

Издаётся с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ը Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Իովսյան,
Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նորադյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. քարտուղար),
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. Мантяшян,
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян.

Ըճգեանուր և Ֆիզիկական Բիմբա

Մաքրաշյան Ա. Հ., Մարտիրոսյան Վ. Հ., Զապրոսյան Ա. Վ. — Երկաթի անջուր եռալորեղի առաջացումը երկաթ պարունակող խարամների վրա բնական գազի և քլորի խառնուրդի ներգործութեան պայմաններում 351

Անօդաչուական և ամառային Բիմբա

Մարտիրոսյան Գ. Գ., Հովսեփյան Է. Բ., Անակչյան Է. Ք., Մանուկյան Հ. Գ., Միքայելյան Ա. Հ., Ավագյան Ք. Ա., Ասլուրյան Ն. Հ. — Հայաստանի հանքավայրերի զիտառմանների ազարրցիոն-կառուցվածքային բնութագրերի ուսումնասիրութունը 356

Հովհաննիսյան Հ. Ռ., Օվչյան Վ. Ն. — Նոսր սիլիկատա-հիմնային լուծույթում երկաթի, քրոմի և քրոմ պարունակող պողպատի կոռոզիոն-էլեկտրաքիմիական վարքի ուսումնասիրութունը 363

Ֆրանկովսկի Վ. Ա., Բոցդարեցվո Մ. Ա., Հովհաննիսյան Է. Տ. — Ամոնիումի օուլիֆատի ջրային լուծույթ-ացեաոն-հեքաոն տիպի եռաֆազ ջրային համակարգեր: Ֆազերի զոյացման օրինաչափությունները և քիմիական կառուցվածքը 368

Օրգանական Բիմբա

Պոզոսյան Ա. Ս., Քորզովյան Ա. Մ., Իճեիկյան Մ. Հ. — β -Դ-Չեպոպեպտ թիուրֆոսֆատների և նրանց հիման վրա բուտադիենների սինթեզը 374

Արզումանյան Մ. Հ., Հարաբյուեյան Ռ. Ա., Հախնազարյան Ա. Հ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Մակերեսային ակտիվ նյութերի սինթեզը 2,7-դիալկիլ-2,7-դիօքսիմեթիլ-1,8-դիօքսի-4-օկտենների բազայի վրա 381

Ղափլանյան Է. Ն., Հայրապետյան Ռ. Խ., Ոսկանյան Է. Ս. — Գիհենների և նրանց ածանցյալների քիմիա: XXV. 2-Բրոմ-1,3-բուտադիենի ցածրջերմաստիճանային քլորացումը 386

Մանուկյան Գ. Ա., Բոյաջյան Վ. Գ., Հովհաննիսյան Ա. Ա. — Հատեքսային մասնիկների առաջացման կինետիկան վինիլացետատի ջրային պոլիմերիզացիայի դեպքում 389

Հայրապետյան Ս. Մ., Փոքրիկյան Գ. Վ., Բաղդյան Ա. Կ., Իսաբեկյան Ս. Ն., Իսրայելյան Վ. Ռ., Հակոբյան Լ. Ա. — Կալճի ձևափոխումը պոլիվինիլացետատի կարբոքսիլատային լատեքսներով 392

Կարճ հաղորդումներ

Սարգսյան Մ. Ա., Մանուկյան Ա. Ք., Խիզանցյան Ն. Մ., Գեորգյան Ա. Ա. — β -Դ-և Ն-Գլուրեթերների ադոտական թթվով օքսիդացմամբ քլորկարբոն-թթուների սինթեզը 397

Նիկողոսյան Լ. Լ., Ներսիսյան Կ. Ա., Սաուրևան Տ. Յա., Միրզոյան Ռ. Գ., Իճեիկյան Մ. Հ. — 1-Ֆենիլ-2-ազո-1,3-բուտադիենի փոխազդեցութունը երկրորդային ֆոսֆինօքսիդների հետ 406

Ասատրյան Ռ. Ա., Մայիլյան Ն. Շ. — Ջուզգորգված հետերոպոլիարիլենների էլեկտրոնակալութունը 402

Շկուպ Կ. Ա., Աղաջանյան Յ. Ն. — Աղաջանյանային օզակի ռեսպոնսիվ հալուցիչների և նրանում լիցքերի բաշխման կապի մասին 408

Գյուլբաբաջյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ. — 2-էթիլ-4-մեթիլֆուրո[3,3-ց]քիտոլիենների ստացումը 407

Նամակներ խմբագրությանը

Հարությունյան Վ. Ս., Ղոչիկյան Տ. Վ., Եղիազարյան Ն. Ս., Ավետիսյան Ա. Ա. — 2-Ացետիլբուտանոլիդների թիոսեմիկարբոնների ակցիլլիզացիան 411

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр..

Общая и физическая химия

- Мамташян А. А., Мартиросян В. А., Запросян А. В.* — Образование безводного треххлористого железа при воздействии смеси природного газа и хлора на железосодержащие огвальные шлаки 351

Неорганическая и аналитическая химия

- Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Манукян А. Г., Микаелян А. Г., Авакян Т. А., Зулумян Н. О.* — Изучение адсорбционно-структурных характеристик д-атомитов месторождений Армении 356
- Оганесян А. Р., Овчян В. Н.* — Исследование коррозионно-электрохимического поведения железа, хрома и хромистой стали в разбавленном силикатном щелочном растворе 363
- Франковский В. А., Бондаренко М. С., Оганесян Э. Т.* — Трехфазные жидкие системы типа водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан. Закономерности образования и химический состав фаз 368

Органическая химия

- Погосян А. С., Торгомян А. М., Инджикян М. Г.* — Синтез β,φ-непредельных триэффосфатов и бетаннов на их основе 374
- Арзуманян М. Г., Арутюнян Р. С., Ахназарян А. А., Аветисян А. А.* — Синтез поверхностно-активных соединений на основе 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-1,8-диокси-4-октенов 381
- Каплянн Э. Е., Айрапетян Р. Х., Восканян Э. С.* — Химия диенов и их производных. XXV. Низкотемпературное хлорирование 2-бром-1,3-бутадиена 385
- Манукян Г. А., Бояджян В. Г., Оганесян А. А.* — Кинетика образования латексных частиц при водной полимеризации винилацетата 389
- Айрапетян С. М., Покрикян Г. В., Бадалян А. К., Исабекян С. Е., Исраелян В. Р., Акопян Л. А.* — Модификация мела карбоксидатными латексами поливинилацетата 392

Краткие сообщения

- Саргсян М. С., Манукян А. Т., Хизанцян Н. М., Геворкян А. А.* — Синтез хлоркарбоновых кислот окислением β-, γ- и δ-хлорэтиров азотной кислотой 397
- Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Мирзоян Р. Г., Инджикян М. Г.* — Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с вторичными фосфиноксидами 400
- Асатрян Р. С., Маилян Н. Ш.* — Об электроактивности сопряженных гетерополнариленов 402
- Шкулев В. А., Агаджанян Ц. Е.* — О связи между реакционной способностью азаадамантанового кольца и распределением зарядов на нем 405
- Гюльбудагян Л. В., Александян И. Л.* — Получение 2-этил-4-метилфуоро-[3,2-с]хинолинов 407

Письма в редакцию

- Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Егизарян Н. С., Аветисян А. А.* — Рециклизация тиосемикарбазонов 2-ацетилбутанолидов 410

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Mantashian A. H., Martirosian V. H., Zapressian A. V.*—Formation of Anhydrous Ferric Chloride Under the Action of the Mixture of Natural Gas and Chlorine on Iron Slags 351

Inorganic and Analytical Chemistry

- Martirosian G. G., Hovsepian E. B., Anakchian E. Kh., Manukian H. G., Mikaelian A. H., Avakian T. A., Zulumtan N. H.*—Study of Adsorption-Structural Characteristics of Diatomite Deposites or Armenia 356
- Hovhannisian H. R., Ovchian V. N.*—Study of Corrosion-Electrochemical Behaviour of Iron. Chromium and Chromic Steel in Dilute Silicate Alkaline Solution 363
- Frankovskiy V. A., Bondarenko M. S., Hovhannesian E. T.*—Aqueous Solution of Ammonium Sulfate—Acetone—Hexane Type Three-Phase Liquid System. Regularities of their Formation and Chemical Compositions of Phases 368

Organic Chemistry

- Poghosian A. S., Torgomian A. M., Injikian M. H.*—Synthesis of β,γ -Unsaturated Thiolphosphates and Betaines on Their Basis 374
- Arzoumanian M. H., Haroutyunian R. S., Akhnazarian A. H., Aveltsian A. A.*—Synthesis of Surfactants on the Basis of 2,7-Dialkyl-2,7-dioxy-methyl-1,8-dioxy-4-octene 381
- Ghaplantian E. Ye., Hayrapetian P. Kh., Voskanian E. S.*—Chemistry of Dienes and Their Derivatives. XXV. Low Temperature Chlorination of 2-Bromo-1,3-Butadiene 385
- Manukian G. A., Boyajian V. G., Hovhannesian A. A.*—Kinetics of Latex Particles Formation in Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate . . . 389
- Hayrapetian S. M., Pokrikian G. V., Badallan A. K., Isabekian S. Ye., Israellian V. R., Hakopian L. A.*—Chalk Modification by Polyvinylacetate's Carboxylic Latexes 392

Short Communications

- Sargsian M. S., Manukian A. T., Khizantsian N. M., Guevorkian A. A.*—Synthesis of Chloro Carboxylic Acids by Oxidation of β -, γ - and δ -Chloroethers by Nitric Acid 397
- Nikoghossian L. L., Nersissian K. A., Satina T. Ya., Mirzoyan R. G., Injikian M. H.*—Interactions Between 1-Phenyl-2-aza-1,3-butadiene and Secondary Phosphineoxides 400
- Asatrian R. S., Mallian N. Sh.*—On the Electroactivity of the Conjugated Heteropolyarilenes 402
- Shkulyov V. A., Aghajanian Ts. Ye.*—On the Relationship between the Reactivity of Azaadamantane Ring and Charge Distributions on It 405
- Gyulbudaghlian L. V., Alexanian I. L.*—Preparation of 2-Ethyl-4-methyl-furo[3,2-c]-quinolines 407

Letters of the Editor

- Haroutyunian V. S., Ghochkian T. V., Yeghazarian N. S., Aveltsian A. A.*—Recyclization of Thiosemicarbazones of 2-Acetylbutanolides 410

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.944.03+66.040.27

ОБРАЗОВАНИЕ БЕЗВОДНОГО ТРЕХХЛОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СМЕСИ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ХЛОРА
НА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ОТВАЛЬНЫЕ ШЛАКИ

А. А. МАНТАШЯН, В. А. МАРТИРОСЯН и А. В. ЗАПРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 9 III 1989

Изучено воздействие цепной газофазной реакции природного газа с хлором на железосодержащие отвальные шлаки металлургических производств.

Установлено, что в температурном интервале 673—1273 К при соотношениях природный газ—хлор от 1:4 до 1:10 процесс протекает с образованием безводного треххлористого железа — $FeCl_3$.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 11.

Проблема переработки вторичного сырья становится все более острой в связи с накопившимся уже в больших количествах ценным материалом. При этом открывается возможность реализации экологически предпочтительных методов.

Так, при производстве меди из природного минерального сырья железо, содержащееся в исходном халькопирите, не используется и отбрасывается в отвальных шлаках. Между тем, в исходном сырье медь и железо находятся в равных мольных соотношениях. Поэтому содержание железа в отвальных шлаках металлургических производств достигает 40—45%. Естественно, что задача поиска путей рационального использования этих шлаков, образующихся во всех медеплавильных производствах, где исходным сырьем является халькопирит и, в первую очередь, извлечения железа в виде металла или ценных его соединений является весьма актуальной.

Проблема комплексного использования отвальных шлаков существует давно. Предложен ряд методов извлечения цветных металлов и железа [1—4], не получивших широкого развития. Существуют способы переработки шлаков методом хлоридовозгонки [5]. В качестве хлорирующего агента применяются как элементарный хлор, так и хлорсодержащие вещества ($NaCl$, $CaCl_2$, $FeCl_3$, HCl) совместно с коксом и флюсом. Эти процессы осуществляются в дуговых электрических печах при температурах 1473—1673 К или выше. Все вышеуказанные методы высокотемпературные, многостадийные и, как следствие, весьма энергоемкие.

В данной работе представлен новый подход к проблеме хлорирования шлаков, основанный на воздействии газофазной цепной реакции природного газа с хлором. Ранее было показано, что цепные газофазные реакции при контактировании с твердыми неорганическими соединениями могут вызывать интенсивные превращения последних

[6—9]. Суть данного подхода заключается в том, что активные центры—атомы и свободные радикалы, возникающие в результате цепных реакций, обладают высокой реакционной способностью и должны легко взаимодействовать с различными веществами. В случае же валентнонасыщенных молекулярных соединений химическое взаимодействие связано с преодолением больших энергетических барьеров, поэтому такие процессы эффективны лишь при повышенных температурах.

Превращение оксидов железа в FeCl_3 под действием цепной реакции хлорирования метана изучено в работе [8]. В настоящей работе изучается возможность применения этого метода для извлечения железа из отвальных шлаков в виде безводного треххлористого железа.

Теоретическое обоснование и методика эксперимента

Результаты рентгенофазового анализа изученного шлака показывают, что он представляет из себя стеклообразную аморфную массу. Известно, что основными составляющими застывших твердых шлаков являются фаялит ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) и магнетит (Fe_3O_4). Содержание первого по массе составляет 60—75, а второго—15—25%. Сера присутствует в форме сульфидов железа и цветных металлов. Таким составом и структурой шлаков определяется их высокая химическая стойкость.

Для ориентировочной оценки вероятности протекания той или иной реакции при хлорировании шлаков смесью метан-хлор были проведены термодинамические расчеты отдельно для реакций хлорирования оксидов, сульфидов и силикатов, входящих в состав шлаков, в температурном интервале 400—1500 К. При этом были использованы термодинамические константы, приведенные в работах [10—11]. Расчеты показали, что в изученном температурном интервале все эти реакции термодинамически вероятны, т. к. имеют отрицательные значения ΔG_T° , особенно при высоких температурах. Из сопоставления полученных значений ΔG_T° можно предположить, что взаимодействие хлора с железом, находящимся в оксидной форме, более вероятно. Следовательно, в температурном интервале 400—1500 К возможно извлечение железа хлорированием шлаков смесью природного газа и хлора.

Опыты проводились на установке, описанной в работе [8]. Навеска в 1 г шлака засыпалась равномерным слоем в кварцевую лодочку длиной 15 см. Продукты реакции—хлориды металлов путем транспортной реакции выносились из реакционной зоны и улавливались в специальной ловушке, установленной на выходе из реактора, а затем подвергались химическому анализу. Отходящие газы анализировались хроматографически и с помощью ИК спектроскопии.

Результаты опытов и их обсуждение

В первую очередь была поставлена задача выявления возможности хлорирования шлаков смесью хлор-метан, а также хлорирования просто элементарным хлором. Опыты проводились при общем расходе

газовой смеси 0,125 л/мин, соотношение хлора к метану в смеси было равно 4:1. Продолжительность опытов составляла 60 мин. Во всех случаях железо выделялось в виде безводного трихлорида. Одновременно наблюдалось хлорирование и цветных металлов (меди и цинка). Присутствия свинца в продуктах реакции методами химического анализа не было обнаружено.

Результаты этой серии опытов показывают, что с повышением температуры эффективность процесса становится все более значительной (рис. 1). Однако дальнейшее повышение температуры (> 1073 К) менее эффективно.

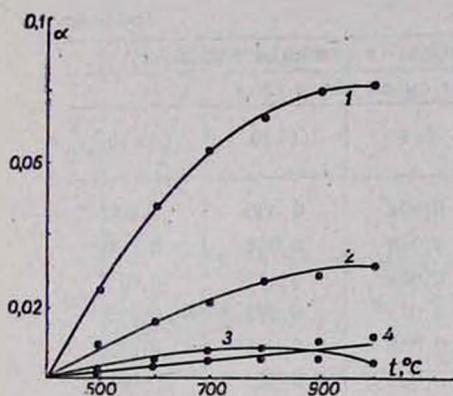


Рис. 1. Влияние температуры на степень извлечения: 1 — железа, 2 — меди, 3 — цинка при хлорировании шлаков смесью хлор-метан в соотношении 4:1, 4 — железа при хлорировании молекулярным хлором.

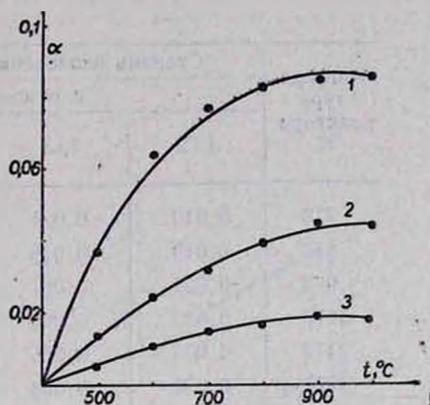


Рис. 2. Зависимость степени извлечения: 1 — железа, 2 — меди, 3 — цинка от температуры при хлорировании шлаков смесью хлор-метан в соотношении 10:1.

Энергия активации процесса хлорирования чистого оксида железа Fe_2O_3 невысокая — $E_a \sim 23,5$ кДж/моль [8]. При 1073—1173 К изменение скорости процесса с повышением температуры должно было быть более существенным. Вероятно, концентрация активных центров в газовой фазе при этих температурах уже существенно уменьшается из-за сокращения времени их жизни. В целом может сузиться зона эффективного контактирования газовой и твердой фаз.

Влияние состава газовой смеси на процесс хлорирования изучалось в диапазоне изменения соотношения метан—хлор от 1:2 до 1:15 в температурном интервале 773—1273 К за счет изменения скорости подачи метана от 0,006 до 0,05 л/мин, при неизменном расходе хлора 0,1 л/мин. Продолжительность опытов во всех случаях составляла 60 мин. Зависимость степени извлечения железа от состава газовой смеси приводится в таблице.

Из полученных данных видно, что увеличение содержания хлора в газовой смеси до определенного значения повышает степень извлечения железа и, таким образом, содержание природного газа можно снизить до соотношения хлор—метан 10:1. Как показал спектральный анализ, в продуктах реакции при таком соотношении отсут-

ствуют хлорпроизводные метана, что объясняется участием активных центров, приводящих к их образованию, в реакции хлорирования шлака. При завершении процесса хлорирования шлака в ИК спектрах газовой фазы отмечаются интенсивные полосы поглощения CCl_4 , аналогичные проявляющимся при проведении хлорирования метана в отсутствие навески со шлаком в реакторе в тех же условиях эксперимента, что подтверждается также данными хроматографического анализа.

Таблица

Температура реактора, К	Степень извлечения железа (в условных единицах)				
	соотношение смеси метан-хлор				
	1:2	1:3	1:4	1:10	1:15
773	0,010	0,021	0,024	0,036	0,030
873	0,019	0,039	0,048	0,064	0,059
973	0,029	0,051	0,064	0,077	0,071
1073	0,033	0,060	0,073	0,083	0,078
1173	0,035	0,065	0,081	0,086	0,082
1273	0,038	0,066	0,082	0,087	0,083

Установлено, что при соотношении смеси хлор-метан 10:1 повышается также степень извлечения меди и цинка в виде хлоридов (рис. 2).

При этом же соотношении исходной газовой смеси изучалось влияние скорости газового потока на процесс хлорирования оксидов железа, меди и цинка. Опыты проводились при 973 К и продолжительности 60 мин. Как видно из рис. 3, на кривых зависимости степени извлечения от скорости газового потока наблюдаются экстремальные точки, соответствующие наибольшему извлечению компонентов шлака. Отвечающие им значения времени контакта характеризуют наиболее эффективный процесс хлорирования шлака. С другой стороны, эффективность процесса хлорирования шлака обеспечивается также тем, что образующиеся продукты превращения улетучиваются в газовую фазу и выносятся газовым потоком из зоны реакции. В результате имеет место разрушение частиц шлака, разрыхление их структуры. Важным обстоятельством является и то, что продукты превращения не остаются на поверхности частиц, затрудняя диффузию газофазных реагентов во внутрь частицы.

После извлечения железа остаток шлака представляет собой серое вещество, содержащее в основном смесь SiO_2 и Al_2O_3 , изучение физико-химических свойств которого представляет интерес с точки зрения адсорбционных характеристик.

Была поставлена также серия опытов для выявления возможности отдельного проведения процессов восстановления и хлорирования шлака. Для интенсификации процесса восстановления шлака проводилось смесью метан-кислород при мольном соотношении 3:1 с

последующим хлорированием молекулярным хлором. Суммарное время процесса составляло 60 мин. Результаты опытов представлены на рис. 4. Данный процесс отличается от вышеописанного тем, что здесь не образуется хлористый водород, но скорость его несколько ниже, чем для смеси хлора с метаном, что, возможно, объясняется тем, что образующиеся в газовой фазе радикалы способны эффективно восстанавливать оксиды металлов, не приводя к образованию атомарного хлора, отвечающего за процесс хлорирования.

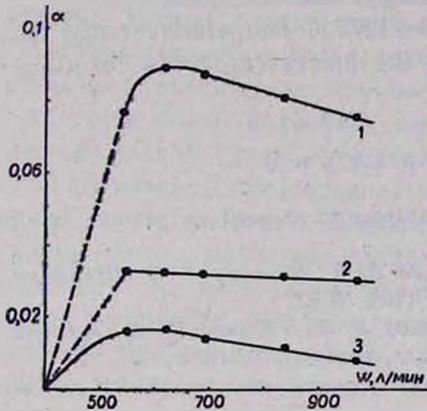


Рис. 3. Зависимость степени извлечения: 1 — железа, 2 — меди, 3 — цинка от скорости газового потока при соотношении хлор-метан 10:1 и температуре 973 К.

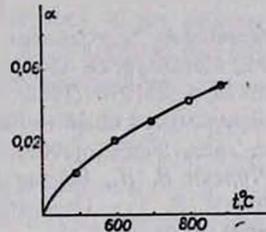


Рис. 4. Зависимость степени извлечения железа от температуры при проведении опытов в две стадии (восстановление и затем хлорирование).

Таким образом, полученные результаты вносят определенный вклад в задачу решения проблемы переработки отвальных металлургических, железосодержащих шлаков, т. к. обычные химические способы переработки, в том числе и методы воздействия минеральными кислотами, не являются достаточно эффективными. Вышеописанный метод не только обеспечивает высокие скорости превращения, но и одностадийность процесса, что также является важным фактором при создании новых технологических процессов.

ԵՐԿԱԹԻ ԱՆՋՈՒՐ ԵՌՔԼՈՐԻՆԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ԵՐԿԱԹ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԽԱՐԱՄՆԵՐԻ ՎՐԱ ԲՆԱԿԱՆ ԳԱՋԻ ԵՎ ՔԼՈՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԻ ԵՆԻԳՈՐԾՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ, Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ Լ Ա. Վ. ԶԱՊՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բնական գազի և քլորի խառնուրդի գազաֆազ շղթայական ռեակցիայով մետալուրգիական արտադրության երկաթ պարունակող խարամների վրա ներգործության պրոցեսը 673—1273 Կ ջերմաստիճանային տիրույթում: Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ բնական գազ-քլոր 1:4-ից մինչև 1:10 հարաբերության պայմաններում պրոցեսն ընթանում է երկաթի անջուր քլորիդի՝ $FeCl_3$ առաջացմամբ: Շնորհիվ տրանսպորտային ռեակցիայի $FeCl_3$ գազերի հոսքով դուրս է տարվում ռեակցիոն զոնայից: Կատարված է գազային արգասիքների անալիզ ինչպես քրոմատոգրաֆիկ, այնպես էլ իկ սպեկտրալ եղանակներով:

FORMATION OF ANHYDROUS FERRIC CHLORIDE UNDER THE ACTION OF THE MIXTURE OF NATURAL GAS AND CHLORINE ON IRON SLAGS

A. H. MANTASHIAN, V. H. MARTIROSSIAN and A. V. ZAPROSSIAN

The influence of chain gas phase reaction of natural gas with chlorine on iron slags (from metallurgy) has been studied.

It has been found that in 673—1273K temperature range from 1:4 to 1:10 natural gas-chlorine ratio the process proceeds resulting in the formation of ferric chloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Комплексная переработка полиметаллического сырья/Под ред. Б. И. Лебедева, М., Metallurgy, 1965, с. 258.
2. Авт. свид. 221937 (1965), СССР/Мечев В. В., Ванюков А. В., Никифоров М. С., Винниковский С. М. — Бюлл. изобр. 1968, № 22.
3. Авт. свид. 260889 (1968), СССР/Окунов А. И., Галимов М. Д., Кошкарлов В. Я., Чуркин В. И., Вахтин В. Г. — Бюлл. изобр. 1970, № 4.
4. Бровкин В. Г. — Переработка жидких конверторных шлаков. М., Metallurgy, 1978, с. 25.
5. Авт. свид. 1002378 (1983), СССР/Вертман А. А., Добролюбов В. В., Новиков А. А., Цуриков В. Ф., Васильев Б. Т. — Бюлл. изобр. 1983, № 9.
6. Мартirosян В. А., Мантaшян А. А., Гюльзaдян А. А., Арсeнтьев С. Д. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 12, с. 751.
7. Мантaшян А. А., Ниaзян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 523.
8. Мантaшян А. А., Мартirosян В. А., Едигарян Н. З., Вардересян Г. Ц. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 3.
9. Авт. свид. 1275000 (1985), СССР/Мантaшян А. А., Мартirosян В. А., Вардересян Г. Ц., Запросян А. В. — Бюлл. изобр. 1986, № 45.
10. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. — Термодинамические свойства 65 элементов и их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., Metallurgy, 1965, 100 с.
11. Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л. — Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Труды Московского химико-технологического института, вып. 14, М., 1961, 164 с.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 356—363 (1989 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 622.362.5;553.625(479.25)

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИАТОМИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АРМЕНИИ

Г. Г. МАРТИРОСЯН, Э. Б. ОВСЕПЯН, Э. Х. АНАКЧЯН, А. Г. МАНУКЯН,
А. Г. МИКАЕЛЯН, Т. А. АВАКЯН и Н. О. ЗУЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 I 1988

Проведены химический и минералогический анализы природных диатомитов месторождений Цовинар, Джрадзор, Арзни, Амулсар, Воротан. Исследованы их сорбционно-структурные и другие физико-химические характеристики. Выявлены поры,

характерны для панцирей диатомей. Обоснована необходимость модифицирования исходных диатомитов для использования в качестве адсорбентов.

Рис. 3, табл. 3, библиографические ссылки 7.

В Армении известно более 20 диатомитовых месторождений, запасы многих из них практически неисчерпаемы [1]. Однако работы по всестороннему изучению и применению этих диатомитов в народном хозяйстве пока недостаточны. До настоящего времени внимание исследователей в основном было обращено к диатомитам с низким содержанием примесных минералов, вследствие чего в народном хозяйстве пока используется только высококачественное сырье [2]. Однако запасы таких диатомитов ограничены. В отличие от этого, месторождения со сравнительно высоким содержанием примесных минералов значительно крупнее [1, 3]. Поэтому актуальной задачей является более подробное изучение диатомитов представительных месторождений (как это сделано авторами работы [4] относительно диатомитов Джрадзорского месторождения) и на основе этого выяснение возможности и необходимости их модифицирования с изысканием новых областей применения полученных продуктов.

Очевидно, что методы и условия модифицирования диатомитовых пород различных месторождений, которые отличаются набором и содержанием примесных минералов, будут различными, т. е. на условия активации будут влиять как химические и фазовые составы, так и текстурные характеристики исходных диатомитов. Поэтому для научно обоснованного подбора оптимальных параметров процесса модифицирования необходимо комплексное изучение физико-химических свойств исходных диатомитов.

Объектами исследования являлись диатомиты месторождений Цовинар, Джрадзор, Арзни, Амулсар, Воротан.

Химический состав диатомитов различных месторождений варьирует в широких пределах. Особенно сильно меняется содержание кремнезема и полуторных оксидов (табл. 1), являющееся одним из основных показателей качества диатомитов.

Сложный химический состав диатомитов связан с тем, что наряду с аморфным кремнеземом, в основном представленным в виде панцирей диатомей, присутствуют другие минералы. Панцири, размер которых колеблется в интервале от 0,003 до 0,1 мм, имеют разнообразную форму: панцири диатомей Воротанского, Амулсарского и Арзнийского месторождений дискообразны, а для Цовинарского и Джрадзорского характерны удлиненные, ланцетообразные формы панцирей.

Основным порообразующим компонентом диатомитов, из которого сложены панцири диатомей, является рентгеноаморфная разновидность опала с показателем преломления от 1,445 до 1,440, проявляющаяся в виде гало на рентгенограммах при $3,5 \div 4,5 \text{ \AA}$ и своими основными характерными частотами наблюдающаяся во всех ИК спектрах поглощения ($1098, 802, 468 \text{ см}^{-1}$). Наряду с органоминеральным кремнеземом в образцах всех месторождений наблюдается наличие кварца, что проявляется в виде отдельных кристаллов небольшого

количества (2—5%) и фиксируется на рентгенограммах рефлексами при 3,34; 4,26; 1,82 Å.

Диатомит Цовинарского месторождения—наиболее чистая разновидность из изученных диатомитов (табл. 1), под оптическим микроскопом идентифицируется как аморфное вещество. Дифрактограммы также характерны для аморфного вещества. Незначительное количество оксидов железа и алюминия (табл. 1), по всей вероятности, входит в состав глинистой составляющей диатомитовой породы. Не исключается также, что некоторое количество этих ионов, а также щелочных и щелочно-земельных металлов сорбированы на поверхности аморфного кремнезема.

На дифрактограммах диатомитов месторождений Джрадзор, Арзни, Амулсар, Воротан появляются рефлексы при 14,2—15,0 Å, интенсивность которых возрастает с ростом количества полуторных оксидов в диатомитах. При обработке образцов глицерином это межплоскостное расстояние увеличивается на $2,0 \div 2,3$ Å, что свидетельствует о наличии в диатомитах минералов группы монтмориллонита. Монтмориллонит на дифрактограммах проявляется также рефлексами при 4,48; 2,58; 1,505 Å.

В указанных диатомитах наличие монтмориллонита подтверждается также проявлением характерных полос поглощения в ИК спектрах при 3620—3600, 1050—1040, 525 $см^{-1}$. В образцах всех месторождений, кроме Цовинарского, наблюдается наличие незначительного количества каолинита, что на дифрактограммах фиксируется слабо выраженными рефлексами 7,2 и 3,76 Å. Присутствие гидрослюд отражается рефлексами 10 и 5 Å. В диатомитах присутствуют также полевые шпаты (4,04; 3,89; 3,21 Å). В диатомите Арзнийского месторождения наблюдается присутствие бёмита (6,12; 3,2 и 3,25 Å). Интересно отметить, что в диатомитах всех месторождений, кроме Цовинарского, фиксируется незначительное количество α -кristобалита (4,1; 3,5; 3,17 и 2,48 Å), свидетельствующее о частичной раскristаллизации опала.

Таблица 1

Химический состав исходных диатомитов различных месторождений

Месторождение	SiO ₂		R ₂ O ₃		CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	ппп
	общ.	аморф.	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃						
Цовинар	88,26	31,0	0,49	1,26	0,58	0,42	0,11	0,11	1,82	8,6
Джрадзор	86,4	75,66	1,16	4,32	1,86	0,99	0,19	0,17	1,07	5,24
Арзни	72,0	34,49	5,4	8,0	1,39	1,49	0,35	0,45	1,0	9,2
Амулсар	64,29	35,72	3,18	17,12	1,52	1,26	0,3	0,5	0,48	11,8
Воротан	62,21	37,71	9,48	10,56	3,7	1,51	0,34	0,65	0,51	11,7

Из-за полиминеральности и непропорциональности содержания различных минералов невозможно проследить за зависимостью между химическим составом диатомитов и pH водной вытяжки, который для всех диатомитов близок к нейтральному (табл. 2). Однако наблю-

дается корреляция с другими физическими параметрами. Так, например, удельный вес диатомитов увеличивается с ростом содержания полуторных оксидов.

В соответствии с этим пористость уменьшается от 91,3 до 84,1%. Согласно работе [5], существует обратная связь между объемным весом диатомита и количеством цельных панцирей диатомей. Согласно подсчету, в ряду диатомитов месторождений Цовинар-Джрадзор-Арзни-Амулсар-Воротан количество цельных панцирей в единице массы уменьшается (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые свойства диатомитов различных месторождений

Наименование месторождения	pH водной вытяжки	Объемный вес, г/см ³	Удельный вес, г/см ³	Пористость, %	Содержание цельных панцирей, млн шт./г
Цовинар	6,5	0,14	1,62	91,4	60—70
Джрадзор	7,2	0,167	1,70	89,8	50
Арзни	6,8	0,28	1,98	85,9	10
Амулсар	7,0	0,31	2,06	85,0	8—10
Воротан	7,6	0,35	2,18	84,1	7—9

Можно было ожидать, что диатомиты будут обладать хорошими фильтрационными характеристиками, учитывая их высокую пористость. Однако по фильтрационной способности они уступают фильтровальному порошку «Специаль-2» (ЧССР), используемому в процессе химической очистки одежды. Скорость фильтрации уайт-спирита, перхлорэтилена через слой «Специаль-2» в 2—5 раз выше, чем через слой исходных диатомитов.

Для оценки сорбционных свойств диатомитов были определены удельные поверхности по БЭТ [6] методом низкотемпературной адсорбции азота. Были сняты также изотермы по парам воды и бензола. На основе этих изотерм рассчитаны параметры пористой структуры исходных диатомитов.

Таблица 3

Адсорбционно-структурные характеристики диатомитов различных месторождений

Месторождение	S _{уд.} по азоту, м ² /г	S _{уд.} по бензолу, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г при P/P _s = 0,95		Средний радиус пор, Å
			по воде	по бензолу	
Цовинар	19	17,5	0,121	0,078	89
Джрадзор	27	26,1	0,122	0,085	65
Арзни	110	107,6	0,235	0,156	29
Амулсар	66	61,9	0,169	0,112	36
Воротан	60	58,1	0,152	0,082	28

Как видно из данных табл. 3, удельные поверхности исходных диатомитов невысокие. Исключение составляет лишь диатомит Арзнийского месторождения. Проследить какую-либо закономерность между химическим, минералогическим составом и удельной поверхностью невозможно, поскольку на величину удельной поверхности влияет множество факторов, связанных с генезисом диатомитов, условиями отложения диатомитовых панцирей, возрастом диатомитовых пород и т. д.

Однако можно заметить, что диатомиты Цовинарского и Джрадорского месторождений, которые отличаются низким содержанием полуторных оксидов и сравнительно высокой концентрацией цельных панцирей (табл. 2) имеют более низкую удельную поверхность.

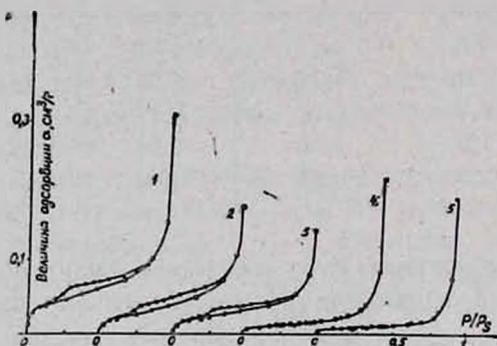


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола на исходных диатомитах месторождений: 1 — Арзни, 2 — Амулсар, 3 — Ворстан, 4 — Джрадор, 5 — Цовинар.

Изотермы адсорбции бензола на диатомитах Цовинарского и Джрадорского месторождений по форме одинаковы и не имеют гистерезиса (рис. 1). Изотермы имеют широкий прямолинейный участок в интервале относительных давлений от 0,2 до 0,7 с небольшим уклоном по отношению к оси давлений. При высоких относительных давлениях наблюдается резкое увеличение адсорбции, свидетельствующее о наличии развитой макропористой структуры, что характерно также для диатомитов остальных месторождений. Изотермы адсорбции бензола на диатомитах Арзнийского и Воротанского месторождений имеют гистерезис в интервале относительных давлений от 0,20 до 1,0, свидетельствующий о том, что в этих образцах имеются бутылообразные поры или поры, открытые с двух концов. Резкий изгиб на десорбционных ветвях при $P/P_0 = 0,2 \div 0,3$ свидетельствует о наличии в этих образцах пор в значительном количестве с определенным радиусом, расчет которого по уравнению Кельвина дает значение $r \approx 14 \text{ \AA}$. Однако, учитывая ограничения применимости уравнения для пор с радиусом менее 20 \AA [6, 7], действительное значение размера пор в исходных диатомитах будет несколько отличаться от расчетного.

Изотермы адсорбции воды на диатомитах всех месторождений, кроме Цовинарского, имеют гистерезис, характерный для набухающих сорбентов (рис. 2). Адсорбционные и десорбционные ветви не

совпадают во всем интервале относительных давлений (P/P_s от 0 до 1). Гистерезис на изотерме адсорбции диатомита Цовинарского месторождения начинается с $P/P_s = 0,20$ и обусловлен лишь капиллярно-конденсационными явлениями. Ширина гистерезиса диатомитов остальных месторождений в начальной части изотерм до $P/P_s = 0,2$ симбатно изменяется с изменением содержания полуторных оксидов. Исключение в этом ряду составляет диатомит Джрадрзорского месторождения, гистерезис которого по ширине в начальной области изотермы превосходит диатомиты остальных месторождений.

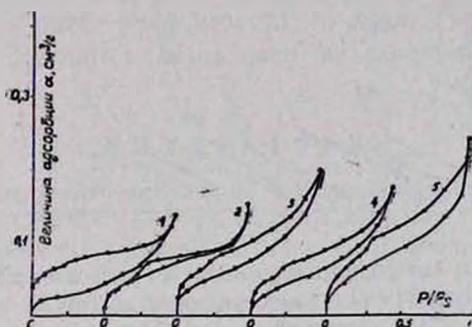


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды на исходных диатомитах месторождений: 1 — Джралзор, 2 — Цовинар, 3 — Амулсар, 4 — Воротан, 5 — Арзни.

По-видимому, глинистая составляющая в диатомите Джрадрзорского месторождения представлена в основном монтмориллонитом или вермикулитом, т. е. слоистыми глинистыми минералами и с расширяющейся структурной ячейкой, в то время как в диатомитах остальных месторождений в основном глинистые минералы имеют жесткую структуру. На десорбционных ветвях изотерм сорбции паров воды диатомитов всех исследованных месторождений имеется излом в области относительных давлений 0,2—0,3, что соответствует порам с радиусом 7—8 Å, рассчитанным по методу Кельвина.

Диатомиты Арзнийского, Амулсарского и Воротанского месторождений имеют развитую мезопористую структуру, которая почти отсутствует в диатомитах Цовинарского и Джрадрзорского месторождений, о чем свидетельствует пологий вид десорбционной ветви последних в интервале относительных давлений от 0,3 до 0,8. На десорбционных ветвях изотерм адсорбции паров воды на образцах после щелочной обработки отсутствует резкий спад при $P/P_s = 0,2—0,3$, т. е. в образцах отсутствуют поры с радиусом 7—8 Å, в то время как при кислотной обработке они сохраняются. При кислотной обработке частично разрушается глинистая составляющая диатомита и не затрагиваются целые, раздробленные панцыри и хемогенный кремнезем.

При щелочной обработке, напротив, полностью растворяется аморфный кремнезем, а сопутствующие минералы почти не претерпевают каких-либо изменений [3]. Присутствие таких пор в диатомите Цовинарского месторождения, сложенном почти полностью из цельных панцырей диатомей с отсутствием вторичного осажденного

кремнезема, позволяет с большей уверенностью утверждать о принадлежности пор с радиусом 7—8 Å органическому кремнезему.

Интересно отметить, что при щелочной обработке диатомитов Цовинарского и Джрадзорского месторождений в продуктах появляются мезопоры, которые отсутствуют как в исходных, так и в кислотообработанных образцах. О наличии мезопор свидетельствует подъем десорбционной ветви изотерм адсорбции воды на указанных образцах в интервале относительных давлений от 0,2 до 0,8 (рис. 3).

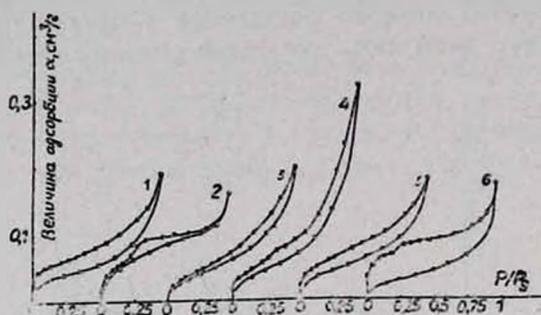


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды на диатомитах месторождений Цовинар (1, 2), Воротан (3, 4) и Джрадзор (5, 6) после щелочной (1, 3, 5) и кислотной (2, 4, 6) обработки.

Сказать что-либо определенное о причине появления мезопор после щелочной обработки пока не представляется возможным. Не исключено, что глинистые минералы в щелочной среде диспергируются и между вновь образованными контактирующими частицами образуются поры, по размерам соответствующие мезопорам. Не исключено также, что мезопоры образуются после выщелачивания панцырей диатомей.

Таким образом, из проведенного исследования следует, что адсорбционная способность исходных диатомитов низкая и без предварительной обработки можно использовать в сорбционных процессах лишь диатомит Арзнийского месторождения. Однако его фильтрационная способность, как и исходных диатомитов остальных месторождений, низкая, поэтому для успешного использования диатомитов необходимо их модифицирование с целью улучшения их сорбционных и фильтрационных свойств.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԵՐԻ ԴԻԱՏՈՄԻՏՆԵՐԻ ԱԿՍՈՐԲՅՈՒՆ-
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Է. Ք. ԱՆԱԿՅԱՆ, Հ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ,
Ա. Հ. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ, Թ. Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ և Ե. Հ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ

Կատարված է Հայաստանի տարբեր հանքավայրերի բնական դիատոմիտների քիմիական, հանքաբանական անալիզը: Ուսումնասիրված է նրանց ադսորբցիոն-կառուցվածքային և այլ ֆիզիկո-քիմիական բնութագրերը: Հայտնաբերված են դիատոմիտների զրահներին բնորոշ ծակոտիներ:

Հիմնավորված է դիատոմիտների մոդիֆիկացման անհրաժեշտությունը՝ նրանց որպես ադսորբենտներ կիրառելու համար:

STUDY OF ADSORPTION-STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF DIATOMITE DEPOSITES OF ARMENIA

G. G. MARTIROSSIAN, E. B. HOVSEPIAN, E. Ch. ANAKCHIAN, A. G. MANUKIAN,
A. G. MIKAELIAN, T. A. AVAKIAN and N. O. ZULUMIAN

Chemical and mineralogical analysis of natural diatomites of Armenian deposits have been carried out. Their sorbtion-structural and other physico-chemical characteristics have been studied. Pores typical for diatom's armours have been brought to light. The modification necessity of starting diatomites being used as adsorbents has been substantiated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Авакян Т. А.* — Диатомиты Сисианского месторождения АрмССР, Ереван, АН АрмССР, 1974.
2. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве/Под ред. Петрова В. П., М., Недра, 1976.
3. Кремнистые породы СССР/Под ред. Дистанова У. Г., Казань, Татарское книжное изд., 1976.
4. *Попов М. Т., Арутюнян Л. И., Гамбарян С. Г., Абовян С. Б., Бабалян С. Г.* — Материалы VII Республиканского совещания по неорганической химии. Ереван, 1982, с. 57.
5. *Рыжков Е. И., Горецкий Ю. К.* — Происхождение и классификация кремневых опаловых пород. Диатомиты и трепелы. Росхимиздат, 1945.
6. *Грег С., Синг К.* — Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., Мир, 1970.
7. *Чмутьов К. В.* — Коал. ж., 1948, т. 10, № 1, с. 47.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 363—367 (1989 г.)

УДК 620.193.41

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И ХРОМИСТОЙ СТАЛИ В РАЗБАВЛЕННОМ СИЛИКАТНОМ ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

А. Р. ОГАНЕСЯН и В. Н. ОВЧИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

На основании изучения ряда коррозионно-электрохимических характеристик хромистой стали и её компонентов—железа и хрома в разбавленном силикатном щелочном растворе сделан вывод, что при потенциалах, положительнее потенциала перепассивации хрома, на стали образуются пассивирующие слои шпильной структуры, обладающие высокими защитными свойствами.

Рис. 3, библи. ссылок 12.

В настоящей работе исследовано коррозионно-электрохимическое поведение хромистой стали 08X17T и её основных составляю-

щих — железа и хрома в разбавленном силикатном щелочном растворе (СЩР). Выполненные ранее работы относились к концентрированным щелочным растворам [1—3].

Для исследования анодного поведения стали и компонентов были сняты кривые потенциал—скорость растворения в СЩР с 10 г/л NaOH и силикатным модулем $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1$, причем количества прокорродировавших металлов определяли после удаления SiO_2 и разделения компонентов в растворе [4], в котором предварительно выдержали образец при данном потенциале в течение 3 ч.

Были изучены кинетические зависимости токов растворения стали и компонентов в области потенциалов от $-1,4$ до $0,7$ В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) при прямом и обратном ходе потенциостатических кривых, кривые спада потенциала и катодного восстановления.

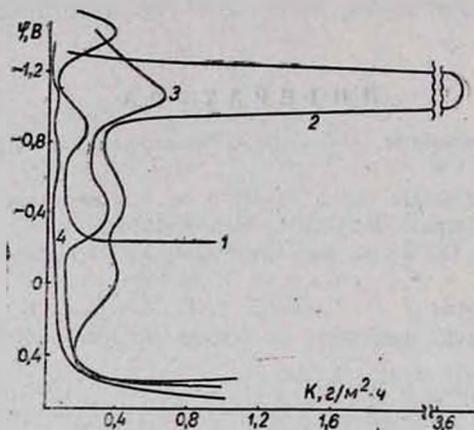


Рис. 1. Кривые потенциал—коррозия в СЩР: 1 — Cr индивидуальный, 2 — Fe индивидуальное, 3 — Fe из стали 08X17T, 4 — Cr из стали 08X17T.

При рассмотрении кривых парциального растворения Fe и Cr из стали можно отметить, что они сильно различаются от их индивидуальных характеристик. Так, если чистый хром максимально растворяется при $-1,4$ В и его пассивное состояние охватывает потенциалы $-1,2 \div -0,2$ В, то на кривых парциального растворения Cr отсутствует пик скорости растворения при $-1,4$ В, а пассивное состояние сохраняется вплоть до $0,6$ В (рис. 1, кр. 1,4). Рассчитанный на основе экспериментально полученного значения потенциала начала пассивации Cr стандартный потенциал образования пассивирующего соединения ($-1,1 \div -1,05$ В), которому соответствует $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [5], подтверждает данные работы [6].

Максимум скорости растворения Fe из стали при $-1,0$ В почти в пять раз меньше соответствующей скорости растворения чистого железа; в области пассивного состояния на кр. 2 имеются две зоны пассивности [7], при $-0,4 \div -0,2$ В на кр. 3 наблюдается ускорение коррозионного процесса, а затем разкое его замедление. Перепассивация происходит при $0,6$ В (рис. 1).

Эти результаты можно объяснить, исходя из электронного строения и первоначального соотношения компонентов стали, а также возможных структурных образований на поверхности в области пассивного состояния.

Исходя из количественного соотношения атомов Cr и Fe в стали (1:4,5) и строения их *d*-электронных подуровней, можно предположить, что компоненты в сплаве распределены не хаотично, а являют собой упорядоченную структуру, в которой каждый атом хрома координирует вокруг себя пять атомов железа. Об упорядоченности кристаллической решетки в твердом растворе указывается также в работе [8].

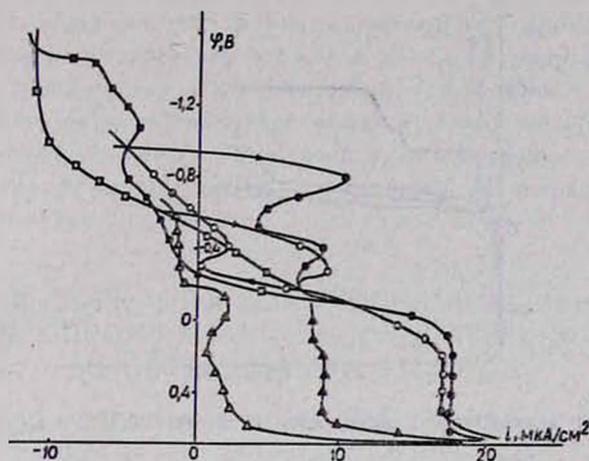


Рис. 2. Потенциостатические кривые прямого и обратного хода для Fe, Cr и стали 08X17T в СЦР при 80° (построены по стационарным значениям токов): ● — Fe, прямой ход, ○ — Fe, обратный ход, ■ — Cr, прямой ход, □ — Cr, обратный ход, ▲ — 08X17T, прямой ход, △ — 08X17T, обратный ход.

Рассмотрим с указанных позиций коррозионное поведение стали при характерных потенциалах. При потенциалах активного растворения хрома «выпадение» его атомов из кристаллической решетки на поверхности повлечет за собой растворение окружающих его атомов железа. Сильное растворение Fe, а следовательно, и стали в целом, в области активного растворения железа будет тормозиться за счет связывания его по координационному механизму атомами хрома. В области пассивного состояния на поверхности образуется защитная пленка сложного состава и строения [9, 10]. О защитных свойствах пленки свидетельствует наличие гистерезиса при снятии потенциостатических кривых прямого и обратного хода, причем вышеуказанные свойства сильнее с ростом величины относительного уменьшения скорости анодного процесса при обратном ходе (рис. 2). Токи поляризации при прямом ходе стабилизируются за 1,5—3 мин, тогда как при обратном ходе на это требуется 10 с. Стационарный потенциал устанавливается в пассивной области независимо от потенциала предварительной поляризации, причем чем положительнее последний, тем быстрее стабилизируется потенциал.



По данным электронной спектроскопии [11], на хромистой стали образуется двуслойная пленка, внешний слой которой состоит преимущественно из $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а внутренний, шпинельный, имеет состав $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$. Облагораживание потенциала в пассивной области до $-0,2 \text{ В}$ приведет к незначительному увеличению содержания хрома в поверхностной пленке, защитные свойства которой определяются здесь главным образом свойствами окисла железа. При потенциалах положительнее $-0,2 \text{ В}$ сталь переходит в устойчивое пассивное состояние,

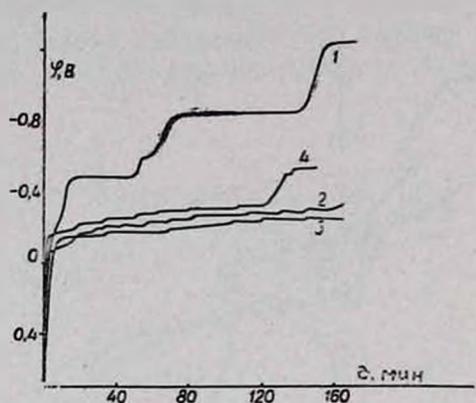


Рис. 3. Кривые катодного заряжения для стали 08Х17Т в СЩР при 80° :

- 1 — $\varphi_{\text{пред.}} = 0,7 \text{ В}$, $\tau_{\text{пред.}} = 1 \text{ ч}$, $i = 3 \text{ мкА/см}^2$;
- 2 — $\varphi_{\text{пред.}} = 0,2 \text{ В}$, $\tau_{\text{пред.}} = 0,5 \text{ ч}$, $i = 20 \text{ мкА/см}^2$;
- 3 — $\varphi_{\text{пред.}} = 0,4 \text{ В}$, $\tau_{\text{пред.}} = 0,5 \text{ ч}$, $i = 20 \text{ мкА/см}^2$;
- 4 — $\varphi_{\text{пред.}} = 0,0 \text{ В}$, $\tau_{\text{пред.}} = 0,5 \text{ ч}$, $i = 20 \text{ мкА/см}^2$.

обусловленное образованием шпинели с значительным содержанием хрома и сохраняющееся вплоть до $0,6 \text{ В}$, чего не наблюдалось в концентрированных СЩР [3]. На возникшее пассивное состояние оказывали также влияние присутствующие в растворе силикатные ионы, особенности защитного действия которых изучались в работе [12].

Задержки потенциалов на кривых катодного заряжения связаны с последовательным восстановлением поверхностных соединений (рис. 3). Особый интерес представляет первая задержка на кр. 1 ($-0,18 \div -0,25 \text{ В}$), обеспечивающая, несмотря на незначительную толщину (25% от общей толщины защитного слоя), устойчивость пассивного состояния при потенциалах положительнее $-0,2 \text{ В}$. Более детальное изучение этого участка при меньших плотностях катодного тока (кр. 2—4) показало, что он состоит из ряда ступенек, характеризующихся шпинельными окислами с близкими электрохимическими свойствами.

Рост потенциала и продолжительности предварительной анодной поляризации приводит к возникновению более толстых слоев. Расчеты показали, что максимальная толщина пассивирующей пленки при описанных режимах предварительной обработки составляет $\sim 700 \text{ \AA}$.

Таким образом, установлено, что в разбавленных СЩР на хромистой стали 08Х17Т в области потенциалов перепассивации чистого

хрома образуются пассивирующие слои с высокими защитными свойствами, представляющие собой, по-видимому, смесь шпинельных оксидов хрома и железа.

ՆՈՍՐ ՍԻԼԻԿԱՏԱ-ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՑՈՒՄ ԵՐԿԱԹԻ, ՔՐՈՄԻ ԵՎ ՔՐՈՄ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈՂՊՍՏԻ ԿՈՌՈԶԻՈՆ-ԷԼԵԿՏՐՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԱՐՔԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ Ե Վ. Ն. ՕՎՉՅԱՆ

Նստրացված սիլիկատային հիմնային լուծույթում քրոմ պարունակող պողպատի և նրա բաղադրիչների՝ երկաթի և քրոմի մի շարք կոռոզիոն-էլեկտրոքիմիական բնութագրերի ուսումնասիրման հիման վրա բացատրված է այն հետևությունը, որ պոտենցիալների դեպքում, որոնք առավել դրական են, բան քրոմի վերապասիվացումը, պողպատի վրա առաջանում են շպինելային կառուցվածքի պասիվացնող շերտեր, որոնք կրում են բարձր պաշտպանական հատկություններ:

STUDY OF CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR
OF IRON, CHROMIUM AND CHROMIC STEEL IN DILUTE
SILICATE ALKALINE SOLUTION

A. R. HOVHANNISSIAN and V. N. OVCHIAN

The corrosion-electrochemical characteristics of chromic steel and its components such as iron and chromium, have been studied in dilute silicate alkaline solution. It has been found that at potentials more positive than the passivation potential of chromium a passivating film with spinel structure is formed on the steel displaying high protective properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фокин М. Н., Журавлев В. К., Мосолов А. В., Мазурин И. И. — Защита металлов от коррозии в хим. промышленности, М., Металлургия, 1979, с. 30.
2. Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Седракян С. М., Даниельянц Л. С., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 88.
3. Овчян В. Н., Даниельянц Л. С., Седракян С. М., Аванесова Л. М., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 93.
4. Книпович Ю. В., Морачевский Ю. В. — Анализ силикатов, Л., Научно-технич. литература, 1956, с. 401.
5. Рабинович В. А., Хавин Э. Я. — Краткий химический справочник, Л., Химия, 1978, с. 332.
6. Lee J. B. — Corrosion, USA, 1981, v. 37, № 8, p. 467.
7. Парпуц И. В., Сухотин А. М. — Защита металлов, 1985, т. 21, № 6, с. 953.
8. Меськин В. С. — Основы легирования стали, М., Металлургия, 1964, с.
9. Журавлев В. К., Аратова Е. М., Розенфельд А. М. — Сб. научн. тр. ВНИИ по защите металлов от коррозии, 1977, № 5, с. 9.
10. Степанян Ц. Р., Зулумян Н. О., Анакчян Э. А., Оганесян А. Р., Овчян В. Н. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 255.
11. Olefford D., Fischmeister H. — Corrosion sci., 1975, v. 13, № 11-12, p. 697.
12. Оганесян А. Р., Овчян В. Н. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 12, с. 737.

ТРЕХФАЗНЫЕ ЖИДКИЕ СИСТЕМЫ ТИПА ВОДНЫЙ РАСТВОР СУЛЬФАТА АММОНИЯ—АЦЕТОН—ГЕКСАН. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФАЗ

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

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко
Фармацевтический институт, Пятигорск

Поступило 23 II 1988

Установлены условия образования жидких трехфазных систем: водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан, когда объем водного раствора соли превышает исходные объемы органических растворителей и образующихся органических фаз. Выявлена зависимость химического состава равновесных фаз от концентрации электролита-высаливателя и от соотношения объемов воды и органических растворителей.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 8.

Полученные нами трехфазные экстракционные системы (ТЭС) типа водный раствор электролита—полярный и неполярный органические растворители [1] можно применить для разделения триад металлов [2], трех органических веществ [3] и отдельного концентрирования элементов [4]. Вместе с тем, для выяснения механизма трехфазной экстракции, концентрирования и условий, оказывающих на них влияние, необходимо было изучить химический состав каждой из фаз ТЭС, когда объем водного раствора соли превышает исходные объемы органических растворителей и образующихся фаз. В работе [5] приведен химический состав фаз в условиях равенства их объемов. Между тем, несомненный интерес представляют не полученные данные о химическом составе в каких-то строго фиксированных условиях, а воздействие на него конкретного компонента, входящего в состав ТЭС, таких как концентрация электролита-высаливателя, соотношения объемов органических и водной фаз. Это и явилось предметом исследования данной работы.

Методика эксперимента

Методика эксперимента при изучении ТЭС, предназначенных для концентрирования, была следующей. В делительную воронку емкостью 500 мл (100 мл) вводили от 20 до 150 мл 2,34 М водного раствора сульфата аммония, 10 мл гексана и от 4 до 23 мл ацетона. Содержимое воронки перемешивали 5 мин. После расслоения (3 мин) фазы разделяли. Органические фазы переносили в мерные цилиндры с ценой деления 0,1 мл и измеряли их объемы.

При изучении влияния концентрации сульфата аммония на химический состав равновесных фаз поступали следующим образом. В делительную воронку емкостью 50 мл вводили 20 мл водного раствора

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с возрастающей концентрацией последнего (от 0,2 до 2,34 М), 10 мл ацетона и 5 мл гексана. Содержимое воронки перемешивали 5 мин. После расслоения фазы разделяли и измеряли их объемы мерным цилиндром с ценой деления 0,1 мл. Эксперимент состоял из двух серий. В одной из них определяли содержание воды в фазах II и III, титруя воду по методу Фишера [6], в другой серии опытов (проводившихся в аналогичных условиях) — содержание в этих фазах гексана, используя методику, описанную в работе [7]. Количество ацетона в каждой фазе ТЭС определяли по разности. Концентрацию сульфат-ионов определяли по методике, описанной в работе [8], в водной и ацетоновой фазах (из водной фазы бралась аликвотная часть 1 мл; ацетоновая фаза анализировалась вся).

Все исследования проводились при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Представленные на рис. 1 диаграммы показывают зависимость объемов равновесных гексановой и ацетоновой фаз от исходного объема ацетона. Во всех трех случаях исходный объем гексана оставался неизменным (10 мл), равно как и концентрация высаливателя

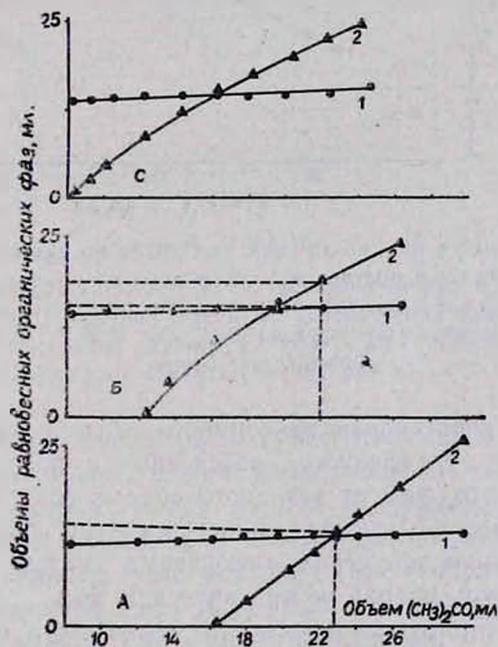


Рис. 1. Изменение объемов верхней (1) и средней (2) органических фаз в ТЭС в зависимости от количества вводимого ацетона при постоянных объемах гексана и воды. Исходные объемы: C_6H_{14} — 10 мл; H_2O — 150 мл (А), 100 мл (Б), 50 мл (С). $C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 2,34 \text{ М}$.

(сульфата аммония) — 2,34 М. Из данного рисунка видно, что по мере увеличения количества вводимого в систему ацетона происходит насыщение ацетоном водной фазы. По достижении критического значения концентрации растворенного в воде ацетона происходит обра-

зование средней фазы. Точка пересечения кривых на диаграммах соответствует условиям получения ТЭС, у которых объемы органических фаз равны. Например, если взять 150 мл 2,34 М водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 10 мл гексана (рис. 1 А), то для получения ТЭС с равными органическими фазами необходимо ввести в систему 23 мл ацетона. В образовавшейся трехфазной системе объемы верхней и средней фаз будут равными по 13 мл каждая. Полученные ТЭС перспективны для отдельного концентрирования, причем степень концентрирования веществ должна зависеть как от их природы, так и от объемов фаз. Поэтому представляет интерес и получение ТЭС с различными соотношениями объемов равновесных фаз. Так, если смешать 100 мл 2,34 М водного раствора сульфата аммония, 10 мл гексана и 22 мл ацетона, получим трехфазную систему, у которой объем верхней фазы будет равен 15 мл, а объем средней фазы—20 мл.

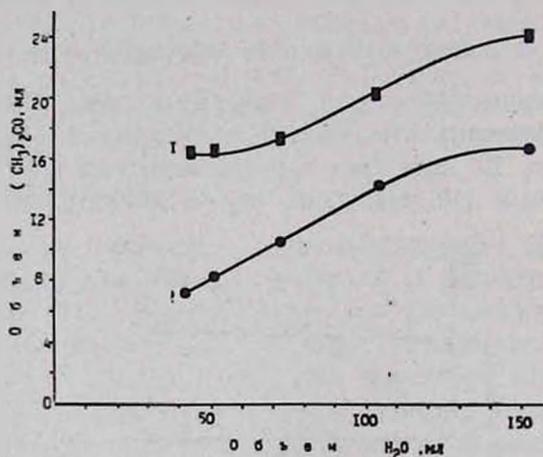


Рис. 2. Зависимость объема ацетона, необходимого для начала трехфазного расслоения (2) и получения двух равных по объему органических фаз (1), от исходного объема водного раствора. Исходный объем гексана 10 мл. Исходная концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2,34 М. Время контактирования фаз 5 мин.

На рис. 2 представлена зависимость объема ацетона, необходимого для начала трехфазного расслоения и получения равных по объему органических фаз, от исходного объема водного раствора электролита-высаливается. Представленные на этом рисунке диаграммы определяют условия получения трехфазных систем в широком диапазоне соотношений водной и органических фаз.

Рис. 3 иллюстрирует зависимость химического состава водной и органических фаз ТЭС от концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в водном растворе. Общий объем системы составляет 35 мл, из них 20 мл водного раствора соли, 10 мл ацетона и 5 мл гексана. Единственным изменяющимся параметром является концентрация соли в воде. Из рис. 3 следует, что при концентрации сульфата аммония в воде 0,98 М и менее и соотношении исходных объемов растворителей водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: ацетон : гексан, равном 4 : 2 : 1, получить ТЭС не-

возможно, т. к. в равновесии будет существовать только двухфазная система; причем органическая фаза на 78% состоит из гексана и на 22% из ацетона. Остальная часть ацетона растворяется в воде. При увеличении концентрации сульфата аммония с 0,98 до 1,06 М происходят образование и скачкообразный рост средней фазы. Соответственно скачкообразно уменьшается объем водной фазы. Уменьшение объема водной фазы сопровождается относительным увеличением концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в ней. Так, если в начале трехфазного расщепления при исходной концентрации сульфата аммония 0,98 М его равновесная концентрация в водной фазе ТЭС составляла 0,60 М, то

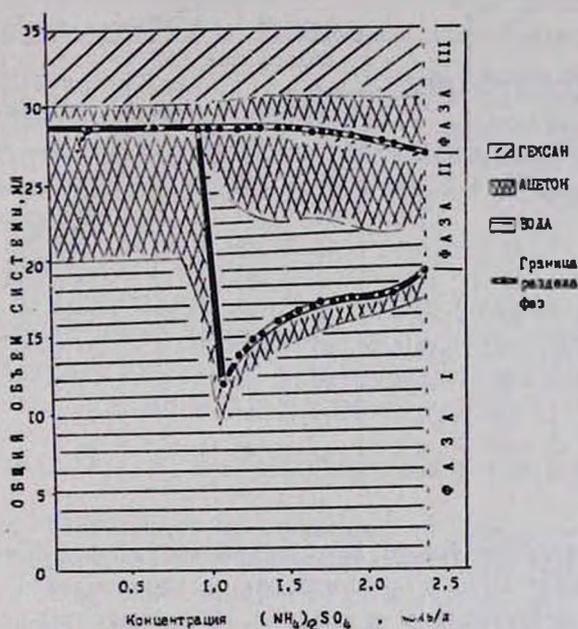


Рис. 3. Зависимость химического состава равновесных фаз ТЭС водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —ацетон—гексан от концентрации сульфата аммония в водной фазе. Исходные объемы, мл: H_2O — 20; $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ — 10; C_6H_{14} — 5. Время контактирования фаз 5 мин.

увеличение исходной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до 1,06 М и одновременное уменьшение объема водной фазы влечет за собой рост концентрации сульфата аммония в ней до 1,40 М. Процесс увеличения концентрации сульфата аммония в водной фазе приводит к снижению растворимости в данной фазе ацетона. Таким образом, ацетон, вода и небольшое количество соли (0,04—0,28 М), вследствие невозможности растворения данной смеси ни в гексановой, ни в водной фазах, образуют самостоятельную среднюю фазу. Максимальная концентрация соли в средней фазе наблюдается в момент образования данной фазы. Дальнейший рост концентрации сульфата аммония в водной фазе еще более уменьшает растворимость ацетона в воде. Ацетон «выталкивается» из воды; в средней фазе его концентрация растет. По мере роста концентрации высаливателя в водной фазе его концентрация в средней фазе уменьшается и дости-

гает предельного значения 0,4—0,5 М, что, в свою очередь, является предпосылкой для роста взаимной растворимости гексана в относительно «обезвоженной» и «обессоленной» средней фазы. Так, если в начале трехфазного расслоения состав верхней фазы был следующим: 75% гексана и 25% ацетона, то при концентрации сульфата аммония в воде 2,34 М содержание гексана уменьшается до 54%, а ацетона увеличивается до 46%.

Таблица

Влияние соотношения исходных объемов воды и органических растворителей в ТЭС 2,12 М водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан на химический состав равновесных фаз

Исходный объем, мл			Равновесные органические фазы							
2,12 М водный раствор (NH ₄) ₂ SO ₄	ацетон	гексан	фаза II				фаза III			
			объем, мл	содержание, %			объем, мл	содержание, %		
				вода	ацетон	гексан		вода	ацетон	гексан
20	10	10	7,0	43	46	11	14,5	—	37	63
25	10	10	7,6	44	47	9	13,1	—	30	70
40	10	10	6,1	46	38	16	13,5	—	33	67
50	5	10	11,0	60	31	9	14,0	—	36	64
50	10	10	4,0	42	33	25	12,4	—	28	72
50	20	10	19,5	40	53	7	11,0	—	37	67
30	10	5	10,5	49	45	6	7,2	—	39	61
30	10	10	7,4	42	47	11	13,8	—	34	66
30	10	15	5,0	44	46	10	20,0	—	27	73

Нами исследован также химический состав фаз ТЭС при различных соотношениях воды и органических растворителей. Результаты этих исследований представлены в таблице. Из данных таблицы следует, что при повышении степени концентрирования, т. е. при увеличении объема водной фазы по сравнению с объемами органических фаз, происходит изменение химического состава фаз. В верхней фазе увеличивается относительное содержание гексана и соответственно пропорционально уменьшается содержание ацетона. В средней фазе при этом происходит процесс, обратный вышеописанному. Содержание воды в средней фазе лишь незначительно повышается (с 43 до 46%).

Если исходные объемы водного раствора сульфата аммония и гексана оставить неизменными, а увеличивать только исходный объем ацетона, то это повлечет за собой снижение содержания воды в средней фазе и повышение содержания в ней ацетона. Что же касается верхней фазы, то здесь отмечаются вначале рост, а затем падение процентного содержания гексана.

При фиксированных исходных объемах водного раствора (NH₄)₂SO₄ и ацетона увеличение исходного объема гексана приводит к росту объема верхней фазы, в которой доминирующим компонентом становится гексан. Объем средней фазы при этом уменьшается,

причем в ней происходит и перераспределение содержания компонентов: уменьшается содержание воды, увеличивается содержание гексана. Практически неизменным остается лишь относительное содержание ацетона.

**ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԶՐԱՑԻՆ ԼՈՒՅՈՒՅԹ-ԱՑԵՏՈՆ-ՀԵՔՍԱՆ ՏՐՊԻ
ԵՌԱՑԱԶ ԶՐԱՑԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐ: ՖԱԶԵՐԻ ԳՈՑԱՑՄԱՆ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ**

Վ. Ա. ՖՐԱՆԿՈՎՍԿԻ, Մ. Ս. ԲՈՆԴԱՐԵՆԿՈ և Է. Տ. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ

Հաստատված են ամոնիումի սուլֆատի ջրային լուծույթ-ացետոն-հեքսան հոսաֆազ ջրային համակարգերի գոյացման պայմանները: Հայտնաբերված է հավասարակշիռ ֆազերի քիմիական կառուցվածքի կախվածությունը էլեկտրոլիտի-աղարկիչի խտությունից և ջրի ծավալի ու օրգանական լուծիչների հարաբերակցությունից:

**AQUEOUS SOLUTION OF AMMONIUM SULFATE—ACETONE—
HEXANE TYPE THREE-PHASE LIQUID SYSTEM.
REGULARITIES OF THEIR FORMATION AND CHEMICAL
COMPOSITIONS OF PHASES**

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

It has been established the conditions of formation of aqueous solution of ammonium sulfate—acetone—hexane liquid three-phase system when a volume of aqueous solution of salt exceeds the starting volumes of organic solvents and the conditions of forming organic phases, as well. It has been brought to light the dependence of chemical composition of being in equilibrium phases on concentration of electrolyte (salting out agent) and on water and organic solvents volumes ratio as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. № 1158890 (1985), СССР/Пятницкий И. В., Франковский В. А. — Бюлл. изобр. 1985, № 20.
2. Авт. свид. № 1165420 (1985), СССР/Пятницкий И. В., Франковский В. А. — Бюлл. изобр. 1985, № 25.
3. Франковский В. А., Пятницкий И. В., Бондаренко М. С. — ЖАХ, 1988, т. 43, № 3, с. 511.
4. Пятницкий И. В., Савицкий В. Н., Франковский В. А., Пелешенко В. И., Осадчий В. И. — Укр. хим. журн., 1986, т. 52, № 1, с. 44.
5. Франковский В. А., Пятницкий И. В., Алейнова А. П., Бондаренко М. С. — Укр. хим. ж., 1987, т. 53, № 8, с. 851.
6. Губен—Вейль — Методы органической химии. Методы анализа. Изд. 2-е, М., Химия, 1967, т. 2, с. 956.
7. Губен—Вейль. — Методы органической химии, М., Госхимиздат, 1963, т. 2, с. 1032.
8. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. Семенова А. Д., Л., Гидрометеоздат, 1977, с. 121.

СИНТЕЗ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОЛОФОСФАТОВ И БЕТАИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А. С. ПОГОСЯН, А. М. ТОРГОМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

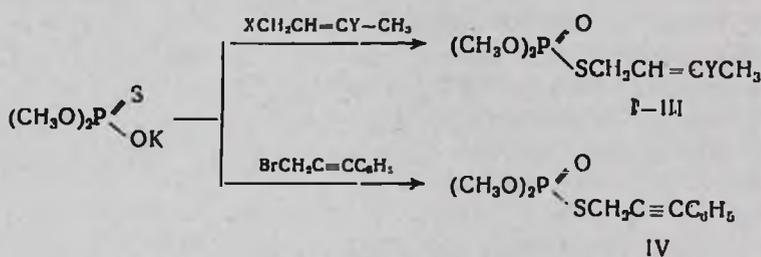
Поступило 4 II 1988

Синтезирован ряд тиолофосфатов с β,γ -непределённой группой. Осуществлен переход от β,γ -непределённых тиолофосфатов с триметиламмониевой группой в δ -положении к внутренним солям. Установлено, что легкость перехода в бетани в сильной степени зависит от строения радикалов в алкоксильных группах.
Библ. ссылок 6.

В предыдущих сообщениях в поисках новых фосфорорганических пестицидов нами был синтезирован ряд 0,0-диэтилтиолофосфатов с двойной связью в β -положении к атому серы [1, 2].

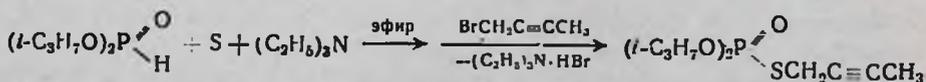
В продолжение этих исследований в настоящей работе осуществлен синтез ряда 0,0-диметил-, 0,0-дипропил- и 0,0-диизопропилтиолофосфатов с β,γ -непределёнными группами.

Взаимодействием эквимольных количеств диметилтиофосфата калия с соответствующими непределёнными галогенидами получены тиолофосфаты с бутен-2-, 3-метилбутен-2-, 3-хлорбутен-2- и 3-фенилбутин-2-ильными группами с хорошими выходами.



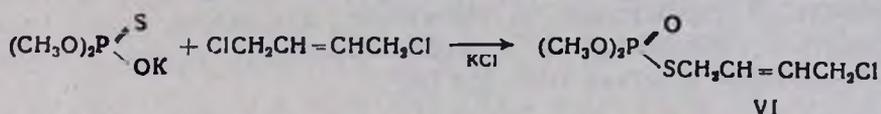
X = Br; Y = H (I); X = Cl; Y = CH₃ (II), Cl (III).

Реакцией эквимольных количеств диизопропилфосфата с элементарной серой и триэтиламином в эфире [3] и дальнейшим прибавлением 1-бромбутена-2 синтезирован 0,0-диизопропил-S-(бутин-2-ил)тиофосфат.

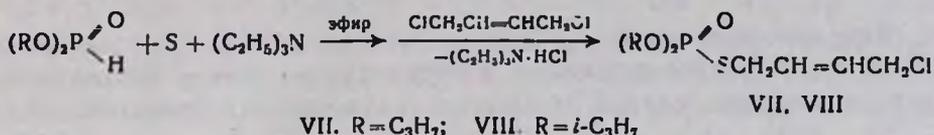


С целью получения разнообразных δ -функционально замещенных тиолофосфатов с β,γ -двойной связью исходя из 1,4-дихлорбутена-2 получены 0,0-диметил-, 0,0-дипропил- и 0,0-диизопропилтиолофосфаты с аллильным атомом хлора в δ -положении.

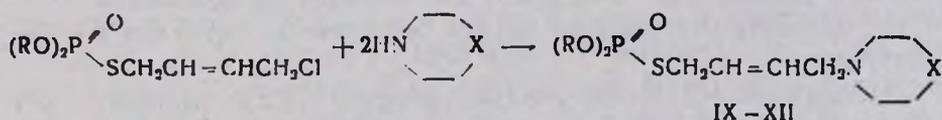
Взаимодействие 5-кратного избытка 1,4-дихлорбутена-2 с диметилтиофосфатом калия в метаноле привело к образованию соответствующего δ-хлортиолофосфата с выходом 55%.



0,0-Дипропильный и 0,0-диизопропильный аналоги были получены взаимодействием соответствующих вторичных фосфитов с элементарной серой и триэтиламином в эфире с дальнейшим прибавлением 1,4-дихлорбутена-2 в 5-кратном избытке.

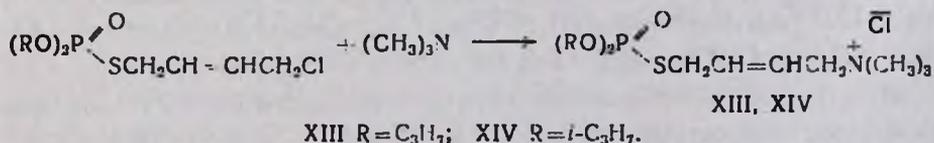


Следует отметить, что тиолофосфаты VI—VIII получены в виде смеси *цис*-, *транс*-изомеров. Аналогично работе [2] был осуществлен переход от тиолофосфатов VI—VIII к их δ-аминопроизводным. Установлено, что они легко реагируют с пиперидином и морфолином в эфирном растворе с образованием соответствующих аминотиолофосфатов с высокими выходами.

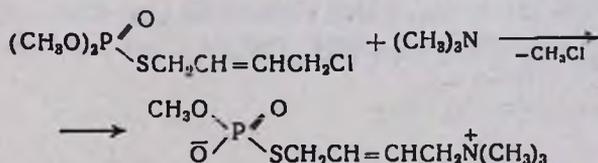


IX R = CH₃, X = CH₂; X R = CH₃, X = O; XI R = *i*-C₃H₇, X = CH₂;
XII. R = *i*-C₃H₇, X = O.

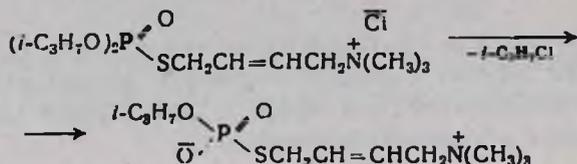
Интересные данные были получены при изучении взаимодействия описанных δ-хлортиолофосфатов с триметиламином. В случае 0,0-дипропил- и 0,0-диизопропилтиолофосфатов, по аналогии с работой [2], были получены соответствующие функционально замещенные аммониевые соли с двойной связью в β,γ-положении.



В отличие от этого реакция же 0,0-диметил-S-(4-хлорбутен-2-ил)-тиофосфата (VI) с триметиламином уже при комнатной температуре сопровождалась отщеплением метилхлорида и образованием бетаина с отрицательным зарядом на атоме кислорода и положительным аммониевым центром.



В предыдущих сообщениях [4, 5] нами были описаны аналогичные аммониевые и фосфониевые бетаины, полученные из сходно построенных 0,0-диэтилтиофосфатов. Однако для их образования требовалось нагревание при 140°. Очевидно, легкость перехода в бетаин в сильной степени зависит от строения алкильных групп у атома кислорода. В соответствии со сказанным диизопропильный аналог упомянутого тиофосфата с триметиламмониевой группой в δ -положении переходит в бетаин лишь при 160°.



Дипропильный аналог не подвергается изменению даже при этой температуре, при более высокой же температуре, хотя и отщепляется хлористый пропилен, однако разлагается с отщеплением триметиламина.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР — на „Perkin Elmer R12B“ с рабочей частотой 60 МГц, ГЖХ проводилась на приборе „Хром-4“ с пламенно-ионизационным детектором $V = 60$ мл/мин (гелий), носитель — 5% SE-30 на хроматоне N-AW 0,160—0,200 мм, промытый кислотой, $l = 2$ м, $d = 3$ мм, температура колонки 40°.

О,О-Диметилтиофосфат калия получен по известному методу [6].

О,О-Диметил-S-(бутен-2-ил)тиофосфат (I). — К раствору 7,2 г (0,04 моля) О,О-диметилтиофосфата калия в 80 мл метанола по каплям прибавляли 5,4 г (0,04 моля) 1-бромбутена-2. Смесь перемешивали 6 ч. Затем осадок отфильтровывали, отгоняли метанол, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 4,0 г (52,0%) соединения I с т. кип. 114—115°/1 мм, $n_D^{17} 1,4790$. Найдено %: С 36,23; Н 6,53; Р 15,11. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{PO}_3\text{S}$. Вычислено %: С 36,73; Н 6,63; Р 15,81. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1640 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , $\delta, \text{м. д.}$: 5,4—5,7 м (2H, CH=CH), 3,8 д (6H, POCH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 12,0$ Гц), 3,45 д. д (2H, SCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 12,7$ Гц, $J_{\text{HH}} = 7,1$ Гц), 1,65 д (3H, =CHCH₃, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Гц).

О,О-Диметил-S-(3-метилбутен-2-ил)тиофосфат (II) получен аналогично предыдущему. Из 4,5 г (0,025 моля) О,О-диметилтиофосфата калия и 2,6 г (0,025 моля) 1-хлор-3-метилбутена-2 получено 2,5 г (48,4%) соединения II с т. кип. 100—102°/1 мм, $n_D^{17} 1,4890$. Найдено %: С 39,86; Н 6,90; Р 14,09. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{PO}_3\text{S}$. Вычислено %: С 40,00; Н 7,14; Р 14,76. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , $\delta, \text{м. д.}$: 5,3 т (1H, =CH, $J_{\text{HH}} = 7,3$ Гц), 3,8 д (6H, $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$, $^3J_{\text{PH}} = 12,0$ Гц), 3,45 д. д (2H, SCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 12,7$ Гц, $J_{\text{HH}} = 7,1$ Гц), 1,8 с [6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$].

О,О-Диметил-S-(3-хлорбутен-2-ил)тиофосфат (III) получен аналогично предыдущему. Из 4,5 г (0,025 моля) *О,О*-диметилтиофосфата калия и 3,1 г (0,025 моля) 1,3-дихлорбутена-2 получено 2,6 г (45,6%) соединения III с т. кип. 125–126°/1 мм, n_D^{17} 1,4998. Найдено %: С 30,94; Н 5,10; Р 13,03. $C_6H_{12}PO_3SCl$. Вычислено %: С 31,23; Н 5,20; Р 13,44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д.: 5,3 т (1H, =CH, $J_{HH} = 7,3$ Гц), 3,8 д (6H, $POCH_2$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц), 3,45 д. д (2H, SCH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц, $J_{HH} = 7,1$ Гц), 2,0 с (3H, $CH_3C=$).

О,О-Диметил-S-(3-фенилпропин-2-ил)тиофосфат (IV) получен аналогично предыдущему. Из 9,9 г (0,055 моля) *О,О*-диметилтиофосфата калия и 10,7 г (0,055 моля) 1-бром-3-фенилпропина-2 получено 4,3 г (30,8%) соединения IV с т. кип. 156–158°/1 мм, n_D^{20} 1,5752. Найдено %: С 51,43; Р 11,95. $C_{11}H_{13}PO_3S$. Вычислено %: С 51,56; Р 12,10. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2230 (C≡C), 1580 (G_6H_5), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, δ , м. д.: 7,4 м (5H, C_6H_5), 3,8 д (6H, $POCH_2$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц, $J_{HH} = 7,1$ Гц), 3,45 д (2H, SCH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц).

О,О-Диизопропил-S-(бутин-2-ил)тиофосфат (V). К смеси 7,47 г (0,045 моля) диизопропилфосфита и 1,44 г (0,045 моля) серы в 30 мл абс. эфира при перемешивании по каплям прибавляли 4,5 г (0,045 моля) триэтиламина. Реакция протекает экзотермично, поэтому прибавление проводили очень медленно. После прибавления всего количества триэтиламина полученный желтый раствор перемешивали еще 1 ч, затем прибавляли 4 г (0,045 моля) 1-бромбутина-2. Смесь при перемешивании кипятили 5 ч, осадок отфильтровывали, отгоняли эфир, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,8 г (34,2%) соединения V с т. кип. 116°/1 мм, n_D^{17} 1,4816. Найдено %: С 47,82; Н 7,41; Р 12,04. $C_{10}H_{18}PO_3S$. Вычислено %: С 48,00; Н 7,60; Р 12,40. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2240 (C≡C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д.: 4,7 д. к [2H, $POCH(CH_3)_2$, $^3J_{PH} = 9,2$ Гц, $J_{HH} = 6,8$ Гц], 3,5 д. к (2H, CH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц, $J_{HH} = 2,7$ Гц), 1,8 т (3H, =CCH₃), 1,3 д [12H, $POCH(CH_3)_2$, $J_{HH} = 7,0$ Гц].

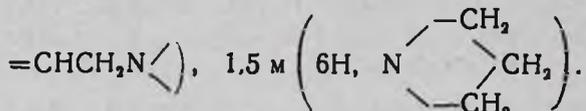
О,О-Диметил-S-(4-хлорбутен-2-ил)тиофосфат (VI) получен аналогично соединению I. Из 19,8 г (0,11 моля) *О,О*-диметилтиофосфата калия и 68,7 г (0,55 моля) 1,4-дихлорбутена-2 получено 13,8 г (54,8%) соединения VI с т. кип. 126–128°/1 мм, n_D^{17} 1,5108. Найдено %: С 30,98; Н 5,14; Р 13,14. $C_6H_{12}PO_3SCl$. Вычислено %: С 21,23; Н 5,20; Р 13,44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1645 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д.: 5,6–5,9 м (2H, $CH=CH$), 4,18 д (2H, CH_2Cl , $J_{HH} = 6,8$ Гц), 3,8 д (6H, $POCH_2$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц), 3,45 д. д (2H, SCH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц, $J_{HH} = 7,3$ Гц).

О,О-Дипропил-S-(4-хлорбутен-2-ил)тиофосфат (VII) получен аналогично соединению V. Из 16,6 г (0,10 моля) дипропилфосфита, 3,2 г (0,10 моля) серы, 10,1 г (0,10 моля) триэтиламина и 62,5 г

(0,5 моля) 1,4-дихлорбутена-2 получено 14,4 г (50,2%) соединения VII с т. кип. 156—158°/1 мм. n_D^{17} 1,4935. Найдено %: С 41,76; Н 6,70; Р 10,36. $C_{10}H_{10}PO_2SCl$. Вычислено %: С 41,88; Н 6,98; Р 10,83. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д. 5,6—5,9 м (2Н, СН=СН), 1,3—2,0 м (4Н, $POCH_2CH_2CH_3$), 3,45 д. д (2Н, SCH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц, $J_{HH} = 6,8$ Гц), 0,95 т (6Н, $POCH_2CH_2CH_3$).

О,О-Диизопропил-S-(4-хлорбутен-2-ил)тиофосфат (VIII) получен аналогично предыдущему. Из 21,6 г (0,13 моля) диизопропилфосфата, 4,2 г (0,13 моля) серы, 13,1 г (0,13 моля) триэтиламина и 81,25 г (0,65 моля) 1,4-дихлорбутена-2 получено 22,8 г (61,2%) соединения VIII с т. кип. 138—140°/1 мм, n_D^{17} 1,5007. Найдено %: С 41,54; Н 6,83; Р 10,25. $C_{10}H_{10}PO_2SCl$. Вычислено %: С 41,88; Н 6,98; Р 10,83. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д.: 5,6—5,9 м (2Н, СН=СН), 4,6 д. к (2Н, $POCH(CH_3)_2$, $^3J_{PH} = 9,2$ Гц, $J_{HH} = 6,8$ Гц), 4,18 д (2Н, CH_2Cl , $J_{HH} = 6,8$ Гц), 3,45 д. д (2Н, SCH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц, $J_{HH} = 7,3$ Гц).

О,О-Диметил-S-(4-пиперидинобутен-2-ил)тиофосфат (IX). Смесь 3,4 г (0,015 моля) соединения VI и 2,5 г (0,03 моля) пиперидина в 20 мл абс. эфира перемешивали 12 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, из фильтрата удаляли эфир, остаток высушивали под вакуумом. Получено 4,0 г (95,2%) соединения IX. Найдено %: С 47,14; Н 7,61; Р 10,90; N 4,86. $C_{11}H_{22}PO_2SN$. Вычислено %: С 47,31; Н 7,88; Р 11,11; N 5,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, $CDCl_3$, δ , м. д.: 5,6—5,9 м (2Н, СН=СН), 3,45 м (2Н, SCH_2), 3,8 д (6Н, $POCH_3$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц), 2,9 м (2Н,



О,О-Диметил-S-(4-морфолинобутен-2-ил)тиофосфат (X) получен аналогично предыдущему. Из 3,0 г (0,013 моля) соединения VI и 2,3 г (0,026 моля) морфолина получено 3,2 г (92,5%) соединения X. Найдено %: С 44,76; Н 9,21; Р 11,37; N 5,16. $C_{10}H_{16}PO_2SN$. Вычислено %: С 44,94; Н 9,73; Р 11,61; N 5,24. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, $CDCl_3$, δ , м. д.: 5,6—5,9 м (2Н, СН=СН), 3,8 д (6Н, $POCH_3$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц), 3,54 м (6Н, OCH_2 и SCH_3), 2,9 м (2Н, $=CHCH_2N \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\rangle$).

О,О-Диизопропил-S-(4-пиперидинобутен-2-ил)тиофосфат (XI). Аналогично из 6,3 г (0,022 моля) соединения VIII и 3,7 г (0,044 моля) пиперидина получено 7,0 г (94,5%) соединения XI. Найдено %: С 53,35; Н 8,74; Р 8,95; N 4,02. $C_{13}H_{20}PO_2SN$. Вычислено %: С 53,73; Н 8,96; Р 9,25; N 4,18. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д.: 5,6—5,85 м (2Н, СН=СН), 4,6 д. к (2Н, $POCH(CH_3)_2$, $^3J_{PH} = 9,2$ Гц, $J_{HH} = 6,8$ Гц), 3,45 д. д (2Н,

SCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 12,7 \text{ Гц}$, $J_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Гц}$, $2,9 \text{ м}$ (2H , $=\text{CHCH}_2\text{N}^{\leftarrow}$), $2,3 \text{ м}$
 $\left(4\text{H}$, $\text{N}^{\leftarrow} \begin{array}{l} \text{—CH}_2\text{—} \\ \text{—CH}_2\text{—} \end{array} \right)$, $1,4 \text{ м}$ $\left(6\text{H}$, $\text{N}^{\leftarrow} \begin{array}{l} \text{—CH}_2\text{—} \\ \text{—CH}_2\text{—} \end{array} \right)$, $1,25 \text{ д}$ [12H , $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$,
 $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Гц}$].

О,О-Диизопропил-S-(4-морфолинобутен-2-ил)тиофосфат (XII).
 Аналогично из $2,9 \text{ г}$ ($0,01 \text{ моля}$) соединения VIII и $1,7 \text{ г}$ ($0,02 \text{ моля}$)
 морфолина получено $3,1 \text{ г}$ ($93,0\%$) соединения XII. Найдено $\%$:
 С $49,55$; Н $8,21$; Р $9,04$; N $4,10$. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{PO}_4\text{SN}$. Вычислено $\%$: С $49,85$;
 Н $8,31$; Р $9,20$; N $4,15$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O),
 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д. : $5,6\text{—}5,9 \text{ м}$ (2H , $\text{CH}=\text{CH}$),
 $4,6 \text{ д. к}$ [2H , $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{PH}} = 9,2 \text{ Гц}$, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Гц}$], $3,3\text{—}3,7 \text{ м}$
 $(6\text{H}$, OCH_2 , SCH_2), $2,9 \text{ м}$ (2H , $=\text{CHCH}_2\text{N}^{\leftarrow}$), $2,3 \text{ м}$ $\left(4\text{H}$, $\text{N}^{\leftarrow} \begin{array}{l} \text{—CH}_2\text{—} \\ \text{—CH}_2\text{—} \end{array} \right)$,
 $1,25 \text{ д}$ [12H , $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Гц}$].

Хлористый триметил(4-О,О-дипропилфосфонотиобутен-2-ил)-аммоний (XIII).
 Через раствор $3,2 \text{ г}$ ($0,011 \text{ моля}$) соединения VII в 25 мл абс. эфира пропускали при охлаждении водой $0,76 \text{ г}$ ($0,013 \text{ моля}$)
 триметиламина. Через день эфирный слой декантировали, остаток
 промывали эфиром и сушили в вакууме. Получено $3,2 \text{ г}$ ($85,2\%$)
 соединения XIII. Найдено $\%$: С $44,89$; Н $8,20$; Р $8,56$; Cl^- $10,14$.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{PO}_3\text{SNCl}$. Вычислено $\%$: С $45,15$; Н $8,39$; Р $8,97$; Cl^- $10,27$.
 ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР
 спектр, CDCl_3 , δ , м. д. : $5,9\text{—}6,3 \text{ м}$ (2H , $\text{CH}=\text{CH}$), $4,6 \text{ д}$ (2H , $\text{N}^{\leftarrow}\text{—CH}_2$,
 $J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Гц}$), $1,3\text{—}2,0 \text{ м}$ (4H , $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $3,40 \text{ с}$ и $3,38 \text{ с}$ (9H ,
 $\text{N}^{\leftarrow}\text{—CH}_3$), $0,95 \text{ т}$ (6H , $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Хлористый триметил(4-О,О-диизопропилфосфонотиобутен-2-ил)аммоний (XIV).
 получен аналогично предыдущему. Из $5,2 \text{ г}$
 $(0,018 \text{ моля})$ соединения VIII и $1,18 \text{ г}$ ($0,02 \text{ моля}$) триметиламина по-
 лучено $5,4 \text{ г}$ ($87,6\%$) соединения XIV. Найдено $\%$: С $44,95$; Н $8,30$;
 Р $8,48$; Cl^- $10,45$. $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{PO}_3\text{SNCl}$. Вычислено $\%$: С $45,15$; Н $8,39$;
 Р $8,97$; Cl^- $10,27$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O),
 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CD_3OD , δ , м. д. : $5,7\text{—}6,3 \text{ м}$ (2H , $\text{CH}=\text{CH}$),
 $3,45 \text{ д. д}$ (2H , SCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 12,7 \text{ Гц}$, $J_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Гц}$), $1,25 \text{ д}$ [12H ,
 $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Гц}$], $3,1 \text{ с}$ и $3,05 \text{ с}$ (9H , $\text{N}^{\leftarrow}\text{—CH}_3$).

Внутренняя соль метилового эфира 1-триметиламмонийбутен-2-ил-S-тиофосфорной кислоты (XV).
 Через раствор $2,4 \text{ г}$ ($0,01 \text{ моля}$) соединения VI в 20 мл абс. эфира пропускали при охлаждении
 $0,6 \text{ г}$ ($0,012 \text{ моля}$) триметиламина. Смесь перемешивали 2 дня при
 комнатной температуре. В газометре собралось 216 мл ($96,7\%$) хло-
 ристого метила, идентифицированного с помощью ГЖХ сравнением
 с известным образцом. Содержимое реакционной колбы растворяли
 в метаноле и осаждали абс. эфиром. Остаток сушили в вакууме. По-

Учено 2,3 г (94,8%) соединения XV. Найдено %: С 40,09; Н 8,06; Р 12,60; N 5,37. $C_8H_{18}PO_3SN$. Вычислено %: С 40,16; Н 7,53; Р 12,97; N 5,85. ПМР спектр, D_2O , δ , м. δ .: 5,6—5,9 м (2H, $CH=CH$), 3,7 д (3H, $POCH_3$, $^3J_{PH} = 12,7$ Гц).

Внутренняя соль изопропилового эфира 1-триметиламмонийбутен-2-ил-4-S-тиофосфорной кислоты (XVI). 2,9 г (0,008 моля) соединения XIV нагревали при 160° 12 ч. Перегналось 0,61 г (98,3%) изопропилхлорида, идентифицированного с помощью ГЖХ сравнением с известным образцом. Содержимое реакционной колбы растворяли в спирте и осаждали абс. эфиром. Осадок сушили в вакууме. Получено 2,0 г (97,9%) соединения XVI. Найдено %: С 44,65; Н 8,46; Р 12,06; N 6,03. $C_{10}H_{22}PO_3N$. Вычислено %: С 44,94; Н 8,23; Р 11,61; N 5,24. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, $CDCl_3$, δ , м. δ .: 5,6—5,9 м (2H, $CH=CH$), 4,3 д. к [1H, $POCH(CH_3)_2$, $^3J_{PH} = 9,2$ Гц, $J_{HH} = 6,8$ Гц], 2,88 с и 2,9 с (9H, $N-CH_3$), 1,15 д [6H, $POCH(CH_3)_2$, $J_{HH} = 7,0$ Гц].

**β,γ-ՉԱԳԵՑԱԾ ԹԻՈԼՈՖՈՍՖԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ԵՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ
ԲԵՏԱԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ**

Ա. Ս. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Սինթեզված են մի շարք β, γ-չհագեցած խմբով թիոլոֆոսֆատներ: Իրափանացված է անուցումը, δ-դիրքում տրիմեթիլամոնիումային խումբ պարունակող β, γ-չհագեցած թիոլոֆոսֆատներից նրանց ներքին աղերի: Հաստատված է, որ բետաինի անցման հեշտությունը խիստ կերպով կախված է ալկօբսի խմբերի ռադիկալների կառուցվածքից:

**SYNTHESIS OF β,γ-UNSATURATED THIOLOPHOSPHATES
AND BETAINES ON THEIR BASIS**

A. S. POGHOSSIAN, A. M. TORGOMIAN and M. H. INJIKIAN

A number of thiolophosphates with β,γ-unsaturated group has been synthesized. Conversion from β,γ-unsaturated thiolophosphates with trimethylammonium group in δ-position to inner salts has been implemented. It has been established that the readiness of the conversion to betaine substantially depends on structure of radicals of alkoxy group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Погосян, Т. Д. Абрамян, Р. К. Лулукян, А. М. Торгомлян, Н. Н. Годовиков, М. Г. Инджикян — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 647.
2. А. С. Погосян, А. М. Торгомлян, Н. Н. Годовиков, М. Г. Инджикян — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 365.
3. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мاستрюкова — ЖОХ, 1955, т. 25, № 4, с. 884.
4. А. С. Погосян, А. М. Торгомлян, М. Г. Инджикян — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 392.
5. А. С. Погосян, А. М. Торгомлян, М. Г. Инджикян — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 308.
6. В. Г. Песин, А. М. Халецкий — ЖОХ, 1961, т. 31, № 8, с. 2508.

СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 2,7-ДИАЛКИЛ-2,7-ДИОКСИ- МЕТИЛ-1,8-ДИОКСИ-4-ОКТЕНОВ

М. Г. АРЗУМАНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1988

Синтезированы и исследованы поверхностно-активные свойства эфиров из 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-1,8-диокси-4-октенов и хлорангидрида пальмитиновой кислоты в различных мольных соотношениях.

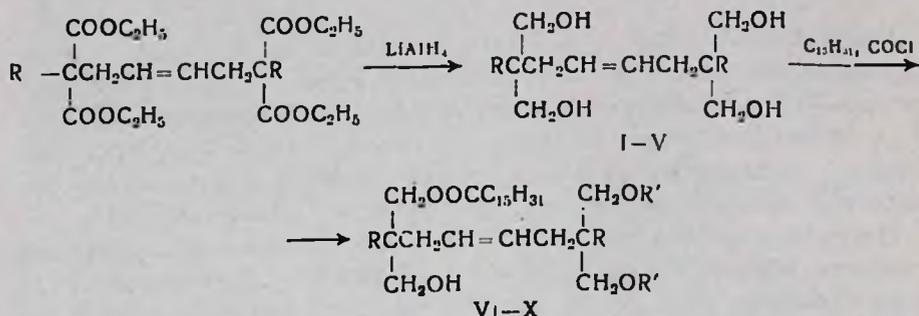
Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Многоатомные спирты и сложные эфиры на их основе нашли широкое применение в качестве различных ПАВ [1], в клеевых композициях [2], в различных низкотемпературных пластичных смазках [3], в антикоррозионных составах [4]. На их основе получают композиции, используемые для формования изделий с улучшенной механической прочностью, твердостью и ударной вязкостью [5].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению поверхностной активности моно- и трипальмитинатов 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-1,8-диокси-4-октенов (VI—X) на границе раздела фаз бензол/вода методом максимального давления в пузырьках на приборе Ребиндера [6] при $25 \pm 0,1^\circ$. На основании полученных данных по графику зависимости межфазного натяжения от логарифма концентрации веществ [7] определялись критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и $\delta_{\text{ККМ}}$ (табл.). Установлено, что эти соединения значительно снижают δ (в их отсутствие оно равно $34,1 \text{ дин/см}$) в зависимости от углеводородного радикала и от количества сложноэфирных групп. Увеличение боковой цепи (VI—X) и числа сложноэфирных групп (VI, VII и IX, X) приводит к увеличению $\delta_{\text{ККМ}}$, т. е. к уменьшению поверхностной активности. Соответственно происходит и изменение ККМ. Сравнение веществ с различным числом сложноэфирных групп (при одинаковых боковых заместителях VI и IX, VII и X) показывает, что увеличение их числа приводит к уменьшению поверхностной активности и ККМ. Изученные соединения в воде при температуре эксперимента практически не растворяются. Однако при адсорбции на границе раздела фаз происходит увеличение концентрации вещества, т. е. имеет место положительная адсорбция, приводящая к уменьшению δ . С повышением гидрофобности веществ (удлинение боковой цепи, увеличение числа сложноэфирных групп) становится термодинамически более невыгодным переход органических молекул из объема бензольного раствора на границу раздела фаз, вследствие чего их поверхностная активность уменьшается. При достижении максимального значения адсорбции дальнейшее увеличение концентрации вещества ведет к образованию мицелл в объеме

раствора. Приведенные значения ККМ показывают, что с повышением гидрофобности молекул изучаемых веществ ККМ уменьшается, что соответствует теоретическим предпосылкам.

Таким образом, изученные соединения являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами. Установлено, что они плохо стабилизируют эмульсию типа в/м и их нецелесообразно использовать в этих целях, их можно рекомендовать в качестве солюбилизирующих агентов или веществ, снижающих межфазное натяжение. Вышеуказанные сложные эфиры синтезированы из ранее полученных диэтиловых эфиров, 2,7-диалкил-2,7-дикарбэтокси-4-октен-1,8-диовых кислот [8] с последующим восстановлением алюмогидридом лития в соответствующие тетролы I—V. Последние взаимодействием с хлорангидридом пальмитиновой кислоты при мольном соотношении 1:1 и 1:3 образуют целевые сложные эфиры VI—X.



I R=CH₃; II R=C₂H₅; III R=C₃H₇; IV R=C₄H₉; V R=C₅H₁₁;
 VI R=C₂H₅, R'=H; VII R=C₃H₇, R'=H; VIII R=C₅H₁₁, R'=H;
 IX R=C₂H₅, R'=C₁₅H₃₁CO; X R=C₃H₇, R'=C₁₅H₃₁CO.

Моноэфиры представляют собой высококипящие, очень вязкие жидкости, а триэфиры—кристаллические продукты. Строение полученных соединений доказано данными ИК и ПМР спектроскопии, чистота проверена методом ТСХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, спектры ПМР—в CCl₄ на спектрометре «Tesla BS 497» с рабочей частотой 100 МГц (внутренний стандарт—ГМДС). Масс-спектры сняты на МХ-1320 с использованием прямого ввода образца в ионный источник. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах этанол:хлороформ, 1:2 (А), бензол:четырёххлористый углерод:этанол, 2:1:1 (Б), бензол:ацетон, 4:1 (В). Проявитель—пары йода.

2,7-Диалкил-2,7-диоксиметил-1,8-диокси-4-октены (I—V). В реакционную колбу помещают раствор 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 50 мл абс. эфира и при постоянном перемешивании медленно прибавляют раствор 0,04 моля соответствующего диэтилового эфира, 2,7-диалкил-2,7-дикарбэтокси-4-октен-1,8-диовой кислоты в 30 мл абс. эфира. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 2 ч при перемешивании, охлаждают ледяной водой и прибавляют по каплям ле-

дяную воду до прекращения выделения водорода. Для полного растворения осадка гидроокиси алюминия приливают 220 мл 10% серной кислоты. Оставшийся осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из дихлорэтана. Получают вещество, выход в %, т. пл. в °С: I, 77, 104—06; II, 81, 110; III, 80, 114; V, 79, 124—26. Для соединения IV—т. кип. 275—78°/3 мм, d_4^{20} 0,9942, n_D^{20} 1,4890, выход 79%.

ИК спектр соединения III, ν , cm^{-1} : 3400—3350 (ОН). ПМР спектр соединения III, δ , м. д.: 0,9 иск. т. (6H, 2CH₃), 1,1 уш. с. (8H, 2CH₂CH₂CH₃), 2,0 м (4H, 2CH₂CH=), 2,9 с (4H, 4ОН), 3,5 с (8H, 4CH₂CH), 5,18 н. м (2H, CH=), R_f 0,63 (A).

Моно- и трипальмитинаты 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-1,8-диокси-4-октенов (VI—X). К бензольному раствору 0,01 моля тетрала II или III прибавляют 8,3 г (0,03 моля) хлорангидрида пальмитиновой кислоты, полученного по методу [9], нагревают 8 ч. После упаривания растворителя образовавшиеся трипальмитинаты IX и X перекристаллизовывают из диоксиана.

Аналогично из 0,01 моля соединений II, III или V и 0,01 моля хлорангидрида пальмитиновой кислоты получают монопальмитинаты VI—VIII, которые очищают фракционированием в вакууме. Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Сложные эфиры VI—X

№	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Брутто-формула	R_f	ККМ, 10 ⁻³ моль/л	$\delta_{ККМ}$ дин/см
VI	49	207—210/2	—	0,9563	1,4730	C ₃₀ H ₅₈ O ₅	0,57	2,0	10
VII	51	225—228/2	—	0,9527	1,4750	C ₃₂ H ₆₂ O ₅	0,53	1,9	11
VIII	51	238—240/2	—	0,9454	1,4800	C ₃₆ H ₇₀ O ₅	0,59	1,2	22
IX	50	—	52—54	—	—	C ₈₂ H ₁₁₈ O ₇	0,63	0,035	14
X	50	—	50—52	—	—	C ₈₄ H ₁₂₂ O ₇	0,61	0,014	15

ИК спектр соединения IX, ν , cm^{-1} : 1740 (COO), 3400—3200 (ОН). ПМР спектр соединения IX, δ , м. д.: 0,9 иск. т (15H, 5CH₃), 1,3 ш. с (86H, 43CH₂), 2,0—2,3 м (10H, 5CH₂), 3,92 ш. с (6H, 3CH₂OCO), 5,4 н. м (2H, 2CH=). ПМР спектр соединения VIII, δ , м. д.: 0,9 иск. т (9H, 3CH₃), 1,2 ш. с (44H, 22CH₂), 2—2,3 м (6H, 3CH₂), 3,4 ш. с (6H, 3CH₂O), 4,0 ш. с (2H, CH₂OCO), 5,5 м (2H, 2CH=).

ՄԱԿԵՐԵՍԱՑԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 2,7-ԴԻԱԼԿԻԼ-2,7-ԴԻՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-1,8-ԴԻՕՔՍԻ-4-ՕԿՏԵՆՆԵՐԻ ԲԱԶԱՅԻ ՎՐԱ

Մ. Հ. ԱՐՁՈՒՄԱՆՅԱՆ, Թ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Հ. ՀԱՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Սինթեզված են մակերեսային ակտիվ էսթերներ 2,7-դիալկիլ-2,7-դիօքսիմեթիլ-1,8-դիօքսի-4-օկտենների և պալմիտինաթթվի ընդհանուր դրոշմի փոխազդեցությամբ տարրեր մոլային հարաբերություններով:

SYNTHESIS OF SURFACTANTS ON THE BASIS OF
2,7-DIALKYL-2,7-DIOXYMETHYL-1,8-DIOXY-4-OCTENE

M. H. ARZOUMANIAN, R. S. HAROUTYUNIAN, A. H. HAKHNAZARIAN
and A. A. AVETISSIAN

Surface active esters on the basis of 2,7-dioxyethyl-1,8-dioxy-4-octenes and chloroanhydride of palmitinic acid put in different molar ratio have been synthesized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Абрамзон А. А., Гаевой Г. Г. — Поверхностно-активные вещества. Справочник. Л., Химия, 1979, с. 319.
2. Авт. свид. 821482 (1981), СССР/Ерицяն Н. П., Давтян Л. Г., Марашлян Ж. С., Мовсисян Э. А., Карганян С. Г., Ерицяն М. Л., Габриелян С. М. — РЖХ, 1982, 1Т359П.
3. Пат. 144071 (1979), ГДР/Abel Wulf-Dietrich, Lormenn Friedrich, Ewers Hans-Filster — РЖХ, 1982, 1П299П.
4. Пат. 57—55997 (1982), Япония/Томоэ Юко, Комацуэваки Сигэки, Ито Ясуси, Каваути Йосинобу — РЖХ, 1983, 7П312П.
5. Пат. 57—23709 (1982), Япония/Савада Хидэо, Катани Мотохару. — РЖХ, 1984, 7Т1092.
6. Айвазов Б. В. — Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., Высшая школа, 1973, с. 19.
7. Маркина Э. Н., Цикурина Н. Н., Задымова Н. М., Бовкун О. П., Роскете Э., Макаров К. Н., Гервиц Л. Л. — Колл. ж., 1985, т. 47, № 1, с. 63.
8. Хачатрян Л. А., Ахназарян А. А., Манукян М. А., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 1, с. 35.
9. Беккер Г., Бергер В., Домшке Г., Фангхенель Э. — Органикум. М., Мир, 1979, т. 2, с. 103.

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

XXV. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 2-БРОМ-1,3-БУТАДИЕНА

Э. Е. КАПЛЯНЯН, Р. Х. АЙРАПЕТЯН и Э. С. ВОСКАНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 18 VII 1987

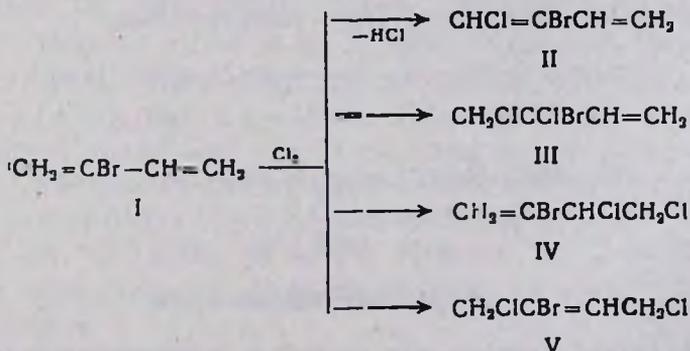
Низкотемпературным ($-20 \div 0^\circ$) хлорированием 2-бром-1,3-бутадиена как в присутствии, так и в отсутствие ингибитора радикальной реакции (трет.-бутилпирокатехина) получены продукты замещения—*цис*- и *транс*-1-хлор-2-бром-1,3-бутадиены, 1,2-присоединения—3-бром-3,4-дихлор-1-бутен, 3,4-присоединения—2-бром-3,4-дихлор-1-бутен, 1,4-присоединения—1,4-дихлор-2-бром-2-бутен.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Известно [1], что неполное хлорирование 2-хлор-1,3-бутадиена при $-5 \div 0^\circ$ в CCl_4 в присутствии ингибитора радикальной реакции трет.-бутилпирокатехина приводит к продуктам замещения водорода хлором у C^1 , 1,2-, 3,4- и 1,4-присоединения в процентном соотношении 20,4 : 6,7 : 3,4 : 69,5, соответственно.

В настоящей работе изучено хлорирование 2-бром-1,3-бутадиена (I) с целью определения влияния атома брома на степень образования продуктов аддитивного и заместительного хлорирования. Хлорирование бромбутадиена I не изучено. Хлорирование осуществляли пропуская хлор в бромбутадиен I в отсутствие или в присутствии трет.-бутилпирокатехина (ТБПК) при температурах от -20 до 0° в четыреххлористом углероде или без него.

Показано, что во всех случаях хлорирования (табл.) образуются продукты замещения у C^1 —1-хлор-2-бром-1,3-бутадиен (II) в виде *цис*- и *транс*-изомеров, 1,2-присоединения—3-бром-3,4-дихлор-1-бутен (III), 3,4-присоединения—2-бром-3,4-дихлор-1-бутен (IV) и 1,4-присоединения—1,4-дихлор-2-бром-2-бутен (V).



Как видно из таблицы, при неполном хлорировании бромбутадиена I при $-5 \div 0^\circ$ как в отсутствие, так и в присутствии CCl_4 , взятом по

отношению к бромбутадиему I до 4-кратного избытка, соединения II—V образуются почти в одинаковых соотношениях. При соотношении бромбутадиема I к CCl_4 1:10 количество продуктов заместительного хлорирования уменьшается; это наблюдается также при проведении хлорирования в отсутствие трет.-бутилпирокатехина. Снижение температуры приводит к некоторому увеличению степени реакции замещения.

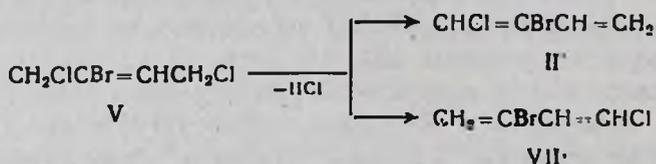
При сравнении результатов хлорирования бромбутадиема I с результатами хлорирования 2-хлор-1,3-бутадиема (VI) как в CCl_4 , согласно работе [1], так и в его присутствии (опыт № 9), наблюдается некоторое увеличение количества продукта заместительного хлорирования и соответственно уменьшение количества продуктов присоединения.

Как видно из таблицы, при хлорировании бромбутадиема I образуется сравнительно меньше продукта 1,2-присоединения, чем при хлорировании хлорбутадиема VI.

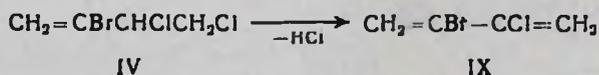
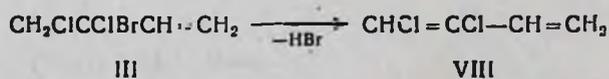
При хлорировании бромбутадиема I эквимолярным количеством хлора (конверсия 97%) при $-20 \div -15^\circ$ наряду с соединениями II—V образуется около 13% других соединений, которые нами ближе не изучены. Вероятно, они образуются в результате дальнейшего хлорирования первоначально образующихся соединений II—V, аналогично данным работы [1].

Строение соединений III—V подтверждено путем их превращения в известные соединения, а соединения II—данными ПМР спектров.

При действии спиртового раствора едкого натра на дихлорбромбутен V при 40° получены хлорбромбутадием II и 1-хлор-3-бром-1,3-бутадием (VII) в процентном соотношении 74:26 (ГЖХ).



Дегидрогалогенирование дихлорбромбутенов III и IV аналогичным образом при $46-48^\circ$ привело к *транс*-1,2-дихлор-1,3-бутадиему (VIII) и 2-бром-3-хлор-1,3-бутадиему (IX), соответственно.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных смесей и идентификацию полученных соединений проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-кага-рометром. Разделительной колонкой служил стальной капилляр

3000 × 3 мм, Carbowax 20 М (4%), Apiezon-L (4%) на целите 545. Газ-носитель—гелий, 40 мл/мин, температура 100—150°.

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Varian-60» с рабочей частотой 60 МГц. Эталон ТМС, растворитель ССl₄.

Хлорирование 2-бром-1,3-бутадиена (I). Через смесь 0,375 моля 2-бром-1,3-бутадиена (I) и ССl₄ (или в его отсутствие), содержащую 6% трет.-бутилпирокатехина, при перемешивании в интервале температур $-20 \div 0^\circ$ пропускали 0,263—0,375 моля газообразного хлора. После подачи хлора перемешивание продолжали еще 10—15 мин. Реакционную смесь продували азотом для удаления хлористого водорода. Результаты хлорирования приведены в таблице.

Таблица

Результаты хлорирования 2-бром-1,3-бутадиена (I)

№ опыта	Исходное соединение	Соотношение I и VI:Cl ₂ , моли	ТБПК, в %		Температура реакции, °С	Продукты по ГЖХ, %				
			Всего	Соотношение I:CCl ₄		замещения (цис-, транс-изомеры)	присоединения		другие продукты	
						1,2-	3,4-	1,4-		
1	I	1:0,7	6	—	$-5 \div 0$	41,5 (14,5, 27)	3	6	49,5	—
2	I	1:0,8	6	—	$-5 \div 0$	30 (10, 20)	1	4	61	4
3	I	1:0,7	6	—	$-20 \div -15$	45 (18, 27)	2	4	49	—
4	I	1:1	6	—	$-20 \div -15$	24,5 (3,5, 21)	2	5	55	13,5
5	I	1:0,7	6	1:2	$-5 \div 0$	41 (16, 25)	1,5	7,5	50	—
6	I	1:0,7	6	1:4	$-5 \div 0$	41 (18, 23)	2	9	48	—
7	I	1:0,7	6	1:10	$-5 \div 0$	25 (9,5, 15,5)	5	9	61	—
8	I	1:0,7	—	—	$-5 \div 0$	31,5 (10,5, 21)	3	7,5	58	—
9	VI	1:0,7	6	—	$-5 \div 0$	32 (10, 22)	11	2	55	—

При ректификации на эффективной лабораторной колонке реакционной смеси, полученной при пропускании 18,7 г хлора в 50 г бромбутадиена I при $-20 + -15^\circ$ выделили 14,7 г исходного бромбутадиена I с т. кип. $42^\circ/165$ мм, 12,6 г 1-хлор-2-бром-1,3-бутадиена (II) (смесь цис- и транс-изомеров в соотношении по данным ГЖХ 39:61), перегнавшегося при $25-30^\circ/10$ мм, d_4^{20} 1,5475, n_D^{20} 1,5360 (лит. данные [2] для цис-II: т. кип. $29,5-30^\circ/10$ мм, d_4^{20} 1,5943, n_D^{20} 1,5440). Найдено %: Cl 21,45, Br 47,36. C₄H₄ClBr. Вычислено %: Cl 21,19, Br 47,76. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,85 с (=CH), 6,5 д (=CHCl), в [2] 6,35 с (=CH), 6,65 д (=CHCl). Выделено также 17 г фракции, перегнавшейся при $62-66^\circ$ при 10 мм, содержащей, по данным ГЖХ, 0,34 г (20%) 3-бром-3,4-дихлор-1-бутена (III), 1,36 г (80%) 2-бром-3,4-дихлор-1-бутена (IV) и 17,4 г 1,4-дихлор-2-бром-2-бутена (V) с т. кип. $82-85^\circ/10$ мм, d_4^{20} 1,6950, n_D^{20} 1,5450. Найдено %: Cl 35,10, Br 39,15. C₄H₂Cl₂Br. Вычислено %: Cl 34,80, Br 39,21. Получено 10,3 г смолистых продуктов.

Дегидрогалогенирование смеси дихлорбромбутенов III и IV. К смеси 1,2 г едкого натра, 3,2 мл этилового спирта, 0,1 г нитрозодифениламина при перемешивании и $46-48^\circ$ прикапывали 5 г фракции,

кипящей при 62—66°/10 мм, содержащей дихлорбромбутены III и IV в процентном соотношении 20:80. Перемешивание при той же температуре продолжали еще 0,5 ч. В реакционную смесь добавили воду. Выделенное масло после высушивания над Na₂SO₄, по данным ГЖХ, содержало 11% *транс*-1,2-дихлор-1,3-бутадиена (VIII) и 89% 2-бром-3-хлор-1,3-бутадиена (IX), идентичных соответствующим эталонным соединениям, полученным по методикам [1] и [3], соответственно.

Дегидрохлорирование дихлорбромбутена V. К смеси 14 г едкого натра, 53 мл этилового спирта, 0,1 г нитрозодифениламина при перемешивании при 40° прибавляли 30,6 г дихлорбромбутена V. Перемешивание при той же температуре продолжали 2 ч. После обычной обработки реакционная смесь, по данным ГЖХ, содержала 26% 1-хлор-3-бром-1,3-бутадиена (VII), идентичного полученному по методике [4], 72% *транс*- и 2% *цис*-хлорбромбутадиенов II, идентичных *транс*- и *цис*-II, полученным при хлорировании бромбутадиена I.

ԳԻՆԵՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXV. 2-ԲՐՈՄ-1, 3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՑԱՄՐ ՋԵՐՄԱՍՅԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

Է. Ե. ՂԱՓԱՆՅԱՆ, Ռ. Խ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-բրոմ-1,3-բուտադիենի ցածր ջերմաստիճանային ($-20 \div 0^\circ$) քլորացման ժամանակ ինչպես ռադիկալային ռեակցիայի ինհիբիտոր երրորդային բուտիլպիրոկատեխինի ներկայութան, այնպես էլ բացակայության պայմաններում առաջանում են տեղակալման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող ցիս- և տրանս-1-քլոր-2-բրոմ-1,3-բուտադիեններ, 1,2-միացման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող 3-բրոմ-3,4-դիքլոր-1-բուտեն, 3,4-միացման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող 2-բրոմ-3,4-դիքլոր-1-բուտեն, 3,4-միացման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող 2-բրոմ-3,4-դիքլոր-1-բուտեն, 1,4-միացման ռեակցիայի արդյունք՝ 1,4-դիքլոր-2-բրոմ-2-բուտեն: Երրորդային բուտիլպիրոկատեխինի բացակայությունը, ինչպես նաև CCl₄-ի բանակի զգալի ավելացումը զգալիորեն իջեցնում են տեղակալման ռեակցիայի արգասիքների ելքը:

CHEMISTRY OF DIENES AND THEIR DERIVATIVES

XXV. LOW TEMPERATURE CHLORINATION OF 2-BROMO-1,3-BUTADIENE

E. Ye. GhAPLANIAN, P. Kh. HAYRAPETIAN and E. S. VOSKANIAN

It has been shown that at low temperature ($-20-0^\circ$) chlorination of 2-bromo-1,3-butadiene both in the presence in the absence of radical reaction inhibitor tret-butylpyrocatechol, the substitution products; *cis*- and *trans*-1-chloro-2-bromo-1,3-butadienes, 1,2-addition products—3-bromo-3,4-dichloro-1-butene, 3,4-addition product—2-bromo-3,4-dichloro-1-butene, 1,4-addition product—1,4-dichloro-2-bromo-2-butene are formed

1. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Мкрян Г. Г., Капланян Э. Е. — ЖОрХ, 1983, т. 19, № 7, с. 1387.
2. Шматов Ю. Н., Порфирьева Ю. И., Петров А. А. — ЖОрХ, 1976, т. 12, № 2, с. 305.
3. Казарян Р. А., Капланян Э. Е., Папазян Н. А., Мкрян Г. М. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 11, с. 922.
4. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Погосян А. А., Айвазян Э. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 242.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 389—392 (1989 г.)

УДК 641.64.182.4/6

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ВОДНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Г. А. МАНУКЯН, В. Г. БОЯДЖЯН и А. А. ОГАНЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 XII 1987

Исследовано влияние концентрации персульфата калия на кинетику зарождения полимерной фазы в процессе полимеризации винилацетата в водном растворе. Установлено, что индукционный период фазообразования, помимо скорости полимеризации, обусловлен также электростатическим влиянием персульфата на процесс агрегации макромолекул.

Рис. 2, библиографические ссылки 3.

В работе [1] было установлено, что при полимеризации винилацетата в водном растворе персульфата калия (ПК) для зарождения дисперсной полимерной фазы система преодолевает потенциальный барьер, обусловленный наличием заряда на поверхности частиц (концевые SO_4^- -группы) и деформацией полимерных глобул при их столкновениях.

Речь идет о переходе полимерных молекул из молекулярно-дисперсного состояния в состояние дисперсных частиц диаметром порядка 100 нм. Этот процесс сопровождается резким падением пропускания света средой (рис. 1). Индукционный период процесса представляет из себя время, за которое молярная концентрация полимерных молекул в воде достигает своего максимального значения, после чего система преодолевает потенциальный барьер.

Для выявления механизма образования дисперсных частиц и поисков путей регулирования их размеров в настоящей работе исследовано влияние концентрации ПК на кинетику этого физико-химического процесса.

На рис. 2 (кр. 1) приведена зависимость индукционного периода (τ) образования дисперсных частиц от концентрации ПК (I).

Зависимость напоминает кривую пороговой коагуляции коллоидных систем под действием электролита [2]. Об электростатическом влиянии ПК на стабильность системы говорит и тот факт, что при

сравнительно больших значениях I (больше 0,5%) полимеризация сопровождается осаждением полимера.

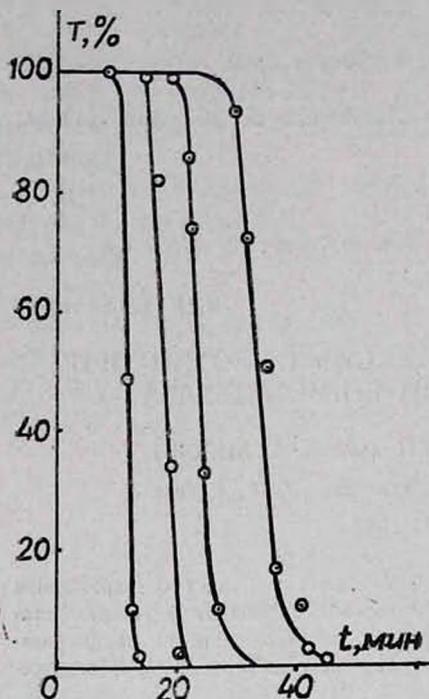


Рис. 1. Пропускание света в процессе полимеризации ВА, растворенного в воде. $T=50^\circ$, $\lambda=550$ нм, $[K_2S_2O_8]=1 - 0,5\%$, 2 — 0,2%, 3 — 0,1%, 4 — 0,05%.

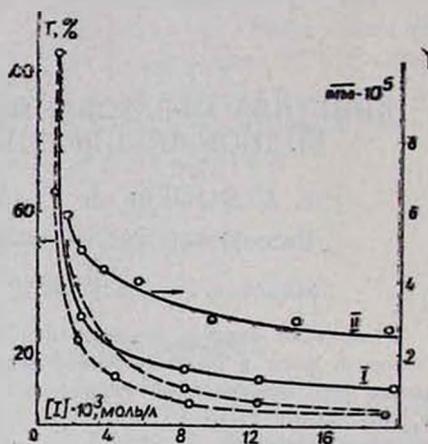


Рис. 2. 1 — Зависимость индукционного периода фазообразования от концентрации инициатора, 2 — Зависимость молекулярной массы от концентрации инициатора.

Зависимость τ от I можно описать с помощью следующего уравнения:

$$\tau = \frac{P_m^n}{V}, \quad (1)$$

где P_m^n — предельная молярная концентрация полимерных молекул в воде, при достижении которой в системе зарождаются частицы новой фазы; V — скорость образования полимерных молекул; индекс n соответствует числу мономерных звеньев в полимерной молекуле. Мерой потенциального барьера может являться максимальное значение химического потенциала полимерной молекулы в воде ($\Delta\mu$).

$$\Delta\mu = kT \ln \left(\frac{P_m^n}{P_m^0} \right), \quad (2)$$

где P_m^0 — растворимость полимера в воде.

Подставляя значение P_m^0 из (2) в (1), получим:

$$\tau = \frac{P_m^0 \exp \left(\frac{\Delta\mu}{kT} \right)}{V}. \quad (3)$$

Для анализа данных рис. 2 необходимо найти вид функций $P_m^0(I)$, $\Delta\mu(I)$ и $V(I)$. Из условий стационарности реакций полимеризации имеем:

$$V = k_1 I, \quad (4)$$

где K_1 —константа термического распада инициатора.

Если условия полимеризации позволяют получить большие молекулы, то можно пренебречь влиянием концевых SO_4^- -групп на растворимость полимера в воде и определить вид функции $P_m^0(I)$. На рис. 2 (кр. 2) описывается изменение мол. массы при изменении I от 10^{-5} до 10^{-3} моль/л. Полученные значения мол. массы позволяют сделать это допущение.

Согласно [3],

$$P_m^0 = A \exp(-bm), \quad (5)$$

где b —константа, зависящая от природы мономера.

Для гомофазной радикальной полимеризации зависимость m от I имеет следующий вид:

$$m = \frac{k_p C}{(k_0 k_1 I)^{0.5}} = k_0 I^{-0.5}, \quad (6)$$

где k_p и k_0 —константы роста и обрыва цепей, C —концентрация мономера. Так как мы рассматриваем процессы полимеризации до появления новой фазы (когда система еще гомогенна), то можно написать:

$$P_m^0 = A \exp\left(-\frac{B}{I^{0.5}}\right), \quad (7)$$

где $B = bk_0$. Подставляя (7) и (4) в (3), получим:

$$\tau = \frac{A \exp\left(\frac{\Delta\mu}{kT} - \frac{B}{I^{0.5}}\right)}{k_1 I}, \quad (8)$$

Пунктирные кривые рис. 2 соответствуют зависимости:

$$\tau = \frac{\text{const}}{k_1 I}. \quad (9)$$

Как следует из рисунка, зависимость τ от I имеет примерно такой же вид, как это предсказывает (9), т. е. с увеличением I разность $\frac{\Delta\mu}{kT} - \frac{B}{I^{0.5}}$ остается постоянной. Таким образом, с увеличением I $\Delta\mu$ уменьшается, что говорит в пользу сделанного предположения относительно электростатического влияния персульфата калия на процесс агрегации.

ԼԱՏԵՔՍԱՑԻՆ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ
ՋՐԱՑԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՑԻ ԳԵՊԷՌՈՒՄ

Գ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Վ. Գ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը պոլիմերային ֆազայի առաջացման կինետիկայի վրա, վինիլացետատի ջրային լուծույթում պոլիմերման ընթացքում: Հաստատված է, որ բացի պոլիմերման արագությունից ֆազագոյացման ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը պայմանավորված է նաև մակրոմոլեկուլների ագրեգացիայի վրա պերսուլֆատի էլեկտրաստատիկ ազդեցությամբ:

KINETICS OF LATEX PARTICLES FORMATION IN AQUEOUS
POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE

G. A. MANUKIAN, V. G. BOYAJIAN and A. A. HOVHANESSIAN

It has been investigated the influence of potassium persulfate concentration of the kinetics of polymer phase generation in aqueous polymerization of vinyl acetate. It has been established that the induction period of the phase generation as well as polymerization rate are attributed to the electrostatic influence of persulfate on macromolecules aggregation process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манукян Г. А., Бояджян В. Г., Оганесян А. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 3, с. 193.
2. Фролов Ю. Г. — Курс коллоидной химии. М., Химия, 1982, с. 333.
3. Моравец Г. — Макромолекулы в растворе. М., Мир, 1967, с. 62.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 392—396 (1989 г.)

УДК 678.744+678.046.3

МОДИФИКАЦИЯ МЕЛА КАРБОКСИЛАТНЫМИ
ЛАТЕКСАМИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

С. М. АЙРАПЕТЯН, Г. В. ПОКРИКЯН, А. К. БАДАЛЯН, С. Е. ИСАБЕКЯН,
В. Р. ИСРАЕЛЯН և Л. А. АКОПЯՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 XII 1987

Исследованы закономерности модификации природного обогащенного мела латексами сополимеров винилацетата с кротоновой кислотой, морфология полимерного покрытия на поверхности дисперсной фазы и связь между ними.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Модификация поверхности дисперсных частиц латексами полимеров позволяет получать наполнители с различными по химической природе покрытиями [1—3]. По сравнению с другими методами модификации наполнителей полимерами—из раствора, путем полимеризации

зации на поверхности наполнителя—указанный метод более технологичный и открывает широкие возможности для улучшения свойств наполненных полимерных композитов. Для реализации данной проблемы необходимо исследование процесса модификации наполнителей латексами различных полимеров с целью выявления как общих закономерностей, так и специфических различий, связанных со свойствами конкретных гомо- и сополимеров, типа эмульгатора и т. д.

Ранее сообщалось о закономерностях прививки к поверхности мела сополимеров хлоропрена и стирола с метакриловой кислотой из соответствующих латексов [4—6]. Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей модификации мела латексами сополимеров винилацетата с кротоновой кислотой и изучению морфологии полимерного покрытия.

Латексы поливинилацетата с различным содержанием кротоновой кислоты (от 0,1 до 2,0 моль%) получали эмульсионной полимеризацией смеси мономеров с использованием олеата натрия ($1,45 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в качестве эмульгатора и персульфата калия ($1,67 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в качестве инициатора при температуре 60° [7].

Модификацию мела осуществляли добавлением разбавленного до 1% латекса к интенсивно перемешиваемой 10% водной дисперсии мела. Мел способен адсорбировать анионогенный ПАВ (олеат натрия) [8], тем самым дестабилизировать латексные частицы [2], вследствие чего коагуляция латекса происходит самопроизвольно, без коагулирующего агента, с агрегацией латексных частиц на поверхности мела. Интересно отметить, что дисперсия сополимера той же мономерной пары, полученная в присутствии защитного коллоида—поливинилового спирта, в отличие от латексов, синтезированных в присутствии ионогенного эмульгатора, самопроизвольно не коагулирует на меле. Этот факт можно объяснить блокированием карбоксильных групп латексного сополимера гидроксилами поливинилового спирта [9], поскольку известно, что при наличии полярных групп в полимере латекса и возможности их химического взаимодействия с наполнителем глобулы латекса могут реагировать с дисперсной фазой и через слой эмульгатора [2]. Как показали исследования, на меле самопроизвольно гетероадагулирует также гомополимерный латекс поливинилацетата, стабилизированный олеатом натрия. В то же время известно, что гомополимерная дисперсия поливинилацетата, стабилизированная поливиниловым спиртом, наоборот, придает седиментационную устойчивость суспензии мела. За возможность самопроизвольной коагуляции гомополимерных эмульсий и дисперсий в присутствии наполнителей ответственны стабилизирующие агенты. Анионогенный ПАВ в присутствии мела, благодаря конкурирующей адсорбционной способности последнего, перераспределяется между поверхностями глобул и мела, вызывая коагуляцию. Поливиниловый же спирт, хотя и может адсорбироваться на поверхности мела [10], однако самопроизвольной коагуляции не происходит из-за взаимного проникновения глобул поливинилацетата и поливинилового спирта.

При модификации мела латексами карбоксилатного поливинилацетата, как и в случае сополимерных латексов стирол-метакриловый

кислота, имеет место дезагрегирование агломераций мела в воде, хотя в значительно меньшей мере. Однако картина распределения частиц модифицированного мела по размерам, полученная методом седиментационного анализа, резко отличается от таковой при использовании карбоксилатного полистирола в качестве модификатора. В исследованном диапазоне степеней модификации кривые распределения частиц по радиусам практически идентичны (рис. 1), причем, как и кривые распределения исходного—природного обогащенного мела унимодалы. При модификации мела карбоксилатными латексами полистирола кривые распределения по размерам частиц, кроме случая при γ_{\max} (максимального количества полимера, самопроизвольно гетероадагулирующего на меле), бимодальны, причем расположение и интенсивности пиков зависят от степени модификации. По данным седиментационного анализа [11] рассчитаны некоторые параметры модифицированного мела при варьировании степени модификации, которые наряду со значениями γ_{\max} [5] и неэкстрагируемой (возможно, химически связанной) части полимера (α) приведены в таблице; α определяли термогравиметрически в экстрагированных образцах

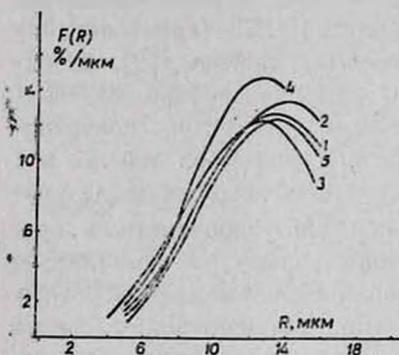


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц модифицированных латексом сополимера винилацетата (0,5 мол. % кротоновой кислоты) образцов мела по их радиусам при содержании модификатора: 1—0,1 масс. %, 2—0,5 масс. %, 3—1,0 масс. %, 4—2,0 масс. %, 5—5,0 масс. %.

Отличия в закономерностях модификации и свойствах модифицированного мела в зависимости от характера применяемого латекса, вероятно, связаны с различием в морфологии полимерного покрытия на поверхности наполнителя. Действительно, как показали электронно-микроскопические исследования, в случае использования сополимеров полистирола формируются покрытия, состоящие из глобул, имеющих точечные контакты с поверхностью мела [6], в то время как в случае латексов поливинилацетата образуется сплошное пленочное покрытие, возможно, включающее в себя глобулы (рис. 2). Второй тип контакта, в отличие от точечного, связан с относительно хорошей смачиваемостью поверхности мела поливинилацетатом, обусловленной хорошей адгезией, а также относительной гибкостью полимерных цепей и низкой температурой стеклования. Модификация мела латексами карбоксилатного полистирола приводит к значительному «измельчению» агрегаций мела—от 14—16 мкм для немодифицированного природного обогащенного мела до 3—4 мкм для полностью модифицированного. При использовании латексов поли

мера с большей смачивающей поверхностью мела способностью, например полихлорэпена, модификация приводит к значительному укрупнению модифицированных частиц. В водной суспензии мела имеет место равновесие агрегация-деагрегация частиц дисперсной фазы. В первом случае модификация способствует смещению этого равновесия в сторону деагрегации, во-втором—в сторону агрегации. По смачивающей способности поливинилацетат занимает промежуточное место между полистиролом и полихлорпропеном, тем самым, по-видимому, слабо влияет как на агрегацию, так и на деагрегацию, несколько смещая равновесие, чем объясняется небольшая тенденция к «измельчению» агрегаций мела в воде при модификации в интервале исследованных степеней модификации.

Таблица

Некоторые характеристики мела, модифицированного карбоксилатным латексом поливинилацетата

Характеристики модифицированного мела	При степенях модификации, масс. % (содержание кротоновой кислоты 0,5 мол. %)					
	0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0
Наивероятнейший радиус частиц, мкм	15,8	13,7	13,8	12,8	12,5	13,6
Средневесовой радиус частиц, мкм	15,9	13,7	13,7	12,8	12,9	13,7
Внешняя удельная поверхность частиц, см ² /г	923,0	1057,0	1066,0	1097,0	1126,0	1090,0
	При содержании кротоновой кислоты в сополимере, мол. %					
Неэкстрагируемый полимер (x), масс. % по мелу		1,8	2,0	1,8	1,7	
Максимальная степень модификации, (γ_{\max}), масс. %	23,0	14,5	14,0	11,0	4,5	



Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок реплики частиц мела модифицированного латексом сополимера винилацетата (1,0 мол. % кротоновой кислоты) при степени модификации 10,0 масс. % ($\times 11700$).

Такое объяснение приемлемо также для зависимости неэкстрагируемой части полимера от содержания кротоновой кислоты в нем; гетероадагуляция обусловлена в основном адгезией, но не химическим взаимодействием карбоксилатного сополимера с карбонатом кальция. Обратную зависимость γ_{max} от содержания кислотных групп, совпадающую с таковой в случае модификации карбоксилатными латексами полистирола, по-видимому, можно объяснить увеличением устойчивости латекса сополимера по ходу увеличения содержания кротоновой кислоты.

ԿԱՎՃԻ ՁԵՎԱՓՈԽՈՒՄԸ ՊՈԼՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ
ԿԱՐՐՕՔՍԻԼԱՏԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐՈՎ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Վ. ՓՈՔՐԻԿՅԱՆ, Ա. Կ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ս. Ե. ԻՍԱԲԵԿՅԱՆ,
Վ. Ռ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատի և կրոտոնաթթվի համապոլիմերային լատեքսներով կավճի ձևափոխման օրինաչափությունները, մանրատված ֆազի մակերևույթի վրա պոլիմերային ծածկի մորֆոլոգիան և կապը նրանց միջև:

Ինքզինքն ձևափոխված կավճի որոշ բնութագրական մեծությունները և էլեկտրոնամանրադիտակային նկարները:

CHALK MODIFICATION BY POLYVINYLACETATE'S
CARBOXYLIC LATEXES

S. M. HAYRAPETIAN, G. V. POKRIKIAN, A. K. BADALIAN,
S. Ye. ISABEKIAN, V. R. ISRAELIAN and L. A. HAKOPIAN

It has been investigated the regularities of modification of natural enriched chalk by latexes of vinyl acetate copolymer with crotonic acid the morphology of the polymer covering on the disperse phase surface and their interrelation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. М., Батуева Л. И., Юсипова Х. А., Гузеев В. В., Борт Д. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. — Пласт. массы, 1985, № 1, с. 50.
2. Воскресенская Н. И., Кострыкина Г. И., Захаров Н. Д., Соснина И. А. — Ключик и резина, 1986, № 5, с. 20.
3. Асеева Г. К., Риснина М. А., Буканов А. М., Майзелис Б. А. — Каучук и резина, 1986, № 9, с. 16.
4. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 757.
5. Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Исабекян С. Е., Акопян Л. А., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 11, с. 693.
6. Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Исабекян С. Е., Акопян Л. А. — ДАН АрмССР, 1987, т. 85, № 5, с. 212.
7. Хэм Д. — Сополимеризация. М., Химия, 1971, с. 566.
8. Толстая С. Н., Шабанова С. А. — Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. М., Химия, 1976, 176 с.
9. Пормале М. Я., Кашкина Н. А., Кашкина А. О., Адамоне Д. А., Рупайс И. А. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1978, № 4, с. 489.

10. Ильичев И. Е., Нечаев А. Ф., Паус К. Ф. — Изв. вузов. Химия и техн. слогия, 1985, т. 28, № 4, с. 116.
 11. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. Воюцкого С. С., Панич Р. М., М., Химия, 1974, 224 с.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 397—400 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.27+547.295+546.175

СИНТЕЗ ХЛОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ОКИСЛЕНИЕМ β-, γ- И δ-ХЛОРЕФИРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

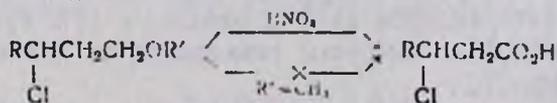
М. С. САРГСЯН, А. Т. МАНУКЯН, Н. М. ХИЗАНЦЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 III 1988

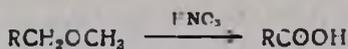
Известно, что 4-хлортetraгидропираны, которые можно рассматривать как циклические γ-хлорэфиры, за редким исключением [1], легко окисляются азотной кислотой, образуя β-хлоркарбонные кислоты [2]. Аналогичная реакция для самих ациклических γ-хлорэфиров не описана, хотя благодаря исключительной доступности последних [3] метод мог бы стать одним из наиболее удобных для получения малодоступных β-хлоркарбонных кислот. Необходимость проведения этого исследования диктуется также тем, что, кроме возможного решения чисто синтетической задачи, на их примере можно получать дополнительную информацию относительно того, почему одни хлорэфиры легко окисляются азотной кислотой, а другие—нет, и таким образом найти принципы, руководствуясь которыми можно планировать синтезы карбонных кислот исходя из эфиров.

С этой целью нами исследовано окисление ряда γ-хлорэфиров азотной кислотой. Выяснилось, что простейшие члены этого ряда—метил-γ-хлоралкиловые эфиры, вопреки ожиданию, не окисляются 50% азотной кислотой при многочасовом нагревании при 70—80°. Ис реакция легко идет с высшими гомологами ряда—алкил-γ-хлоралкиловыми эфирами—с образованием искомым β-хлоркарбонных кислот с выходами 50—70%.



R, R': а C₄H₉, CH₃; б. C₅H₁₁, CH₃; в. C₄H₉, C₂H₅; г. C₅H₁₁, C₂H₅;
 д. C₅H₁₁, *изо*-C₃H₇

Для выяснения причины инертности метил-γ-хлоралкиловых эфиров проведена аналогичная реакция и с рядом простейших алкилметил-эфиров. Выяснилось, что в тех же условиях эти эфиры легко окисляются азотной кислотой, образуя кислоты с высокими выходами.



Таким образом, установлено, что инертность метил-γ-хлоралкиловых эфиров к окислению обусловлена также атомом хлора. Но по видимому, такое поведение метил-γ-хлоралкиловых эфиров к азотной кислоте обусловлено не одним влиянием атома хлора. Сам диметилловый эфир также проявляет более низкую реакционную способность, чем серный эфир. Так, если серный эфир с 50% азотной кислотой бурно реагирует уже при 30°, диметилловый эфир совершенно не окисляется даже при 70°. Аналогично ведут себя диметоксизтан и N-метилморфолин.

Сопоставляя эти результаты с другими данными по окислению эфиров, содержащих иные электроноакцепторные группы ($\text{C} \equiv \text{N}$, COOH) [1, 4—6], можно заметить, что электроноакцепторность атома хлора в γ-положении к эфирной связи оказывается столь же достаточной для предотвращения окисления той ветви, где он находится, что и более мощные карбоксильная и нитрильная группы, окисление идет по той из α-C-H связей, которая испытывает влияние электронодонорного алкильного заместителя.

Если наблюдаемая закономерность действительно имеет общий характер, то следовало ожидать, что варьирование положения атома хлора по отношению к эфирной связи приведет к изменению подвижности электронов связи α-C-H и, в конечном итоге, изменению региохимии окисления эфиров.

Подтверждающие эти предположения факты нами получены при окислении некоторых β- и δ-хлоралкиловых эфиров. Выяснилось, что метил-δ-хлорбутил- и этил-β-хлорэтиловые эфиры окисляются азотной кислотой уже при 50° с образованием γ-хлормасляной и хлоруксусной кислот, соответственно, а метил-β-хлорэтиловый эфир (а также хлорекс), как и следовало ожидать, не реагирует с азотной кислотой даже при многочасовом нагревании при 80—85°.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР записаны на приборе «Perkin—Elmer R-12B» (60 МГц) в CCl_4 , внутренний стандарт—ГМДС. ИК спектры сняты на приборе UR-20. Анализы ГЖХ проводили на хроматографе «Хром-4» с катарометром на 2 м колонке с 15% apiezon L на хроматоне N-AW-DMCS. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин., температура 120—170°.

Взаимодействие этил-γ-хлоргептилового эфира с азотной кислотой. К 50 мл азотной кислоты (50%) при комнатной температуре добавляют 0,1 г нитрита натрия, а затем при 40° по каплям прибавляют 8,9 г (0,05 моля) этил-γ-хлоргептилового эфира. Реакционную смесь перемешивают при этой же температуре до прекращения выделения оксидов азота (10 ч), затем охлаждают, экстрагируют четыреххлористым углеродом, экстракт промывают водой и сушат сульфатом

магния. После удаления четыреххлористого углерода остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,7 г (69,7%) β -хлорэнантовой кислоты, т. кип. 132—134°/9 мм, n_D^{20} 1,4528, d_4^{20} 1,0885. Найдено, %: С 50,71; Н 7,45; Cl 21,12. $C_7H_{13}ClO_2$. Вычислено, %: С 51,06; Н 7,90; Cl 21,58. ПМР спектр, δ , м. д.: 4—4,5 м, (1H, CHCl), 2,73 д (2H, CH_2CO), 0,7—1,95 м (9H, C_4H_9). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720 (CO).

β -Хлоркаприловая кислота. а. Аналогично при окислении 9 г (0,046 моля) этил- γ -хлороктилового эфира 50 мл азотной кислоты (50%) при 50° получают 4,2 г (50%) β -хлоркаприловой кислоты, т. кип. 112—116°/3 мм, n_D^{20} 1,4565, d_4^{20} 1,0889. Найдено, %: С 53,77; Н 8,43; Cl 19,38. $C_8H_{15}ClO_2$. Вычислено, %: С 53,78; Н 8,40; Cl 19,88. Спектр ПМР, δ , м. д.: 4—4,4 м (1H, CHCl), 2,75 д (2H, CH_2CO), 0,7—1,9 м (11H, C_5H_{11}). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1720 (CO).

б. Аналогично при окислении 13 г (0,06 моля) изопропил- γ -хлороктилового эфира 60 мл азотной кислоты (50%) при 45° получают 6,7 г (60,5%) β -хлоркаприловой кислоты, т. кип. 112—117°/3 мм, n_D^{20} 1,4555.

Взаимодействие метиламилового эфира с азотной кислотой. Согласно вышеприведенной методике окисления, при взаимодействии 9,5 г (0,09 моля) метиламилового эфира с 90 мл азотной кислоты (50%) при 40° получают 6,3 г (66,3%) валериановой кислоты, т. кип. 74—76°/10 мм, n_D^{20} 1,4071 [7].

Пеларгоновая кислота. Аналогично при окислении 11,6 г (0,07 моля) метилнонилового эфира 70 мл азотной кислоты (50%) при 50° получают 8,5 г (73,2%) пеларгоновой кислоты, т. кип. 134—137°/13 мм, n_D^{20} 1,4313 [7].

Взаимодействие диэтилового эфира с азотной кислотой. Аналогично при окислении 9,4 г (0,1 моля) диэтилового эфира 100 мл азотной кислоты (50%) при 30° образуется уксусная кислота, по данным ПМР спектра (1,95 м. д., с).

Взаимодействие метил- δ -хлорбутилового эфира с азотной кислотой. Согласно вышеприведенной методике окисления, при взаимодействии 6,1 г (0,05 моля) метил- δ -хлорбутилового эфира с 55 мл азотной кислоты (50%) при 45° получают 3,8 г (63%) γ -хлормасляной кислоты, т. кип. 110—112°/15 мм, n_D^{20} 1,4498 [8].

Взаимодействие этил- β -хлорэтилового эфира с азотной кислотой. Аналогично при окислении 10,8 г (0,1 моля) этил- β -хлорэтилового эфира 100 мл азотной кислоты (50%) при 50° получают 6,9 г (74%) хлоруксусной кислоты, т. кип. 88—90°/15 мм, т. пл. 55—56° [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Саргсян М. С., Манукян А. Т., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 9, с. 548.
2. Stapp P. R., Drake C. A. — J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 522.
3. Арбузов Б. А., Нуретдинова О. А. — Изв. АН СССР, ОХН, 1963, вып. 12, с. 2137.
4. Strojny E. J., Iwanska R. T., Frevel L. K. — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 5, p. 1171.

5. Пат. 2244243 (1974), ФРГ/*Kunste G., Knörr F., Gunzenhauser W.* — РЖХим., 1975, 2Н63П.
 6. Пат. 2510216 (1973), ФРГ/*Zorenz P., Schaper U. A.* — С. А., 1976, в. 85, 176854.
 7. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1979, т. 3, с. 336, 909.
 8. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1979, т. 1, с. 305, 421.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 400—402 (1989 г.)

УДК 547.233.33

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ФЕНИЛ-2-АЗА-1,3-БУТАДИЕНА С ВТОРИЧНЫМИ ФОСФИНОКСИДАМИ

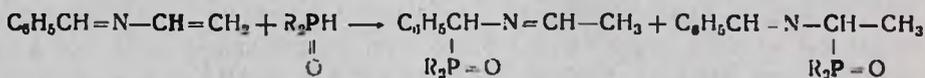
Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Т. Я. САТИНА,
Р. Г. МИРЗОЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

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

Поступило 14 III 1988

Ранее нами было установлено, что 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиен легко присоединяет спирты по винильной группе, в случае же азотсодержащих нуклеофилов ход реакции в сильной степени зависит от природы нуклеофила. Полученные данные были объяснены с точки зрения первоначального 1,4-присоединения с последующей анионотропной миграцией в ряде случаев [1]. Продукты 1,4-присоединения в реакциях не были обнаружены.

В продолжение этих исследований в настоящей работе осуществлено присоединение к 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиену фосфорсодержащих нуклеофилов—дифенил- и диэтилфосфиноксидов. В обоих случаях были получены смеси продуктов 1,4- и 1,2-присоединения по схеме:



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$.

Согласно данным ЯМР P^{31} , соотношение изомеров в смеси продуктов присоединения дифенилфосфиноксида 85:15. В результате кислотного гидролиза выделен бензальдегид с выходом 85%. На основании полученных данных можно заключить, что основным продуктом реакции является продукт 1,2-присоединения—2-аза-3-дифенил/диэтил/фосфиноксидо-1-бутен, продукт же 1,4-присоединения является минорным. Строение полученных соединений установлено с помощью данных масс-спектрометрии. В масс-спектре продукта присоединения дифенилфосфиноксида (табл. 1) присутствует малоинтенсивный пик с массовым числом 333, что соответствует молекулярному весу продукта присоединения дифенилфосфиноксида к 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиену. Характер распада молекулярного иона (схема 1) указывает на то, что он состоит из двух структурных изомеров (M_1 и M_2), отвечающих соответствующим продуктам 1,2- и 1,4-присоединения. Структура M_1

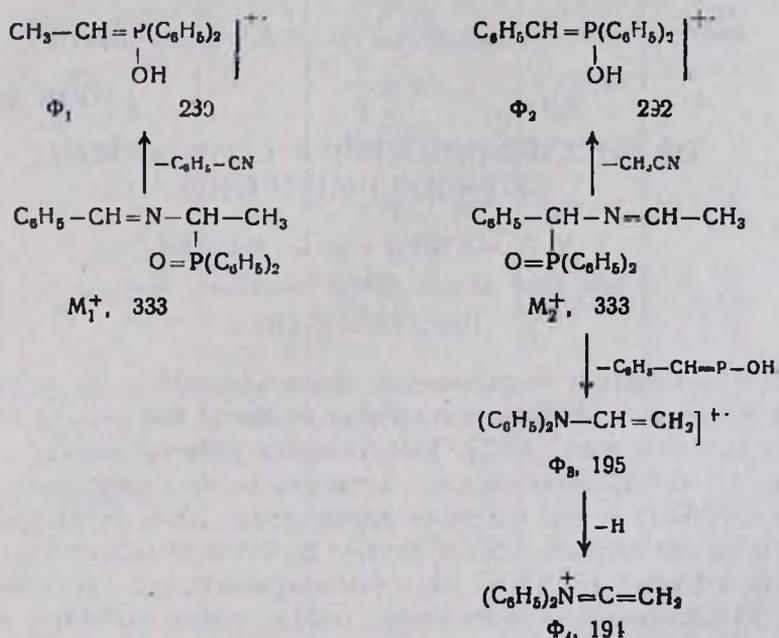
(1,2-присоединение) подтверждается реакцией элиминирования молекулы бензонитрила (ион Φ_1), а M_2 (1,4-присоединение) — молекулы ацетонитрила (ион Φ_2). Кроме того, в случае M_2 протекает интенсивный перегруппировочный процесс, приводящий к максимальному пику в масс-спектре (ион Φ_4 с m/z 194). Такой перегруппировочный процесс затруднен в случае изомера M_1 .

Таблица

Масс-спектр продукта присоединения 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена к дифенилфосфиноксиду

Соединение	m/z (относительная интенсивность, %)
	333 (0,5), 292 (15), 230 (15), 195 (30), 194 (100), 183 (7), 167 (9), 165 (7), 152 (7), 149 (10), 132 (30), 124 (7), 116 (4), 105 (9), 104 (6), 91 (12), 78 (7), 77 (14)

С х е м а 1



В масс-спектре продукта взаимодействия 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с диэтилфосфиноксидом наряду с молекулярным пиком M^+ с массовым числом 237 присутствуют пики ионов Φ_1 (m/z 134) и Φ_2 (сх. 1), указывающие на наличие продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. В отличие от дифенилпроизводного, перегруппировочный процесс с образованием m/z 195 и 194 не протекает.

Экспериментальная часть

Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с дифенилфосфиноксидом. Смесь 0,9 г 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена и 1,4 г дифенилфосфия-

ноксида в 10 мл бензола оставляют на четверо суток. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат. Получают 1,6 г (70%) смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, плавящейся при 150—155° (из гексана). Найдено, %: С 76,49; Н 6,54; Р 8,79; N 5,0. $C_{21}H_{20}NOP$. Вычислено, %: С 75,67; Н 6,00; Р 9,30; N 4,20. Спектр ЯМР P^{31} , δ , м. д.: 31,101 с, 32,643 с (соотношение 85:15). Масс-спектр: M^+ 333.

Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с диэтилфосфиноксидом. Аналогично предыдущему из 1,7 г 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена и 1,4 г диэтилфосфиноксида в течение трех дней получают 3 г (98%) смеси продуктов присоединения в виде некристаллизирующегося масла. Найдено, %: С 64,58; Н, 8,66; Р 13,34. $C_{13}H_{20}NOP$. Вычислено, %: С 65,82; Н 8,43; Р 13,08. Масс-спектр: M^+ 237.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никогосян Л. Л., Нерсесян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 599.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 402—404 (1989 г.)

УДК 541.64:547.82

ОБ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТИ СОПРЯЖЕННЫХ ГЕТЕРОПОЛИАРИЛЕНОВ

Р. С. АСАТРЯН и Н. Ш. МАИЛЯН

Армянский филиал ВНИИ «Реахром», Ереван

Поступило 2 X 1987

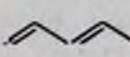
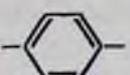
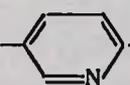
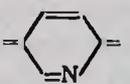
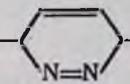
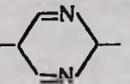
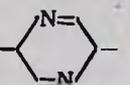
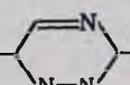
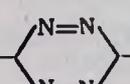
Для разработки теоретических основ электрической проводимости в органических полимерах интенсивно применяются методы квантовой химии твердого тела [1—6]. Теоретические расчеты, наряду с оптическими и электрофизическими исследованиями модельных систем $(CH)_x$, $(C_6H_4)_x$ и др., показали определенную роль структуры и конформации полимерной цепи в результирующей проводимости системы полимер—допант [7, 8]. В ряду синтезированных к настоящему времени электроактивных полимеров особое место занимают полиарилены, обладающие рядом преимуществ по сравнению с наиболее исследованным полимером—полиацетиленом [5—8]. Зонные расчеты подобных систем позволяют получить электронные характеристики полимеров и, таким образом, могут служить ориентиром в целенаправленном поиске потенциальных проводников и полупроводников.

Исходя из этого в настоящей работе исследована электронная структура модельных гетерополиариленов: полипарафенилена (ППФ) и его N-гетероаналогов—линейных полимеров пиридина, пиримидина, пиазина, пиридазина, несимметричного триазина и тетразина, полученных заменой скелетных СН-групп в ППФ на изoeлектронные атомы азота (табл.). Зонная структура этих систем рассчитана в при-

лижении сильной связи в формализме расширенного метода Хюккеля (ЕНСО) [3]. Для орбитальных экспонент и диагональных элементов гамильтониана применялись параметры, приведенные в [9]. Решеточные суммы включали второе ближайшее окружение. Для элементарного звена была выбрана эквидистантная геометрическая модель кольца $R_{C-C} = R_{C-N} = 1,39 \text{ \AA}$, межкольцевые расстояния были приняты равными $1,50 \text{ \AA}$, а $R_{C-H} = 1,08 \text{ \AA}$. В качестве потенциальных характеристик электроактивности полимеров были выбраны величина зонной щели (E_g), ширина валентной π -зоны ($\Delta\varepsilon^\pi$) и изменение потенциала ионизации по сравнению с реперной системой ППФ (ΔI).

Таблица

Рассчитанные методом ЕНСО значения энергетической щели E_g , ширины валентной π -зоны $\Delta\varepsilon^\pi$ и изменения потенциалов ионизации по сравнению с ППФ

№	Полимер	E_g^π , эВ	E_g^π , эВ	$\Delta\varepsilon^\pi$, эВ	ΔI , эВ
1		—	0,96 [3] 1,0 [4] (1,4—1,8 [5])*	3,13 [4]	0,94
2		—	2,23 [4] 2,12 (3,5 [7])	3,29 [4] 3,30	0
3		—	1,72—1,93**	3,35	—0,25
4		—	0,18	4,20	0,63
5		1,50	2,06	2,89	—0,44
6		2,23	2,28	3,09	—0,67
7		0,54	0,95	3,92	—0,12
8		0,88	1,74	2,93	—0,21
9		0,38	1,51	2,78	—0,23

* В скобках приведены экспериментальные значения.

** В зависимости от симметрии димерной элементарной ячейки [6].

В таблице приведены результаты расчетов вышеуказанных систем, а также данные аналогичных расчетов *транс*-(СН)_x и ППФ, приведенных в [3, 4]. Во всех ди-, три- и тетраазотсодержащих полимерах валентная зона состоит преимущественно из σ -электронов неподеленной пары гетероатома, что согласуется с составом ВЗМО мономеров, рассчитанных неэмпирически [10] и модифицированным РМХ методом [11]. Зонная щель в структурах 2, 3, 6, 8 локализована при $K=0$. В структуре 7 дно зоны проводимости локализовано при $K=\pi/4a$, а в структурах 5 и 9—при $K=\pi/a$. Гетерополимеры, как видно из данных таблицы, имеют сопоставимые с полиацетиленом и ППФ величины зонной щели. В ряде случаев (структуры 7—9) величины E_g значительно ниже, чем у (СН)_x. В гетерополимерах, с другой стороны, возможна частичная локализация электрона, что приводит к сужению валентной зоны. По данным о $\Delta\mathcal{E}^{\pm}$, структуры 5, 8, 9 действительно уступают *транс*-(СН)_x. Однако в полимерах пиридина и пиримидина они сопоставимы, а в полипиразине даже шире, чем в ППФ. Таким образом, по данным E_g и $\Delta\mathcal{E}^{\pm}$, наибольшей электроактивностью будет обладать структура 7. Судя по величине ΔI , полипиридин наиболее приспособлен также к процессу допирования.

Образование хиноидальной структуры 4 резко сужает зонную щель и увеличивает ширину валентной зоны. По-видимому, данная структура, как и при ППФ-подобной релаксации, реализуется при допировании, что свидетельствует в пользу биполярного механизма проводимости [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников А. А., Мисуркин И. А. — Сб. Методы квантовой химии/под ред. Н. Д. Соколова и В. И. Ошерова, Черноголовка. 1979, с. 52.
2. Recent Adv. in Quant. Theory of Polym., Lect. Notes in Phys., 1980, № 13.
3. Whangbo M. H., Hoffmann R., Woodward R. B. — Proc. Roy. Soc., 1977, v. A366, p. 73.
4. Dos Santos H. C., De Mele C. P. — Solid State Commun., 1984, v. 50, p. 398.
5. Bredas J. L., Chance R. R., Baughman R. H. — J. Chem. Phys., 1982, v. 76, p. 3573.
6. Асатрян Р. С., Маилян Н. Ш., Матевосян Р. О. — Теор. и эксперим. химия, 1988, т. 24, № 4, с. 471.
7. Baughman R. H., Bredas J. L., Chance R. R., Elsenbaumer R. L., Shacklette L. W. — Chem. Rev., 1982, v. 82, p. 209.
8. Chien J. C. W. — Polyacetylene-Chemistry, physics and material science, Academic, New York, 1984.
9. Whangbo M.-H., Hoffmann R. — J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6093.
10. Von Nlessen W., Kramer W. P., Dierksen G. H. F. — Chem. Phys., 1979, v. 41, p. 113.
11. Spanget-Larsen J. — J. El. Spectra, 1947, v. 3, p. 366.
12. Chance R. R., Bredas J. L., Silbey R. — Phys. Rev., 1984, v. B29, p. 4431.

О СВЯЗИ МЕЖДУ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ АЗААДАМАНТАНОВОГО КОЛЬЦА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЗАРЯДОВ НА НЕМ

В. А. ШКУЛЕВ и Ц. Е. АГАДЖАНЯН

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

Поступило 12 VI 1987

Одной из известных реакций азаадамантанов, содержащих метилендиаминную группу, является разрыв N—C связей по действием различных электрофильных реагентов с образованием производных соответствующих азабицикло[3,3,1]нонанов [1, 2].

Для объяснения и качественного предсказания направления раскрытия азаадамантанового кольца в указанных, а также других азаадамантах за основу нами были взяты величины эффективных зарядов на атомах в молекулах азаадамантанов. Расчет зарядов был произведен методом ЛКАО—МО с использованием подхода Дель Ре [3]. Параметры карбонильной группы были взяты из работы [4].

Как видно из приведенных эффективных зарядов (рис.), в 1,3-диаза-(I—III), 1,3,5-триаза-(IV, V) и 1,3,5,7-тетрааза-(VI) адамантанах, независимо от количества метилендиаминных групп и характера заместителей на атомах углерода метилендиаминных групп, имеются частичные положительные заряды, а на соседних с атомами азота других углеродах—частичные отрицательные заряды. Значения положительных зарядов на атомах углерода метилендиаминных групп колеблются в зависимости от числа атомов азота в молекуле. При переходе от диаза- к тетраазаадамантанам, т. е. при увеличении количества атомов азота в молекуле имеет место некоторое увеличение значения положительного заряда на углеродах метилендиаминных групп. Изменение функциональных групп в положениях 5 и 7 в молекулах диазаадамантанов (H, CH₃, Cl) и в положении 7 в тетраазаадамантанах (H, NH₂) практически не влияет на значение положительного заряда метилендиаминной группы. На атомах азота указанных азаадамантанов имеются высокие отрицательные заряды, несколько отличающиеся друг от друга в зависимости от числа метилендиаминных групп и характера функциональных групп в азаадамантах. Вышесказанное, с нашей точки зрения, является решающим фактором при взаимодействии с электрофильными реагентами, приводящем к разрыву N—C⁺ связей метилендиаминных групп, а не N—C⁻ связей соседних с азотом других углеродов, что согласуется с приведенным в литературе химизмом раскрытия азаадамантанов [5].

С другой стороны, известно, что 1,3-диазаадамантаны, содержащие различные заместители во втором положении, также раскрываются под действием электрофильных реагентов с образованием производ-

ных 3,7-диазацикло/3,3,1/нонана [6]. в то время как замена метиленовой группы в метиленадиаминах на этиленовую (производные 1,4-дизагомоадаммантана) исключает раскрытие кольца под действием электрофильных реагентов [7].

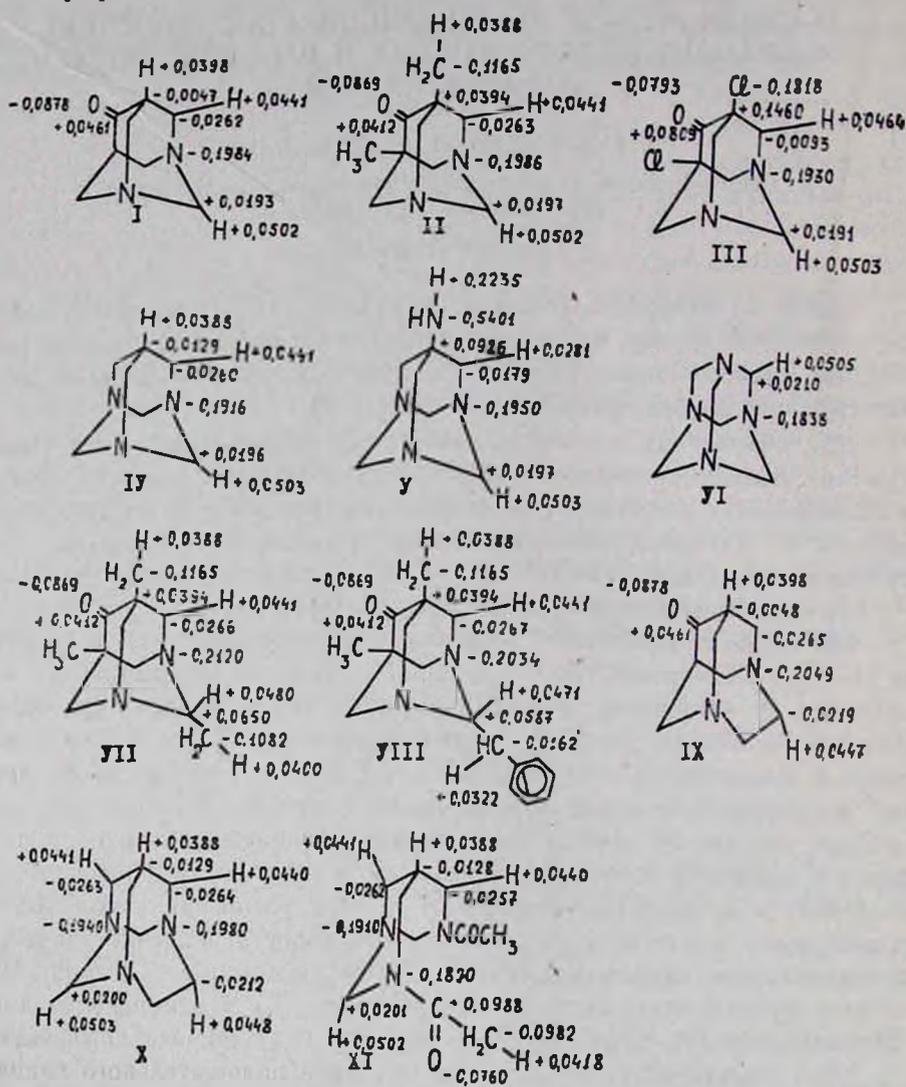


Рис. Распределение эффективных зарядов в азаадаммантах. Заряды приведены только на неэквивалентных атомах.

В связи с вышеуказанным нами произведен расчет зарядов также в 2-замещенных 1,3-дизаадаммантах (VII, VIII), 1,4-дизагомоадаммантане (IX), 1,4,6-тризагомоадаммантане (X) и 3,7-диацетил-1,3,7-триазабициклононана (XI). Из полученных данных вытекает, что введение заместителя в положение 2 диазаадаммантана (VII, VIII) также приводит к положительному заряду на углероде метиленадиаминной группы и отрицательному заряду на соседних с азотом других углеродах, что является причиной раскрытия кольца под действием элек-

трофильных реагентов. С другой стороны, в 1,4-диазагомоадамтане углероды этилендиаминной группы, аналогично другим углеродам, соседствующим с азотом, заряжены отрицательно, что является причиной устойчивости 1,4-диазагомоадамтана к действию электрофильных реагентов. Указанное хорошо согласуется с вышеупомянутыми данными. Взаимодействие же 1,4,6-триазагомоадамтана, содержащего как метилендиаминную, так и этилендиаминную группы, происходит с разрывом N—C связей лишь метилендиаминной группы и приводит к образованию, по нашим экспериментальным данным, производных 1,4,8-триазабицикло[4,3,1]декана. Последнее следовало ожидать на основании распределения электронной плотности в молекуле.

Распределение эффективных зарядов в молекуле 3,7-диацетил-1,3,7-триазабициклонона (XI) также указывает на возможность разрыва N—C связей моноацилированных метилендиаминных групп. Последним можно объяснить экспериментальный факт образования производных гексагидропиримидина при взаимодействии его с электрофильными реагентами [8].

Таким образом, нами найдена корреляция между химическими свойствами азаадамтанов и триазабициклонона и распределением эффективных зарядов на них.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Stetter H., Stafer J., Dlemenger K.* — Chem. Ber., 1958, Bd. 91, S. 598.
2. Авт. свид. 937457 (1982), СССР/Агаджанян Ц. Е., Мовсесян Р. А. — Бюлл. изобр., 1982, № 23.
3. *Del Re G.* — J. Chem. Soc., 1958, p. 4031.
4. *Berthod H., Pullman A.* — J. chim. phys., 1965, v. 62, p. 942.
5. *Misitt D., Chiavarelli S.* — Gazz. chim. Ital., 1966 v. 96, p. 1696.
6. Арутюнян Г. Л., Саакян Г. С., Саакян И. Б., Агаджанян Ц. Е. — Тез. докл. VII Молодежной конф. по синтетическим и природным физиологически активным соединениям. Ереван, Изд. АН Арм., 1984, 51 с.
7. *Sasaki T., Eguchi S., Kizivata T., Sakito V.* — J. Org. Chem., 1973, v. 38 p. 1648.
8. Агаджанян Ц. Е., Мовсесян Р. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 678.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 407—410 (1989 г.)

УДК 547.831.722

ПОЛУЧЕНИЕ 2-ЭТИЛ-4-МЕТИЛФУРО/3,2-С/ХИНОЛИНОВ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 IX 1987

Фурухинолины широко распространены в природе, составляя группу фурухинолиновых алкалоидов [1].

Одним из многочисленных способов синтеза фурухинолинов является реакция электрофильной внутримолекулярной гетероциклиза-

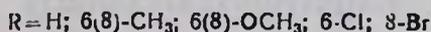
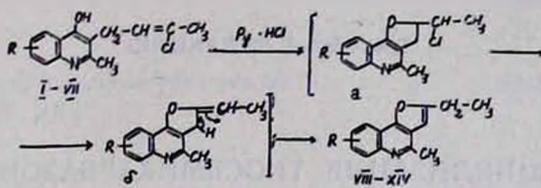
Таблица

2-Этил-4-метилфуоро/3,2-с/хинолины (VIII—XIV)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. пл. гидро- хлорида, °C	R _f	Найдено, %					Вычислено, %				
					C	H	N	гидрохлорид		C	H	N	гидрохлорид	
								N	Br + Cl				N	Br + Cl
VIII	H	80	57—58	0,47	79,54	5,98	6,80	5,78	14,50	79,62	6,16	6,63	5,65	14,34
IX	6-CH ₃	74	68—67	0,48	79,88	6,74	6,51	5,46	13,69	80,00	6,67	6,22	5,35	13,57
X	8-CH ₃	70	74—75	0,52	80,19	6,51	6,49	5,29	13,71	80,00	6,67	6,22	5,35	13,57
XI	6-OCH ₃	69	62—63	0,46	74,86	6,15	5,97	5,18	12,90	74,69	6,22	5,81	5,04	12,79
XII	8-OCH ₃	78	59—60	0,49	74,88	6,43	5,68	5,26	12,94	74,69	6,22	5,81	5,04	12,79
XIII	8-Br	79	85—86	0,45	58,06	4,01	4,75	4,36	35,21	57,93	4,14	4,83	4,29	35,38
XIV	6-Cl	75	70—72	0,51	68,29	4,95	5,88	5,06	25,27	68,43	4,89	5,70	4,96	25,13

* В системе хлороформ—петролейный эфир, 1:1.

ции 3-аллильных производных 4-оксихинолинов [2—4]. Так, по литературным данным, при сплавлении 2-метил-3-аллил-4-оксихинолина с гидрхлоридом пиридина получается 2,4-диметил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолин [5]. Нами предпринята попытка исходя из 2-метил-3-(3-хлор-2-бутенил)-4-оксихинолинов (I—VII) получить 2-(1-хлорэтил)-4-метил-2,3-дигидрофуро/3,2-с/хинолины «а». Однако при этом были получены продукты их дегидрохлорирования—2-этил-4-метилфуро/3,2-с/хинолины (VIII—XIV).



Как видно из схемы, при высокой температуре пиридин отщепляет хлористый водород от 2-(1-хлорэтильного) производного с последующей ароматизацией дигидрофуранового цикла. В ПМР спектрах соединений VIII—XIV имеются сигналы отдельного протона у C₂ (6,4 с) этилфуорохинолина и отсутствует характерный сигнал группы CH₂ у C₃ в 2,3-дигидрофуорохинолине «б».

Экспериментальная часть

ПМР спектр снят на спектрометре «Varian» с рабочей частотой 60 МГц, в четыреххлористом углероде, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары йода).

2-Этил-4-метилфуро/3,2-с/хинолины (VIII—XIV). Смесь 0,01 моля соответствующего 4-оксихинолина I—VII [6—9] и 20 г гидрхлорида пиридина расплавляют и выдерживают при 205—210° 10 мин. Затем охлаждают и образовавшуюся твердую массу обрабатывают водой. Водный раствор отфильтровывают, фильтрат подщелачивают и выделенный продукт экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа остается вязкая масса соединений VIII—XIV (табл.). Спектр ПМР VIII, б, м. д.: 1,38 т (3H, CH₂—CH₃); 2,72 с (3H, CH₃); 2,83 кв (2H, CH₂); 6,4 с (H, CH); 7,6—7,8 м (4H, аром.). Гидрхлориды получены в эфирном растворе хлористого водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mitscher L. A., Suzuki T., Clark G. W., Bathala M. S. — *Heterocycles*, 1976, v. 5, p. 565.
2. Makisumi Y. — *Chem. and Pharmac. Bull.*, 1964, v. 12, № 12, p. 1424.
3. Пат. США 2650227/Timmler H., Andersag H., Breitner S. — *C. A.*, 1955, v. 49, 1820a.
4. Пат. США 2650226/Andersag H., Timmler H. — *C. A.*, 1954, v. 48, 12183c.
5. Makisumi Y. — *Chem. and Pharmac. Bull.*, 1964, v. 12, № 7, p. 789.

6. Гюльбудагян Л. В. — Научные труды ЕГУ, 1956, т. 53(3), с. 57.
 7. Гюльбудагян Л. В., Геворкян Г. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1969, № 2, с. 70.
 8. Гюльбудагян Л. В., Маркарян Н. А., Дургарян В. Г. — ХГС, 1971, № 12, с. 1681.
 9. Ван Нгок Хыонг — Синтез и превращения 2-метил-3-(3-замещенных аллил)-4-мер-
 каптохинолинов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван,
 ЕГУ, 1977, 7 с.

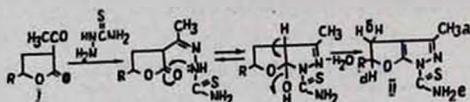
Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 410—411 (1989 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.294.314.07(088.8)

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ
 2-АЦЕТИЛБУТАНОЛИДОВ

Нами найдено, что тиосемикарбазоны 2-ацетил-4-замещенных-4-бу-
 танолидов в присутствии кислых катализаторов подвергаются рецик-
 лизации с образованием новой гетероциклической системы—1-тиокар-
 бамоил-3-метил-5-замещенных-4,5-дигидрофуро(2,3-с) пиразолов с высо-
 кими выходами.



II. R = C₆H₁₁; III. R = C₄H₉OS₂

Строение полученных соединений установлено химическими прев-
 ращениями, а также данными ИК и ПМР спектроскопии. Чистота и
 индивидуальность проверена методом ТСХ.

1-Тиокарбамоил-3-метил-5-амил-4,5-дигидрофуро(2,3-с)пиразол (II).
 Смесь 14,9 г (0,075 моля) 2-ацетил-4-амил-4-бутанолида, 7,5 г
 (0,0825 моля) тиосемикарбазида, 75 мл 50% этанола и 0,75 мл ледя-
 ной уксусной кислоты кипятят на водяной бане около часа. Выпавшие
 кристаллы отфильтровывают, сушат и промывают эфиром. Выход
 14,4 г (76%); т.пл. 106—107°. R_f 0,58, «Silufol UV-254» (спирт:бен-
 зол:гексан—4:3:10). Найдено, %: С 57,10; Н 7,70; N 16,80; S 12,45.
 C₁₂H₁₉N₃OS. Вычислено, %: С 56,92; Н 7,51; N 16,60; S 12,65. ИК
 спектр, ν, см⁻¹: 1640 (C = C); 1580 (C = N); 3130 и 3290 (NH₂);
 1190 (COC). ПМР спектр, δ, м.д.: 1,95 с (3H, 1CH₃, a); 2,1 м (2H,
 1CH₂, δ); 3,4 м (1H, 1CH, d); 6,6 м.с. (2H, NH₂, e).

*1-Тиокарбамоил-3-метил-5-бутоксиметил-4,5-дигидрофуро(2,3-с)пи-
 разол (III)* получен аналогично предыдущему кипячением смеси 3,2 г
 (0,015 моля) 2-ацетил-4-бутоксиметил-4-бутанолида, 1,5 г (0,0165 моля)
 тиосемикарбазида, 150 мл 50% этанола и 0,3 мл ледяной уксусной
 кислоты в течение 20 мин. Выход 3,48 г (86,1%); т.пл. 121—122°.
 R_f 0,39 (в той же системе). Найдено, %: С 53,70; Н 7,20; N 15,75;
 S 11,75. C₁₂H₁₉N₃O₂S. Вычислено, %: С 53,53; Н 7,06; N 15,61; S 11,90.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дангян М. Т., Залинян М. Г. — Научные труды ЕГУ, 1956, т. 53, № 3, с. 15.
2. Шушерина Н. П., Фейгина М. Ю., Левина Р. Я. — ЖОрХ, 1962, т. 32, вып. 11, с. 3608.
3. Шушерина Н. П., Левина Р. Я., Лукянец Е. А., Трубников И. С. — ЖОХ, 1962, т. 32, вып. 11, с. 3602.

В. С. АРУТЮНЯН,
Т. В. КОЧИКЯН,
Н. О. ЕГИАЗАРЯН,
А. А. АВETИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 I 1989