

Издается с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Բ Ա Գ Ի Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Գովարյան,
Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. ջարտուղար),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագրի)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантясян,
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Ногамян, С. С. Саакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

ԸՆԳՅԱՑՈՒՐ և ՖԻԳՒԿԱԿԱՆ ԲԻՄԻԿ

Աբրահամյան Ա. Ն., Գրիգորյան Գ. Լ., Նալբանդյան Ա. Լ. — Կալիբուսի գերօթ- սիդի ֆազային վիճակը և քիմիական ակտիվությունը 211

Ս.ՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԿ

Բամալյան Օ. Ա., Մուշեղյան Ա. Վ. — Ստիբուլով սիլիկատների զաղաֆազ մո- ղեֆիկացումը իկ սպեկտրոսկոպիական և գրավիմետրիական չափումների հիման վրա 215

Մուրադյան Ա. Բ., Գրիգորյան Օ. Վ., Գրիգորյան Կ. Գ., Գրիգորյան Գ. Զ. — Կալ- ցիումի հիդրօքսիլիկատների ստացումը աուֆի և հանդած կրի փոխազդե- ցությունից հիդրօքսիդի պայմաններում 220

Մավսիսյան Մ. Ա., Միքայելյան Վ. Զ. — Էլեկտրոքիմիական եղանակով սիլիցիումի երկօքսիդի ստացումը և նրա հատկությունների ուսումնասիրումը 226

Գրիգորյան Ռ. Զ., Գրիգորյան Լ. Զ., Բուբայան Զ. Գ. — Շպինելի կառուցվածք ունեցող բարդ օքսիդների սինթեզը ցածր ջերմաստիճանային սլյազմայում: I. $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_3$ բաղադրություն միացությունների սինթեզը և հետա- դոտումը ռենտգենոգրաֆիական և միջուկային զամառնոգրանսի եղա- նակով 231

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԲԻՄԻԿ

Գրիգորյան Լ. Ա., Կալյուիկյան Մ. Զ., Պարոնիկյան Ռ. Վ. — Արիլսուլֆոնաթթվի ածանցյալներ: XVII. $N[(4-N',N'-\text{երկտեղակալված սուլֆամոնիֆենիլ})- ալիլ]ամիններ$ սինթեզը 237

Հարությունյան Ն. Ա., Ղարիբյան Կ. Մ., Ասատրյան Տ. Օ., Քոստյան Զ. Զ., Հա- կոբյան Լ. Ա. — Տետրահիդրոպիրանիլային խառը ամինների սինթեզ 240

Ասատրյան Է. Մ., Կիրակոսյան Վ. Զ., Աղայան Վ. Զ., Սմիլնով Վ. Վ., Մալ- լասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Դիքլորուտենների իզոմերիզա- ցիան և զենիդրոլորացումը Լյուիսի թթուների ներկայությամբ 244

Ասատրյան Է. Մ., Կիրակոսյան Վ. Զ., Աղայան Վ. Զ., Մարտիրոսյան Զ. Ա., Մալ- լասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Կատալիզատորների պրոնի ազդի քիմիական փոխակերպումների ուսումնասիրությունը 1,4-դիքլոր-3-բու- տենից 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերացման ժամանակ 251

Յելնովա Մ. Մ., Բաբկին Վ. Վ., Նիզմադյանով Ա. Ա., Նալբանդյան Յու. Ս., Հա- կոբյան Դ. Պ. — Ֆոտոսյուլֆում ՎՍ-ԱԹ սուպրիմերի մոդիֆիկացնող էֆեկտը 255

Ղազանչյան Գ. Փ., Դարսուրյան Բ. Մ., Բինոյան Յ. Ա., Հակոբյան Լ. Ա. — Կարման սենսիբիլիզատորների զերն անհամատեղելի պոլիմերների բազմաշերտ կոմպոզիցիաներում ընթացող միջֆազային ռեակցիաներում 260

ԿԱՐՆ ԽԱՊՈՐԳԱՄԱՆԵՐ

Մետրոպյան Է. Գ., Մարտիրոսյան Է. Վ., Համբարձումյան Գ. Բ., Գալոյան Կ. Զ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Իզառնի նոր ածանցյալները 264

Խաչատրյան Լ. Ա., Կիրակոսյան Վ. Զ., Խաչատրյան Գ. Բ., Ղազարյան Ա. Յ., Հա- կոբյան Ս. Կ., Մալլասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Միջֆազային փոխանցման կատալիզատորների ազդեցությունը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի զենիդրոլորացմամբ քլորոպրենի ստացման պրոցեսում կծու նատրիումով ջուր-սպիրտային միջավայրում 266

Վարդանյան Ռ. Ս., Ղազարյան Ժ. Վ., Շահինյան Ռ. Ս., — Ց-ՄԻթթօքսի-1-ազա- բուտադիկենների փոխազդեցությունը մալեինանիդրիդի հետ 270

Общая и физическая химия

- Абрамян А. Н., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б.* — Фазовое состояние и химическая активность надпероксида калия 211

Неорганическая химия

- Камалян О. А., Мушеgian А. В.* — Парофазное модифицирование силикагеля стиролом по данным ИК спектроскопических и гравиметрических измерений 215
- Мурабян А. Б., Григорян О. В., Григорян К. Г., Григорян Г. О.* — Синтез гидросиликатов кальция на основе туфа и извести в гидротермальных условиях 220
- Мовсисян М. С., Микаелян В. О.* — Электрохимический метод получения диоксида кремния и исследование его свойств 226
- Григорян Р. А., Григорян Л. А., Бабалян Г. Г.* — Синтез сложных оксидов со структурой шпиннели в низкотемпературной плазме. I. Синтез и исследование соединений составов $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ методами рентгенографии и ядерного гамма-резонанса 231

Органическая химия

- Григорян Л. А., Килорикян М. А., Пароникян Р. В.* — Производные арилсульфиновых кислот. XV. Синтез N[γ-(4-N',N'-дизамещенных сульфамондипенил)алкил]амидов 4-алкоксибензойной кислоты 236
- Арутюнян Н. С., Гарибян К. М., Асатрян Т. О., Тосунян А. О., Акопян Л. А.* — Синтез смешанных тетрагидропиранилариламинов 240
- Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Агаян В. З., Смирнов В. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Изомеризация и дегидрохлорирование дихлорбутенов в присутствии кислот Льюиса 244
- Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Агаян В. З., Мартиросян Э. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Изучение химических превращений катализаторов — солей меди при изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен 251
- Тельнова М. М., Бабкин В. В., Нигмздянов А. А., Налбандян Ю. Е., Алебян Г. П.* — Модифицирующий эффект сополимера виниловый спирт-акриловая кислота в фотоматериале 255
- Кизанчян Г. П., Датурян Б. М., Киноян Ф. С., Акопян Л. А.* — Роль сенсibilизаторов сшивания в межфазных реакциях в многослойных композициях из несовместимых полимеров 260

Краткие сообщения

- Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б., Галоян К. А., Аветисян А. А.* — Новые производные изатина 264
- Хачатрян Л. А., Киракосян В. О., Хачатрян Г. Б., Казарян А. Ц., Акопян С. К., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Влияние катализаторов межфазного переноса на дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен едким натром в водно-спиртовой среде 266
- Вартанян Р. С., Казарян Ж. В., Шагинян Р. С.* — Взаимодействие 3-метокси-1-азабутадиенов с малеиновым ангидридом 270

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Abrahamian A. N., Grigorian G. L., Nalbandian A. B.* — The Phase State and the Reactivity of Potassium Superoxide 211

Inorganic Chemistry

- Kamallan O. A., Musheghyan A. V.* — IR Spectral and Gravimetric Studies of Vapour Phase Modification of Silica Gel 215
- Mouradian A. B., Grigorian O. V., Grigorian K. G., Grigorian G. H.* — Synthesis of Calcium Hydrosilicates on the Base of Tuff and Slaked Lime Under Hydrothermal Conditions 220
- Movsisian M. S., Mikaelian V. H.* — Electrochemical Method of Preparation of Silica and Study of Its Properties 226
- Grigorian R. H., Grigorian L. H., Babayan H. G.* — Synthesis of the High-Melting Complex Spinel-Type Oxides in the Low-Temperature Plasma. I. The Synthesis of $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ Compounds and its X-ray and Nuclear φ -Resonance Investigations 231

Organic Chemistry

- Grigorian L. A., Kaldrikian M. H., Paronikian R. V.* — Arylsulfonic Acid Derivatives. XVII. Synthesis of N[γ -(4-N',N'-disubstituted sulfamoyl-phenyl)alkyl/amides of 4-alkoxybenzoic Acids 236
- Haroutyunian N. S., Gharibian K. M., Assatrian T. O., Tossuntian H. H., Hakopian L. A.* — Synthesis of Tetrahydropyranyl-Aryl Amines 240
- Assatrian E. M., Kirakossian V. H., Aghayan V. Z., Smirnov V. V., Malkhasian A. Ts., Martrossian G. T.* — Isomerization and Dehydrochlorination of Dichlorobutenes in the Presence of Lewis Acids 244
- Assatrian E. M., Kirakossian V. H., Aghayan V. Z., Martrossian Z. A., Malkhasian A. Ts., Martrossian G. T.* — A Study of Transformations of Copper Salts Catalysts on Isomerization of 1,4-Dichloro-2-Butene to 3,4-Dichloro-1-butene 251
- Telnova M. M., Babkin V. V., Nigmatjanov A. A., Nalbandian Yu. E., Halebian Gh. P.* — The Modifying Effect of Vinyl Alcoholacrylic Acid Copolymer in Photomaterials 255
- Ghazanchian Gh. P., Daturian B. M., Kinoyan F. S., Hakopian L. A.* — The Role of Crosslinking Sensibilizers in Interphase Reactions Proceeding in Poly-layer Compositions Consisting of Incompatible Polymers 260

Short Communications

- Mesropian E. G., Martrossian E. V., Hambartsumian G. B., Galoyan K. H., Avetisyan A. A.* — New Derivatives of Izatine 264
- Khachatrian L. A., Kirakossian V. H., Khachanian G. B., Ghazarian A. Ts., Hakopian S. K., Malkhasian A. Ts., Martrossian G. T.* — An Effect of Interphase Catalysts on Dehydrochlorination of 3,4-Dichloro-1-Butene to Chloroprene by Sodium Hydroxide in Aqueous-Alcoholic Medium 266
- Vartanian R. S., Ghazarian Zh. V., Shahintan R. S., Vartanian S. H.* — Interaction of 3-Methoxy-1-Azabutadienes with Maleic Anhydride 270

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.12.012.4+541.123.13

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ

А. Н. АБРАМЯН, Г. Л. ГРИГОРЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XI 1987

Исследована химическая активность надпероксида калия в кристаллической и аморфной фазах, полученного при взаимодействии твердого КОН и паров H_2O_2 . Показано, что в отношении спиртов, H_2O_2 , H_2O обе формы проявляет высокую активность при комнатной температуре. Углеводороды реагируют только с аморфным KO_2 .

Рис. 1, библиограф. ссылки 5.

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии паров пероксида водорода с твердым гидроксидом калия образуется надпероксид калия (KO_2). KO_2 является парамагнитным соединением, что позволяет определять его методом ЭПР. Относительно ЭПР спектров надпероксидов щелочных металлов (MeO_2) в литературе мало сведений. Из [2—4] известно, что это широкие асимметричные сигналы, в частности, для твердой смеси надпероксида и пероксида натрия ($0,1 NaO_2 + 0,9 Na_2O_2$) ширина сигнала ЭПР при 77К оценивается примерно в 500 Э [2]. В литературе отсутствуют также данные по сильно разбавленным твердым растворам MeO_2 в условиях, где исключается образование кристаллической формы. Это, по-видимому, связано с методическими трудностями получения таких растворов. Именно в таком состоянии наиболее ярко могут проявляться все тонкости взаимодействия ионов металла и кислорода, которые, несомненно, будут отражаться как в спектрах MeO_2 , так и на их химической активности. В данной работе эти вопросы рассмотрены на примере надпероксида калия, полученного из твердого КОН под воздействием паров H_2O_2 .

Эксперименты проводились на вакуумно-проточной установке при давлении паров пероксида водорода 2,66 Па и температурах 323—553 К по методике, описанной в [1].

В первой серии экспериментов следили за количеством образовавшегося KO_2 в зависимости от времени выдержки КОН в потоке паров H_2O_2 при 323 К. Опыты показали, что в этих условиях при выдержке до 15 мин регистрируется один и тот же асимметричный сигнал (рис. 1). В момент накопления определенного количества KO_2 наблюдается резкий переход от узкого к широкому, почти симметричному ЭПР сигналу (рис. 1б), форма которого по мере дальнейшего увеличения количества KO_2 больше не изменяется.

Изучение полученных твердых образцов методом рентгенофазового анализа показало, что в момент появления широкого сигнала про-

исходит формирование кристаллической тетрагональной структуры KO_2 . Следовательно, узкий асимметричный сигнал соответствует аморфному состоянию KO_2 , широкий—его кристаллической структуре. Спектр аморфного KO_2 фактически является спектром ЭПР аннион-радикала O_2^- , находящегося под влиянием иона калия. В кристаллическом же состоянии O_2^- находится под непосредственным влиянием четырех ионов калия, что приводит к значительному увеличению числа различного рода взаимодействий и, следовательно, к уширению сигнала ЭПР [3, 4].

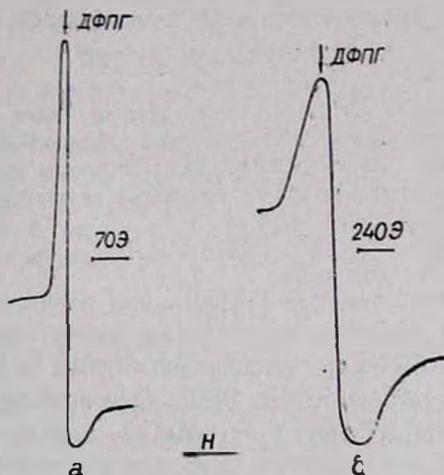


Рис. ЭПР спектры надпероксида калия при 77 К: а) аморфного, б) кристаллического.

Любопытно отметить, что вся масса KO_2 участвует в формировании кристаллов. Об этом свидетельствует факт исчезновения узкого сигнала.

Результаты исследования ЭПР спектров KO_2 , образующегося в ходе взаимодействия паров H_2O_2 с твердым КОН, дают основание полагать, что в процессе формирования кристаллического KO_2 , вероятно, вначале превращению подвергаются отдельные, более реакционноспособные центры поверхности твердого КОН. Образовавшийся на этих центрах KO_2 находится в аморфном состоянии до тех пор, пока его количество не станет достаточным для формирования кристаллической решетки. В момент появления кристаллической формы число частиц KO_2 , определенное из спектра ЭПР, составляет примерно $1 \cdot 10^{16}$ част·см⁻². Грубые оценки показывают, что в случае справедливости такой модели фазообразования удельная поверхность KO_2 существенно не будет меняться при переходе от аморфной к кристаллической форме.

Как отмечено выше, спектральные характеристики позволяют с большой точностью определить переход от аморфной формы KO_2 к кристаллической. Это обстоятельство использовано для изучения химической активности KO_2 в различных его модификациях.

Независимо от того, находится KO_2 в кристаллической или аморфной форме, уже при комнатной температуре он с большой скоростью реагирует с водой, пероксидом водорода и спиртами, превращаясь в КОН. В качестве летучих компонентов реакции образуются различные соединения. Например, в случае воды выделяется кислород, а в реакции с этиловым спиртом—ацетальдегид.

Частицы KO_2 в аморфном состоянии больше поляризованы, чем в кристаллическом. Об этом свидетельствует также спектр ЭПР, который мало отличается от спектра адсорбированного на поверхности анион-радикала O_2^- , что заметно влияет на его реакционную способность.

Эксперименты показали, что парафиновые и олефиновые углеводороды (метан, этан, пропан, этилен, пропилен) не реагируют с кристаллической формой надпероксида калия, а по отношению к его аморфному состоянию проявляют высокую активность. На примере пропана представим некоторые результаты. Путем воздействия паров H_2O_2 поверхность KCl сначала при 553 К покрывали тонким слоем КОН [6], при 323 К его превращали в KO_2 , который, как показывают спектры ЭПР, в этих условиях находится в аморфном состоянии. После этого подавали пропан как в импульсном режиме, так и в стационарном потоке. Импульсный режим позволял следить за изменением твердого образца и газовой смеси. В реактор-ампулу, содержащий KO_2 при 393 К, подавалась порция пропана под давлением в несколько *кПа* и быстро откачивалась с последующим вымораживанием при 77К. Вся процедура длилась менее минуты. За это время KO_2 , судя по сигналу ЭПР, полностью расходовался. Многократно повторяя такой эксперимент, каждый раз используя новую порцию KO_2 , удалось установить образование пропионового альдегида и ацетона. Аналогичные операции были проведены также с кристаллической формой KO_2 , но никаких продуктов не обнаружили, причем интенсивность сигнала ЭПР не изменилась.

С целью обеспечения непрерывного образования KO_2 в проточных условиях наряду с пропаном подавались и пары H_2O_2 . В этом случае концентрация продуктов после реакционной зоны оказалась достаточной для прямого хроматографического анализа газовой смеси, где, как и прежде, обнаруживаются пропионовый альдегид и ацетон.

Специально поставленными опытами показано, что на поверхности KCl или КОН в отсутствие H_2O_2 пропан или другой углеводород в изученном температурном интервале (323—553К) не реагируют с твердым веществом как в отсутствие, так и в присутствии кислорода. Пропан окисляется исключительно благодаря реакции с аморфным KO_2 . ЭПР измерения показали, что при термическом разложении KO_2 из кристаллической фазы переходит в стабильные оксиды калия, минуя аморфную фазу, с чем, по-видимому, можно связать отсутствие превращения C_3H_8 при его разложении.

Таким образом, приведенные здесь экспериментальные результаты показывают, что синтез надпероксидов щелочных металлов с помощью пероксида водорода непосредственно из твердого гидрок-

сида открывает новые возможности изучения их свойств и поиска новых путей применения в различных целях. В силу высокой химической активности MeO_2 можно успешно использовать в качестве эффективного окислителя. Очевидно, что возможность их применения в этой области резко повысится в случае их регенерации в ходе процесса.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿԸ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ն. ԱՐԱՆՍՅԱՆ, Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պինդ կալիումի հիդրօքսիդի և ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների անմիջական փոխազդեցությունից ստացված կալիումի գերօքսիդի (KO_2) բյուրեղական և ամորֆ վիճակների քիմիական ակտիվությունը: Ցույց է տրված, որ մի շարք միացությունների (սպիրտներ, H_2O_2 , H_2O) նկատմամբ սենյակային շերմաստիճանում երկու վիճակներն էլ ցուցաբերում են մեծ ակտիվություն: Պարաֆինային և օլեֆինային ածխաջրածինները փոխազդում են միայն ամորֆ KO_2 -ի հետ:

THE PHASE STATE AND THE REACTIVITY OF POTASSIUM SUPEROXIDE

A. N. ABRAHAMIAN, G. L. GRIGORIAN and A. B. NALBANDIAN

A reactivity of potassium superoxide (KO_2) in a crystalline and amorphous phases, prepared by interaction of solid KOH and H_2O_2 vapours has been studied.

It has been revealed that both forms are highly active in respect of some compounds (alcohols, H_2O_2 , H_2O) at room temperature. It has been also shown that hydrocarbons react only with amorphous KO_2 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Абрамян А. Н., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 1—2, с. 69.
2. Bennet J. E., Ingram D. I. E., Symons M. S. R. — *Phyl. Mag.*, 1955, v. 46, p. 443.
3. Bennet J. E., Ingram D. I. E. — *Phys. Soc.*, 1956, A69, p. 556.
4. Zeiler H. R., Känzig W. — *Helv. Phys. Acta*, 1967, v. 40, p. 84.
5. Абрамян А. Н., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1986, т. 289, № 4, с. 896.

ПАРОФАЗНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ СТИРОЛОМ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

О. А. КАМАЛЯН и А. В. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 X 1986

Проведено парофазное модифицирование частично дегидроксилированного силиката (Сг) стиролом (Ст) без предварительной химической обработки поверхности. Изучено влияние такого модифицирования на текстурные параметры Сг. Обнаружено образование на поверхности Сг химически связанных олигомерных фрагментов полистирола, что приводит к уменьшению удельной поверхности и общего объема пор за счет заполнения Ст узких пор. Предложена формула для оценки среднего числа звеньев в цепи связанного с поверхностью олигомера.

Рис. 4, библиографических ссылок 8.

В последнее время большое внимание уделяется изучению процессов химического модифицирования порошкообразных твердых тел и влиянию такого модифицирования на их адсорбционные свойства, поскольку наряду с классическими областями применения (адсорбция, хроматография, катализ) модифицированные адсорбенты все шире вовлекаются в биотехнологию (для иммобилизации ферментов), медицину, производство композиционных материалов [1—3].

Для такого модифицирования особенно распространенными материалами являются кремнеземы. В качестве модификаторов наибольшее распространение получили кремнийорганические соединения, способные в зависимости от природы функциональных групп и условий модифицирования образовывать привитые к поверхности органические фрагменты или тонкие полимерные пленки [4—7].

Для успешного применения модифицированных сорбентов необходимо иметь четкое представление об изменениях физико-химических свойств и текстурных параметров исходных образцов. Целью настоящей работы является исследование модифицирования поверхности частично дегидроксилированного силикагеля Ст без применения промежуточных реагентов и выяснение влияния такого модифицирования на текстурные параметры исходного образца.

В настоящей работе приведены результаты ИК спектроскопического и гравиметрического исследований модифицированного Сг ТУ 2-2934, удельная поверхность которого (после термовакуумирования при 733 К, 10^{-4} торр, 2 ч) составила $210 \text{ м}^2/\text{г}$ (по азоту). ИК спектры измерены на спектрофотометре UR-20 с использованием переносной вакуумной кюветы с окнами из NaCl. Методика парофазного модифицирования описана в работе [8]. Изотермы адсорбции N_2 и бензола измерены на весах Мак-Бена с использованием кварцевой спирали чувствительностью $1,22 \text{ мг/мм}$. Образцы Сг для ИК и гравиметрического

измерений спрессованы в таблетки толщиной 15 мг/см^2 под давлением $2 \cdot 10^8 \text{ Па}$.

Отсутствие в ИК спектре модифицированного Сг характерных для Ст полос поглощения 1415 ($\delta_{\text{C-H}}$ винильной группы), 1581 см^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) и появление полос, характерных для полистирола (ПС): 2880 , 2925 и 2970 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$ насыщенной цепи), свидетельствуют о полимеризации адсорбированного Ст (рис. 1). Появляющаяся при

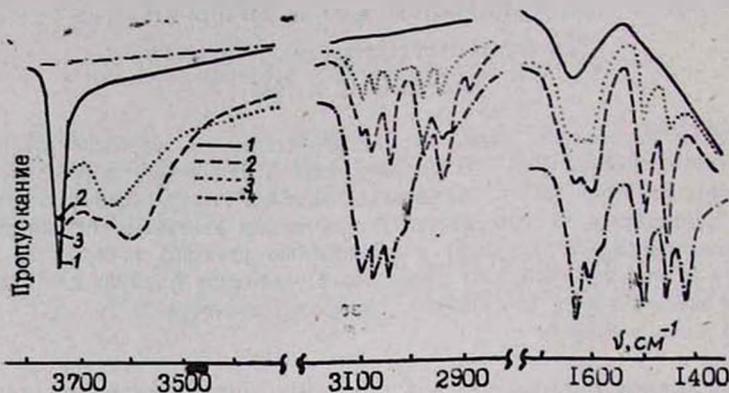


Рис. 1. ИК спектры образца Сг после гидротермальной обработки в токе водяного пара при 373 К в течение 2 ч и термовакуумирования при 773 К , 10^{-4} торр в течение 2 ч (1), выдержки образца 1 в насыщенных парах Ст при комнатной температуре в течение $3-4 \text{ мин}$ с последующим вакуумированием при той же температуре в течение 1 ч (2), промывки образца (2) ацетоном (3) и спектр Ст (4).

этом широкая полоса поглощения при 3640 см^{-1} принадлежит возмущенным по водороду ОН-группам поверхности Сг, образующих π -комплексы с ароматическими ядрами ПС. Длительное термовакуумирование не приводит к заметным изменениям ИК спектра модифицированного образца, однако после промывки ацетоном наблюдается существенное понижение интенсивности полос поглощения, принадлежащих ПС. Очевидно, что наряду с химически связанным полимером на поверхности имеются также химически не связанные олигомерные фрагменты. Причиной, вызывающей полимеризацию Ст с образованием несвязанных олигомерных фрагментов, по-видимому, является большая теплота адсорбции Ст на кремнеземе (около 60 ккал/моль [8]), приводящая к нагреву Ст, конденсированного в порах Сг, и полимеризации. Следует отметить, что количество неэкстрагирующегося ПС зависит от количества адсорбированного Ст: при низких степенях модифицирования (ниже $9-10\%$ Ст от массы Сг) оно почти равно адсорбированному количеству Ст, однако при более высоких степенях модифицирования почти не изменяется (рис. 2, кр. 1). Можно предположить, что при напуске паров Ст сначала реагируют поверхностно-активные центры Сг с образованием привитого к поверхности и не экстрагируемого ацетоном ПС, а в дальнейшем, по мере пассивации поверхности, происходят физическая адсорбция и полимеризация Ст в порах, что приводит к образованию непривитого ПС. Таким образом, количество

привитого к поверхности ПС может служить мерой поверхностной концентрации активных центров адсорбции Ст, а экстрагирующаяся часть ПС—мерой общей пористости носителя

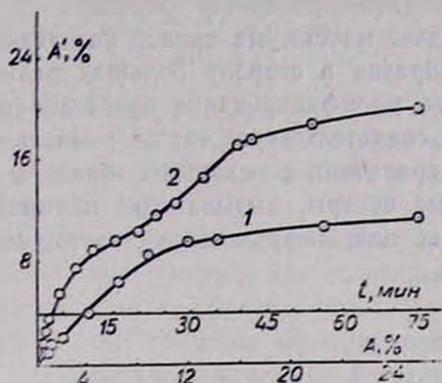


Рис. 2. Зависимость количества неэкстрагирующегося ПС (A' , %) от количества адсорбированного Ст (A , %) (1) и кривая накопления ПС (2).

В определенной степени такой вывод подтверждается ходом кривой накопления ПС на Ст (рис. 2, кр. 2). Начальный участок этой кривой (до $A=10\%$) соответствует полимеризации с образованием привитых олигомеров, а далее—конденсации и полимеризации в порах. Наблюдаемый скачок на кривой накопления может быть связан с тем, что по мере накопления ПС на поверхности Ст образец приобретает все большую олеофильность, в результате чего адсорбционная емкость модифицированного образца по сравнению с исходным увеличивается. Увеличение адсорбционной емкости модифицированного образца по сравнению с исходным наблюдается также при адсорбции бензола (рис. 3а, кр. 1). При этом адсорбционная емкость и удельная поверхность модифицированного образца по азоту ниже, чем для исходного (рис. 3а, кр. 2). Так, для образца, модифицированного 10% Ст, рассчитанный по азоту объем пор составляет $0,616 \text{ см}^3/\text{г}$, а удельная поверхность— $115 \text{ м}^2/\text{г}$, в отличие от $0,783 \text{ см}^3/\text{г}$ и $210 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно, полученных для исходного образца. Резкое уменьшение удельной поверхности наблюдается при низких степенях модифицирования (до 4%). Дальнейшее увеличение количества модификатора приводит к более плавному снижению удельной поверхности (рис. 4), однако при степенях модифицирования выше 16% снова наблюдается резкий спад. При сопоставлении этих данных с данными рис. 2 (кр. 2) можно констатировать, что в начальной области модифицирования происходит образование поверхностно-связанного полистирола преимущественно со щеточной структурой (в противном случае наблюдалось бы плавное уменьшение удельной поверхности на протяжении всей кривой). В дальнейшем развитие цепи прекращается и происходит объемная полимеризация Ст, конденсированного в порах, с образованием поверхностно-несвязанного ПС. Таким образом, можно предположить, что хемосорбция Ст при низких степенях модифицирования происходит не равномерно по всей поверхности частично дегидроксилированного

Ст, а преимущественно на неоднородных участках поверхности, где имеются центры, способные связать Ст и вызвать его полимеризацию.

На рис. 3б представлены кривые распределения пор по размерам для исходного и модифицированного образцов Ст, рассчитанные по адсорбции азота. Сдвиг максимума кривой распределения пор для модифицированного образца в сторону больших размеров пор показывает, что химическое модифицирование протекает преимущественно в узких порах, о чем свидетельствует также уменьшение их доли в общем объеме пор в сравнении с исходным образцом (кр. 1 и 2). Следовательно, активные центры, вызывающие полимеризацию Ст с образованием привитых олигомерных цепей, преимущественно распределены в узких порах.

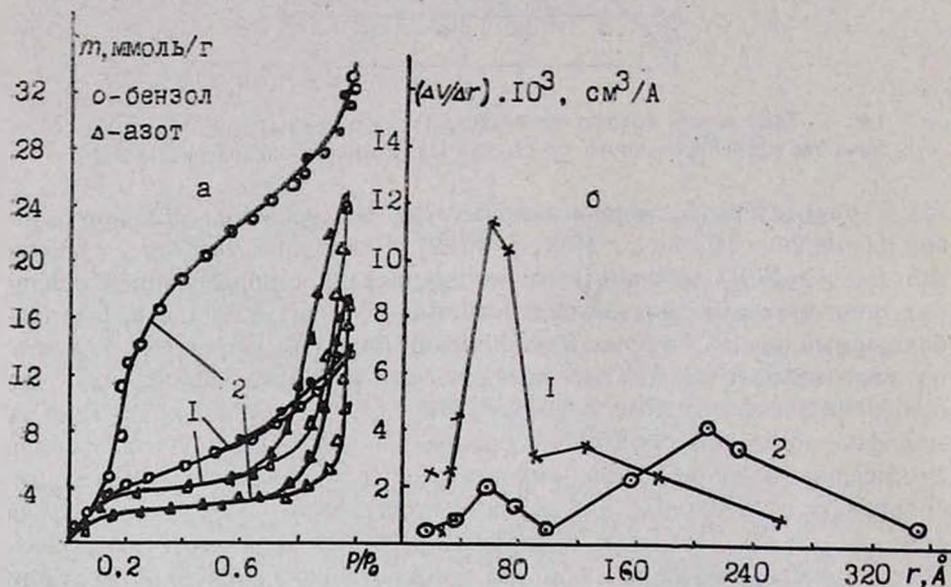


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола (o) и азота (Δ) на Ст: 1 — исходный, 2 — модифицированный, кривые распределения пор по размерам (б).

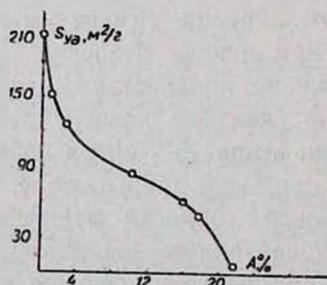


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности Ст от количества адсорбированного Ст.

На основании уменьшения удельной поверхности, вызванного химическим модифицированием (ΔS), и известной степени модифицирования ($A, \%$ от массы Ст) в предположении щеточной структуры мо-

дифицирующего слоя, преобладающей при малых степенях модифицирования, можно оценить среднюю длину привитой олигомерной цепи по формуле:

$$n = \frac{A \cdot N_A \cdot S_m}{M_m \cdot \Delta S} \cdot 10^{-2},$$

где N_A — постоянная Авогадро, S_m — площадь поперечного сечения молекулы модификатора (Å^2), M_m — ее молярная масса (г/моль). Для образца, модифицированного 10% Ст, среднее число звеньев в привитом слое оценивается как $\sim 3,6$.

Полученные данные показывают, что частично дегидроксилированные силикагели могут быть химически модифицированы парами Ст при комнатной температуре с образованием привитых олигомерных цепей, которые при низких степенях модифицирования образуют щеточную структуру. Активация и прививка Ст происходят на центрах, находящихся преимущественно в узких порах.

ՍՏԻՐՈՂՈՎ ՍԻԼԻԿԱԳԵԼՆԵՐԻ ԳԱԶԱՅԱԶ ՄՈՌԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ ԵՎ ԳՐԱՎԻՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՉԱՓՈՒՄՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Օ. Ա. ԲԱՄԱԼԻԱՆ և Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ

Բացահայտված է ստիրոլով սիլիկագելների գազաֆազ մոդիֆիկացման հնարավորությունը և ուսումնասիրված է այդպիսի մոդիֆիկացման ազդեցությունը վերջիններիս տեքստուրային շափանիշների վրա: Ցույց է տրված, որ նախնական ջերմավակումային մշակման դեպքում սիլիկագելների վրա ստիրոլի ադսորբցիան բերում է մակերեսին քիմիապես կապված օլիգոմերային շղթաների առաջացման: Դա բերում է ելային սիլիկագելի տեսակարար մակերեսի փոքրացման և ծակոտիների ըստ չափերի բաշխվածության մաքսիմումի տեղաշարժի դեպի մեծ ծակոտիների կողմը: Առաջարկված է բանաձև մակերեսին կարված օլիգոմերային շղթաների օղակների միջին թվի որոշման համար:

IR SPECTRAL AND GRAVIMETRIC STUDIES OF VAPOUR PHASE MODIFICATION OF SILICA GEL

O. A. KAMALIAN and A. V. MUSHEGHIAN

Vapour phase modification of partly dehydroxylated silica gel by styrene without preliminary chemical treatment of the surface has been carried out. An effect of such modification on the textural parameters of silica gel has been studied. A formation of oligomeric fragments of polystyrene chemically linked with the surface have been brought out. The latter leads to the decrease of specific surface and of total volume of pores by filling narrow ones. An equation for calculation of average units number in the oligomers has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Иванчев С. С., Дмитренко А. В. — Усп. хим., 1982, т. 51, с. 1178.
2. Крокер Р., Шнейдер М., Хаманн К. — Усп. хим., 1974, т. 43, с. 349.
3. Киселев А. В., Кузнецов Б. В., Ланин С. Н. — Колл. ж., 1976, т. 38, № 3, с. 456.
4. Шония Н. К., Староверов С. М., Никитин Ю. С., Лисичкин Г. В. — ЖФХ, 1984, т. 58, № 3, с. 702.
5. Unger K. K., Beker N., Roumellotis P. — J. Chromatogr., 1976, v. 125, p. 115.
6. Majors R. E. — J. Chromatogr. Sci., 1980, v. 18, p. 448.
7. Жердов Ю. В., Королев А. Я., Миндлин Я. И., Менькова Г. В. — Колл. ж., 1969, т. 31, № 1, с. 202.
8. Камалян О. А., Мушегян А. В., Григорян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 325.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 220—226 (1989 г.)

УДК 661.183.1+549.01(479.25)

СИНТЕЗ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ НА ОСНОВЕ ТУФА И ИЗВЕСТИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1987

Изучено взаимодействие туфа и извести в гидротермальных условиях. Исследовано влияние температуры, продолжительности обработки и мольного отношения $\text{CaO/SiO}_2 = (0,1 \div 1,5) : 1$ на ход синтеза.

Установлено, что при мольном отношении $\text{CaO/SiO}_2 = (1 \div 1,5) : 1$ синтезируется смесь гидросиликатов кальция (тоберморит 11 Å, гиллебрандит и ксонотлит) с насыпной массой 0,15—0,20 г/см³, удельной поверхностью по БЭТ $S_{\text{КГ}} = 28,5$, $S_{\text{H}_2\text{O}} = 237$ и $S_{\text{CH}_3\text{OH}} = 153$ м²/г.

Полученные гидросиликаты кальция можно рекомендовать в качестве медленно-растворимых удобрений, содержащих калий и кальций.

Рис. 6, табл. 4, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами была показана возможность получения гидросиликатов кальция и магния на основе некоторых видов кремнеземсодержащего минерального сырья Армении [1]. Большой интерес представляет задача изыскания путей утилизации туфовых отходов республики. В данной работе приводятся результаты исследования взаимодействия туфов с известью в гидротермальных условиях.

Туфы Армянской ССР имеют сходный, в основном, минеральный состав. Нами был использован риолито-дацитовый ультракалиевый туф Привольненского рудного поля следующего химического состава, масс. %: SiO_2 —68,50; Fe_2O_3 —3,52; Al_2O_3 —14,27; CaO —1,61; MgO —0,85; K_2O —9,05; Na_2O —0,20; ппн—11,05.

Ультракалиевые туфы существенно отличаются от других кислых вулканитов слабой насыщенностью глиноземом, незначительным содержанием оксидов натрия, магния, кальция и чрезвычайно высоким процентным содержанием оксида калия (7,2—12,2%).

Главными породообразующими минералами использованного туфа являются калиевый полевой шпат и кварц.

Исследованиями, проведенными в Геологическом управлении Арм. ССР, установлено, что на Привольненском рудном поле Арм. ССР, кроме ультракалиевых риолито-дацитовых туфов, выделяются и их окварцованные и интенсивно окварцованные разновидности, состоящие из одних и тех же минералов: калиевый полевой шпат, плагиоклаз, кварц, минералы слюды (мусковит, серицит), хлорит, кальцит и акцессорные минералы (серен, апатит, магнетит), отличающиеся количественными соотношениями. Нами был использован туф, состоящий, в основном, из калиевого полевого шпата (66, 94%) и кварца (25%).

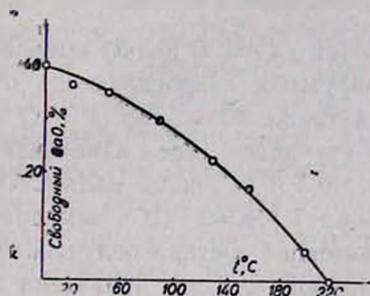


Рис. 1. Зависимость содержания $\text{CaO}_{\text{св}}$ в осадке от температуры.

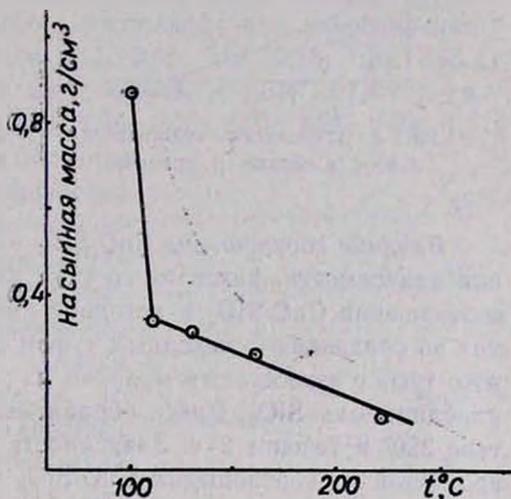


Рис. 2. Зависимость насыпной массы осадка от температуры при $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,3:1$.

Опыты проводились в автоклавах емкостью 0,5 и 25 л, снабженных мешалкой (240 об/мин) и загруженных смесью измельченного туфа и известкового молока с добавлением воды до $T:Ж=1:10$. Туф предварительно измельчали в шаровой мельнице и пропускали через сито № 01. Известковое молоко имело концентрацию 180—200 г/л CaO . Полученную после автоклавной обработки шпульпу фильтровали под вакуумом, осадок высушивали при 105° до постоянного веса. Определение свободного оксида кальция в осадке проводили этилглицератным методом [2].

Для определения наиболее благоприятных условий синтеза изучено влияние температуры, продолжительности обработки и соотношения исходных компонентов на процесс.

Влияние температуры. Опыты проводили при мольном отношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$ в течение 2 ч при $T:Ж=1:10$. С повышением температуры содержание свободной извести в продукте падает. Как показано на рис. 1, полное связывание извести происходит при 220° . Зависимость же насыпной массы от температуры представлена на рис. 2 ($\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,3:1$). Здесь нужно заметить, что $\text{CaO}_{\text{св}}$ в осадке не обнаруживается уже при 110° . Однако с дальнейшим увеличением темпера-

туры, вплоть до 220°, насыпная масса продукта продолжает уменьшаться.

Влияние продолжительности обработки. При 220°, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1:1$ и $T:Ж = 1:10$ время полного связывания извести, как показано на рис. 3, равно 1 ч.

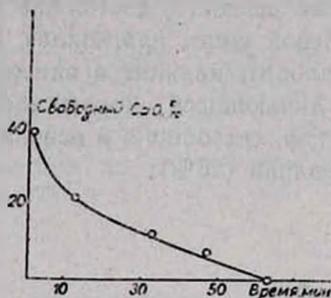


Рис. 3. Зависимость содержания $\text{CaO}_{\text{св}}$ в осадке от времени.

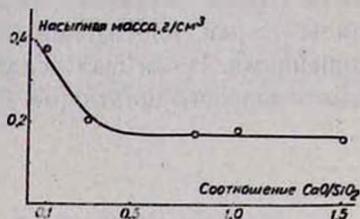


Рис. 4. Зависимость насыпной массы осадка от соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в смеси.

Влияние соотношения CaO/SiO_2 в исходной смеси. С целью выявления зависимости фазового состава синтезируемых гидросиликатов от соотношения CaO/SiO_2 в исходной смеси, а также подвижности R_2O в них по сравнению с исходным туфом нами изучались смеси измельченного туфа с известковым молоком из расчета 0,3; 0,8; 1 и 1,5 моля CaO на один моль SiO_2 . Смесь обрабатывали при $T:Ж = 1:10$ и температуре 220° в течение 2 ч. Зависимость химического состава полученных продуктов от соотношения CaO/SiO_2 в исходной смеси приведена в табл. 1. В конечных продуктах $\text{CaO}_{\text{св}}$ не обнаружен.

Таблица 1

Химический состав полученных продуктов

Исходное соотношение CaO/SiO_2	Содержание компонентов, масс. %					
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	ППП
0,3:1	57,95	17,0	12,07	2,93	7,65	0,8
0,8:1	43,83	30,1	6,24	1,43	1,77	13,57
1:1	37,66	33,60	7,64	2,08	1,77	14,86
1,5:1	28,60	42,35	6,63	2,06	0,2	17,40

Из полученных результатов следует, что увеличение соотношения CaO/SiO_2 способствует переходу K_2O из породы в раствор. Так, при соотношениях $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ и 1,5 степень перехода K_2O в раствор составляет соответственно 77 и 97,4 масс. %.

Влияние соотношения CaO/SiO_2 на насыпную массу синтезируемых продуктов показано на рис. 4. Опыты проводили при $T:Ж = 1:10$ и температуре 220° в течение 2 ч. В конечных продуктах $\text{CaO}_{\text{св}}$ не обнаружено, но, как видно из рисунка, с увеличением соотношения CaO/SiO_2 насыпная масса продукта уменьшается.

Таблица 2

Текстурные характеристики образца с $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1:1$

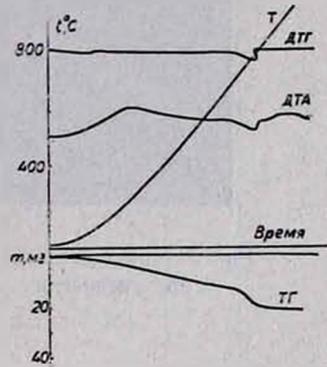
Величина удельной поверхности, по адсорбции, $\text{м}^2/\text{г}$			Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	
криптона	метанола	воды	по бензолу	по воде
28,5	153	237	0,62	1,08

Рентгенофазовый анализ образцов, синтезированных при $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1:1$, 220° и продолжительности обработки 2 ч, показал [3], что в этих условиях синтезируется смесь нескольких фаз гидросиликатов кальция, а именно: ксонотлит ($d/n=3,07; 3,60; 2,81; 2,73; 1,85; 1,65 \text{ \AA}$) тоберморит 11 \AA ($d/n=3,27; 3,14; 2,97; 3,07; 2,17; 1,84; 1,67 \text{ \AA}$) и гиллебрандит ($d/n=8,11; 6,75; 4,07; 3,32; 2,90; 2,37; 2,27; 1,81; 1,74; 1,71; 1,54; 1,57 \text{ \AA}$). На кривой ДТА этих образцов (рис. 5) имеется один эндотермический эффект при 780° , характерный для ксонотлита и гиллебрандита. При соотношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,5:1$ в этих же условиях синтезируется также смесь гидросиликатов. Поскольку гидроалюмосиликаты кальция нами не обнаружены в этих смесях, то можно предположить, что содержащийся в полученных гидросиликатах алюминий находится в решетке тоберморита 11 \AA , заменяя ионы кремния. О получении Al^{3+} -замещенного тоберморита приводятся данные и в работе [4], где авторы изучали влияние различных добавок, в том числе Al_2O_3 , на синтез тоберморита из окиси кальция и кварца. По их данным, добавка до 10% Al_2O_3 способствует образованию Al -замещенного тоберморита. На рентгенограмме при этом изменений не наблюдается.

Это подтверждается также ионным анализом полученных продуктов на содержание Al^{3+} , проведенным на электронном микроскопе РЭММА-202. Как видно из микрофотографии, снятой в рентгеновском излучении $\text{CuK}\alpha$ при увеличении $\times 600$ и ускоряющем напряжении 30 кВ (рис. 6), ионы Al^{3+} (белые точки) равномерно распределены между частицами полученного гидроиликата.

Нами установлено, что из полученных гидросиликатов кальция оксиды щелочных металлов лучше выщелачиваются водой по сравнению с исходным туфом. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Выщелачивание производили следующим образом: 10 г сухого вещества (исходный туф и гидросиликаты кальция с мольным отношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,2,0,5$ и 1) заливали 100 мл воды и взбалтывали при 30° в течение 3 мин. Затем пульпу фильтровали и в фильтрате определяли содержание K_2O и Na_2O . Как следует из приведенных дан-

Рис. 5. Кривая ДТА осадка, полученного при $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1:1$.

ных, концентрация K_2O в фильтрате, полученном при таком способе выщелачивания гидросиликата с $CaO/SiO_2 = 0.5$, уже в 4.6 раза превышает концентрацию K_2O в фильтрате, полученном при выщелачивании исходного туфа.



Рис. 6. Микрофотография объекта в рентгеновском излучении $CuK\alpha$ при увеличении $\times 600$ и ускоряющем напряжении 30 кВ.

Таблица 3

Зависимость перехода P_2O_5 в фильтрат от соотношения CaO/SiO_2

Наименование щелочи	Содержание щелочи в фильтрате, г/л			
	соотношение CaO/SiO_2 в гидросиликате			туф исходный
	0.2	0.5	1	
K_2O	0,070	0,23	0,26	0,05
N_2O	9,16	0,027	0,031	0,005

Установлено также, что лимонная кислота взаимодействует с кальцием в гидросиликатах с высокой скоростью. Эти свойства полученных гидросиликатов позволяют рекомендовать их в качестве медленнорастворимых удобрений, содержащих калий и кальций.

Данные рентген-фазового анализа образцов, полученных при $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ и $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.5 : 1$

$\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$						$\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.5 : 1$			
J	d/n, Å	J	d/n, Å	J	d/n, Å	J	d/n, Å	J	d/n, Å
11	8.672	29	2.271	7	1.501	8	5.033	7	1.442
23	8.117	11	2.223	11	1.476	10	5.010	13	1.367
18	6.891	16	2.170	9	1.431	6	4.874	5	1.335
16	6.758	23	2.132	14	1.412	5	4.366	3	1.297
16	6.417	9	2.113	7	1.402	11	3.865		
16	6.230	9	2.089	11	1.389	5	3.278		
16	4.076	9	2.041	7	1.362	100	3.048		
16	3.986	16	2.000	11	1.321	6	2.848		
11	3.769	11	1.871	9	1.291	35	2.748		
11	3.738	25	1.852	9	1.281	27	2.501		
23	3.604	27	1.841	14	1.262	7	2.408		
16	3.326	25	1.837	14	1.231	20	2.287		
11	3.278	15	1.812	16	1.211	14	2.022		
11	3.201	11	1.743			5	2.141		
59	3.141	11	1.712			16	2.098		
100	3.078	13	1.672			17	1.983		
45	2.971	13	1.661			19	1.914		
6	2.900	18	1.650			19	1.876		
29	2.810	11	1.631			17	1.841		
23	2.788	9	1.601			6	1.768		
13	2.731	6	1.562			10	1.698		
16	2.692	14	1.541			10	1.669		
13	2.383	11	1.522			18	1.635		
13	1.372	7	1.511			9	1.615		

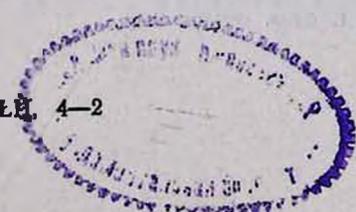
ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻՌՐՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՏՈՒՖԻ ԵՎ ՀԱՆԳԱՄ ԿՐԻ ՓՈԽԱԶԵԿՑՈՒԹՅՈՒՆԻՑ ՀԻՌՐՈԹԵՐՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Բ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալցիումի հիդրոսիլիկատի սինթեզը տուֆից և հանքած կրի փոխազդեցությունից հիդրոթերմալ պայմաններում, կախված ջերմաստիճանից, CaO/SiO_2 հարաբերությունից, փորձի տևողությունից:

Հաստատված է, որ ստացված վերջանյութը իրենից ներկայացնում է կալցիումի հիդրոսիլիկատների տարբեր ֆազաների խառնուրդ՝ տորերմորֆոս 11 Å° գիլենբրանդիտ և կոնոտոլիտ:

Վերջանյութը ունի $0,18 \text{ գ/սմ}^3$ ծավալային կշիռ և տեսակարար մակերես ըստ ԲԵՏ-ի: $S_{\text{գիլեն}} = 28,5$, $S_{\text{H}_2\text{O}} = 237$, $S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 153 \text{ մ}^2/\text{գ}$:



SYNTHESIS OF CALCIUM HYDROSILICATES ON THE BASE OF TUFF AND SLAKED LIME UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

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

The synthesis of calcium hydrosilicates by interaction of tuff and slaked lime under hydrothermal conditions at $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ mole ratio (0,1 : 1,5) : 1 has been studied.

The influence of temperature, treatment period as well as $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ mole ratio on the process has been investigated. It has been found, that a mixture of calcium hydrosilicates (tobermorite, hillebrandite, and xonotlite) with volume weight $0,18 \text{ g/cm}^3$, specific area (by BET) $S_{\text{Kr}} = 28,5 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{H}_2\text{O}} = 237 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 153 \text{ m}^2/\text{g}$, are formed under those conditions. The synthesised hydrosilicates might be suggested as slow soluble Ca and K contained fertilizers.

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. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. — Практикум по технологии вяжущих материалов, М., Высшая школа, 1973, с. 82.
3. Heller J., Taylor H. F. W. — Crystallographic Data for the Calcium Silicates, London, 1956.
4. Каутбаев К. К., Близнюк В. И. — Тезисы докладов Всесоюзного семинара «Гидросиликаты кальция и их применение», Каунас, 1980.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 226—231 (1989 г.)

УДК 546.284+542.65

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

М. С. МОВСИСЯН и В. О. МИКАЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 VII 1987

Исследован электрохимический метод получения диоксида кремния путем его осаждения из щелочно-силикатных растворов с силикатным модулем > 2 в трехкамерном электролизере, снабженном капроновой тканью и катионообменной диафрагмой. В междиафрагменное пространство периодически вводился природный или синтетический высокремнеземистый материал, подключался постоянный ток. На поверхности платинового анода осаждается диоксид кремния.

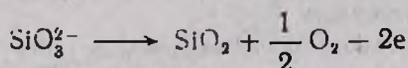
Изучены также свойства полученного диоксида кремния при его термообработке. Рентгенографическим и ИК спектроскопическим методами доказано полиморфное превращение аморфного SiO_2 в α -кварц и кристобалит при автоклавной гидротермальной обработке при 400° и термообработке свыше 400° .

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 3.

Бурное развитие новых отраслей техники—лазерной, электронной и др.—предъявляет в последние годы к кварцевым, оптическим и другим важнейшим видам стекол новые требования.

Существует много способов получения диоксида кремния [1], один из которых связан с многочисленными операциями, что приводит к понижению чистоты получаемого продукта. Представляется необходимым создание способа, позволяющего свести к минимуму число проводимых операций и получить высококачественный продукт, обладающий рядом ценных качеств.

Цель настоящей работы—изучить электрохимический способ получения диоксида кремния и исследовать его некоторые физико-химические свойства. Одним из таких способов является способ получения диоксида кремния электролизом водного раствора силиката натрия в трехкамерном электролизере, снабженном платиновым анодом. Межэлектродное пространство отделяется катионообменной диафрагмой и капроновой тканью [2]. В электролизер заливается раствор силиката натрия с любым силикатным модулем (лучше с модулем ≥ 2). При работе электролизера в междиафрагменное пространство постоянно вводятся высококремнеземистые материалы (ереванит, перлит, диатомит, кварцевый песок и т. п.). В процессе электролиза на поверхности анода происходит восстановление диоксида кремния с выделением атомарного кислорода согласно реакции:



По ходу осаждения SiO_2 его содержание в растворе постепенно уменьшается.

Количество ионов SiO_3^{2-} в растворе обеспечивается вводимыми в междиафрагменное пространство природными и синтетическими высококремнеземистыми материалами, которые под воздействием электрического поля постоянного тока растворяются в данной среде, и SiO_2 породы переходит в жидкую фазу. При этом обеспечивается непрерывность процесса осаждения диоксида на аноде, который периодически очищается от осажденного диоксида кремния. Благодаря незначительным размерам пропускных отверстий (до 15 Å) катионообменная диаграмма пропускает только ионы, более же крупные комплексные силикатные анионы тяжелых металлов (железа, никеля, хрома и др. красящих элементов) задерживаются, чем и обеспечивается чистота получаемого продукта. При этом можно получить диоксид кремния с суммарным содержанием: тяжелых металлов— $10^{-3}\%$, натрия—в пределах 0,05—0,1%, влаги—25—40%. После обработки диоксида кремния соляной кислотой с последующей промывкой дистиллированной водой содержание натрия снижается до $10^{-3}\%$. Для получения более чистого диоксида кремния его кислотную обработку необходимо проводить в автоклаве при 150—180°. В таких условиях уменьшается его удельная поверхность и снижаются адсорбционные свойства, а содержащиеся элементы переходят в жидкую фазу и удаляются фильтрацией.

Данные спектрального анализа показывают, что гидротермальная автоклавная обработка снижает содержание примесей в диоксиде кремния на один порядок. Полученный путем электрохимического разложения диоксид кремния—стекловидный продукт, образующий на поверхности анода крупинки, превращающиеся при раздроблении в прозрачные хрусталикообразные кубики, наподобие мелких кусков битого стекла.

Таблица

Данные спектрального анализа проб, полученных электрохимическим осаждением и при гидротермальной автоклавной обработке

Наименование сырья	Al	Fe	Mg	Ca	Ti	Cu	Mn
Исходный SiO ₂	5·10 ⁻³	1·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵
SiO ₂ , обработанный в среде 3—5% HCl при 170°, в гидротермальных условиях	2·10 ⁻⁴	6·10 ⁻⁴	9·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵

В целях исследования поведения диоксида кремния при термообработке последний термообработывался в муфельной печи при 400, 600, 800, 1000° в течение 2 ч. Исследовалось также поведение влажного диоксида кремния (содержание влаги 20—40%) в автоклаве при 400 и 600° и времени выдержки 4—5 ч.

Проведено рентгенографическое и ИК спектроскопическое исследование образцов диоксида кремния, а также измерены удельная поверхность, объем пор и плотность как исходного, так и термообработанного диоксида кремния.

Как следует из рис. 1, термообработка исходного диоксида кремния приводит к сильному сжатию каркаса кремнеземистого скелета, вследствие чего увеличивается его плотность от 1,9 до 2,3 г/см³ (кр. 1), вдвое снижается удельный объем пор от 0,6 до 0,3 см³/г (кр. 2), снижается удельная поверхность от 500 до 10—30 г/см² (кр. 3).

Как следует из кривых рентгенограмм рис. 2, аморфный диоксид кремния до 400° (кр. 1) сохраняет свою модификацию. При 600—1000° (кр. 2, 3, 4) он превращается

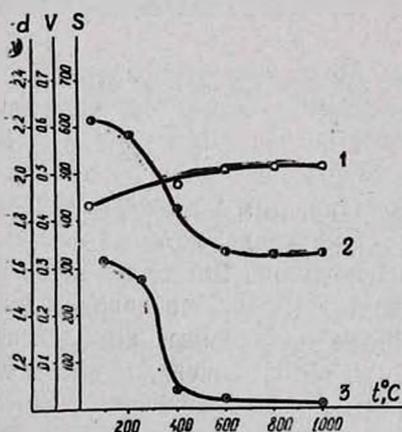


Рис. 1. Зависимость изменения плотности (кр. 1), удельного объема (кр. 2) и удельной поверхности диоксида кремния от температуры обработки.

в кристобалит, чему, по-видимому, способствует содержание ионов натрия. При гидротермальной обработке в автоклаве исходный диоксид кремния полностью превращается в α-кварц с величиной зерен до 100 мкм (кр. 5,6). Это превращение подтверждается ИК спектроскопи-

ческим анализом, проведенным на приборе ИКС-29. Интересно отметить, что с увеличением времени гидротермальной обработки размеры кристалликов α -кварца увеличиваются.

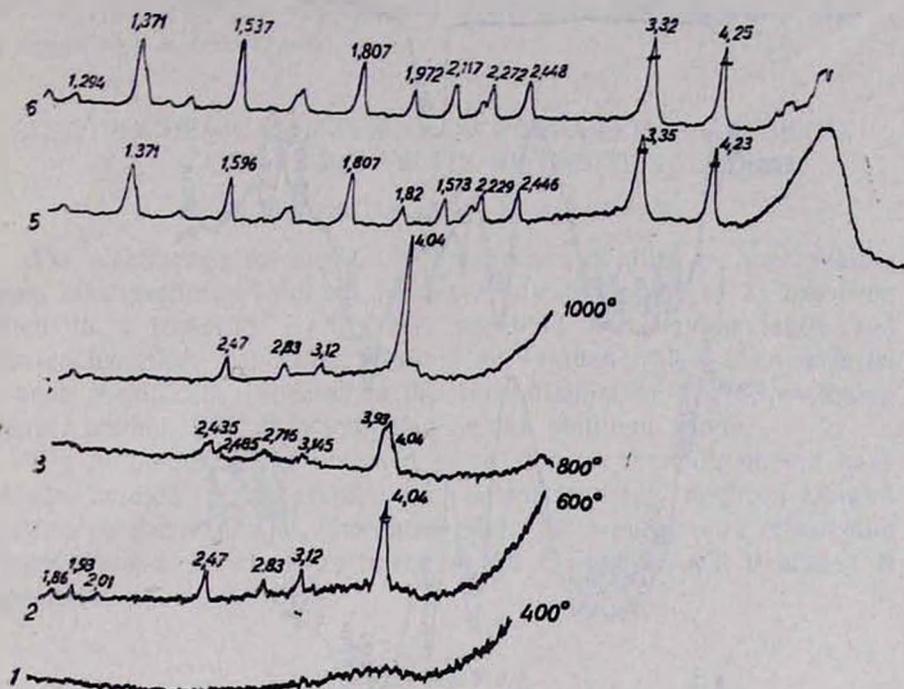


Рис. 2. Рентгенограммы термообработанных образцов диоксида кремния при 400° (кр. 1), 600° (кр. 2), 800° (кр. 3), 1000° (кр. 4), гидротермальная обработка при 400° (кр. 5, 6).

Из рис. 3 видно, что образец, выдержанный при 400° (кр. 1), имеет полосы поглощения от 1605 до 400 см^{-1} , аналогичные полосам поглощения образцов, обработанных при 600 и 800° (кр. 2 и 3), которые характерны кристобалиту. Однако спектрограмма образца 1 содержит меньше полос поглощения, чем образцы 2 и 3, а полосы деформационных колебаний Si—O—Si на кр. 2 и 3 несколько смещены в сторону более высоких частот. Такое смещение полос свидетельствует об изменении структуры диоксида кремния в процессе термообработки.

В отличие от образцов, обработанных при 400, 600 и 800°, ИК спектрограмма пробы, подвергнутой автоклавной гидротермальной обработке при 400° (кр. 4), имеет дублет в области 780 см^{-1} , характерный α -кварцу [3]. Интересно отметить, что эта фаза единственная на спектрограмме. Это доказательство того, что аморфный диоксид кремния полностью переходит в кристаллический 100% α -кварц.

Таким образом, путем электрохимического разложения высококремнеземистых пород становится возможным извлечь SiO_2 из породы в жидкую фазу в виде SiO_3^{2-} -ионов, а затем путем восстановления осадить SiO_2 на поверхности анода, обеспечивая при этом чистоту целевого продукта. Исследованы также возможные переходы диоксида

кремния из аморфной модификации в кристаллическую, путем его термо- и гидротермальной обработки в интервале различных температур.

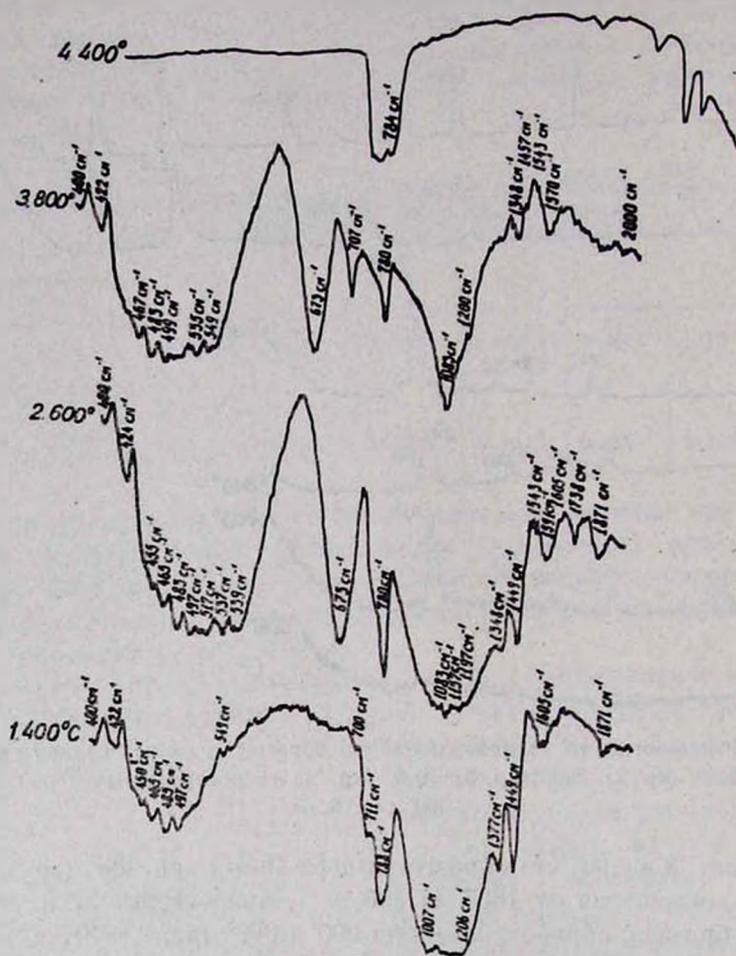


Рис. 3. ИК спектрограммы термообработанных образцов при 400° (кр. 1), 600° (кр. 2), 800° (кр. 3) и гидротермальной обработки при 400° (кр. 4).

ԷԼԵԿՏՐՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԵՐԱ ՀԱՏԿՈՒՔՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Վ. Չ. ՄԻՔԱՅԻՑԱՆ

Հետազոտված է էլեկտրոքիմիական եղանակով ≥ 2 սիլիկատային մոդուլով հիմնասիլիկատային լուծույթներից սիլիցիումի երկօքսիդի ստացումը նստեցման ճանապարհով, եռակամերային էլեկտրոլիզյորի մեջ, հազեցված կապրոնի և կատրոնափոխանակիչ թաղանթներով: Միջթաղանթային տարածույթյուն ընդհատումներով մտցվում է բնական կամ արհեստական բարձր սիլիկահող պարունակող նյութ միացված հաստատուն հոսանքին: Պլատինե անոդի մակերեսին նստում է SiO_2 -ը:

Ուսումնասիրված են նույնպես սիլիցիումի երկօքսիդի հատկությունները: Ռենտգենոգրաֆիայի և ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ապացուցված է ամորֆ SiO_2 -ի պոլիմորֆ վերափոխությունը α -կվարցի և կրիստոբալիտի 400° -ում ավտոկլավային հիդրոթերմալ մշակման և 400° -ից բարձր շերմային մշակման պայմաններում:

ELECTROCHEMICAL METHOD OF PREPARATION OF SILICA AND STUDY OF ITS PROPERTIES

M. S. MOVSISSIAN and V. H. MIKAELIAN

The electrochemical method of preparation of silica by precipitating it from alkaline silicate solutions having a silicate module of Z_2 has been studied in a triple cell electrolyzer, provided by a nylon fabric and cation-exchanging diaphragm. Natural or synthetic high silica material has been periodically injected in the inter-diaphragm space, switching on direct current. SiO_2 is precipitated on the platinum anode.

The properties of the obtained silica after its thermotreatment have been also studied. X-ray-graphic and IR-spectroscopy methods showed a polymorph conversion of amorphous SiO_2 into α -quartz and cristobalite on hydrothermal autoclave treatment at 400°C and thermal treatment at temperatures above 400°C .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манвелян М. Г., Абаджян К. С., Микаелян В. О., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 12, с. 1069.
2. Авт. свид. 867943 (1981), СССР/М. С. Мовсисян, М. Е. Манукян—Бюлл. изобр., 1981, № 36.
3. Плюснина И. И. — Инфракрасные спектры силикатов, М., МГУ, 1967.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 231—236 (1989 г.)

УДК 548.3+546.248.824.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

1. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВОВ $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ И ЯДЕРНОГО ГАММА-РЕЗОНАНСА

Р. А. ГРИГОРЯН, Л. А. ГРИГОРЯН и Г. Г. БАБАЯН
Научно-производственное объединение «Камень и силикаты», Ереван:

Ереванский государственный университет

Поступило 27 VIII 1987

Низкотемпературная плазма водород-кислородного пламени использована для синтеза сложных тугоплавких оксидов. Показана идентичность рентгенограмм и мессбауэровских спектров соединений составов $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$, синтезированных керамическим методом и в низкотемпературной плазме. В системе $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$

установлен непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в структуре кубической шпинели.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 12.

Сложные тугоплавкие оксиды, имеющие структуру шпинели, являются объектами многочисленных исследований, что объясняется разнообразием их электромагнитных свойств. Титанаты двухвалентных металлов, кристаллизующиеся в структуре шпинели, нашли применение в полупроводниковой технике, в качестве объемных сопротивлений СВЧ-керамики и ферритов [1, 2]. Перспективным керамическим материалом, в частности, является ортотитанат цинка [3]. Практический интерес представляют также твердые растворы, полученные замещением атомов в нем и в родственных соединениях [4—6].

Синтез тугоплавких сложных оксидов обычно проводится керамическим методом, требующим длительного высокотемпературного спекания, неоднократного размельчения и перемешивания [7].

Настоящее сообщение посвящено сравнительному исследованию твердых растворов $Zn_2Si_{1-x}Sn_xO_4$, синтезированных по керамической технологии и в низкотемпературной плазме. Соединения указанных переменных составов, получаемых замещением атомов титана в ортотитанате цинка, изучались методами рентгенографии и мессбауэровской спектроскопии.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использованы ZnO , TiO_2 и SnO_2 («х. ч.»). Навески рассчитанных количеств оксидов тщательно перемешивались в агатовой ступке и прессовались в виде таблеток. Синтез по керамической технологии проводился в шахтной печи с силитовыми нагревателями. Предварительный обжиг образцов проводился при 1173К в течение 4 ч, а спекание—при 1474 К в течение 18 ч с двукратным размельчением и перемешиванием. Готовые образцы подвергались повторному обжигу. Для синтеза в низкотемпературной плазме (водород-кислородное пламя) была сконструирована вертикальная трубчатая печь. Прессованная в виде цилиндров шихта вводилась в высокотемпературную зону с помощью червячкового подъемного механизма. Образец выдерживался в высокотемпературной зоне до плавления. Температура плазмы контролировалась оптическим пирометром ОППИР-017 через смотровое окно. Плавленные образцы подвергались обжигу при 1173 К в течение 4 ч. Рентгенографическое исследование проводилось методом порошка на установках ДРОН-2 и УРС-55 с использованием K_{α} излучения медного анода. Мессбауэровские спектры снимались на установке электродинамического типа с постоянным ускорением, работающей во временном режиме. В качестве источника γ -квантов использовали $Ca^{119}SnO_3$, в качестве калибровочного поглотителя— SnO_2 [8]. Результаты измерений обрабатывались на ЭВМ БЭСМ-6.

Обсуждение результатов

Сравнение рентгенограмм образцов одинаковых составов, полученных по керамической технологии и в низкотемпературной плазме, показало их идентичность. В системе $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ установлено наличие непрерывного ряда твердых растворов, простирающихся во всем интервале значений x , кристаллизующихся в решетке кубической шпинели. Параметры элементарных ячеек ортотитаната и ортостаната цинка практически не отличаются от имеющих в литературе [9, 10].

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, замена ионов титана ионами олова в ортотитанате цинка приводит к увеличению параметра элементарной ячейки и плотности соединений.

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек и плотности соединений составов $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$, синтезированных по керамической технологии и в низкотемпературной плазме

Соединение	Плазма			Керамич.		
	параметры элементарных ячеек, $a, \text{Å}$	плотность, $г/см^3$		параметры элементарных ячеек, $a, \text{Å}$	плотность, $г/см^3$	
		рент.	пикн.		рент.	пикн.
Zn_2TiO_4	8,474	5,296	5,2	8,478	5,289	5,1
$Zn_2Ti_{0,8}Sn_{0,2}O_4$	8,486	5,582	5,4	8,487	5,580	5,2
$Zn_2Ti_{0,6}Sn_{0,4}O_4$	8,512	5,836	5,5	8,504	5,850	5,4
$Zn_2Ti_{0,4}Sn_{0,6}O_4$	8,554	6,114	5,8	8,587	6,066	5,6
$Zn_2Ti_{0,2}Sn_{0,8}O_4$	8,598	6,254	6,1	8,605	6,239	6,1
Zn_2SnO_4	8,634	6,468	6,4	8,630	6,477	6,3

Ортоотанат цинка и твердые растворы, содержащие олово, синтезированные по керамической технологии и в низкотемпературной плазме, исследовались методом ядерного гамма-резонанса. Мессбауэровские спектры соединений одинаковых составов, полученных обоими способами, идентичны. Идентичными являются также спектры соединений составов $Zn_2Ti_{1-x}Sn_xO_4$ ($x=0,4$). Параметры спектров приведены в табл. 2. Спектр ортотитаната цинка ($x=1$) представляет собой одиночную линию с шириной (рис.), близкой к естественной ($\Gamma_{Zn_2SnO_4} = 1,27 \pm 0,2 \text{ мм/с}$, $\Gamma_{\text{естеств.}} = 1,2 \text{ мм/с}$), с изомерным сдвигом относительно SnO_2 ($\Delta\delta = 0,18 \pm 0,01 \text{ мм/с}$). Наличие одиночной линии указывает на однородность междоузлий, занимаемых ионами Sn^{4+} . В самом деле, в кристаллической решетке обращенной шпинели они занимают только октаэдрические пустоты плотноупакованных ионов кислорода [11]. Отсутствие квадрупольного расщепления спектра свидетельствует о практически неискаженной кубической симметрии ближнего окружения ионов олова и находится в согласии с результатами рентгенографического исследования. Наличие изомерного сдвига по отношению к спектру SnO_2 дает основание [12] предположить боль-

шую (чем в SnO_2) степень ковалентности связи $\text{Sn}-\text{O}$ в ортостанате цинка, что говорит о большой заселенности $5s$ орбиталей атомов олова. Это может быть объяснено меньшим расстоянием $\text{Sn}-\text{O}$ и наличием ионов Zn^{2+} в непосредственной близости с ионами кислорода, находящихся в окружении олова. Идентичность спектров ортотитаностанатов цинка различных составов со спектром Zn_2SnO_4 показывает, что замена части ионов Sn^{4+} ионами Ti^{4+} заметно не влияет на состояние и ближайшее окружение атомов олова. Некоторое расширение спектральной линии ($\Delta\bar{\Gamma}=0,06\pm 0,03$ мм/с) может свидетельствовать лишь о незначительном искажении кубической симметрии окружения Sn^{4+} , не регистрируемого рентгенографически.

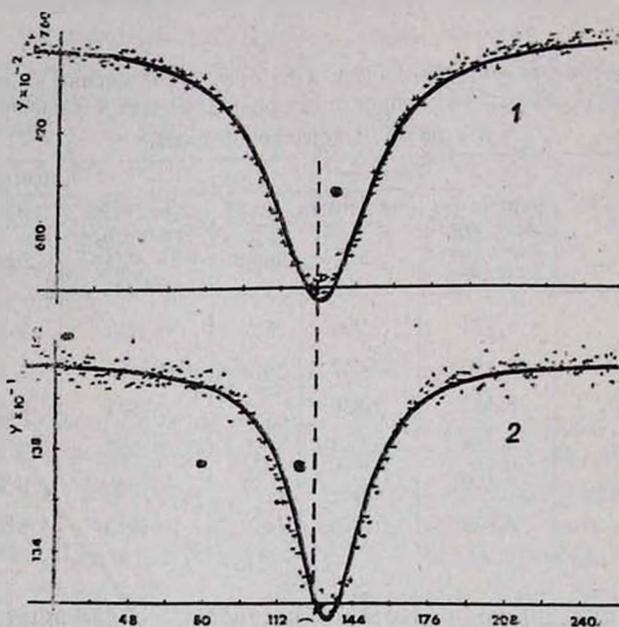


Рис. Спектры ядерного γ -резонанса SnO_2 (1) и Zn_2SnO_4 , синтезированного в низкотемпературной плазме (2).

Низкотемпературная плазма водород-кислородного пламени использована для синтеза тугоплавких сложных оксидов составов $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$. Сравнительным изучением соединений различных составов, полученных по керамической технологии и в низкотемпературной плазме, показана идентичность их кристаллического строения. Методом порошковой рентгенографии установлено, что соединения $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ образуют непрерывные твердые растворы во всем интервале значений x , кристаллизующиеся в решетке кубической обращенной шпинели. При увеличении количества ионов Sn^{4+} в ортотитанате цинка наблюдается увеличение параметра элементарной ячейки и плотности синтезированных шпинелей. Методом мессбауэровской спектроскопии установлено, что замена ионов Sn^{4+} на ионы Ti^{4+} не приводит к искажению октаэдрического окружения олова. Степень ко-

валентности связи Sn—O в ортостанате цинка больше, чем в оксиде олова (IV).

Таблица 2

Параметры ЯГР спектров SnO_2 и $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$
(в мм/с , $\beta = 0,036 \text{ мм/с}$ канал)

Состав	Γ , ширина спектральной линии	Центр тяжести спектра
SnO_2	1,494	4,619
Zn_2SnO_4	1,278	4,788
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_4$	1,318	4,799
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_4$	1,336	4,802
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_4$	1,325	4,799
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{O}_4$	1,318	4,799
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_4$	1,332	4,795
$\text{Zn}_2\text{Ti}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_4$	1,342	4,802

**ՇՊԻՆԵԼԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔ ՌԻՆԵՑՈՂ ԲԱՐԴ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆՔԵԶԸ ՑԱՄԲ
ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՊԼԱՋՄԱՑՈՒՄ**

I. $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆՔԵԶԸ ԵՎ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ՌԵՆՏԳԵՆՈԳՐԱՑԻԱԿԱՆ ԵՎ ՄԻՋՈՒԿԱՅԻՆ
ԳԱՄԱ-ՌԵԶՈՆԱՆՍԻ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ռ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ջրածին-թթվածնային բոցի ցածր ջերմաստիճանային պլազման կիրառվել է դժվարահալ բարդ օքսիդների սինթեզի համար: Ցածր ջերմաստիճանային պլազմայում և կերամիկական եղանակով սինթեզվել են $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ բաղադրության միացությունները: Անկախ ստացման եղանակից միևնույն բաղադրության նմուշների ռենտգենոգրամները և մասսբաուզերյան սպեկտրները համընկնում են: Հետազոտվող համակարգում հայտնաբերվել է խորանարդային շպինելի կառուցվածք ունեցող պինդ լուծույթների անընդհատ շարք: Ցույց է տրված, որ Sn^{4+} իոնները ցինկի օրթոստանատում գտնվում են օկտաէդրային դատարկություններում: Անագի 5s օրբիտալների բնակեցվածությունը այնտեղ ավելի մեծ է, քան SnO_2 -ում, որը Sn—O ատոմների փոքր հեռավորության և Zn^{2+} իոնների առկայության հետևանք է:

**SYNTHESIS OF THE HIGH-MELTING COMPLEX SPINEL-TYPE
OXIDES IN THE LOW-TEMPERATURE PLASMA**

I. THE SYNTHESIS OF $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ COMPOUNDS AND ITS X-RAY
AND NUCLEAR φ -RESONANCE INVESTIGATIONS

R. H. GRIGORIAN, L. H. GRIGORIAN and H. G. BABAYAN

A low-temperature plasma was used for the synthesis of the high-melting complex oxides. $\text{Zn}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ compounds have been synthe-

sised in the low-temperature plasma as well as by the ceramic method. It has been shown that X-ray and nuclear γ -resonance spectrum of the compounds are identical being independent of the route of synthesis.

In $Zn_xTi_{1-x}Sn_xO_4$ system the permanent series of solid solutions crystallizing in cubic spinel-type structures have been detected.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 52—8514, 1977, Япония (Р. Масацугу, М. Иосихиро, С. Хирочи) — Изобретения за рубежом, вып. 49, № 12 (1977).
2. Пат. 53—1756, 1978, Япония (О. Такаси, О. Сигео, О. Юдзо) — Изобретения в СССР и за рубежом, вып. 112, № 24 (1978).
3. Гороценко Я. К. — Химия титана. Киев, Наукова думка, 1970, 415 с.
4. Nogles M., Polx P. — *Ann. Chim. (France)*, 1972 (1973), v. 7, № 5, p. 301.
5. Barbers V. A. M. — *Phys. Status Solidi (a)*, 1972, v. 12, № 2, p. 629.
6. Шепоткин А. А., Захаров Г. Г., Чуфаров Г. И. — Неорг. материалы, 1969, т. 5, № 11, с. 1953.
7. Журавлев Г. И. — Химия и технология ферритов. Л., Химия, 1970, 191 с.
8. Григорян Р. А., Ованесян Н. С., Бабалян Г. Г., Григорян Л. А. — В сб. «Материалы четвертого республиканского совещания по неорганической химии», Ереван, ЕГУ, 1976, с. 165.
9. Cholsent J., Deschaveres A., Roven B. C. — *C. r. Acad. Sci.*, 1968, C266, № 8, p. 543.
10. Миркин Л. И. — Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физ-мат. лит., 1961, с. 436.
11. Walls A. F. — *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Clarendon Press, 1962, p. 488.
12. Химические применения мессбауэровской спектроскопии/Под ред. В. И. Гольданского и Л. М. Крижанского. М., Мир, 1970, с. 156.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 236—240 (1989 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.582.4+547.541.521.1/3

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ.

XVII. СИНТЕЗ N[γ -(4-N',N'-ДИЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФАМОИЛФЕНИЛ)АЛКИЛ]АМИДОВ 4-АЛКОКСИБЕНЗОИНОЙ КИСЛОТЫ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. А. КАЛДРИКЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

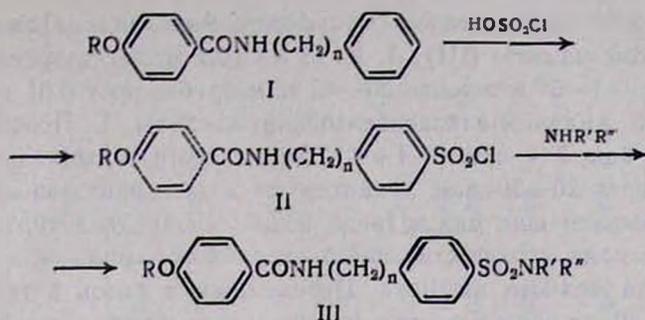
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1987

Сульфохлорированием амидов 4-алкоксибензойных кислот получены соответствующие сульфонилхлориды, которые действием различных аминов переведены в N[γ -(4-N',N'-дизамещенные сульфоамилфенил)алкил]амиды 4-алкоксибензойной кислоты.

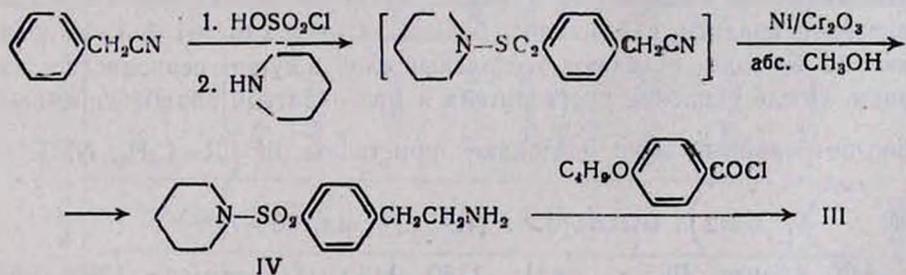
Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

В продолжение исследований в области сульфонамидов, обладающих множеством ценных фармакологических свойств [1—3], в настоящей работе описан синтез новых амидов III по схеме:



Исходные амиды I синтезированы взаимодействием хлорангидридов 4-алкоксибензойных кислот с анилином, бензил- и фенэтиламинами в среде бензола аналогично [4]. Сульфохлорирование I проведено избытком свежеперегнанной хлорсульфоновой кислоты при $-4-6^\circ$. Однако полученные хлорангидриды II выделены в виде эфирного раствора и не охарактеризованы из-за их неустойчивости. Амиды III не удалось получить взаимодействием эфирного раствора II с эквимольным количеством вторичных аминов в среде пиридина. Применение же избытка вторичных аминов в отсутствие пиридина приводит к получению III с низкими выходами (10—12%). Впоследствии выход III удалось повысить до 20—40% при непосредственном введении II, без выделения, в реакцию с аминами.

С целью дальнейшего повышения выхода III нами изучен также другой путь синтеза [5], заключающийся во взаимодействии *n*-аминоэтилбензолсульфонамида IV с хлорангидридом 4-бутоксibenзойной кислоты по схеме:



Однако выход III в этом случае оказался также низким. Строение III подтверждено данными элементного анализа, ИК и масс-спектров, чистота проверена хроматографически.

Биологические исследования показали, что эти соединения не проявляют антибактериальной активности в отношении стафилококка и дизентерийной палочки при испытании чашечным методом. Некоторые из них при высокой дозе обладают слабовыраженной мутагенной активностью.

Экспериментальная часть

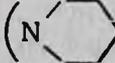
ТСХ осуществляли на пластинках «Silufol-254», проявление в УФ-свете. ИК спектры регистрировались на приборе UR-20, масс-спектры — на приборе МХ-1303, ионизирующее напряжение 30 эВ.

N-[γ -(4-N'N'-дизамещенные сульфамилфенил)алкил]амиды 4-алкоксибензойной кислоты (III). А. К. 13 мл (0,2 моля) хлорсульфоновой кислоты при $-4-6^{\circ}$ в течение 30—40 мин прибавляют 0,01 моля соответствующего амида 4-алкоксибензойной кислоты I. Перемешивание продолжают еще 2 ч при $(-4+4^{\circ})$. Затем раствор выливают в ледяную воду, через 20—30 мин декантируют воду, образовавшиеся кристаллы промывают еще раз ледяной водой, вновь декантируют и прибавляют 0,1 моля соответствующего вторичного амина или насыщенного раствора водного аммиака. Перемешивают смесь в течение 2 ч, прибавляют 20 мл воды, кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл.).

Б. К 13 мл (0,2 моля) хлорсульфоновой кислоты при -10° прикльпывают 6 г (0,05 моля) цианистого бензила и перемешивают 1,5 ч. Затем смесь постепенно наливают в стакан с мелкоиздробленным льдом. Выпавшие кристаллы сульфохлорида отфильтровывают, промывают ледяной водой и прибавляют к 12 мл (0,2 моля) пиперидина. Нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Добавляют 25 мл воды, коричневатые кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой, растворяют в 60 мл насыщенного аммиачного раствора метанола, помещают в качающийся автоклав, прибавляют 4 г катализатора—никеля на окиси хрома и проводят восстановление при 80 атм, 120° в течение 4—5 ч. Гидрогенизат отфильтровывают, отгоняют метанол, а остаток перегоняют в вакууме. Выход пиперидиламида *n*-(2-аминоэтил) бензолсульфокислоты (IV) 1,3 г (10%), т. к. 115—118°/1 мм. Найдено %: N 10,72; S 11,64. $C_{13}H_{20}N_2O_2S$. Вычислено %: N 10,44; S 11,94. К 1,07 г (0,004 моля) амина IV в 5 мл абс. бензола прибавляют по каплям 0,42 г (0,002 моля) хлорангидрида 4-бутоксibenзойной кислоты в 5 мл абс. бензола. Смесь кипятят 5 ч, прибавляют 15 мл воды, отделяют бензольный слой и сушат сернокислым натрием. После удаления растворителя и многократной обработки смесью эфир-петролейный эфир выделяют кристаллы III ($R=C_4H_9$, $NR'R''=$

$=N$ , $p=2$). Выход 0,1 г (12%). т. пл. $70-72^{\circ}$.

ИК спектр III, ν , cm^{-1} : 1150—1160 (SO_2 симм.), 1350—1360 (SO_2 асимм.), 1566—1600 (C=C аром.), 1635 (C=O амид.), 3270—3380 (NH амид.).

Масс-спектр III ($R=C_2H_5$, $NR'R''=N$ ), m/z : 121 (40). ($C_2H_5OC_6H_4$), 149 (100) ($C_2H_5OC_6H_4CO$), 178 (15) ($C_2H_5OC_6H_4CONHCH_2$), 84 (60) (N ).

N[γ-(4-N',N'-дизамещенные сульфамовфенил)алкил]амиды 4-алкоксибензойной кислоты (III)

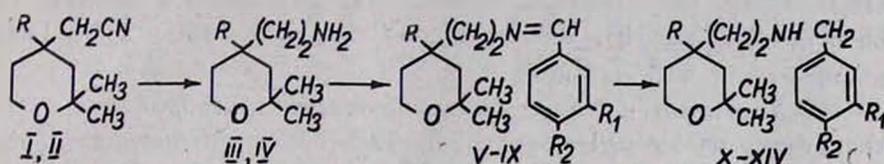
R	NR'R''	n	Выход, %	T. пл., °C	R _f	Элемент	Найдено, %		Вычислено, %	
							N	S	N	S
C ₂ H ₅	NH ₂	1	38	178—179	0,73	бенз. : ац. = 1 : 2	8,70	9,90	8,37	9,58
C ₂ H ₅		1	37	84—85	0,70	бенз. ; ац. = 1,5 : 1	7,17	8,28	6,96	7,96
C ₃ H ₇		0	25	масло	0,83	мет. : бенз. = 2 : 1	6,59	8,14	6,96	7,96
C ₃ H ₇		1	20	110—111	0,71	бенз. : ац. = 1 : 1	7,02	8,00	6,72	7,63
C ₂ H ₇ *	N(CH ₂ CH ₂ Cl) ₂	1	20	186—187	0,65	бенз. : ац. = 1,5 : 1	5,65	6,72	5,91	6,77
C ₄ H ₉	NH ₂	1	40	182—183	0,62	бенз. : ац. = 1,5 : 1	7,46	8,79	7,72	8,84
C ₄ H ₉	N(C ₂ H ₅) ₂	1	33	119—120	0,67	бенз. : мет. = 1 : 1	6,45	7,35	6,69	7,66
C ₄ H ₉		1	30	74—75	0,80	бенз. : ац. = 1 : 2	6,40	7,43	6,50	7,44
C ₄ H ₉		1	28	70—71	0,68	бенз. : ац. = 1 : 2	6,38	7,39	6,47	7,41
C ₄ H ₉		2	24	129—130	0,66	бенз. : мет. = 1 : 1,5	6,36	7,57	6,33	7,21

* C_{найд.} = 14,60; C_{выч.} = 14,97.

щегося для профилактики приступов и длительного лечения коронарной недостаточности.

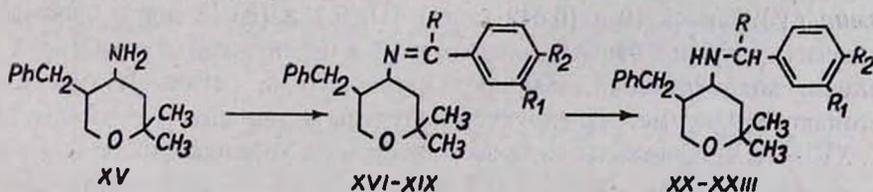
Нами синтезированы соединения X—XIV, которые являются полупродуктами синтеза аналогов этого соединения, содержащие в аминном фрагменте тетрагидропирановое ядро с целью сравнения их биологических свойств.

В предыдущей работе [2] было сообщено о препаративном методе получения 2,2-диметил-4-бензил(фенил)-4-тетрагидропиранацетонитрилов (I, II). При восстановлении соединений I, II с помощью алюмогидрида лития (АГЛ) образуются 2,2-диметил-4-бензил(фенил)-4-β-аминоэтилтетрагидропираны (III, IV). Взаимодействие последних с алкокси-, гидроксизамещенными ароматическими альдегидами привело к шиффовым основаниям V—IX. Восстановлением азометинов V—IX эквимолярным количеством боргидрида натрия (БГН) в метаноле получены амины X—XIV по схеме:



- I, III. R=Ph; II, IV. R=CH₂Ph; V, X. R=Ph, R₁=H, R₂=OCH₃;
 VI, XI. R=Ph, R₁=H, R₂=OH; VII, XII. R=Ph, R₁=R₂=OCH₃;
 VIII, XIII. R=Ph, R₁=OCH₃, R₂=OH; IX, XIV. R=CH₂Ph, R₁=R₂=OCH₃.

Аналогично исходя из амина XV [3] его взаимодействием с ароматическими альдегидами и *p*-метоксиацетофеноном синтезированы азометины XVI—XIX, восстановление которых БГН привело к аминам XX—XXIII.



- XVI, XX. R=H, R₁=R₂=OCH₃; XVII, XXII. R=R₁=H, R₂=OCH₃;
 XVIII, XXIII. R=CH₂, R₁=OCH₃, R₂=H; XIX, XXIII. R=H, R₁=OCH₃, R₂=OH.

Биологические исследования солей X—XIV и XX—XXIII показали, что соединения XI—XIII в дозе 3 мг/кг проявляют слабую коронарорасширяющую активность (20—30%), а соединение XXIII в дозе 0,1 мг/кг при внутривенном введении увеличивает объемную скорость коронарного кровотока на 50—60%.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, масс-спектры—на МХ-1320, ПМР—на «Varian T-60» в CD₃OD и CCl₄ (внутренний стандарт ТМС). ТСХ выполнена на пластинках «Silufol UV-254», элюенты: а)

ТГФ: этанол: гексан, 1 : 2 : 1; δ) этанол: гексан, 1 : 2. Проявитель—пары йода.

2,2-Диметил-4-фенил-4-β-аминоэтилтетрагидропиран (III). К охлажденному в бане со льдом раствору 4 г (0,1 моля) алюмогидрида лития (АГЛ) в 100 мл сухого эфира по каплям прибавляют раствор 13 г (0,056 моля) нитрила I в 100 мл сухого эфира. По окончании реакции при интенсивном перемешивании, продолжая охлаждение реакционной массы, последовательно прибавляют 4 мл воды, 4 мл 15% раствора едкого натра и 12 мл воды. Эфирный раствор сливают с осадка, последний несколько раз промывают эфиром, эфирные растворы объединяют, отгоняют эфир, а затем—в вакууме амин III. Выход соединения III 11 г (83%), т. кип. 136°/1 мм, n_D^{20} 1,5400. Найдено %: С 77,20; Н 9,90; N 5,85. $C_{15}H_{23}NO$. Вычислено %: С 77,18; Н 9,93; N 5,99. R_f 0,56 (хлороформ:метанол, 5:1). ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1600, 1610 (C=C аром.), 3300 (NH₂). ПМР спектр (в CCl₄), $\delta, \text{м. д.}$: 1,0 с (2H, NH₂), 1,20 с (3H, 2-CH₃e), 0,80 с (3H, 2-CH₃a), 1,4—2,8 м (8H, 3,5-CH₂, CH₂CH₂NH₂), 3,80 м (2H, 6-CH₂), 7,30 с (5H, C₆H₅). Гидрохлорид, т. пл. 215° (этанол).

2,2-Диметил-4-бензил-4-β-аминоэтилтетрагидропиран (IV). Аналогично из 4 г (0,1 моля) АГЛ, 12 г (0,05 моля) нитрила II получено 9 г (74%) амина IV, т. кип. 150—153°/2 мм, n_D^{20} 1,5370. Найдено %: С 77,55; Н 10,0; N 5,60. $C_{16}H_{23}NO$. Вычислено %: С 77,68; Н 10,18; N 5,65. R_f 0,51 (хлороформ:метанол, 5:1). ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1600—1610 (C=C аром.), 3300 (NH₂). ПМР спектр (в CDCl₃), $\delta, \text{м. д.}$: 1,30 с [6H, 2-(CH₃)₂], 1,40—1,80 м (4H, 3,5-CH₂), 3,00 м (4H, CH₂C₆H₅, CH₂NH₂), 3,80 м (2H, 6-CH₂), 7,30 с (5H, C₆H₅), 8,8 с (2H, NH₂).

β-(2,2-Диметил-4-фенил-4-тетрагидропиранилэтил)-п-метоксибензальдимин (V). Смесь 10 г (0,042 моля) III, 5,7 г (0,042 моля) анисового альдегида и 60 мл бензола нагревают 3 ч с ловушкой Дина-Старка до полного водоотделения. Удаляют растворитель, остальную массу перегоняют в вакууме*. Аналогично получены остальные альдимины VI—IX, XVI—XIX, константы которых приведены в таблице. ИК спектр соед. V, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1590, 1600 (C=C аром.), 1620 (C=N), ПМР спектр (в CCl₄), $\delta, \text{м. д.}$: 0,6 с и 1,15 с (по 3H, 2CH₃), 1,2—2,6 м (6H, 3,5-CH₂, =NCH₂CH₂); 3,1 м (2H, NCH₂); 3,75 с (3H, OCH₃); 3,55—3,8 м (2H, 6-CH₂); 6,7—7,6 (4H, C₆H₄); 7,3 с (5H, C₆H₅); 7,9 с (1H, CH=N).

β-(2,2-Диметил-4-фенил-4-тетрагидропиранилэтил)-п-метоксибензиламин (X). К раствору 4,2 г (0,012 моля) V в 20 мл метанола при перемешивании добавляют по порциям 0,45 г (0,012 моля) БГН так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20°. Затем реакционную смесь перемешивают 1 ч при комнатной температуре, отгоняют метанол, подщелачивают конц. раствором едкого натра, экстрагируют эфиром.

* В случае гидроксипроизводного (в аром. ядре) после кипячения реакционную массу охлаждают, подщелачивают 10% раствором соды, экстрагируют этилацетатом и кристаллизуют в гексане.

Соединения V—XIV, XVI—XXIII

Таблица

Соединение	R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм (т. пл., °C)	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Т. пл.* гидрохлорида (окс)
						C	H	N		C	H	N	
V	Ph	H	OCH ₃	66,8	242/3	78,60	8,40	3,85	C ₂₃ H ₂₉ NO ₂	78,59	8,32	3,99	—
VI	Ph	H	OH	81,6	(163)	77,94	7,91	4,14	C ₂₂ H ₂₇ NO ₂	78,30	8,06	4,15	232
VII	Ph	OCH ₃	OCH ₃	88,5	262/3	75,36	8,30	3,80	C ₂₄ H ₃₁ NO ₃	75,56	8,19	3,87	—
VIII	Ph	OCH ₃	OH	31,5	(гигр.)	75,32	8,00	3,65	C ₂₃ H ₂₉ NO ₃	75,17	7,95	3,81	—
IX	CH ₂ Ph	OCH ₃	OCH ₃	87,0	270/4	75,60	8,25	3,30	C ₂₅ H ₃₃ NO ₃	75,91	8,41	3,54	—
X	Ph	H	OCH ₃	84,6	(112)	78,27	8,67	4,10	C ₂₃ H ₃₁ NO ₂	78,15	8,84	3,96	195
XI	Ph	H	OH	85,2	(114)	77,30	8,20	4,15	C ₂₂ H ₂₉ NO ₂	77,81	8,61	4,13	141
XII	Ph	OCH ₃	OCH ₃	87,0	260/4	75,40	8,86	3,58	C ₂₄ H ₃₃ NO ₃	75,16	8,67	3,65	95
XIII	Ph	OCH ₃	OH	80,0	(гигр.)	74,90	8,35	3,68	C ₂₃ H ₃₁ NO ₃	74,76	8,46	3,79	152
XIV	CH ₂ Ph	OCH ₃	OCH ₃	83,5	267/4	75,25	8,70	3,70	C ₂₅ H ₃₃ NO ₃	75,53	8,87	3,52	173
XVI	H	OCH ₃	OCH ₃	54,2	240/3	74,90	8,00	3,95	C ₂₃ H ₂₉ NO ₃	75,17	7,95	3,81	—
XVII	H	H	OCH ₃	65,0	246/8	78,10	7,88	4,22	C ₂₂ H ₂₇ NO ₂	78,30	8,06	4,15	—
XVIII	CH ₃	H	OCH ₃	35,3	210/9	78,44	8,46	4,00	C ₂₃ H ₂₉ NO ₃	78,59	8,32	3,98	—
XIX	H	OCH ₃	OH	85,7	(гигр.)	74,82	7,67	4,10	C ₂₂ H ₂₇ NO ₃	74,76	7,70	3,96	—
XX	H	OCH ₃	OCH ₃	80,0	266/3	74,50	8,66	4,03	C ₂₃ H ₃₁ NO ₃	74,76	8,96	3,79	122
XXI	H	H	OCH ₃	98,0	215/2	78,00	8,70	4,18	C ₂₂ H ₂₉ NO ₂	77,84	8,61	4,13	(192)
XXII	CH ₃	H	OCH ₃	98,0	—	78,04	8,97	3,86	C ₂₃ H ₃₁ NO ₂	78,15	8,84	3,96	258
XXIII	H	OCH ₃	OH	96,5	(139)	74,43	8,10	4,07	C ₂₂ H ₂₉ NO ₃	74,33	8,22	3,94	157

* Перекристаллизация из этанола.

После высушивания сульфатом магния отгоняют эфир, оставшуюся массу перегоняют в вакууме*. Аналогично получены амины X—XIV, XX—XXIII, константы которых⁵ приведены в таблице. ИК спектр соединения X: ν , см^{-1} : 1590, 1600 (C=C аром.), 3400 (NH). ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 0,7 с и 1,2 с (по 3H, 2CH₂), 1,0 (1H, NH); 1,3—2,6 м (8H, NCH₂CH₂, 3,5-CH₂); 3,5 с (2H, PhCH₂N); 3,77 с (3H, OCH₃); 3,6—3,9 м (2H, 6-CH₂); 6,7—7,2 м (4H, C₆H₄); 7,3 с (5H, C₆H₅). M⁺ 353. R_f (XII), 0,30 (б); (XIII) 0,32 (б); (XX) 0,4 (а); (XXI), 0,54 (а); (XXII) 0,33 (б).

ՏԵՏՐԱԷԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼԱՐԻԼ ԽԱՌԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Մ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Տ. Օ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ,
Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ

Իրականացված է խառը՝ տետրահիդրոպիրանային-արոմատիկ ամինների շարքի սինթեզ համապատասխան Շիֆֆի հիմքերը նատրիումի բորհիդրիդով վերականգնելով:

SYNTHESIS OF TETRAHYDROPYRANYL-ARYL AMINES

N. S. HAROUTYUNIAN, K. M. GHARIBIAN, T. O. ASSATRIAN,
H. H. TOSSUNIAN and L. A. HAKOPIAN

The synthesis of heterylarylamines of the title heterocyclic compound on the basis of the amines of tetrahydropyran series by interaction with aromatic aldehydes or ketones and subsequent reduction with NaBH_4 has been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Машковский М. Д. — Лекарственные средства, М., Медицина, 1986, т. 1, с. 427.
2. Арутюнян Н. С., Гарибян К. М., Акопян Л. А., Тосунян А. О., Вартамян С. А., Чаушян К. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 438.
3. Арутюнян Н. С., Акопян Л. А., Тосунян А. О., Григорян Г. Х., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 3, с. 191.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 244—251 (1989 г.)

УДК 547.313.4113 : 542.952.1 : 542.944.6.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ДИХЛОРБУТЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

Э. М. АСАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, В. З. АГАЯН, В. В. СМИРНОВ,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 25 III 1987

Проведено количественное изучение изомеризации дихлорбутенов, а также взаимосвязи между процессами изомеризации и дегидрохлорирования в присутствии ка-

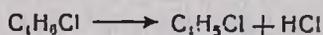
талитических количества кислот Льюиса. Оказалось, что хлорид железа III непригоден в качестве катализатора одностадийного получения хлоропрена из 1,4-дихлорбутена-2 (1,4-ДХБ-2) ввиду образования смеси изомерных хлоропренов и их полимеризации.

Показано, что хлориды железа III и алюминия при 25° и ниже катализируют изомеризацию дихлорбутенов. В случае использования хлорида алюминия зависимость скорости изомеризации от температуры носит экстремальный характер. Добавки диметилформамида (ДМФА) к указанным катализаторам эффективно ингибируют изомеризацию дихлорбутенов и осадкообразование, что согласуется с предположением о близости механизмов обоих процессов.

Табл. 4, библиографический список 8.

Кислоты Льюиса, в том числе хлориды железа и алюминия, катализируют различные превращения хлоралкенов, в частности, аллильные перегруппировки, и дегидрохлорирование [1—3]. Особый интерес представляют каталитические процессы с участием дихлорбутенов, т. к. в этом случае принципиально возможно одностадийное осуществление важного промышленного процесса—получения хлоропрена путем изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-дихлорбутен-1 (3,4-ДХБ-1) и дегидрохлорирования последнего в хлоропрен. Двойные соли типа $FeCl_3 \cdot AlCl_3$ позволяют осуществлять изомеризацию даже при комнатной и пониженной температурах [4]. Количественное изучение изомеризации ДХБ в присутствии кислот Льюиса до настоящего времени не проводилось. Не изучена также взаимосвязь между процессами изомеризации и дегидрохлорирования.

Целью настоящей работы являлось количественное исследование изомеризации и дегидрохлорирования ДХБ в присутствии хлоридов железа и алюминия в широком интервале экспериментальных условий. Взаимодействие 1,4- и 3,4-ДХБ с хлоридом железа III исследовали при температурах от 25 до 140°. За изомеризацией следили по составу жидкой фазы, за дегидрохлорированием—по выделению HCl. Параллельно определяли количество выпадавших в осадок смолообразных продуктов. Оказалось, что в присутствии 1—10 масс. % хлорида железа III изомеризация ДХБ происходит практически мгновенно. Хлористый водород выделяется с меньшей скоростью. Данные по выделению HCl и количеству осадка приведены в табл. 1. Израсходованное на образование осадка мольное количество ДХБ рассчитывали в предположении, что смолообразование протекает по схеме:



Правильность этой схемы, учитывающей взаимосвязь дегидрохлорирования и осадкообразования, подтверждается тем, что, как видно из табл. 1, мольное соотношение израсходованного на образование осадка дихлорбутена и выделившегося HCl близко к 1. Очевидно также, что хлорид железа III непригоден в качестве катализатора одностадийного получения хлоропрена из 1,4-ДХБ-2, т. к. в условиях процесса хлоропрен нацело полимеризуется и, кроме того, наряду с β -хлоропреном образуется также нежелательный α -хлоропрен.

Результаты исследования превращения ДХБ в присутствии хлорида железа III в мягких условиях представлены в табл. 2. Видно, что уже при 25° происходит заметная изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1; выход последнего возрастает при повышении температуры и количества катализатора симбатно с ростом осадкообразования. Этот факт согласуется с предположением о связи процессов изомеризации и дегидрохлорирования (и, следовательно, осадкообразования), которые протекают, возможно, по сходному механизму. Каталитическое действие хлорида железа III связано с его льюисовской кислотностью; другие соединения железа, не обладающие свойствами кислот Льюиса—сульфат железа (III), оксид, хлорид и нафтенат железа II, ферроцен—не являются катализаторами изомеризации или дегидрохлорирования ДХБ при 25—50°.

Таблица 1
Взаимодействие 3,4-ДХБ-1 с хлоридом железа III при 140°

Количество FeCl ₃ , вес. % по 3,4-ДХБ-1	Продолжительность реакции, ч	Количество выделявшегося HCl, мол. %	Количество образующегося осадка, мол. % (продукт отщепления эквимольного кол-ва HCl)	Мольное соотношение HCl : осадок
—	2	—	—	—
1	1	11,6	11,0	1,05
1	2	16,7	15,5	1,67
3	1	26,4	25,9	1,01
5	1	37,9	35,6	1,06
10	1	56,8	55,6	1,02
10	2	71,1	65,2	1,06

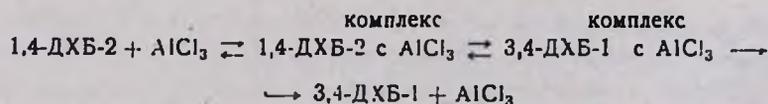
Таблица 2
Взаимодействие 1,4-ДХБ-2 с хлоридом железа III

Количество катализатора, вес. % по 1,4-ДХБ-2	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, ч	Состав реакционной смеси, %			Количество осадка, вес. % по 1,4-ДХБ-2
			3,4-ДХБ-1	1,4-ДХБ-2		
				цис-	транс-	
0,1			0,9	33,8	65,3	—
0,5			3,1	32,0	64,9	следы
1,0	25	2	5,2	33,5	61,3	0,33
2,0			10,0	32,2	57,8	0,83
3,0			13,5	28,0	58,5	1,43
5,0			14,5	22,8	62,6	2,33
10,0			15,2	14,4	70,4	4,2
		0,1	17,1	28,0	54,9	0,6
10,0	50	1	19,3	14,85	65,8	1,8
		2	19,1	10,5	70,4	4,7
10,0	80	2	25,7	13,6	60,7	10,9
10,0*	80	2	20,2	15,5	64,3	16,66

* Процентное соотношение 1,4-ДХБ-2 и 3,5-ДХБ-1 в исходной смеси составляет 70 : 30.

Хлорид алюминия—более эффективный катализатор изомеризации ДХБ, чем хлорид железа III. Данные по изомеризации 1,4-ДХБ-2 в присутствии $AlCl_3$ приведены в табл. 3. Видно, что по мере увеличения содержания $AlCl_3$ скорость изомеризации резко возрастает. При 10 масс. % катализатора высокое содержание 3,4-ДХБ-1 в реакционной массе достигается уже за 1 мин, причем оно примерно на 5% выше равновесного при комнатной температуре [5]. В дальнейшем выход 3,4-ДХБ-1 понижается и выдерживание реакционной массы в течение 1 ч приводит уже к смеси, состав которой близок к равновесному. Причины наблюдаемого явления до конца неясны. Можно предположить, что в присутствии большого количества твердого катализатора, когда часть ДХБ может быть связана с ним в прочные комплексы в растворе и твердой фазе, полученные в гомогенных смесях данные по равновесиям в системе 1,4-ДХБ—3,4-ДХБ [5] неприменимы. Здесь следовало бы рассматривать сложную систему гомогенно-гетерогенных равновесий с участием изомерных ДХБ, хлорида алюминия и их комплексов; содержание 3,4-ДХБ-1 в этом случае может, конечно, отличаться от наблюдаемого в присутствии малых добавок катализатора. Уменьшение количества 3,4-ДХБ-1 при выдерживании реакционной массы можно объяснить протеканием медленных побочных реакций дегидрохлорирования, конденсации, полимеризации и т. д., в которых реакционная способность 3,4-ДХБ-1 может быть выше, чем более стабильного 1,4-ДХБ-2.

Зависимость скорости изомеризации от температуры носит, как видно из табл. 3, экстремальный характер—скорость растет при повышении температуры от -10 до 25° , дальнейшее увеличение температуры вновь приводит к уменьшению скорости процесса; при температурах выше 25° наблюдается, таким образом, отрицательный температурный коэффициент. В каталитической изомеризации хлоролефинов такое явление обнаружено впервые. Аналогичные температурные зависимости скоростей химических реакций наблюдались ранее во многих процессах с участием галогенов или галогеноводородов, например, в хлорировании олефинов [6]. Их связывают обычно с участием в реакции молекулярных комплексов, находящихся в равновесии с исходными реагентами или реагентами и катализатором. Сходное объяснение можно предложить и в данном случае. Если, например, процесс идет по схеме:



и лимитирующей стадией является перегруппировка комплекса, а степень связывания реагентов и катализатора в комплексы невелика, то энергия активации может быть представлена в виде:

$$E = E_1 + \Delta H,$$

где E_1 —энергия активации перегруппировки в комплексе, ΔH —отрицательная энтальпия образования комплекса 1,4-ДХБ-2 с $AlCl_3$. Если $|\Delta H| > E_1$, то наблюдаемая энергия активации будет отрицательной

и скорость реакции при повышении температуры будет понижаться. Положение меняется, когда степень связывания реагентов или катализатора в комплекс приближается к 100%. В этом случае комплекс становится новым исходным состоянием реакции и $E \sim E_1 > 0$. Можно предположить, что это имеет место при температурах ниже 25°. В этом случае наблюдаемая энергия активации положительна и скорость реакции уменьшается при понижении температуры. Высказанные предположения качественно объясняют наблюдаемую зависимость скорости от температуры. На самом деле, как мы уже отмечали, процесс, несомненно, сложнее и включает целый набор гомогенно-гетерогенных равновесий. Наличие большого числа обратимых стадий увеличивает вероятность появления отрицательного температурного коэффициента.

Таблица 3

Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии хлорида алюминия

Количество хлорида алюминия, вес. % по 1,4-ДХБ-2	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, мин	Состав реакционной смеси, %		
			3,4-ДХБ-1	1,4-ДХБ-2	
				цис-	транс-
3	-10	5	5,9	33,2	61,0
		25,0	6,2	33,1	60,7
		60	7,2	32,0	60,8
	25	3	8,4	32,6	59,0
		35	11,4	31,6	57,0
		60	13,9	30,3	55,8
	50	1	7,6	33,0	59,4
		20	10,5	31,3	57,2
		60	11,8	32,1	56,2
	80	1	8,5	36,5	55,0
		20	10,4	35,9	53,7
		60	8,6	33,8	56,6
100	20	4,2	37,9	57,9	
	40	4,9	37,5	57,6	
	60	4,8	37,6	57,6	
6	25	1	14,3	32,7	53,0
		20	20,9	27,1	52,0
		60	23,8	24,5	51,7
10	25	1	25,0	27,1	47,9
		20	24,3	25,0	50,7
		60	19,9	25,4	54,1

В литературе неоднократно отмечалось изменение каталитических свойств галогенидов металлов при изомеризации ДХБ в присутствии добавок органических комплексообразователей [7, 8]. Для проверки влияния подобных соединений на низкотемпературную изомеризацию ДХБ в присутствии хлоридов железа и алюминия процесс исследовали в присутствии ДМФА. Оказалось, что ДМФА эффективно ингибирует изомеризацию в присутствии выбранных катализаторов. В обоих случаях для полного подавления изомеризации и осадкообразования

достаточно 2,5-кратного мольного избытка ДМФА. При этом может появляться осадок комплекса ДМФА с катализатором. Количество осадка отвечает комплексу приблизительно эквимольного состава. Данные по влиянию ДМФА на изомеризацию ДХБ приведены в табл. 4, из которой видно, что ингибирование изомеризации и связанное с дегидрохлорированием осадкообразование происходят симбатно. Это согласуется с предположением о близости механизмов обоих процессов.

Таблица 4
Взаимодействие хлорида железа (III) с 1,4-ДХБ-2 в присутствии ДМФА при 50°

Количество 1,4-ДХБ-2 в г	Количество FeCl_3 в вес. % по 1,4-ДХБ-2	Мольное соотношение ДМФА к FeCl_3	Продолжительность реакции, ч	Состав реакционной смеси, %			Мольное соотношение ДМФА к FeCl_3	Количество осадка, в г		Суммарное количество осадка в вес. % по 1,4-ДХБ-2	Количество осадка в вес. % по 1,4-ДХБ-2	
				3,4-ДХБ-1	1,4-ДХБ-2			после центрифугирования	после перегонки		результат взаимодействия FeCl_3 и 1,4-ДХБ-2 с ДМФА	результат изомеризации
					цис-	транс-						
60	—	—	1	0,5	39,6	59,9	—	—	—	—	—	—
30	—	2,5:0	1	0,5	39,6	59,9	2,5:0	—	0,0427	0,142	0,142	—
30	2,0	2,5:1	1	0,5	39,6	59,9	2,5:1	—	0,82	2,733	2,733	—
60	2,0	2,5:1	1	0,5	39,6	59,9	2,5:1	—	1,7715	2,9583	2,95	—
60	2,0	—	0,5	12,9	34,5	52,6	2,5:1	0,5153	2,59	5,175	2,95	2,225
60	2,0	—	1,0	14,9	34,2	50,9	100:1	0,3957	2,82	5,242	2,95	2,292
30	2,0	—	1,5	14,8	33,9	52,1	100:1	0,1325	1,626	5,86	2,95	2,91
60	0,5	—	1,0	13,8	35,2	51,0	10:1	0,029	1,76	2,9846	0,75	2,235

Полученные в настоящей работе данные указывают на возможность эффективного осуществления изомеризации ДХБ при комнатной и пониженной температурах в присутствии индивидуальных кислот Льюиса. Наиболее эффективен хлорид алюминия при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

1). *Взаимодействие 3,4-ДХБ-1 с хлоридом железа III.* В круглодонной реакционной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, хорошо охлаждающим обратным холодильником и мешалкой, при 140° в атмосфере аргона перемешивали смесь 25,0 г (0,2 моля) 3,4-ДХБ-1 (степень чистоты 99,5%) и 0—10 вес. % (по 3,4-ДХБ-1) хлорида железа III в течение 1—2 ч. По завершении реакции смесь подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводили методом внутренней нормализации. Определение количества образовавшегося осадка

проводили центрифугированием реакционной смеси после завершения реакции, фильтрацией, промыванием эфиром, высушиванием и взвешиванием. Выделившийся хлористый водород через обратный холодильник улавливался 0,1 н водным раствором едкого натра. Последующей титрацией последнего 0,1 н соляной кислотой определялось количество образующегося хлористого водорода.

2). *Взаимодействие 1,4-ДХБ-2 с хлоридом железа III.* Опыт проводили аналогично предыдущему. Смесь 25,0 г (0,2 моля) 1,4-ДХБ-2 и 0,1—10 вес. % по 1,4-ДХБ-2 хлорида железа III перемешивали при 25—80° в течение 0,1—2 ч. Количественное определение компонентов реакционной смеси и образовавшегося осадка также проводилось аналогично предыдущему.

3). *Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии хлорида алюминия.* Опыты проводились аналогично 1). Смесь 25,0 г (0,2 моля) 1,4-ДХБ-2 и 3—10 вес. % по 1,4-ДХБ-2 хлорида алюминия при 10—100° перемешивали в течение 1—60 мин. Количественное определение компонентов реакционной смеси также проводилось аналогично 1).

4). *Взаимодействие хлорида железа III с 1,4-ДХБ-2 в присутствии ДМФА.* Опыты осуществлены аналогично 1). Смесь 30—60 г (0,24—0,48 моля) 1,4-ДХБ-2, 0,3—1,2 г (0,5—2,0 вес. % по 1,4-ДХБ-2) хлорида железа и 0—1,343 г (0—0,018 моля) ДМФА в течение 0,5—1,5 ч перемешивали при 50°. По завершении реакции к реакционной смеси добавлялось 0—0,736 моля ДМФА для ингибирования изомеризации дихлорбутенов. Количественное определение компонентов реакционной смеси проводилось аналогично 1).

Определение количества образующегося осадка проводилось центрифугированием реакционной смеси, фильтрацией, промыванием эфиром, высушиванием и взвешиванием. Дистиллят перегоняли под вакуумом и взвешиванием определялось количество сухого остатка.

ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ԻԶՈՄԵՐԻԶԱՑԻԱՆ ԵՎ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԼՅՈՒԻՍԻ ՔՔՈՒՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒՔՅԱՄԲ

Է. Մ. ԱՍՏՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Վ. Զ. ԱՂԱՅԱՆ, Վ. Վ. ՍՄԻՌՆՈՎ,
Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Իրականացվել է դիքլորբուտենների իզոմերիզացիայի քանակական ուսումնասիրությունը, ինչպես նաև կապը իզոմերիզացիայի և դեհիդրոքլորացման պրոցեսների միջև ևյուսի թթուների կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ:

Պարզվել է, որ մի փուլով 1,4-դիքլոր-2-բուտենից քլորոպրենի ստացման համար իզոմեր քլորոպրենների առաջացման և նրանց պոլիմերիզացիայի հետևանքով երկաթի (III) քլորիդը պիտանի չէ:

Յուլյց է տրված, որ երկաթի (III) և ալյումինիումի քլորիդները 25° և ցածր ջերմաստիճանում կատալիզում են դիքլորբուտենների իզոմերիզացիան: Ալյումինիումի քլորիդի դեպքում իզոմերիզացիայի արագության ջերմաստիճանային կախումը ունի էքստրեմալ բնույթ: Նշված կատալիզատորներին դիմեթիլֆորմամիդի հավելույթները պակասնելը էֆեկտիվորեն կանխում է դի-

բլորբուտինների իզոմերիզացիան և նստվածքագոյացումը, որը համաձայնեցվում է կրկու պրոցեսների մեխանիզմների մոտիկության ենթադրությունը:

ISOMERIZATION AND DEHYDROCHLORINATION OF DICHLOROBUTENES IN THE PRESENCE OF LEWIS ACIDS

E. M. ASSATRIAN, V. H. KIRAKOSSIAN, V. Z. AGHAYAN, V. V. SMIRNOV,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSIAN

The processes of isomerization and dehydrochlorination of 1,4-dichlorobutene in the presence of Lewis acids and the relationship between those processes have been studied. It has been shown that $FeCl_3$ is not an effective catalyst for one-stage isomerization-dehydrochlorination process; the formation of a mixture of isomeric chlorobutadiens as well as polymers takes place. Ferric and aluminium chlorides were found to be the catalysts of the isomerization process at and below $25^\circ C$. In the case of $AlCl_3$, the plot of isomerization rate versus temperature has an extremal shape.

The addition of DMFA to the catalysts causes an effective inhibition of dichlorobutene isomerization and of its precipitation being in accordance with the assumption of both processes mechanisms similarity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 825609 (1959), Англия/Кроккер Е.—РЖХ, 1960, 857336П.
2. Patent 3584065 (1971), U. S. A./Oshima A.—РЖХ, 1972, 6Н23П.
3. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева И. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 584.
4. Patent 2242084 (1937), U. S. A./Nicolomus O.—С. А., 1941, v. 35, p. 5134.
5. Patent 48—42853 (1973), Герман Япония/Каговаки Т., Ивасаки Т.—РЖХ, 1974, 17Н38П.
6. Сергеев Г. Б., Сергучев Ю. А., Смирнов В. В. Усп. хим. 1973, т. 42, с. 1545.
7. Patent 798889 (1958), Brit /Young D.—С. А., 1959, v. 53, 6077h.
8. Patent 3515760 (1970), U. S. A./Wild D.—РЖХ, 1971, 9Н29П.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 261—264 (1989 г.)

УДК 66.097.3 : 546.56.542.952.1 : 547.313.4113

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ— СОЛЕЙ МЕДИ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Э. М. АСАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, В. З. АГАЯН, З. А. МАРТИРОСЯН,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наврит», Ереван

Поступило 16 IX 1987

Изучены химические превращения катализаторов—солей меди в условиях изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1). Показано, что близость результатов по активности используемых соединений обусловлена их превращением в ходе реакции в смесь моно- и дихлоридов меди.

Табл. 1, библи. ссылок 3.

При изучении изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии солей меди было предположено [1], что близость результатов по активности катализаторов связана с превращением исходных катализаторов в одну и ту же каталитическую форму. Учитывая важное значение подбора эффективной каталитической системы в интенсификации промышленного процесса изомеризации 1,4-ДХБ-2, в настоящей работе сделана попытка проверить это предположение на примере различных солей меди—соли дистиллированной нафтеновой кислоты (ДНК), ацетата, салицилата и хлоридов. Сравнительная каталитическая активность используемых соединений приведена в [1]. За изомеризацией следили по изменению состава жидкой фазы и параллельно определяли количество продуктов, выпадавших в осадок. Во всех опытах поддерживали постоянную концентрацию ионов меди—1,0 вес. % по 1,4-ДХБ-2. Во избежание доступа кислорода в систему опыты проводили в атмосфере азота. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Таблица

Каталитическая изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 при 120°,
(Cu⁺⁺) или (Cu⁺)—вес. % по 1,4-ДХБ-2

Катализатор	Кол-во катализатора, вес. % по 1,4-ДХБ-2	Добавка	Мольное соотношение добавки к катализатору	Продолжительность реакции, мин	Кол-во образующегося осадка, вес. % по 1,4-ДХБ-2	Соотношение Cu ₂ Cl ₂ : CuCl ₂ в осадке, %	Выход 3,4-ДХБ-1, %
ДНК—Cu	10,0	—		30	0,7	13,7	11,0
				180	1,8	2,9	24,4
				300	2,1	1,0	26,0
				420	2,2	0,3	26,0
ВИКК—Cu	9,1			30	0,7	4,9	8,5
ВИКК—Cu	9,1			300	1,9	2,1	24,4
Cu(C ₉ H ₇ (OH)COO) ₂	5,1	—		300	2,3	0,3	25,0
Cu(CH ₃ COO) ₂	2,9	—		300	1,5	0,1	25,5
CuCl ₂	2,1			30	2,1	0,7	9,4
CuCl ₂	2,1	—		300	2,1	0,2	24,6
CuCl ₂	2,1	нитробензол	15	300	1,8	0,3	25,9
CuCl ₂	2,1	ацетофенон	15	300	1,9	0,04	25,6
Cu ₂ Cl ₂	1,6	—		300	1,5	0,03	25,2
Cu ₂ Cl ₂	1,6	нитробензол	15	300	1,4	0,02	21,5
Cu ₂ Cl ₂	1,6	ацетофенон	15	300	1,5	0,2	24,6

При введении ДНК-Cu в 1,4-ДХБ-2 при 120° в начале реакции образуется гомогенная масса, однако со временем из реакционной смеси постепенно выпадает в осадок порошкообразный продукт, количество которого за 7 ч достигает 2,2 вес. % по 1,4-ДХБ-2.

Динамика изменения состава осадка показала, что в начале реакции ДНК-Cu (II) преимущественно превращается в монохлорид меди, затем в зависимости от продолжительности реакции последний в свою

очередь превращается в дихлорид. Аналогичным образом себя ведут также соли меди высших изомерных карбоновых кислот (ВИКК-Сu), салицилат и ацетат меди. Обнаруженный факт нами подтвержден на примере дихлорида меди. Показано (табл.), что при этом также имеет место первоначальное превращение дихлорида в моно-, а затем происходит обратное превращение. Исходя из полученных данных интересно было изучить поведение монохлорида меди в указанной реакции. Оказалось, что монохлорид практически количественно превращается в дихлорид меди, т. е. независимо от степени окисления меди в исходном хлориде с увеличением продолжительности реакции наблюдается тенденция к образованию дихлорида меди. Отметим, что с полученными экспериментальными данными согласуются результаты анализа промышленного отработанного катализатора, и в этом случае ДНК-Сu в ходе реакции превращается в смесь моно- и дихлоридов меди в соотношении 4,9 : 1, соответственно, что, по-видимому, является основной причиной осадкообразования и забивки оборудования.

Исследованы также химические превращения катализаторов в условиях изомеризации 1,4-ДХБ-2 в присутствии органических добавок ацетофенона и нитробензола [2]. По данным таблицы, в присутствии используемых добавок также происходит взаимное превращение хлоридов меди. Необходимо отметить, что хотя обе добавки обладают одинаковым промотирующим свойством [2], однако в случае применения ацетофенона превращение дихлорида меди в монохлорид и наоборот значительно подавляется, т. е. ацетофенон ингибирует окислительно-восстановительные реакции, а нитробензол способствует только восстановлению дихлорида меди.

Таким образом, все используемые соли меди, в том числе и промышленная ДНК-Сu, в ходе реакции превращаются в смесь двух хлоридов меди, что согласуется с предположением о превращении исходных соединений в одну и ту же каталитическую форму [1]. Следует отметить, что превращение медных солей, в частности ДНК-Сu, в нерастворимый осадок существенно затрудняет ведение промышленного процесса изомеризации дихлорбутенов и вынуждает искать пути предотвращения осадкообразования.

Экспериментальная часть

В круглодонной реакционной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, хорошо охлаждающим обратным холодильником и мешалкой, при 120° в атмосфере азота перемешивали смесь 60,0 г (0,48 моля) 1,4-ДХБ-2 (степень чистоты 99,5%), катализаторов с содержанием 1 вес. % по 1,4-ДХБ-2 ионов меди и 0—15-кратного мольного избытка по катализатору нитробензола или ацетофенона в течение 30—420 мин. В качестве катализаторов использованы 50% раствор ДНК-Сu или ВИКК-Сu в уайт-спирите с содержанием 5% ионов меди (ГОСТ 3549—80), салицилат, ацетат, моно- и дихлорид меди (реактивы марки «ч.»). По завершении реакции реакционную смесь подвергали ГЖХ анализу

на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводили методом внутренней нормализации. Определение количества образовавшегося осадка проводили центрифугированием реакционной смеси после завершения реакции, фильтрацией, промыванием эфиром, высушиванием и взвешиванием.

Количественное определение хлоридов меди в образующемся осадке проводили йодометрическим методом [3].

ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՊՂՆՁԻ ԱՂԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈՆԱԿԵՐՊՈՒՄՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՐՈՒՏԵՆԻՑ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ՐՈՒՏԵՆԻ ԻԶՈՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Վ. Զ. ԱՂԱՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ,
Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են կատալիզատորների՝ պղնձի աղերի քիմիական փոխակերպումները 1,4-դիքլոր-2-բուտենից 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերման պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ օգտագործված միացությունների ակտիվության արդյունքների նմանությունը (մոտիկությունը) պայմանավորված է ռեակցիայի ընթացքում նրանց փոխակերպմամբ պղնձի մոնո- և դիքլորիդների խառնուրդի:

A STUDY OF TRANSFORMATIONS OF COPPER SALTS CATALYSTS ON ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE TO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE

E. M. ASSATRIAN, V. H. KIRAKOSSIAN, V. Z. AGHAYAN,
Z. A. MARTIROSSIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The transformations of copper salts catalysts on the isomerization of 1,4-dichloro-2-butene to 3,4-dichloro-1-butene have been studied. It has been shown that the similarity of the results on the activity of copper chlorides has been caused by their reciprocal conversions during the reaction to a mixture of copper mono- and dichlorides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева И. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хім. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 584.
2. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хім. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 273.
3. Фритц Дж., Ивенк Г. — Количественный анализ. М., Мир, 1978, с. 230.

МОДИФИЦИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛОВЫЙ СПИРТ-АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА В ФОТОМАТЕРИАЛЕ

М. М. ТЕЛЬНОВА, В. В. БАБКИН, А. А. НИГМАДЬЯНОВ,
Ю. Е. НАЛБАНДЯН и Г. П. АЛЕБЯН

Ереванское отделение Охтинского научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Шосткинский филиал ГосНИИХимфотопроект

Поступило 10 XI 1986

Изучено адсорбционное взаимодействие желатинированного галогенида серебра со статистическим сополимером винилового спирта с акриловой кислотой (ВС-АК). Установлено, что введение сополимера ВС-АК в количестве 10—20 масс. % от содержания желатины значительно увеличивает прочность и эластичность сформированных пленок, что положительно отражается на сохраняемости эксплуатационных свойств фотоматериала.

Рис. 3, библиографические ссылки 18.

Физико-механические, фотографические свойства эмульсий, сохраняемость этих свойств во многом определяются процессами, протекающими на границе раздела двух фаз: твердая поверхность галлоидного серебра—полимерное связующее.

Содержание достаточно большого количества твердой фазы в эмульсии создает обширную поверхность, на которой адсорбционные явления имеют определяющее значение в формировании конечных свойств фотоматериалов [1—10]. Адсорбционные процессы, происходящие на поверхности микрокристаллов галлоидного серебра, неизбежно сказываются на их агрегативной устойчивости, которая подчинена закономерностям коллоидной стабильности дисперсных систем [1, 16, 18].

Изучение адсорбционных процессов на галогенидах серебра нашло отражение в работах по адсорбции желатины [3—6,9], красителей [7, 8], стабилизаторов [9]. Исследование адсорбционных процессов проводилось с помощью методов титрования [5, 8], по разности начальной и равновесной концентраций растворов с использованием спектрофотометра [7]. В работах [10—12] рассматривалось влияние модифицирующих добавок в виде низко- и высокомолекулярных соединений на адсорбционные процессы.

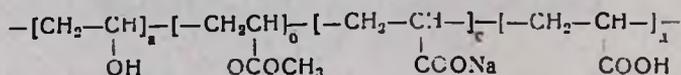
Положительный практический результат применения способа модификации желатины высокомолекулярными веществами—производными поливинилового спирта, более свободного от влажностной зависимости, чем другие способы [10—12], основанного на создании микрогетерофазной системы в фотоматериале с длительным сроком хранения эксплуатационных свойств, показан в работе [13].

Цель данной работы заключалась в исследовании адсорбционного взаимодействия в микрогетерофазной системе, создаваемой при введении в эмульсию статистического сополимера винилового спирта с акриловой кислотой в процессе изготовления фотоматериала, влияния вво-

димого сополимера на физико-механические и адгезионные свойства систем: желатина—сополимер, эмульсия—сополимер.

Экспериментальная часть

В опытах были использованы: желатина марки «А», высоковязкая, быстрая, изготовленная по ОСТ 6—17—421—75, применяемая в промышленном синтезе эмульсий; статистический сополимер винилового спирта с акриловой кислотой (ВС-АК), изготовленный по ТУ 6—05—05—308А—84, со структурной формулой:



дистиллированная вода с плотностью $0,998 \text{ г/см}^3$ и поверхностным натяжением $72,75 \text{ дин/см}$ при 20° ; водные растворы желатины (Ж) и сополимера ВС-АК (II) с концентрацией от 0 до 6%; пленки (фолии) толщиной $50 \pm 10 \text{ мкм}$, изготовленные из 5% водных растворов желатины, сополимера ВС-АК и их смесей в соотношении Ж-II=85; 15 и 80:20%; эмульсия [Э], полученная методом осаждения, с микрокристаллами галлоидного серебра октаэдрической формы размером $0,15 \pm 0,5 \text{ мкм}^2$; микрокристаллы галлоидного серебра размером $0,15 \pm 0,5 \text{ мкм}^2$ октаэдрической формы, полученные промышленным способом осаждения твердой фазы после промывки осадка, дополнительно промытые дистиллированной водой при 50° от избыточного количества желатины и осаждающего агента сульфополистирола, отцентрифугированные и высушенные при 100° в темноте.

Адсорбционное взаимодействие сополимера ВС-АК исследовали на галогенидах серебра различной степени модификации, осуществленной предварительной обработкой микрокристаллов в течение 12 ч в растворах желатины с концентрацией 0, 1, 4 масс. % при температуре $38 \pm 0,5^\circ$, отцентрифугированных и высушенных. Определение адсорбции проводили с помощью рефрактометрического метода, основанного на измерении равновесной концентрации желатины и исследуемого полимера по показателю преломления их растворов [14]. Относительная погрешность измерения величины адсорбции не превышала 3%. Опыты по адсорбции проводили на установке, состоящей из термостатируемой адсорбционной емкости с перемешивающим устройством, рефрактометра УРЛ-1, центрифуги ЦЛС-3 с максимальной частотой вращения 8 тыс. об/мин.

Навески адсорбента по 10 г помещали в адсорбционные емкости с 50 мл исследуемого раствора известной концентрации. Емкости герметично закрывали, термостатировали с перемешиванием в течение 4 ч и последующим отстаиванием (12 ч), после чего подвергали центрифугированию (10 мин). Исследовались растворы с рН $6,5 \pm 0,5$ при температуре $38 \pm 0,5^\circ$.

Вязкость исследуемых растворов измеряли на вискозиметре ВПЖ-2.

Модифицирующий эффект вводимого сополимера и его влияние на физико-механические свойства сформированных систем оценивали с помощью разрывной машины Z T-40 (ГДР) по показателям предела проч-

ности (P/P), процента удлинения (L) пленок, изготовленных из исследуемых растворов.

Адгезионные свойства жидких дисперсий и сформированных покрытий к подложке, представляющей полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) основу с промежуточным слоем из латекса винилиденхлорида, бутилакрилата, итаконовой кислоты и полимерного подслоя [13], оценивали по величине равновесной работы адгезии данных систем. Равновесную работу адгезии вычисляли, используя значения показателя поверхностного натяжения, определенного методом Дю-Нуи, и косинуса краевого угла, найденного проекционным методом [15—17].

Обсуждение результатов

Полученные результаты (рис. 1) подтвердили выводы о многостадийности процесса адсорбции с образованием внутрикомплексных солей серебра с желатиной, сделанные ранее в работах [2—5].

Исследование процессов, происходящих при введении сополимера ВС—АК в состав фотоэмульсии, проведенное на немодифицированном галогениде серебра с необратимо адсорбированной желатиной и модифицированным растворами желатины (1 масс. % и 4 масс. % концентрации) в среде вода—сополимер, показало (рис. 2, кр. 1—3), что дополнительная модификация галогенида серебра желатиной изменяет характер адсорбции сополимера ВС—АК в целом. Прежде всего, исходя из данных рис. 2, следует отметить, что понятие „необратимо адсорбированная желатина“ условно, поскольку необратимость распространяется на случаи попытки десорбции желатины с поверхности микрокристаллов галоидного серебра с помощью простейших традиционных методов—длительного кипячения, действия кислотой и т. д. [3—5]. В случае добавления сополимера ВС—АК десорбция значительна (рис. 2, кр. 1, 2). Различие в ходе кривых 1 и 2 обусловлено очевидно, различным количеством желатины в системе и различной степенью ее закрепленности, т. е. адсорбированности именно на поверхности микрокристалла. Так, в случае, описываемом кр. 1 рис. 2, в системе содержится минимальное количество желатины и ее десорбция совершается, большей частью, с поверхности твердой частицы. В случае, соответствующем кр. 2, рис. 2, в системе можно предположить большое содержание желатины,

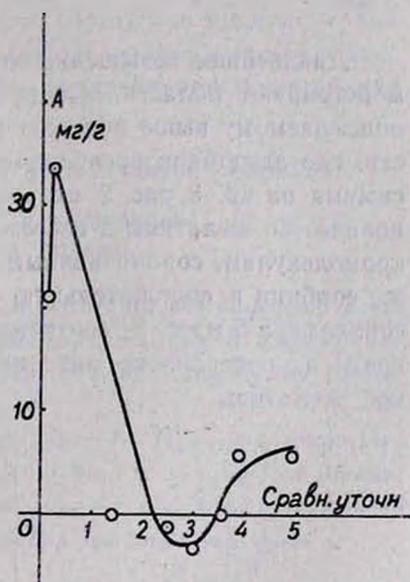


Рис. 1. Изотерма сорбции системы вода—желатина—галогидное серебро с адсорбированной желатиной.

находящейся вне контакта с поверхностью микрокристалла. В этом случае происходит явление, при котором водный раствор сополимера улучшает, в сравнении с водой, растворимость желатины и легче переводит ее в водный раствор.

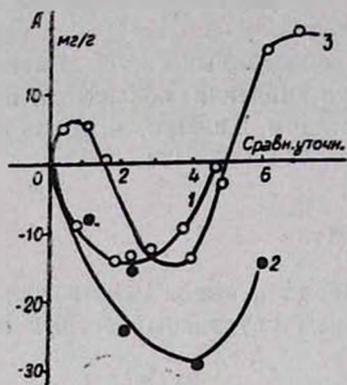


Рис. 2 Изотермы сорбции систем: кр. 1 — вода—полимер—галонидное серебро с адсорбированной желатиной; кр. 2 — вода—полимер—модифицированное 1 масс. % желатины галонидное серебро с адсорбированной желатиной; кр. 3 — вода—полимер—модифицированное 4 масс. % желатины галонидное серебро с адсорбированной желатиной.

Дальнейшее повышение концентрации желатины (рис. 2, кр. 3) демонстрируют области, где проявляется десорбция желатины подобно описываемому выше явлению (рис. 2, кр. 1, 2), однако имеются области, где адсорбция преобладает над десорбцией. Область первого максимума на кр. 3 рис. 2, скорее всего, объясняется тем, что избыточное количество желатины в системе приводит к уменьшению доступа к макромолекулам, сорбированным на поверхности микрокристалла. Выход же сорбции в положительную область близ равновесной концентрации сополимера 5 масс. % соответствует адсорбции сополимерных макромолекул на поверхности микрокристалла вместо макромолекул замещенной желатины.

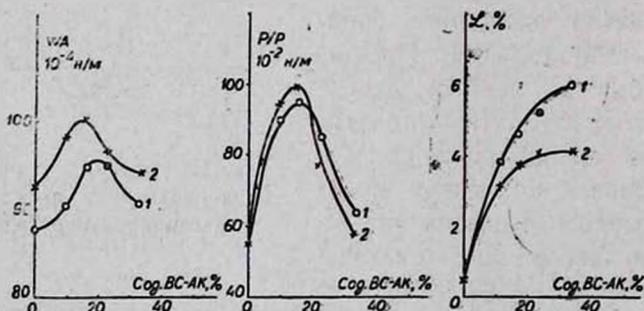


Рис. 3. Зависимость а) равновесной работы адгезии W_A к подслоюванной ПЭТФ основе, б) предела прочности P/P при растяжении, в) процент удлинения L от содержания сополимера ВС—АК. кр. 1 — система Ж—П, кр. 2 — система Э—П.

Результаты исследования растворов желатины, сополимера, эмульсии и их смесей, а также физико-механических свойств сформированных из них пленок представлены зависимостями равновесной работы адгезии растворов к подслоеной ПЭТФ основе (рис. 3а), предела проч-

ности (рис. 3б) и относительного удлинения (рис. 3в) при разрыве от состава исследуемой системы.

Из сравнения рис. 3а, 3б хорошо видно, что области соотношений сополимера и желатины, соответствующие максимальным значениям равновесной работы адгезии и прочности при разрыве, практически совпадают, что, во-первых, свидетельствует об «усиливающем эффекте» сополимера, взаимодействующего с желатиновой составляющей подслоя, и, во-вторых, позволяет установить с достаточной степенью однозначности рациональные пределы совмещения желатины с сополимером.

Относительное удлинение при разрыве (рис. 3в), как и следовало ожидать, монотонно возрастает, достигая некоторой предельной величины, соответствующей пределу эластичных свойств композиции.

Таким образом, сопоставительный анализ свойств композиций на основе желатины и сополимера ВС-АК позволяет сделать вывод о высокой эффективности совместного действия этих полимеров, благоприятно отражающегося на всем комплексе физико-механических и технологических показателей фотослоев, и установить достаточно широкие границы регулирования отдельных свойств и показателей фотоэмульсии соответственно заданным требованиям или целевому назначению фотоматериала.

ՖՆՏՈՆՅՈՒԹՈՒՄ ՎՍ-ԱԹ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՆՈՂ ԷՖԵԿՏԸ

Մ. Մ. ՏԵԼՆՈՎԱ, Վ. Վ. ԲԱԲԿԻՆ, Ա. Ա. ՆԻԳՄԱԴՅԱՆՈՎ,
Յու. Ե. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Ղ. Պ. ՀԱԼԵԲՅԱՆ

Հետազոտված է սոպոլիմերի ադսորբցիոն ունակության կախվածությունը արծաթի հալոգենիդի մակերևութին ժելատինի քանակից և մտցվող սոպոլիմերի ազդեցությունը ժելատին-սոպոլիմեր, էմուլսիա-սոպոլիմեր համակարգի վրա:

Պարզված է, որ ՎՍ-ԱԹ սոպոլիմերի ներմուծումը ժելատինի պարունակության 10—20 զանգվ. % շափով զգալի մեծացնում է ձևավորված ժապավենների ամրությունը և ճկունությունը, որը դրականորեն է անդրադառնում ֆոտոնյութի շահագործողական հատկությունների պահպանման վրա:

THE MODIFYING EFFECT OF VINYL ALCOHOLACRYLIC ACID COPOLYMER IN PHOTOMATERIALS

M. M. TELNOVA, V. V. BABKIN, A. A. NIGMADIANOV,
Yu. E. NALBANDIAN and Ch. P. HALEBIAN

A dependence of the adsorbitive capacity of the title copolymer on the quantity of gelatin on silver halide surface and an effect of the introduction of the copolymer on „gelatin-copolymer“ and „emulsion-copolymer“ systems have been investigated.

It has been established that the introduction of VALc—AA copolymer (10—20% by weight of gelatin) essentially increases the strength and elasticity of the films formed acting positively on the service properties of photomaterials.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Килинский И. М., Леви С. М.* — Технология производства кинофотопленок. Л., Химия, 1973, с. 45.
2. *Джеймс Т. Х.* — Теория фотографического процесса. Л., Химия, 1980, с. 75.
3. *Sheppard S. E., Lambert R. H., Keenon R. L.* — J. Phys. Chem., 1932, v. 36. № 2, p. 174.
4. *Sheppard S. E., Lambert R. H., Swinchart D.* — J. Chem. Phys., 1945, v. 13, № 4, p. 372.
5. *Зимкин Е. А., Ключевич В. Ф.* — Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, т. 10, № 5, с. 397.
6. *Пурядье Ж., Роман Ж.* — В сб. «Физическая химия фотографических процессов». М., ИЛ, 1954., с. 342.
7. *Петрушкина Э. Л.* — Успехи научн. фотогр., 1955., т. 3, № 2, с. 152.
8. *Соловьев С. М., Родионова Н. И.* — Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, т. 6, № 6, с. 323.
9. *Зимкин Е. А., Ключевич В. Ф.* — Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1973, т. 18, № 6, с. 468.
10. *Бурдыгина Г. И., Козлов П. В.* — Успехи научной фотогр., 1974, т. 18, № 2, с. 112.
11. *Фридман И. М., Зенкина Л. И., Бурдыгина Г. И., Козлов П. В.* — Успехи научной фотогр., 1974, т. 18, № 1, с. 124.
12. *Измайлова В. Н., Боброва Л. Е., Фалязи Б. Г., Долинный А. Н.* — Успехи научной фотогр., 1974, т. 18, № 2, с. 133.
13. *Тельнова М. М., Бабкин В. В., Гречко М. К.* — Сб. научн. тр. ЛИКИ, Л., 1981, с. 109.
14. *Нигмадянов А. А., Высота А. М., Кларк Л. Н.* — Реферат сб. «Методы анализа и контроля качества продукции в хим. промышленности». М., НИИТЭХИМ, 1978, т. 5, № 1, с. 62.
15. *Виноградов Г. В., Малинина А. Я.* — Реология полимеров. М., Химия, 1977, с. 112.
16. *Шелудко Л.* — Коллоидная химия. М., ИЛ., 1960, с. 68.
17. *Зимон А. Д.* — Адгезия жидкости и смачивание. М., Химия, 1974, с. 12.
18. *Фридрихсберг Д. А.* — Курс коллоидной химии. Л., Химия, 1974, с. 171, 237.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 260—264 (1989 г.)

УДК 678.028+678.063+678.711+678.484

РОЛЬ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ СШИВАНИЯ В МЕЖФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ В МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ИЗ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. П. КАЗАНЧЯН, Б. М. ДАТУРЯН, Ф. С. КИНОЯН и Л. А. АКОПЯН

Ереванский филиал ВНИИКП
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 XI 1988

Показано, что сенсibiliзаторы реакции сшивания, повышая эффективность вулканизации в полимерной многослойной конструкции из несовместимых полимеров, одновременно обеспечивают межслойное (межфазное) сшивание с образованием общей вулканизационной сетки.

Библ. ссылок 5.

Для создания кабельных изделий с высокими эксплуатационными и технико-экономическими параметрами часто целесообразно применять изоляционные покрытия из двух и более слоев, сочетающие их свойства. Слои разных полимеров—фактически отдельные фазы, имеющие общую поверхность контакта. Прочность слоистого полимерного композиционного материала при определенных видах испытаний может лимитироваться величиной адгезионных сил между фазами. Большинство пар полимеров из-за несовместимости обладают недостаточной межфазной адгезией, и нахождение путей ее повышения является актуальной проблемой.

С целью повышения межслойной адгезии в двухслойную конструкцию вводят тонкий слой блок- или привитого сополимера, состоящего из фрагментов склеиваемых полимеров. Недостаток метода—отсутствие очень часто необходимых сополимеров [1].

Повышению межфазной адгезии способствовало бы образование межфазной химической связи. Однако химическое связывание фаз—задача проблематичная. О затрудненности межфазных реакций говорят факты получения термопластичных материалов при одновременном смещении и химическом сшивании систем из нескольких полимеров. При «динамической вулканизации» наряду с гелеобразованием в пределах одной фазы число привитых цепей двух полимеров мало [2]. Так, в литературе описана смесь полидиметилсилоксана с полиэтиленом, сшивание которой осуществлялось свободными радикалами, генерируемыми при интенсивных сдвиговых напряжениях [3]. Изучение системы методом экстракции показывает, что силиконовая фаза в смеси сшивается, в то время как полиэтиленовая остается несшитой. Элементный анализ продуктов экстракции говорит о наличии межфазной прививки, однако такой вывод неоднозначный, поскольку не исключается возможность экстракции непривитых цепей второго полимера.

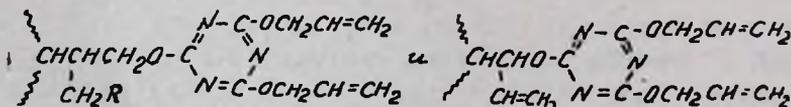
Скорости межфазных реакций, приводящих к прививке или одновременной и перекрестной сшивке, должны быть пропорциональны, помимо концентраций активных центров, также площади контакта фаз. В случае полимерных смесей площадь контакта в свою очередь пропорциональна степени взаимного диспергирования фаз. В слоистых материалах степень диспергирования фаз минимальна и, естественно, минимальны также скорости межфазных реакций, частота прививки и густота сшивки.

В Ереванском филиале ВНИИКП нами ведутся комплексные исследования по созданию многослойных кабельных полимерных покрытий. Замечено, что, в полном согласии с теорией, если слои состоят из совместимых полимерных композиций, например, композиций на основе полиэтилена и полиэтиленпропилена, кремнийорганической и фторкремнийорганической резин и т. д., при совместной вулканизации слои превращаются в монолит, по всей вероятности, с общей вулканизационной сеткой на границе раздела слоев, т. е. с образованием химической связи между слоями.

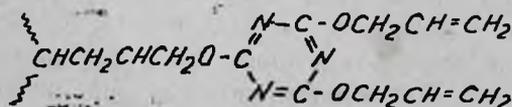
Иначе обстоит дело в случае конструкции из химически несовместимых материалов, в частности, из композиционных материалов на основе полиэтилена и кремнийорганического каучука. В тех условиях совместной вулканизации (количество пероксида, температура, давление), при которых совместимые полимерные слои превращаются в монолит, слои композиций из несовместимых полимеров, отдельно сшиваясь, не образуют общей трехмерной сетки и расслаиваются после вулканизации. Вулканизация пероксидами как полиэтилена, так и кремнийорганического эластомера происходит за счет соединения (рекомбинации) макрорадикалов. Сшивание слоев на их основе могло (в отсутствие адгезии) осуществляться путем перекрестного соединения указанных макрорадикалов, т. е. за счет межфазной реакции рекомбинации—гетерорекомбинации макрорадикалов. Однако именно эта реакция затруднена из-за гетерофазности и в принятых условиях—или вовсе не имеет места, или протекает недостаточно для сшивания слоев.

Проблему удалось решить введением в композиции обоих слоев сенсibilизаторов реакции сшивания, например, триаллилцианурата (ТАЦ), триаллилизотиоцианурата (ТАИЦ), триаллилфосфата (ТАФ).

ТАЦ-содержащие полиэтиленовая и кремнийорганическая композиции при совместной вулканизации превращаются в монолит аналогично композициям совместимых полимеров. Известно, что сенсibilизаторы, в качестве которых используют полифункциональные мономеры, увеличивают эффективность реакции сшивания [4, 5]. Первичные же радикалы генерируются пероксидом, поэтому в присутствии ТАЦ в обоих слоях, но без пероксида в одном из них монолитность двухслойной конструкции не обеспечивается. Когда макрорадикал присоединяет молекулу ТАЦ, при сохранении неспаренного электрона полимерная молекула пополняется двумя ненасыщенными (аллиловыми) группировками, способными принять участие в радикальных реакциях сшивания,



вместо одного активного центра появляются три. Прививка ТАЦ к полимерной молекуле может иметь место также за счет рекомбинации макрорадикала с радикалами ТАЦ, полученными либо с раскрытием двойной связи, либо с отрывом аллильного водорода ТАЦ каким-нибудь радикалом.



Следует отметить, что в нашем случае решение проблемы заключается не только в интенсификации реакции сшивания. В самом деле, как показали исследования, в отсутствие ТАЦ, хотя бы в одном из слоев, причем безразлично в каком, цель не достигается—слои не переходят в

монолит. Следовательно, затруднены также реакции привитых к полимеру одного из слоев молекул и радикалов ТАЦ с макрорадикалами полимера другого слоя.

Из проведенного анализа следует, что межслойное сшивание при наличии ТАЦ в обоих слоях—результат образования общей вулканизационной сетки на границе раздела фаз за счет межслойных (межфазных) реакций с участием только молекул и радикалов ТАЦ, привитых к полимерам разных слоев.

Реализуемость этих межслойных реакций объясняется тем, что молекулы и радикалы ТАЦ, привитые к полимерным цепям как боковые ветви, у границы фаз преимущественно выходят на поверхности контакта слоев, становятся стерически более доступными, чем полимерные радикалы, и реакции между ними как бы перестают быть гетерофазными.

Возможно и альтернативное объяснение: оклеивание слоев на основе композиций несовместимых полимеров—результат повышения адгезии между слоями за счет появления на поверхностях контакта привитых молекул ТАЦ. При этом работают только вандерваальсовы силы без образования межфазных химических связей. Поверхности слоев после вулканизации представляют химически не связанные между собой привитые сополимеры разнородных полимеров с общими для обоих слоев сегментами ТАЦ. Реализуется эффект «добавок, способствующих совместимости» (ДСС) [1]. Такое объяснение также подразумевает как необходимое условие наличия ТАЦ в композициях обоих слоев. Однако специальными опытами показано, что если оба слоя композиций или один из них вулканизованы предварительно, то они теряют способность сшиваться в условиях совместной вулканизации. Аналогичный эффект наблюдается также при использовании в разных слоях пероксидов с разными температурами распада, что приводит к сдвигу процессов вулканизации в отдельных слоях во времени. Между тем, и в этих случаях в межфазном слое имеются, причем в том же количестве, привитые сегменты ТАЦ, однако они не играют роли ДСС. Следовательно, альтернативное объяснение несостоятельно. Очевидно, что для сшивания слоев нужна именно полимеризационно способная насыщенная молекула ТАЦ, а не продукт его полимеризации, причем в процессе совместной вулканизации.

Таким образом, сенсбилизаторы реакции сшивания, повышая эффективность вулканизации в объеме каждого из слоев полимерной многослойной конструкции, одновременно играют исключительную роль в процессе межфазного (межслойного) сшивания и образования общей вулканизационной сетки несовместимых полимеров.

**ՀԱՐՄԱՆ ՍՆՆՍԻՔԻԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԴԵՐՆ ԱՆՀԱՄԱՏԵՂԵԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ
ԲԱԶՄԱՇԵՐՏ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ԸՆԹԱՑՈՂ
ՄԻՋՖԱԶԱՑԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ**

Գ. Փ. ՂԱԶԱՆԶԱՆ, Բ. Մ. ԴԱԹՈՒՐՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Վ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կարման ռեակցիաների սենսիբիլիզատորները, բարձրացնելով վուկանիզացման արդյունավետությունն անհամատեղելի պոլիմեր-

ներից կազմված բազմաշերտ կոմպոզիցիաներում, միաժամանակ ապահովում են միջշերտային (միջֆազային) թիմիական կարումը՝ վուլկանիզացիոն ընդհանուր ցանցի առաջացմամբ: Արդյունքում բազմաշերտ կոմպոզիցիան դառնում է միաձուլ:

THE ROLE OF CROSSLINKING SENSIBILIZATORS IN INTERPHASE REACTIONS PROCEEDING IN POLYLAYER COMPOSITIONS CONSISTING OF INCOMPATIBLE POLYMERS

Gh. P. GHAZANCHIAN, B. M. DATURIAN, F. S. KINOYAN and L. A. HAKOPIAN

It has been shown that crosslinking reaction sensibilizers amplify the effectiveness of vulcanization in polymeric polylayer compositions consisting of incompatible polymers and supply simultaneously interlayer (interphase) crosslinking resulted in a single vulcanized network formation. As a result of this polylayer composition transforms into monolith.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Полимерные смеси/Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена, т. 2, М., Мир, 1981, с. 39, 64, 161.
2. Там же, с. 332.
3. Falender J. K., Lindsey S. E., Saam J. C. — Polym. Eng. Sci., 1976, v. 16, № 1, p. 54.
4. Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 256.
5. Санкина Г. А., Смирнова Н. П., Сорокин Г. А., Донця А. А. — Каучук и резина, 1984, № 9, с.16.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 264—266 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.725.744

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗАТИНА

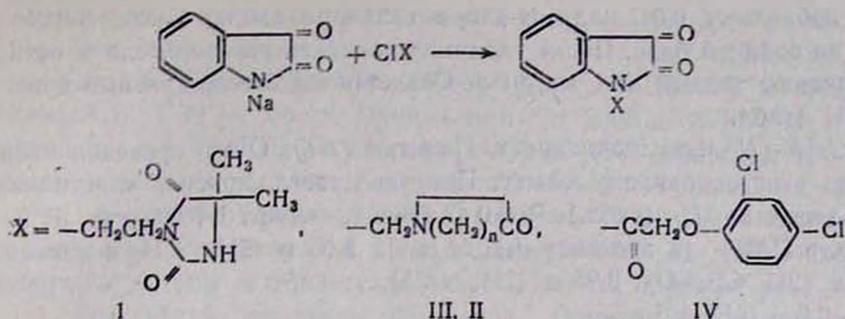
Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН,
К. А. ГАЛОЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 XII 1987

С целью синтеза новых неконденсированных бигетероциклов—производных изатина—изучено взаимодействие натриевого производного изатина с 3-N-(2'-хлорэтил)-5-5-диметилгидантоином [1], N-хлорметилпирролидоном, N-хлорметилкапролактамом [2] и с хлорангидридом 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

Установлено, что выход соединения II увеличивается почти в 2,5 раза, если реакцию проводить в среде спирта.



Изучено психотропное и противосудорожное действие III и II и установлено, что они обладают стимулирующим эффектом на нервные узлы.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре ИКС-14 и ИКС-22 в тонком слое в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре «Hitachi-Perkin-Elmer R-20B» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт—ГМДС.

3-N-(2'-Оксиэтил)-5,5-диметилгидантоин и 3-N-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоин были получены нами ранее [2].

N-Хлорметилпирролидон и N-хлорметилкапролактан получены по известному методу [3].

5,5-Диметилгидантоино-3-N-этилизатин-1 (I). 0,025 моля натриевого производного изатина, растворенного в 30 мл абс. этанола, нагревают 30 мин. Затем по каплям добавляют опиртовый раствор 0,025 моля 3-N-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина, смесь нагревают 5 ч. После удаления осадка и растворителя, остаток растворяют в абс. бензоле, в котором исходные вещества не растворяются.

Из бензольного раствора целевой продукт I осаждают абс. эфиром и несколько раз промывают эфиром (табл.). Спектр ПМР (в ацетоне— d_6), δ , м. д.: 0,98 с (6H, CH₃); 3,28 м (4H, >N (CH₂)₂N<); 6,7—6,9 м (4H, Ar). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=C в аром. кольце); 1720—1780 (C=O в гидант. и изатин. кольцах); 3200 (NH).

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Брутто-формула	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
I	55,7	88—90	C ₁₆ H ₁₁ N ₃ O ₁	59,4	4,4	14,6	—	59,4	5,0	14,1	—
II	50,4	152—154 (метанол)	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂	63,6	4,8	11,3	—	63,5	4,6	11,5	—
III	40,5	166—168	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	65,9	5,8	10,1	—	66,2	5,9	10,3	—
IV	82,5	48—50	C ₁₆ H ₉ NO ₄ Cl ₂	54,8	2,4	3,9	12,5	54,9	2,6	4,0	12,3

1-[N-(2'-Оксипирролидинометил)] изатин (II). К 0,1 моля натриевого производного изатина, растворенного в 30 мл абс. диметилформами-

да, добавляют 0,01 моля N-хлорметилпирролидона. Смесь нагревают 8 ч на водяной бане. После удаления осадка и растворителя к остатку добавляют теплый абс. метанол. Осаждаются светло-красные кристаллы II (табл.).

1-[N-(N-Метилкапролактил)]изатин (III). Опыт проведен аналогично вышеописанному опыту. Получено светло-красное кристаллическое вещество III (табл.), $R_f=0,42$ (гексан—спирт-1,4-диоксан, 5 : 2 : 5). Спектр ПМР (в ацетоне— d_6), δ , м. д.: 2,05 м (2H, CH_2 в лактаме); 2,7 м (2H, CH_2CO); 2,95 д (2H, N- CH_2); 4,45 с (2H, $\langle \text{N-CH}_2\text{N} \rangle$); 6,7—6,9 м (4H, Ar).

1-[N-(2',4'-Дихлорфеноксиацетил)]изатин (IV). К 0,03 моля хлорангидрида 2,4-дихлороксиуксусной кислоты, растворенного в 50 мл абс. диметилформамида, по порциям добавляют 0,025 моля натриевого производного изатина. Смесь нагревают 5 ч на кипящей водяной бане. После удаления осадка и растворителя остаток растворяют в абс. бензоле, в котором вещества не растворяются. Из бензола абс. эфиром осаждают кристаллы соединения IV (табл.). Спектр ПМР (в D_2O), δ , м. д.: 3,5—4,0 с (2H, OCH_2); 6,7—6,9 м (7H, Ar). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (Ar); 1705 (N—C=O); 1720 (C—C=O).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Жунгиету Г. И., Рехтер М. А. — Изатин и его производные, Кишинев, Штинца, 1977, с. 152.
2. Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 613.
3. Шостаковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Рогова Э. В., Колодкин Ф. Л., Ибрагимов Ф. — Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 6, с. 1111.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 266—269 (1989 г.)

УДК 547.412.113 : 542.945.947

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА НА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН ЕДКИМ НАТРОМ В ВОДНО- СПИРТОВОЙ СРЕДЕ

Л. А. ХАЧАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, Г. Б. ХАЧАНЯН, А. Ц. КАЗАРЯН,
С. К. АКОПЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 9 VII 1986

Анализ литературных данных по дегидрохлорированию 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) в хлоропрен основными агентами [1] показал целесообразность применения водно-спиртовой среды [2], в которой существенно ускоряется реакция и предотвращается осаждение хлористого натрия, что нежелательно в промышленном процессе.

В настоящей работе исследовано влияние катализаторов межфазного переноса (на примерах диметилбензил (C_{10} — C_{18} -алкил) аммонийхлорида—катамин АБ, полиэфира дибензо-18-краун-6-ДБ18К6 и полиэтиленгликолей—ПЭГ—с молекулярным весом от 3000 до 35000) на дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен при 25—90° действием 20—50% водного раствора едкого натра в присутствии *n*- и *изо*-пропиловых спиртов и бутилцеллозолява [3—5] (система жидкость—жидкость). Для сравнения осуществлено дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 безводным едким натром в бутилцеллозоляве (система твердая фаза—жидкость). Результаты приведены в таблице. Отметим, что применение спиртов существенно повышает селективность процесса по сравнению с водно-щелочным дегидрохлорированием [6], при этом образуются лишь следы побочных продуктов (α -хлоропрен, ацетальдегид и др.), и выход хлоропрена на израсходованный 3,4-ДХБ-1 составляет 99,5—100% (табл.).

Из данных таблицы следует, что увеличение концентрации едкого натра приводит к повышению конверсии 3,4-ДХБ-1. Показано также, что при относительно низких концентрациях едкого натра (20—30%) более эффективно применение четвертичной аммониевой соли—катамина АБ, а в концентрированных растворах едкого натра и в системе твердая фаза—жидкость более высокую каталитическую активность проявляет ДБ18К6 [7]. Найден следующий ряд уменьшения эффективности использованных спиртов: бутилцеллозолев > *изо*-пропиловый спирт > *n*-пропиловый спирт.

Изучением дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в присутствии ПЭГ с различными молекулярными весами установлена обратная зависимость между молекулярным весом ПЭГ и каталитической активностью. Варьирование температуры реакции показало, что для достижения количественных значений конверсии 3,4-ДХБ-1 при 25° необходимо увеличить концентрацию едкого натра $\geq 50\%$, что является существенным препятствием для технологического оформления процесса из-за проблемы выделения осадка образующегося хлористого натрия. В этом аспекте оптимальным можно считать проведение реакции при 50° действием 30% водного раствора едкого натра в присутствии бутилцеллозолява, позволяющего добиться количественных значений конверсии 3,4-ДХБ-1 и выхода целевого хлоропрена в относительно мягких условиях. Особенно следует отметить простоту эксперимента и возможность повторного использования бутилцеллозолява (последний легко отделяется от целевого хлоропрена перегонкой органического слоя). При этом эффективность бутилцеллозолява не уменьшается (табл.).

Из приведенных данных можно заключить, что, несмотря на высокую селективность метода дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен едким натром в водно-спиртовой среде, использование катализаторов межфазного переноса приводит к дальнейшей интенсификации процесса и представляет несомненный практический интерес.

Экспериментальная часть

3,4-ДХБ-1—использовали продукт производства хлоропрена из бутадиена НПО «Наирит» (г. Ереван), перегнанный в вакууме (чистота 99,9%). Катализаторы межфазного переноса и растворители использовали без дополнительной очистки.

Таблица

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен волным раствором едкого натра в присутствии спиртов и катализаторов межфазного переноса (0,5 ч, 10% мольный избыток NaOH, объем растворителя равен объему раствора NaOH)

Спирт	Катализатор	Количество катализатора, вес. % по 3,4-ДХБ-1	Температура реакции, °С	Концентрация NaOH, %	Конверсия 3,4-ДХБ-1, %
1	2	3	4	5	6
бутилцеллозольв	—	—	25	20	30 ^{a)}
"	—	—	25	20	36
"	—	—	25	20	39 ^{b)}
"	—	—	25	20	20 ^{a)}
"	—	—	25	20	61 ^{г)}
"	катамин АБ	0,2	25	20	58
"	"	1	25	20	61
"	"	1	25	20	61 ^{а)}
н-пропиловый	"	1	25	20	40
изо-пропиловый	"	1	25	20	48
бутилцеллозольв	"	5	25	20	74
"	ДБ18К6	0,2	25	20	45
"	ДБ18К6	1	25	20	57
"	ДБ18К6	5	25	20	62
"	ПЭГ-3000	0,2	25	20	43
"	ПЭГ-3000	1	25	20	56
"	ПЭГ-20000	1	25	20	53
"	ПЭГ-35000	1	25	20	52
"	ПЭГ-3000	5	25	20	60
"	—	—	25	30	50
"	катамин АБ	1	25	30	82
"	ДБ18К6	1	25	30	76
"	—	—	25	50	94
"	катамин АБ	0,2	25	50	98
"	ДБ18К6	0,2	25	50	100
"	—	—	25	100 ^{с)}	97
"	катамин АБ	0,1	25	100 ^{с)}	99
"	ДБ18К6	0,1	25	100 ^{с)}	100
"	—	—	50	30	85
"	катамин АБ	0,2	50	30	99
"	"	0,4	50	30	100

1	2	3	4	5	6
н-пропиловый	катамин АБ	0,4	50	30	76
изо-пропиловый	"	0,4	50	30	79
бутилцеллозольв	ДБ18К6	0,2	50	30	99
"	"	0,4	50	30	100
"	"	—	90	30	97
"	катамин АБ	0,2	90	30	100
"	ДБ18К6	0,2	90	30	99

^{а)} эквивалентное соотношение 3,4-ДХБ-1 и едкого натра. ^{б)} 1,5-кратный мольный избыток едкого натра. ^{в)} количество растворителя уменьшено в 2 раза, ^{г)} количество растворителя увеличено в 2 раза, ^{д)} опыт с регенерированным бутилцеллозольвом, ^{е)} объем растворителя равен объему 3,4-ДХБ-1.

Смесь 12,5 г (0,1 моля) 3,4-ДХБ-1, 12—18 мл растворителя, 0,11 моля 20—50% водного раствора едкого натра, 0,1—5 вес. % (по 3,4-ДХБ-1) катализатора межфазного переноса перемешивали при 25—50° в течение 30 мин. В опытах с безводным едким натром (4,4 г) использовали 11 мл бутилцеллозольва. После завершения реакции органический слой отделяли от водного, сушили над CaCl₂, взвешивали и подвергали ГЖХ с целью определения конверсии 3,4-ДХБ-1 и выхода хлоропрена (табл.). Опыты при 90° осуществляли по методике [6].

ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, неподвижная фаза 12% полиэтиленгликольадипината на диатомитовом кирпиче, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 110°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 413.
2. Synoda K. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1979, v. 11, p. 1612.
3. Пат. 1487484 (1977), Великобрит./Tetro Chemical Corporation — Изобр. за руб., 1978, т. 55, № 4, с. 30.
4. Пат. 3965203 (1977), США/Смит Лавренц.—РЖХ, 1977, 8Н14П.
5. Хачатрян Г. Б., Акопян С. К., Аракелян Э. М., Давтян Н. М., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Пром. Армении, 1986, № 10, с. 51.
6. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 404.
7. Вебер В., Гокель Г. — Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980, с. 26.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-МЕТОКСИ-1-АЗАБУТАДИЕНОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН и Р. С. ШАГИНЯН

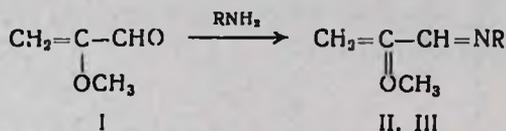
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 V 1987

Несмотря на огромную практическую значимость химия насыщенных гетероциклических кетонов, за исключением химии пиперидонов, довольно мало изучена. Гибкими оинтонами для синтеза широкого ряда насыщенных гетероциклических кетонов могли бы явиться ранее практически не описанные 3-алкокси-1-азабутадиены. Последние предполагалось ввести в разнообразные реакции (4+2) циклоприсоединения и с последующим гидролизом виниловых эфиров получить соответствующие насыщенные гетероциклические кетоны.

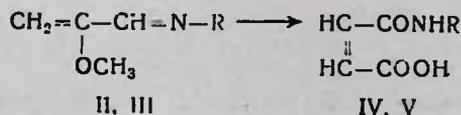
Синтез N-бутил-3-алкокси-1-азабутадиена описан в [1, 2].

В настоящем сообщении нами осуществлен синтез N-бензил- и N-фенил-3-метокси-1-азабутадиенов (II, III), исходя из 2-метоксиакролеина (I) [3] взаимодействием его с бензил- и фениламинами, соответственно, как в условиях основного катализа, так и в отсутствие катализатора.



II. R = CH₂C₆H₅, III. R = C₆H₅.

Взаимодействие полученных замещенных азабутадиенов II и III с малеиновым ангидридом вместо ожидаемых продуктов циклоприсоединения привело к моноамидам малеиновой кислоты IV и V [4].



IV. R = CH₂C₆H₅, V. R = C₆H₅.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР регистрировались на приборе «Varian T-60» с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта, масс-спектры — на приборе МХ-1320 с прямым вводом образца в область ионизации.

N-Бензил-3-метокси-1-азабутадиен (II). К смеси 2,6 г (0,024 моля) бензиламина и 2,2 г (0,016 моля) углекислого калия при перемешива-

нии при комнатной температуре добавляют по каплям 2,1 г (0,024 моля) соединения I. Перемешивание продолжают 1 ч, осадок отфильтровывают, остаток перегоняют в вакууме в атмосфере азота. Получают 1,4 г (33%) соединения II с т. кип. 120—121°/1 мм, n_D^{20} 1,5560. Найдено %: C 75,63; H 7,59; N 7,70. $C_{11}H_{13}NO$. Вычислено %: C 75,40; H 7,48; N 7,99. Спектр ПМР (в $CDCl_3$), δ , м. δ : 3,63 с (3H, CH_3O), 4,56 м (2H, $CH_2=C$), 4,65 с (2H, CH_2N), 7,17 с (5H, C_6H_5), 7,62 с (1H, $CH=N$).

N-Фенил-3-метокси-1-азабутадиен (III). а) Аналогично из 2,1 г (0,024 моля) I, 2,2 г (0,024 моля) анилина и 2,2 г (0,016 моля) углекислого калия получено 1,2 г (31%) соединения III с т. кип. 110—112°/1 мм, n_D^{20} 1,5506. Найдено %: C 74,45; H 6,62; N 8,95. $C_{10}H_{11}NO$. Вычислено %: C 74,51; H 6,88; N 8,69.

б) Раствор 5,0 г (0,058 моля) I, 5,4 г (0,058 моля) анилина в 50 мл абс. бензола кипятят в колбе с насадкой Дина-Старка до полного водоотделения. После отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,4 г (37%) соединения III с т. кип. 116—117°/2 мм, n_D^{20} 1,5501.

Монобензиламид малеиновой кислоты (IV). Раствор 1,4 г (0,008 моля) соединения II, 0,8 г (0,008 моля) малеинового ангидрида в 10 мл сухого хлороформа оставляют на 10 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 1,0 г (61%) соединения IV с т. пл. 138—139° [5, 6]. Найдено %: N 6,71. $C_{11}H_{11}NO_3$. Вычислено %: N 6,83. Масс-спектр, m/e : M^+ 205. Спектр ПМР (в пиридине d_5), δ , м. δ : 4,55 д (2H, CH_2NH , $J=5$ Гц), 6,23—6,48 д (2H, $CH=CH$, $J=12$ Гц), 7,10—7,28 м (5H, C_6H_5), 10,33 уш. с. (1H, NH), 14,38 уш. с. (1H, OH).

Моноанилид малеиновой кислоты (V). Аналогично из 1,6 г (0,01 моля) соединения III, 1,0 г (0,01 моля) малеинового ангидрида в 15 мл абс. хлороформа (хлористого метилена, тетрагидрофурана) получают 0,8 г (41%) соединения V с т. пл. 190—191° [7]. Найдено %: N 7,60. $C_{10}H_9NO_3$. Вычислено %: N 7,33. Масс-спектр, m/e : M^+ 191.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кейко Н. А., Чичкарев А. П., Воронков М. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим. 1973, № 3, с. 579.
2. Кейко Н. А., Рулев А. Ю., Қалихман И. Д., Воронков М. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1987, № 2, с. 361.
3. Petrušova M., Fedorenko M. — Chem. Zvesti, 1982, v. 36, № 6, p. 837.
4. Needleton S. B., Chang Kuo M. C. — Chem. Rev., 1962, v. 62, № 5, p. 405.
5. Schultz E. M., Bothover W. A., Augenblick A., Bicking J. B., Habecker Ch. N., Horner J. K., Kwong S. F., Pietruszkiewicz A. M. — J. Med. Chem., 1967, v. 10, № 4, p. 717.
6. Puitti G. — Gazz. chim. Ital., 1896, v. 261, p. 438.
7. Caronna G. — Gazz. chim. Ital., 1948, v. 78, p. 38.