостей по металлам, по всей вероятности, результат не только циануратных комплексов [5], но и дополнительного

комплексобразующего свойства за счет карбонильной группы [7] полиуретановой цепи.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния  $d, \text{н}$  и интенсивности дифракционных максимумов  $J/J_1$  кристаллических фаз сополиуретана II  $R=H$ ,  $R'=C_6H_4-CH_2-C_6H_4$

| №№ | $d, \text{н}$ | $J/J_1$ | №№ | $d, \text{н}$ | $J/J_1$ |
|----|---------------|---------|----|---------------|---------|
| 1  | 6,8           | 10      | 9  | 2,86          | 10      |
| 2  | 5,0           | 1       | 10 | 2,71          | 5       |
| 3  | 4,6           | 18      | 11 | 2,56          | 2       |
| 4  | 4,2           | 38      | 12 | 2,51          | 15      |
| 5  | 3,48          | 25      | 13 | 2,42          | 4       |
| 6  | 3,26          | 7       | 14 | 2,28          | 15      |
| 7  | 3,15          | 100     | 15 | 2,19          | 24      |
| 8  | 2,98          | 5       |    |               |         |

Пониженная статистическая обменная емкость (СОЕ) по металлам и полная обменная емкость (ПОЕ) по  $HCl$  и  $NaOH$  сорбента ( $R=C_6H_5$ ) по сравнению с сорбентом ( $R=CH_3$ ), по-видимому, объясняются пространственными затруднениями, связанными с наличием алкильных заместителей у атома азота.

Высокую химическую и термическую стойкость (табл. 4) полученных сорбентов можно объяснить высокой прочностью изоцианурового кольца. Некоторое изменение обменной емкости полиуретанов, по-видимому, связано с выделением низкомолекулярных веществ за счет разложения полиуретановых групп при длительном воздействии агрессивных сред при повышенных температурах.

Таблица 4

Результаты испытаний полиуретанов I на ПОЕ и СОЕ, химическая и термостойкость и термогидролиз сорбентов (диоксиметилдизоцианурат:гексаметилендиизоцианат, 1:2)

| Сорбент на основе | ПОЕ (мг·экв/г)   |                | Сорбция (мг·экв/г) |           |           | ПОЕ в мг·экв/г (по $HCl$ ) после обработки в растворах |     |        | ПОЕ после обраб. ПОЕ нач. $\times 100$ |      |     |
|-------------------|------------------|----------------|--------------------|-----------|-----------|--------------------------------------------------------|-----|--------|----------------------------------------|------|-----|
|                   | по 0,05 н $NaOH$ | по 0,2 н $HCl$ | $Co^{2+}$          | $Ni^{2+}$ | $Cu^{2+}$ | I*                                                     | II* | III*** | I                                      | II   | III |
|                   |                  |                |                    |           |           |                                                        |     |        |                                        |      |     |
| $CH_3$            | 6,6              | 5,4            | 6,2                | 4,3       | 4,8       | 5,1                                                    | 5,2 | 5,29   | 94,4                                   | 96,3 | 96  |
| $C_6H_5$          | 6,0              | 4,9            | 4,0                | 3,4       | 3,88      | 4,6                                                    | 4,5 | 4,75   | 93,8                                   | 92,6 | 97  |
| АН-25****         |                  |                |                    | 0         | 2,3       |                                                        |     |        |                                        |      |     |

\* 5 н  $NaOH$ . \*\* 5 н  $H_2SO_4$ . \*\*\* —  $H_2O$ . \*\*\*\* — сорбент на основе 2-метил-5-винилпиридина и ДВБ (12%/о).

### Экспериментальная часть

Температуру размягчения полимеров определяли на микронагревателе «Voitius» с наблюдательным устройством РНМК-0,5, характери-

стическую вязкость—в капиллярном вискозиметре «Уббелод» при 20° для растворов полимеров в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и ДМФА. ИК спектры снимали на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Определение термостойкости полимеров проводили на дериватографе системы «Паулик, Паулик и Эрлей (ОД-102)» нагреванием навесок полимеров на воздухе от 20 до 500° со скоростью 5—10°/мин. За термостойкость принимали точку на кривой, при которой образец теряет 5% ( $\text{Gv}_5$ ) и 10% ( $\text{Gv}_{10}$ ) массы. Используемые для поликонденсации растворители очищали общепринятыми методами [8]. 5-Алкил-1,3-диоксиметилизоцианураты синтезировали по [9]. 1,3-Диоксиметил-, 5-алкил-1,3-диоксиметил- и триоксиметилизоцианураты получали по [10]. Сорбцию проводили при комнатной температуре (20°) из растворов  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  (конц. 1 г/л). Концентрацию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  после сорбции определяли фотометрически (ФЭК-60-У4) [11]. ПОЕ по  $\text{NaOH}$  и  $\text{HCl}$ , а также концентрацию ионов  $\text{Co}^{2+}$  определяли титриметрически. Для этого навеску сорбента 0,2 г помещали в коническую колбу емкостью 50 мл, добавляли 12,5 мл анализируемого раствора, перемешивали механическим встряхиванием 30 мин и анализировали на содержание ионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{Co}^{2+}$ .

Изучение химической и термической стойкости сорбентов проводили по известным методикам [12]. Рентгенофазовый анализ образцов проведен на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием медного неотфильтрованного излучения.

*Общий метод получения линейных полиуретанов.* В четырехгорлую колбу с мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, помещали 0,01 моля соответствующего оксиметилпроизводного ЦУК в 15 мл ДМСО, нагревали смесь до 50° и через капельную воронку быстро вливали половину раствора 0,01 моля соответствующего диизоцианата в 15 мл ДМСО. Вторую половину прикапывали в течение 15 мин, после чего реакционную смесь нагревали еще 2 ч при 70°. По истечении этого времени полимер высаждается. Образовавшийся полимер фильтровали, последовательно промывали горячей водой, ацетоном, эфиром, сушили при 60° до постоянной массы.

*Общий метод получения сополиуретанов.* В прибор предыдущего опыта помещали 0,01 моля соответствующего оксиметилпроизводного ЦУК, 0,01 моля ПЭГ с  $M=4000$ , предварительно отвакуумированного при 60° в течение 3 ч, 0,05 масс. % катализатора от суммы масс-мономеров и 4 мл свежеперегнанного диоксана. К полученной смеси, нагретой до 50°, в течение 5 мин из капельной воронки добавляли раствор 0,02 моля дифенилметандиизоцианата (перекристаллизованный из гептана) в 8 мл диоксана. Реакционную смесь выдерживали при 50° в течение 3 ч, а затем при 70° еще 2 ч. После охлаждения содержимое колбы разбавляли диоксаном и высаждали в дистиллированную воду. Полученный сополиуретан отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 50° до постоянной массы.

Իրականացվել է գլխավոր պոլիմերային շղթայում իզոցիանուրային ցիկլ պարունակող պոլի- և սոպոլիուրետանների սինթեզը: Հետազոտվել է տարրեր գործոնների ազդեցությունը ստացված պոլիմերների ելքի և հատկությունների վրա: Ուսումնասիրվել են որոշ պոլիուրետանների սորբցիոն հատկությունները և ցույց է տրվել, որ նրանք հանդիսանում են էֆեկտիվ սորբենտներ լուծույթներից փոփոխական վալենտականության մետաղների կորզման համար:

## MONOMERS AND POLYMERS CONTAINING ISOCYANURIC RING

### III. POLYURETHANES ON THE BASIS OF DI- AND TRIOXIMETHYLOL DERIVATIVES OF CYANURIC ACID

D. N. HOVHANNISSIAN, A. J. GEVORKIAN, Z. H. HAKOBIAN  
and G. M. POGHOSSIAN

The synthesis of poly- and sopolyurethanes containing isocyanuric ring in main chain have been realized. The influences of various factors on yield and properties of the polymers have been studied. The sorption, chemical and thermostability of some synthesised polymers have been studied, and it has been shown that they could be used as effective sorbents for extraction of transition metals from aqueous solutions.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

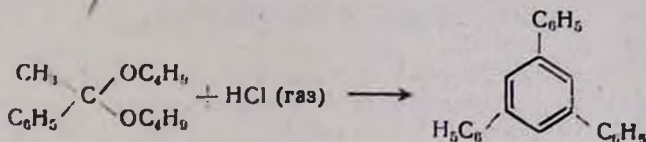
1. Липатов Ю. С., Гриценко Т. М., Качан А. А., Корнев К. А., Лебедева Т. Н., Липатова Т. Э., Омельченко С. И., Спириин Ю. Л. — Успехи химии полиуретанов. К., Наукова думка, 1972, 272 с.
2. Пат. 1080487 (1967), Великобритания/G. A. Haggis—РЖХ, 1968, 17С34ОП.
3. Коршак В. В., Стрепихеев Ю. А., Моисеев А. Ф. — Пласт. массы, 1961, 16, с. 10.
4. Липатников Н. А., Гриценко Т. М., Попов И. А. — Синтез и физико-химия полимеров, К., Наукова думка, 1970, 198 с.
5. Wagg R. S., Warrenner R. N., Watton E. C. — Aust. J. Chem., 1969, № 22, p. 141.
6. Салдадзе К. В. и др. — ЖПХ, 1973, № 10, с. 2252.
7. Коршак В. В., Зубкова Л. Б., Никифорова Л. Я. — ВМС, 1973, Б., т. 15, № 6, с. 419.
8. Вийсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупе Э. — Органические растворители. ИЛ, М., 1958, с. 519.
9. Погосян Г. М., Оганесян Д. Н., Мкртчян А. Т., Тер-Оганесян А. Ж. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 4, с. 235.
10. Пазенко З. Н., Човник Л. И. — Укр. хим. ж., 1964, т. 30, с. 195.
11. Упор Э., Мохаи М., Новак Д. — Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М., Мир., 1985, с. 175, 190, 221 и 238.
12. Салдадзе К. М. — Химически активные полимеры и применение. Л., Химия, 1969, с. 194.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.28

ОБРАЗОВАНИЕ 1,3,5-ТРИФЕНИЛБЕНЗОЛА ИЗ  
ДИБУТИЛАЦЕТАЛЯ АЦЕТОФЕНОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ ХЛОРИСТОГО  
ВОДОРОДА

В ходе изучения взаимодействия дибутилацеталя ацетофенона с электрофилами установлено, что он в присутствии каталитических количеств хлористого водорода уже при комнатной температуре превращается в 1,3,5-трифенилбензол.



Через 4,0 г (0,016 моля) дибутилацеталя ацетофенона пропущено 0,08 г (13,6% от ацеталя) сухого хлористого водорода. Уже через 1 ч наблюдалось образование кристаллов. После 24-часового стояния реакционной смеси при комнатной температуре образовавшиеся кристаллы отфильтрованы, промыты абсолютным эфиром (3×0,3 мл), высушены. Выход 1,3,5-трифенилбензола 0,9 г (55%). Т. пл. 176°. Не дают депрессии т. пл. в смеси с известным образцом. Найдено %: С 93,74; Н 6,22. С<sub>24</sub>Н<sub>18</sub>. Вычислено %: С 94,12; Н 5,88.

Г. Б. БАГДАСАРЯН,  
Е. А. САРКИСОВА,  
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 IV 1988