Издается с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԿՏԻՎ

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բադանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դավթյան, Մ. Հ. Ինճիկյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Հ. Գ. Խաչատրյան, Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մացոյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան *(պատ. քարտուղար)*, Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան *(գլխ. խմբագիր)*

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. Манташян, С. Г. Мацоян* (зам. глав. редактора), *А. С. Норавян, С. С. Саакян* (ответ. секретарь), *А. Г. Хачатрян*

© Издательство АН Армянской ССР

Армянский химический журнал, 1989

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Էջ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Պետրոսյան Վ. Գ., Պողոսյան Ս. Գ. — *Իրական գազի հատկությունների հետազոտումը նրա վիճակի հավասարման օգնությամբ* 419

Բասևիչ Վ. Յա., Վեդենեև Վ. Ի., Ալեքսանդրով Ե. Ն. — *Ատոմար ազոտի ռեակցիան մեթանի հետ* 426

Սիմոնյան Գ. Ս., Նալբանդյան Ջ. Մ., Սողոմոնյան Բ. Մ. — *Քեմիլյումինեսցենցիա բենզոիլ պերօքսիդ-երրորդային ամինասպիրտներ ռեակցիայում* 436

Անօրգանական քիմիա

Գյուլզադյան Ա. Ա., Գրիգորյան Ա. Շ., Հայրապետյան Գ. Ս., Հայկազյան Ա. Մ. — *Ջերմաքիմիական մշակման ազդեցությունը ՀՍՍՀ Նոյեմբերյանի շրջանի հանքավայրերի ցեոլիտների և* Pd *ցեոլիտ կատալիզատորների ակտիվության վրա* 442

Կումկումաջյան Ե. Վ., Կնյազյան Ն. Բ., Կոստանյան Կ. Ա. — *Ֆտոր պարունակող մագնեզիումբորատային համակարգի ապակիների որոշ հատկությունները* 445

Օրգանական քիմիա

Դավլաթյան Վ. Վ., Գոմկցյան Տ. Ա., Խաչատրյան Ն. Խ. — *β-Ացիլհիդրազինասիմ-տրիազինների սինթեզը և դիալկիլումը* 451

Մատնիշյան Հ. Ա., Սաֆարյան Ա. Ա., Դավթյան Մ. Մ., Ղազարյան Ս. Ա. — *Կանոնավոր տարածական կառուցվածք ունեցող պոլիացետիլենի քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում* 457

Հովհաննիսյան Գ. Ն., Ավանեսյան Է. Ս., Քինոյան Ֆ. Ս., Աբաշյան Ս. Մ., Աբրահամյան Ա. Ա., Պողոսյան Գ. Մ. — *Իզոցիանուրատային ցիկլ պարունակող մոնոմերներ և պոլիմերներ։* IV. *Տրիօքսիմեթիլիզոցիանուրատի, 4,4'-դիֆենիլմեթանդիիզոցիանատի և օլիգոբուտադիենդիոլի հիման վրա համապոլիմերի առաջացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը* 461

Կարճ հաղորդումներ

Հակոբյան Ս. Մ., Չալինյան Մ. Գ. — *3-Ալկիլ-6-մեթիլ-2-օքսո-1,4-դիօքսանների վերականգնման կինետիկան* 465

Պողոսյան Լ. Ե., Ավագյան Ս. Ն., Առաքելյան Ա. Մ., Ավագյան Ս. Ս. — *3-Կարբէթօքսիկումարինի հետ պղնձի* (II), *ցինկի* (II) *և մանգանի* (II) *կոմպլեքսային միացությունների սինթեզը և հետազոտումը* 467

Գյուլբուդաղյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ. — *2-Ալկօքսիմեթիլ-4-մեթիլթիենո-(2,3-b)քինոլինների սինթեզը* 470

Պետրոսյան Վ. Ա., Միրզախանյան Ս. Մ., Մկրյան Գ. Գ. — *Պոլիվինիլենցիանիդի ցածր ջերմաստիճանային հալոգենացումը դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում* 473

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Петросян В. П., Погосян С. П. — Изучение свойств реального газа с помощью уравнения его состояния 419

Басевич В. Я., Веденеев В. И., Александров Е. А. — Реакция атомарного азота с метаном 426

Симонян Г. С., Налбандян Дж. М., Согомонян Б. М. — Хемилюминесценция в реакции пероксида бензоила с третичными аминоспиртами . . . 436

Неорганическая химия

Гюльзадян А. А., Григорян А. Ш., Айрапетян Г. С., Айказян А. М. — Влияние термохимической обработки цеолитов Ноемберянского месторождения Армянской ССР и Pd/цеолит катализаторов на их активность 442

Кумкумаджян Е. В., Князян Н. Б., Костанян К. А. — Некоторые свойства стекол магниевоборатной системы, содержащей фториды . . . 445

Органическая химия

Довлатян В. В., Гомкцян Т. А., Хачатрян Н. Х. — Синтез и диалкилирование β-ацилгидразино-*симм*-триазинов 451

Матнишян А. А., Сафарян А. А., Давтян М. М., Казарян С. А. — Хлорирование стереорегулярного полиацетилена в диметилформамиде 457

Оганесян Д. Н., Аванесян Э. С., Киноян Ф. С., Аташян С. М., Абрамян А. А., Погосян Г. М. — Мономеры и полимеры с изоциануровыми циклами. IV. Исследование процесса образования сополиуретана на основе олигобутадиендиола, триоксиметилизоцианурата и 4,4′-дифенилметандиизоцианата 461

Краткие сообщения

Акопян С. М., Залинян М. Г. — Кинетика восстановления 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксанов 465

Погосян Л. Е., Авакян С. Н., Аракелян А. М., Авагян С. С. — Синтез и исследование комплексных соединений меди (II), цинка (II) и марганца (II) с 3-карбэтоксикумарином 467

Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л. — Синтез 2-алкоксиметил-4-метилтиено/2,3-в/хинолинов 470

Петросян В. А., Мирзаханян С. М., Мкрян Г. Г. — Низкотемпературное галоидирование поливиниленцианида в диметилформамиде 473

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Petrossian V. P., Poghossian S. P. — An Empiric Equation of Two-Phase System's Condition 419

Basevich V. Ya., Vedeneyev V. I., Alexandrov E. N. — Reaction of Atomic Nitrogen with Methane 426

Simonian G. S., Nalbandian J. M., Soghomonian B. M. — Chemiluminescence in the Reactions of Benzoyl Peroxide with Tertiary Aminoalcohols 436

Inorganic Chemistry

Guyizadian A. A., Grigorian A. Sh., Hayrapetian G. S., Haykazian A. M. — The Influence of Thermochemical Processing of Noyemberian Ore Deposit Zeolites and Pd/Zeolite Catalysts on their Activity 442

Kumkumajian Ye. V., Kniazian N. B., Kostanian K. A. — Some Properties of Magnesium-Borate Glasses Containing Fluorides 455

Organic Chemistry

Dovlatian V. V., Gomktsian T. A., Khachatrian N. Kh. — Synthesis and Dialkylation of 3-Acylhydrazino-s-triazines 451

Matnishian H. A., Davtian M. M.; Safarian A. A., Ghasarian S. A. — Regularities of Chlorination of Stereoregular Polyacetylene 457

Hovhannissian D. N., Avanessian E. S., Kinoyan F. S., Atashian S. M., Abrahamian A. A., Poghossian G. M. — Monomers and Polymers Containing Isocianurate Ring. IV. Copolyurethane- on the Basis of 1,3,5-Trihydroxymethylcyanurate, 4,4'-Diphenylmethanediisocyanate and Oligobutadiendiol 461

Short Communications

Hakopian S. M., Zalinian M. G. — The Kinetic of 3-Alkyl-6-methyl-2-oxo-1.4-dioxanes Reduction 465

Poghossian L. Ye., Avagian S. N., Arakelian A. M., Avagian S. S. — Synthesis and Study of Complexes Compounds of Cu (II), Zn (II) and Mn (II) with 3-Carbethoxycumarin 467

Gyulboudaghian L. V., Alexsanian I. L. — Synthesis of 2-Alkoxymethyl-4-methylthieno-[2,3-b]quinolines 470

Petrossian V. A., Mirzakhanian S. M., Mkrian G. G. — On Low-Temperature Halogenation of Polyacrylonitrile in Dimethylformamide Solution 473

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 419—426 (1989 г.)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532:533.6.7.8

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РЕАЛЬНОГО ГАЗА С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЯ ЕГО СОСТОЯНИЯ

В. П. ПЕТРОСЯН и С. П. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VI 1987

Получены эмпирические уравнения состояния реального газа для температурных интервалов, лежащих как выше, так и ниже температуры его критического состояния, при помощи которых оказалось возможным рассчитать ряд тепловых свойств. Получено удовлетворительное соответствие эксперименту.

Рис. 3, библ. ссылок 3.

Свойства реального газа рассчитываются при помощи уравнения его состояния. Широко применяемое уравнение Ван-дер-Ваальса нередко приводит к результатам, расходящимися с опытом. Остальные уравнения состояния многокомпонентны, что затрудняет обработку опытных данных [1, 2].

Целью настоящей работы является: а). Получение такого уравнения состояния реального газа, которое включало бы наименьшее число компонент и с помощью которого можно было бы получить широкую информацию о его свойствах. б) Определение эмпирического уравнения состояния двухфазной системы.

а). Каждое уравнение состояния реального газа должно удовлетворять совокупности требований, вытекающих из опытно наблюдаемых закономерностей изменения его свойств в зависимости от температуры или объема. Такими требованиями могут служить следующие основные положения:

1). В предельных случаях, когда давление газа становится бесконечно малым или объем бесконечно высоким, при высоких температурах, а также при температуре Бойля газ по своим свойствам должен быть близок к идеальному газу.

2). Выбираемое уравнение должно соответствовать условиям критического состояния.

3). Получаемая на основании этого уравнения закономерность температурного изменения теплоемкости реального газа должна соответствовать эксперименту.

Такому сочетанию требований удовлетворяет уравнение вида:

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{a}{v^2 T} + \frac{b}{v^3} \qquad (1)$$

где «*a*» и «*b*»—некоторые параметры уравнения, соответствующего условиям Леннарда-Джонсона. Это уравнение можно представить в виде:

$$v^3 - \frac{RT}{p} v^2 - \frac{a}{pT} v - \frac{b}{p} = 0 \qquad (2)$$

При заданных p и T уравнение (2) должно иметь три корня. Для условий критического состояния все три корня совпадут и уравнение примет вид:

$$v^3 - \frac{RT_к}{p_к} v^2 + \frac{a}{p_к T_к} v - \frac{b}{p_к} = 0 \qquad (3)$$

Полученное уравнение должно соответствовать условию:

$$(v - v_к)^3 = 0 \qquad (4)$$

или

$$v^3 - 3v_к v^2 + 3v_к^2 v - v_к^3 = 0 \qquad (5)$$

Сравнивая равенства (3) и (5), найдем:

$$\frac{RT_к}{p_к v_к} = 3 \qquad (6)$$

и

$$a = 3p_к v_к^2 T_к, \qquad (7)$$

а также

$$b = p_к v_к^3. \qquad (8)$$

Из последних двух соотношений видно, что параметры выбранного уравнения состояния газа определяются свойствами его критического состояния.

Если в уравнении (1) вместо «a» и «b» параметров подставить их значения, определяемые равенствами (7) и (8), то получим уравнение состояния реального газа в приведенных координатах:

$$\pi = \frac{3\theta}{\omega} - \frac{3}{\omega^2 \theta} + \frac{1}{\omega^3}, \qquad (9)$$

где

$$\pi = \frac{p}{p_к}; \qquad \omega = \frac{v}{v_к} \quad \text{и} \quad \theta = \frac{T}{T_к}$$

Одной из важных характеристик реального газа является коэффициент сжимаемости, определяемый равенствами

$$z = \frac{pv}{RT} \qquad (10)$$

и

$$z = \frac{\pi\omega}{3\theta} \qquad (11)$$

Для идеального газа z равен 1. Для реального газа z отличается от 1 и изменяется в зависимости от объема и температуры.

Подставляя вместо π его значение, определяемое равенством (9), получим:

$$z = 1 - \frac{1}{\omega\theta^2} + \frac{1}{3\omega^2\theta} \tag{12}$$

Как видно из последнего равенства, z обладает минимумом при некотором объеме ω_m, где

$$\omega_m = \frac{2}{3}\theta \tag{13}$$

т. е. ω_m растет с повышением температуры.

Значение z при ω_m определяется равенством;

$$z_m = 1 - \frac{3}{4\theta} \tag{14}$$

т. е. z растет с повышением температуры, в пределе стремясь к 1.

Температура $\theta_Б$, при которой коэффициент сжимаемости оказывается равным 1, и является температурой Бойля. Приравняв сумму двух последних членов равенства (12) к нулю, найдем:

$$\theta_Б = 3\omega \tag{15}$$

т. е. температура Бойля зависит от объема газа.

На рис. 1 приводятся кривые зависимости z от θ, построенные по опытным данным, полученным для метана, и приведенные в работе [3] (кр. 1), а также расчетные кривые, построенные по формуле (12) и уравнению Ван-дер-Ваальса. Как видно из этого рисунка, кривой 2 лучше описываются опытные данные, чем кривой 3.

Из уравнения (12) также видно, что существует некоторый объем ω^*, при котором сумма двух последних его членов обращается в нуль при заданной температуре θ. Из этого условия следует:

$$\omega^* = \frac{1}{3}\theta \tag{16}$$

Одной из особенностей уравнения Ван-дер-Ваальса является неполноценность информации, получаемой для внутренней энергии и энтропии. Внутренняя энергия оказывается функцией только параметра, отражающего межмолекулярное притяжение, а энтропия—отталкивание. Кроме того, кривая зависимости внутренней энергии от объема не обладает минимумом.

Величину внутренней энергии молекулярной системы можно определить при помощи известного из термодинамики соотношения:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = P \tag{17}$$

Это уравнение в приведенных координатах примет вид:

$$\left(\frac{c\varphi}{d\omega}\right)_\theta = \frac{1}{3}\left[\theta\left(\frac{\partial\pi}{\partial\theta}\right)_\omega - \pi\right] \tag{18}$$

Подставляя в (18) (9), найдем:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\omega}\right)_\theta = \frac{2}{\omega^2\theta} - \frac{1}{3\omega^3}, \tag{19}$$

тогда

$$\varphi = -\frac{2}{\omega\theta} + \frac{1}{6\omega^2} + \varphi_0, \tag{20}$$

где

$$\varphi = \frac{u}{RT_k} \tag{21}$$

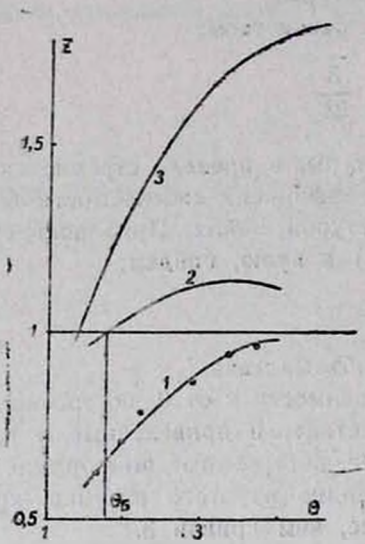


Рис 1. Кривая зависимости коэффициента сжимаемости от температуры метана при приведенном объеме 0,6 [3]: Кр. 1 — опытная, кр. 2 — расчетная по уравнению (12), кр. 3 — расчетная по уравнению Ван-дер-Ваальса.

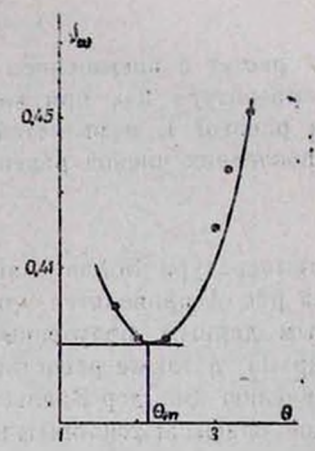


Рис. 2. Кривая зависимости теплоемкости от температуры метана при приведенном объеме 0,6 [3]

а φ_0 является постоянной интегрирования и находится при помощи начальных условий: при $\omega \to \infty$ величина внутренней энергии должна быть равной внутренней энергии соответствующего идеального газа. Из этого условия находим:

$$\varphi_0 = \nu_0\theta, \tag{22}$$

где

$$\nu_0 = \frac{C_{v.\,ид.}}{R}. \tag{23}$$

Таким образом, внутренняя энергия молекулярной системы находится из условия:

$$\varphi = \nu_0\theta - \frac{2}{\omega\theta} + \frac{1}{6\omega^2}. \tag{24}$$

При заданном θ внутренняя энергия проходит через минимум при объеме ω_m, определяемом равенством:

$$\omega_m = \frac{1}{6}\theta. \tag{25}$$

Величина φ_m при этом оказывается равной величине:

$$\varphi_m = \nu_0\theta - \frac{6}{\theta}, \tag{26}$$

т. е. φ_m уменьшается по модулю с повышением температуры газа.

Подобным же образом определяется изменение энтропии при изменении объема газа. Оно находится при помощи одного из термодинамических уравнений Максвелла:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \tag{27}$$

В приведенных координатах это уравнение примет вид:

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \omega}\right)_\theta = \frac{1}{3}\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \theta}\right)_\omega, \tag{28}$$

где

$$\varkappa = \frac{S}{R}. \tag{29}$$

Величина $\varkappa$ также находится при помощи уравнения (9):

$$\varkappa = \ln\omega - \frac{1}{\omega\theta^2}, \tag{30}$$

т. е. энтропия системы растет как с повышением температуры, так и с возрастанием объема газа. При выводе равенства (30) учитывалось то обстоятельство, что при больших объемах и высоких температурах газ по своим свойствам должен приближаться к идеальному.

Величину теплоемкости C_v вещества можно определить по условию:

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \tag{31}$$

В приведенных координатах это условие представится в виде:

$$\nu_\omega = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \theta}\right)_\omega, \tag{32}$$

где

$$\nu_\omega = \frac{C_v}{R}. \tag{33}$$

Дифференцируя (23), найдем:

$$\nu_\omega = \nu_0 + \frac{2}{\omega\theta^2}, \tag{34}$$

т. е. теплоемкость реального газа v_∞ отличается от теплоемкости идеального газа v_0 и с повышением температуры падает.

На рис. 2 приведена кривая температурного изменения величины v_∞ для метана [3], из которой видно, что с ростом температуры теплоемкость газа падает, а затем начинает расти. Последнее обстоятельство связывается с освобождением некоторых степеней свободы молекулы.

б). Для изучения физических свойств молекулярной системы, способной находиться в двух фазовых состояниях, необходимо создать уравнение состояния, удовлетворяющее опытной закономерности зависимости давления от температуры. Эмпирическое уравнение состояния молекулярной системы должно удовлетворять следующим требованиям:

1. В области больших объемов должны получаться закономерности изменения давления идеального газа от объема.

2. По этому уравнению должна получаться область независимости давления от объема, когда возникает двухфазная система.

3. В области малых объемов давление должно резко возрастать с уменьшением объема.

Всем указанным требованиям удовлетворяет уравнение вида:

$$p = \frac{RT}{v - v_0}\left(1 - e^{-\frac{v}{v^*}}\right), \tag{1}$$

где v_0 и v^* — объемы, определяемые по опытным данным.

При больших объемах, когда $v \gg v^*$ и $v \gg v_0$, это уравнение переходит в уравнение Клайперона—Менделеева.

При $v > v_0$, но $v < v^*$, выполняется условие:

$$e^{-\frac{v}{v^*}} \cong 1 - \frac{v}{v^*}, \tag{2}$$

тогда уравнение состояния примет вид:

$$p \cong \frac{RT}{v}\left(1 - 1 + \frac{v}{v^*}\right) = \frac{RT}{v^*}, \tag{3}$$

т. е. давление оказывается независящим от объема. Давление, определяемое из соотношения (3), равно давлению насыщенного пара:

$$p_н = \frac{RT}{v^*}, \tag{4}$$

откуда найдем:

$$v^* = \frac{RT}{p_н}. \tag{5}$$

Из уравнения (1) видно, что при уменьшении объема v и приближении к v_0 величина давления должна стать бесконечно высокой, т. е. с помощью уравнения (1) можно описать опытную зависимость давления реального газа от его объема.

Удобно уравнение состояния молекулярной системы представить в приведенных координатах:

$$\pi = \frac{RT_к}{p_к v_к} \cdot \frac{\theta}{\omega - \omega_0} \left(1 - e^{-\frac{\omega}{\omega^*}}\right). \quad (6)$$

где

$$\omega_0 = \frac{v_0}{v_к} \quad \text{и} \quad \omega^* = \frac{v^*}{v_к}.$$

Из опытных данных известно, что величина первого множителя уравнения (6) постоянна и равна 3,7, тогда уравнение (6) примет вид:

$$\pi = \frac{3{,}7\theta}{\omega - \omega_0} \left(1 - e^{-\frac{\omega}{\omega^*}}\right). \quad (7)$$

Данное уравнение отражает свойства системы, способной находиться в двухфазном состоянии.

Величина ω^* этого уравнения находится с помощью условия:

$$\omega^* = \frac{RT_к}{p_к v_к} \cdot \frac{\theta}{\pi_н} = \frac{3{,}7\theta}{\pi_н}, \quad (8)$$

где

$$\pi_н = \frac{p_н}{p_к} \quad (9)$$

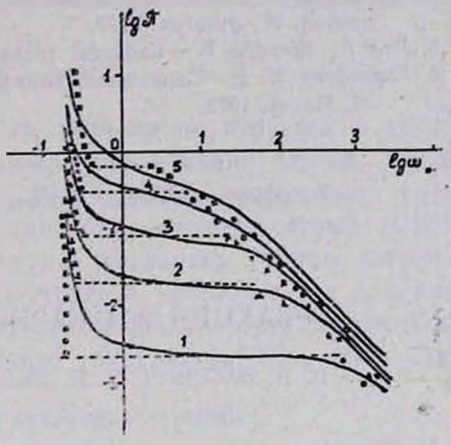


Рис. 3. Расчетные кривые зависимости $\lg \pi$ от $\lg \omega$ для разных температур метана: 1 — 100; 2 — 120; 3 — 140; 4 — 160 и 5 — 180 К.

и является приведенным давлением насыщенного пара. Она определяется при помощи опытных данных.

Для проверки полученного эмпирического соотношения были использованы данные, приведенные в работе [3] по метану.

На рис. 3 приведены расчетные кривые и расставлены опытные данные в зависимости от температуры. Как видно, между опытными и расчетными данными существует удовлетворительное согласие.

ԻՐԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ՆՐԱ ՎԻՃԱԿԻ ՀԱՎԱՍԱՐՄԱՆ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ս. Պ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Աշխատանքում ստացվել են իրական գազի վիճակի փորձնական բանաձևեր ինչպես նրա կրիտիկական վիճակի ջերմաստիճանից բարձր, այնպես նաև ցածր ջերմաստիճանային տիրույթների համար։ Ստացված բանաձևերի օգնությամբ հնարավոր դարձավ հաշվարկել գազի մի շարք ջերմային հատկություններ։ Ստացվել է փորձի հետ բավարար համապատասխանություն։

AN EMPIRIC EQUATION OF TWO-PHASE SYSTEM'S CONDITION

V. P. PETROSSIAN and S. P. POGHOSSIAN

An empiric equation of real molecular two-phase (liquid and gas) system's condition has been suggested. The equation shall be usefull for study of some thermal properties of gases.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шпильрайн Э. Э., Кассельман П. М.*—Основы теории теплофизических свойств вещества. М., Энергия, 1977.
2. *Рид Р., Шервуд Т.* — Свойства газов и жидкостей. Л. О., Химия, 1971.
3. *Варгафтик Н. Е.*—Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Наука, 1972.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 426—435 (1989 г.)

УДК 541.126

РЕАКЦИЯ АТОМАРНОГО АЗОТА С МЕТАНОМ

В. Я. БАСЕВИЧ, В. И. ВЕДЕНЕЕВ и Е. А. АЛЕКСАНДРОВ

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 10 XII 1987

Реакция $N + CH_4$ изучена в струевых и статических условиях опытов методом ЭПР и резонансной флуоресцентной спектроскопии. Определены энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости этой реакции:

$$K = 10^{-10,79\pm0,07} \exp(-37384 \pm 868\ Дж/моль/RT)\ см^3/молек \cdot с.$$

Предложен механизм этой реакции с внедрением N по CH связи. Обоснование: общепринятый в таких реакциях канал с образованием $NH + CH_3$ эндотермичен на 20 *ккал/моль*, что значительно превышает наблюдаемую энергию активации.

Рис. 4, библ. ссылок 13.

Интерес к реакциям атомов азота связан с их вероятным участием в кинетическом механизме системы H—C—N—O, важном для экологии и горения. Слабая зависимость степени конверсии азота топлива в окись азота при горении от структуры азотсодержащего соединения может объясняться образованием в ходе реакции небольших фрагментов молекулы топлива, радикалов и атомов азота. Расчет, проведенный на основе экспериментальных данных [1], полученных в струевых условиях при низком давлении на кислородном атомарном пламени метиламина в аргоне, показал, что действующие концентрации атомов азота имеют величину $\sim 10^{-4}\%$ (10^{11} *см*$^{-3}$), причем атомы N не были обнаружены вследствие недостатка чувствительности радиоспектрометра. Однако в аналогичных условиях при исследовании реакции $N + NH_3$ атомы азота были зарегистрированы в концентрации $2 \cdot 10^{-4}\%$, что указывает на вероятность участия их в кинетическом механизме реакции системы H—N—O и соот-

ветственно H—C—N—O. В связи с этим целесообразно провести новое количественное исследование реакций атомов азота, в частности с метаном, в более широком диапазоне температур.

Реакция атомов азота с метаном изучалась в ряде работ [2—5]. Однако их результаты противоречивы, что можно объяснить прежде всего сложностью реакции. Кроме того, в опытах для получения атомов азота, как правило, используется разряд, в котором наряду с атомами N в основном состоянии образуется много возбужденных частиц («активный азот») [3]. В настоящей работе приняты меры, сводящие к минимуму влияние всех активных частиц, кроме атомов азота.

Экспериментальная часть

Реакцию атомарного азота с CH_4 изучали на струевой и статической установках (рис. 1). Начальные концентрации атомов создавали пропусканием молекул азота (10% — 100%, разбавление аргоном) через высокочастотный (ВЧ) или сверхвысокочастотный (СВЧ) разряд. Реагенты поступали в реакторы раздельно, быстро нагревались и смешивались. При работе на струевой установке газ для анализа за реактором (ниже по потоку) отсасывался через пробоотборник, охлаждаемый водой при комнатной температуре; CH_4, H_2 и C_2H_6

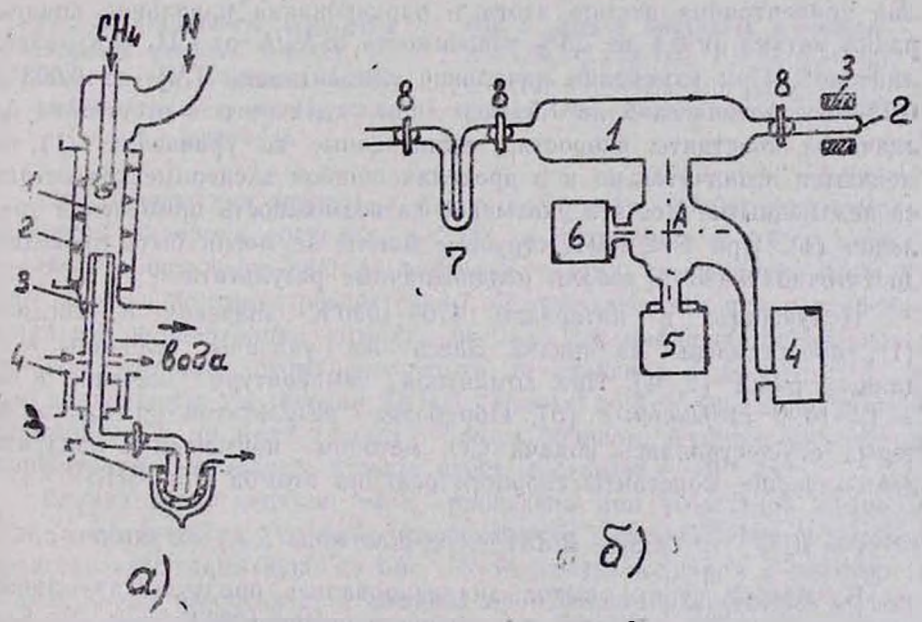


Рис. 1а. Схема струевой установки: 1 — реактор, 2 — электронодогрев, 3 — газоотборник, 4 — резонатор ЭПР-спектрометра, 5 — ловушка с жидким азотом; 1б — Схема статической установки (описание см. в тексте),

анализировались на хроматографе; HCN осаждался в ловушке с жидким N_2 и его концентрация определялась титрованием. Концентрации атомов H и N оценивали для струевых опытов методом ЭПР. В статических опытах концентрации этих атомов в относительных единицах определяли методом резонансной флуоресцентной спектроскопии (РФС).

В первой серии струевых опытов по убыли атомарного азота при его контакте с CH_4 определяли константу скорости реакции при $T > 470$K. При этом опыты проводили как с чистым метаном, так и с одновременной подачей в реактор окиси углерода—CO (до 2%), являющейся дезактиватором колебательно-возбужденного состояния $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [6, 7], основного компонента активного азота, который в условиях проведения опытов в принципе может привести к искажению измеряемой константы. Последнюю оценивали с помощью приближенного выражения, соответствующего предположению о бимолекулярной реакции между N и CH_4:

$$K = (\ln [N]_0 / [N]) / B[CH_4]\tau, \qquad (1)$$

где $[N]_0$ и $[N]$ — начальная и текущая концентрации атомов азота; $[CH_4]$ — средняя концентрация метана в ходе реакции, расход которого относительно мал; τ — время реакции; $B = 2$ — стехиометрический коэффициент, учитывающий расходование атомарного азота во вторичных процессах.

Оказалось, что в интервале 470—1020 K при температуре выше 550 K подача CO практически не изменяет величину измеряемой константы скорости реакции; в области температур ниже 550 K она понижается, а при 470 K значение K уменьшается в 5 раз. При постоянной концентрации атомов азота и варьировании начальной концентрации метана от 0,4 до 7,5% зависимость $\ln N_0/N$ от CH_4 оказывается линейной. При изменении начальной концентрации $[N]_0$ от 0,003 до 0,2% и давления от 2 до 7,5 *торр* (при наличии и в отсутствие Ar) значения константы скорости, вычисленные по уравнению (1), изменяются незначительно и в пределах ошибок экспериментов остаются неизменными. Все это указывает на возможность применения уравнения (1). При $T < 470$ K струевые опыты не могли быть проведены достаточно точно и давали неоднозначные результаты.

Полученные в интервале 470—1020 K значения K, согласно (1), представлены на рис. 2. Здесь же указаны величины K по данным работ [2, 4]. При комнатной температуре значение $K = 1{,}5 \cdot 10^{-14}$ *см³/молек·с* [5]. Обработка результатов опытов, в которых осуществлялась подача CO, методом наименьших квадратов дает значение константы скорости реакции атомов N с CH_4:

$$K = 10^{-10{,}79 \pm 0{,}07} \exp(-3738 \pm 868\ Дж/моль/RT)\ см^3/молек \cdot с.$$

Во второй серии опытов анализировались продукты атомарного пламени $N + CH_4$, в частности при температуре 1020 K (рис. 3). Концентрация аммиака, определяемая в конденсате реактивом Несслера, составляла $\leqslant 10^{-3}$.

Для выяснения возможности образования и обнаружения в заметных концентрациях атомов азота при реакции в системе H—NH_3 мы провели модельную реакцию взаимодействия атомарного водорода с аммиаком. Вместо азота в разряд подавался молекулярный водород, а вместо метана в качестве реагента подавали аммиак. Последний вводили вместе с аргоном, пропускавшимся через барботер

содержащий водный раствор аммиака. Вследствие этого в струе присутствовали в небольших количествах пары воды (< 0,1 об.%) и воздух (< 0,2 об.%).

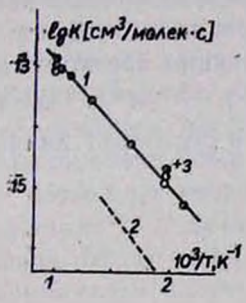


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции $N + CH_4$ от температуры: 1—данные настоящей работы, 2—данные [2], точка 3 — данные [4].

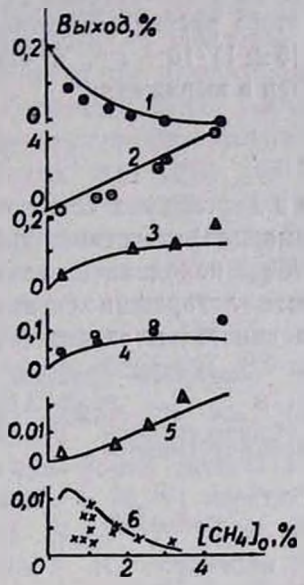


Рис. 3. Выход продуктов в реакции $N + CH_4$ (τ=3,5 *мс*): 1 — N, 2—CH_4, 3 — H_2, 4 — HCN, 5 — C_2H_6, 6 — H (точки—эксперимент, линии—расчет).

При проведении опытов в струе начальная концентрация молекулярного водорода составила ~ 25%, а атомарного ~ 1,9%, аммиака—0—6%, остальное—аргон; давление 4 *торр*, температура 1020 К. При времени контакта реагентов 1,7 *мс* показано, что при увеличении начальной концентрации аммиака от 0 до 2% наблюдается возрастание концентрации атомарного азота до значения $(1,5—3)\cdot10^{-4}$%, а при дальнейшем увеличении $[NH_3]_0$ вплоть до 6%—спад концентрации атомов N до нуля (фона). Таким образом, в точке максимума концентрация свободных атомов азота достигает ~ 10^{11} $см^{-3}$.

Вторая серия опытов была проведена при комнатной температуре в статических условиях на установке, основные части которой представлены схематично на рис. 1б. Реагенты подавали в реактор 1; атомы N—из отростка 2, в котором производили разрушение молекулы N_2 с помощью СВЧ-резонатора 3; молекулы CH_4—из перепускного объема 7, имеющего выход в реактор и вакуумную установку через тефлоновые бессмазочные вентили 8. Давление в реакторе измеряли манометром-вакуумметром «Сапфир-4». Резонансную флуоресценцию атомов N и H регистрировали с помощью счетчика фотонов 5 в точке А. Для возбуждения флуоресценции использовали лампы 6, описанные в [11, 12]. Более подробно методику можно изучить по работам [12, 13].

Измерение константы скорости изучаемой реакции в статических условиях проводили в реакторе, стенки которого предварительно промыли HF и обработали атомами из разряда, тем самым понизив вероятность гибели атомов до $\sim 10^{-6}$. Определили время жизни атомов N в реакторе в присутствии CH_4 и в его отсутствие (рис. 4). Согласно данным этого рисунка, константа гетерогенной гибели ($K_г$) оказалась равной $(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$, и ею можно было пренебречь, поскольку второй член в выражении

$$K_г + K[CH_4] = K_{эфф} \qquad (11)$$

оказался в десятки раз больше первого члена. Здесь $K_{эфф}$ — эффективная (суммарная) константа гибели атомов в присутствии метана. Величину $K_{эфф}$ находили из тангенса угла наклона прямых на графике зависимости логарифма сигнала флуоресценции атомов от времени. Величина константы скорости изучаемой реакции при комнатной температуре оказалась равной $(2{,}6 \pm 0.6) \cdot 10^{-18}$ $см^3 \cdot с^{-1} \cdot молек^{-1}$ и $(3 \pm 2) \cdot 10^{-18}$ $см^3 \cdot с^{-1} \cdot молек^{-1}$ при опытах в реакторах диаметром 20 и 7 *см*, соответственно.

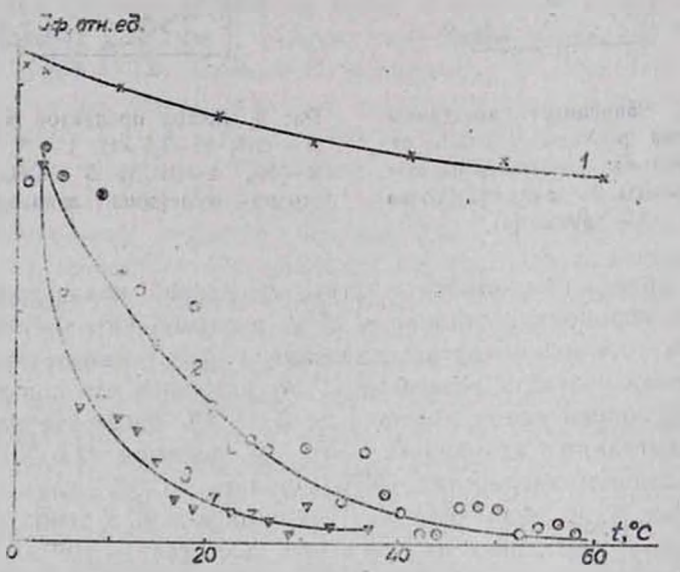


Рис. 4. Зависимость сигнала флюоресценции атомов N от времени:
1 — $P_{CH_4} = 0$, 2 — $P_{CH_4} = 0{,}44$ *торр*, 3 — $P_{CH_4} = 1{,}5$ *торр*.

Специальной серией опытов выяснили, что очистка реагентов от примесей достаточно эффективна, чтобы наблюдаемое уменьшение [N] в присутствии метана можно было с уверенностью относить к реакции N с метаном, а не с примесями [11].

Обсуждение результатов

Опыты в статических условиях, выполненные при комнатной температуре, хорошо коррелируют с опытами в струе, выполненными при более высоких температурах. Так, экстраполяция прямой на рис. 2 в область комнатной температуры приводит к величине $K = 1{,}7 \cdot 10^{-18}$ *см*$^3 \cdot c^{-1}$ молек$^{-1}$, мало отличающейся от измеренной. Важно, что в статических условиях удалось обеспечить время контакта реагентов (секунды и десятки секунд), значительно превосходящее время релаксации возбужденных метастабильных состояний азота. Опыты проводили таким образом, чтобы до впуска метана в реактор прошло не меньше минуты после выключения разряда, производящего атомы из N_2. Такая процедура опытов позволила в статических условиях избежать вмешательства в изучаемый процесс возбужденных метастабильных состояний азота [6, 7], как это, вероятно, было в работе [5].

Вариация диаметра реактора позволила убедиться, что изучаемый процесс в основном протекает в газовой фазе.

Предварительно проведенные проверки справедливости выражения (1) позволяют отнести наблюдаемую убыль атомов к процессу взаимодействия N с метаном. Измеренные в [6, 7] константы скорости гашения окисью углерода состояния $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ более чем на порядок превосходят полученные значения K. На основании данных по константе дезактивации возбужденное состояние молекулярного азота $N_2(B^3\Pi_g)$, которое в принципе может внести вклад в реакцию [3], в условиях экспериментов также гасится молекулярным азотом в основном состоянии [6, 7]. То же относится к другим возбужденным частицам.

Механизм и скорость реакции $N + CH_4$, а также продукты этой реакции изучались в работах [2—5]. Идентификация первичных элементарных актов взаимодействия N с CH_4 довольно сложна. Авторы работы [3] считают, что основным при взаимодействии азота с метаном является процесс

$$N + CH_4 \longrightarrow HCN + H_2 + H \qquad (1)$$

При низких температурах предполагается вероятным участие возбужденных молекул азота. Однако реакция (1) требует трудного согласования и нарушает принцип наименьшего движения [8]. Кроме (1), возможны следующие процессы:

$$N + CH_4 \longrightarrow NH + CH_3 \ (+18\ ккал/моль) \qquad (2)$$

$$N + NH \longrightarrow N_2 + H \qquad (3)$$

$$N + CH_4 \longrightarrow CH_3NH \qquad (4)$$

$$N + CH_3NH \longrightarrow CH_3 + N_2 + H \qquad (5)$$

$$N + CH_3NH \longrightarrow CH_3 + N_2H \qquad (6)$$

Реакция (2) является эндотермичной (по данным [9], связь NH оценивается в 83 *ккал/моль*, однако ошибка этого определения достаточно велика и требует уточнения). По-видимому, эта реакция

наиболее вероятна при более высоких температурах—в процессах горения. Из-за отсутствия спинового, орбитального и других запретов она должна иметь большой предэкспонент, больший, чем полученный в настоящих экспериментах. Реакция (3) может немедленно следовать за реакцией (2). Процесс (4) затруднен вследствие запрета по спину: однако все реакции (4)—(6) экзотермичны и, по-видимому, могут конкурировать с (1). Реакция (4), по-видимому, протекает без участия третьей частицы, т. к. в пределах точности экспериментов не обнаружено зависимости процесса от давления.

Оценка газокинетической частоты столкновений атома N с CH_4 позволяет заключить, что стерический множитель константы скорости реакции $\sim 0{,}04$. Поскольку измеренная величина K относится к интервалу 470—1020 К, в котором заметен вклад деформационных колебаний переходного комплекса в сечение реакции, полученную величину предэкспоненциального множителя A не следует считать слишком высокой. Отношение чисел симметрии реагентов и комплекса также благоприятствует большой величине A.

Можно предположить, что в области $T < 550$ К при взаимодействии активного азота с CH_4 идут близкие процессы с участием колебательно-возбужденных молекул азота:

$$N_2^* + CH_4 \longrightarrow CH_3 + N_2H,$$

$$N_2H \longrightarrow N_2 + H,$$

а также реакции образующегося метила с атомами азота.

Сделаны оценочные расчеты выхода продуктов в реакции N с CH_4 в условиях проведенных экспериментов. В основу расчетов вместе с (1)—(6) был положен без изменения механизм окисления в системе H—C—N—O, рассмотренный ранее на примере реакции атомов O с метиламином [1] (в отсутствие кислорода реакции с его участием выпадают).

С помощью стандартной программы была решена система j нестационарных уравнений кинетики при постоянной температуре $dn_j/dt = \sum W_{ij}$ (n_j — концентрация; $\sum W_{ij}$ — сумма скоростей процессов, в которых вещество появляется и расходуется; $j = N$, CH_4, CH_3NH, NH_3, NH_2, NH, HCN, CN, N_2, C_2H_6, CH_3, CH_2, CH, H, H_2). Полученные решения сравнивались с результатами экспериментов.

Если в качестве первичного акта использовать реакцию (1), то получается избыточное количество атомарного и молекулярного водорода во всем диапазоне изменения начальных концентраций метана $[CH_4]_0$, а также завышенное количество цианистого водорода при малых подачах метана. Расчеты с применением (2) и (3) в принципе давали бы удовлетворительные результаты по всем продуктам, однако такие расчеты не могут быть оправданы из-за большого превышения эндотермичности реакции (2) (18 *ккал/моль*) над наблюдаемой энергией активации (9,3 *ккал/моль*). Поэтому в дальнейших расчетах константа скорости первичного акта относилась к процессам (4) и (5). Реакция (6) с дальнейшим быстрым актом распада ча-

стицы $N_2H \rightarrow N_2 + H$ по существу описывается принятым процессом (5).

В расчетах оптимизировались значения констант скоростей процесса (5) и процесса

$$N + CH_3 \longrightarrow HCN + 2H, \qquad (7)$$

предлагавшегося в [2, 3] в качестве альтернативного по отношению к процессу $N + CH_3 \rightarrow HCN + H_2$ (2.29 по [1]). В зависимости от соотношения скоростей процессов (5), (7) и (2.29) находятся получаемые расчетные значения концентраций атомарного водорода H, цианистого водорода HCN, этана C_2H_6. После многочисленных расчетов различных вариантов было найдено, что процесс (7) не может одновременно удовлетворять опытным значениям концентраций H и HCN; при удовлетворительном значении одной из них значения другой оказывались неприемлемыми (или [HCN] слишком малой, или [H] слишком большой). Оптимальными оказались значения $K_5 = 10^{-10}$ *см³/молек.·с*. С этими значениями констант и измеренной величиной константы K для процесса $N + CH_4$, отнесенной к каналу (4), были проведены расчеты, результаты которых преставлены на рис. 3 сплошными линиями. Как видно, удается получить более или менее удовлетворительное согласие между расчетом и экспериментом.

Совсем простая схема, состоящая из пяти процессов

$$N + CH_4 \longrightarrow CH_3NH$$

$$N + CH_3NH \longrightarrow CH_3 + N_2 + H$$

$$N + CH_3 \longrightarrow HCN + H_2$$

$$H + CH_4 \longrightarrow CH_3 + H_2$$

$$CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6$$

дает кинетические кривые, отличающиеся от расчетов по полной схеме не более, чем на 33%.

Далее была проведена оценка вкладов некоторых элементарных процессов по величине интегралов скорости реакции за время реакции τ. Пользуясь значениями интегралов, можно проследить за тем, как расходуется или появляется то или иное вещество. Так, может быть определена величина B в формуле (1). При варьировании $[CH_4]_0$ от 0,5 до 7,5% средняя величина коэффициента $B \cong 2$ [именно это значение использовалось при расчетах K по (1)]. В первичной реакции (4) расходуется около половины от начального количества атомов азота.

Таким образом, константа K определена с точностью до коэффициента B. Эту неопределенность можно было бы избежать только при малых $[N]_0$, меньших, чем это позволяет регистрация N с помощью метода ЭПР.

При введении в систему кислорода механизм усложняется вследствие появления новых частиц ($j = O_2$, O, HNO, NO, NO_2, NO_3, CH_3O, H_2CO, HCO, CO, CO_2, OH, HO_2, H_2O, H_2O_2) и их реакций.

Если использовать максимальную оценку возможного содержания кислорода (примесь в баллонных газах: верхняя граница концентрации O_2 на установке оценена радиоспектрометром), то расчетом можно установить, что реакции с участием кислорода и его соединений существенно не изменяют результатов опытов. То же самое следует из опытов, проведенных с небольшими добавками кислорода.

Таким образом, наблюдаемые в эксперименте концентрации продуктов реакции атомов с метаном находят более или менее удовлетворительное количественное объяснение. Несомненно, обсуждаемый механизм для системы H—C—N—O следует рассматривать как приближение, нуждающееся в дальнейшей проверке и уточнении на широком экспериментальном материале.

Обнаруживаемые масс-спектрометрически в реакции $N + CH_4$ радикалы CH_2N и CH_3N [10] (кроме фигурирующих в схеме CH_3 и CH_2) могут образовываться при последовательном взаимодействии CH_3NH с атомами H и давать в результате HCN. Вопрос реализации этого пути реакции надлежит еще уточнить. Отметим, что только последовательность реакций

$$CH_3NH + H \longrightarrow CH_2N + H_2$$
$$CH_3N + H \longrightarrow CH_2N + H_2$$
$$CH_2N + H \longrightarrow HCN + H_2.$$

с максимальным значением констант скоростей $K = 10^{-10}$ *см*^{3}/*молек. с* не обеспечивает наблюдаемого количества HCN.

Сделаны оценочные расчеты выхода атомов азота в реакции атомарного водорода с аммиаком. Для описания данного конкретного опыта достаточно простой схемы, состоящей из следующих процессов.

$$H + NH_3 \rightleftarrows NH_2 + H_2, \qquad H + NH_2 \longrightarrow NH + H_2$$
$$NH_2 + NH_2 \rightleftarrows NH_3 + NH, \qquad N + NH_2 \longrightarrow N_2 + H_2$$
$$H + NH \longrightarrow N + H_2 \qquad NH + NH_3 \longrightarrow N_2H_4$$

Константы скоростей первых двух процессов в прямом и обратном направлении численно соответствуют [1]; предэкспонент константы скорости третьего процесса равен $2 \cdot 10^{-11}$ *см*^{3}/*молек. с*. Последние три процесса введены с константами скоростей, вычисленными с помощью эмпирических оценок энергии активации, соответственно равными 8,2; 0 и 0 *ккал/моль*, и предэкспонентов 10^{-11}, 10^{-10} и 10^{-11} *см*^{3}/*молек. с*. Получено удовлетворительное соответствие между расчетными значениями концентрации атомов N и экспериментальными как по абсолютной величине, так и по характеру зависимости концентрации от начального количества аммиака. Таким образом, найденное значение концентрации свободных атомов азота можно объяснить теоретически. Заметим, что учет небольших начальных концентраций паров воды и кислорода существенных изменений в расчет не вносит.

Поскольку при горении азотсодержащих соединений при подходящих условиях обнаруживаются атомарный водород, аммиак и его

радикалы, есть все основания сделать вывод о возможном участии атомов азота в образовании промежуточных продуктов в зоне реакции пламени.

Авторы выражают признательность С. Я. Уманскому за обсуждение работы и советы, М. Г. Нейгауз—за предоставление стандартной кинетической программы и помощь при проведении расчетов на ЭВМ.

ԱՏՈՄԱՐ ԱԶՈՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ՄԵԹԱՆԻ ՀԵՏ

Վ. Յա. ԲԱՍԵՎԻՉ, Վ. Ի. ՎԵԴՆՅԵՎ և Ե. Ն. ԱԼԵՔՍԱՆԴՐՈՎ

ԷՊՌ և ռեզոնանսային ֆլյուորեսցենտային սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով ուսումնասիրված է $N+CH_4$ ռեակցիան փորձերի շիթային և ստատիկ պայմաններում։ Որոշված են այդ ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան և արագության կոնստանտի նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչը։ Առաջարկված է այդ ռեակցիայի մեխանիզմը N-ի ներդրմամբ CH կապի միջոցով։

REACTION OF ATOMIC NITROGEN WITH METHANE

V. Ya. BASEVICH, V. I. VEDENEYEV and E. N. ALEXANDROV

$N + CH_4$ reaction in jet and static regimes has been investigated by ESR method and fluorescence resonance spectroscopy. Activation energy and preexponential coefficient of rate's constant of the reaction have been determined:

$$K = 10^{-10,79 \pm 0,07} \cdot \exp(-37384 \pm 868\ J/mol/RT)\ sm\ molec \cdot sec.$$

The mechanism of the reaction assuming the insertion of N to C—H bond has been put forward.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Басевич В. Я., Когарко С. М.* — Хим. физика, 1983, т. 2, № 1, с. 113.
2. *Blades H., Winkler C. A.* — Canad. J. Chem., 1951, v. 29, p. 1022.
3. *Wright A. N., WinklerC. A.* — Active Nitrogen. N. Y. L.: Acad. Press, 1968.
4. *Herron Y. T., Huie R. E. J.* — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 2538.
5. *Miyarake S., Takahashi S.* — Mem. Defence Acad. Moth. Phys. Chem. Eng., 1966, v. 6, p. 411.
6. *Young R. A., Blaco G., Slanger T. G.* — J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 303.
7. *Callear A. B., Wood P. M.* — Trans Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 272.
8. *Пирсон Р.* — Правила симметрии в химических реакциях М., Мир, 1979, с. 582.
9. *Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А.* — Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Наука, 1978, т. 1, кн. 2, с. 326.
10. *Takahashi S.* — Mem, Defence Acad, Japan, 1979, v. 19, p. 97.
11. *Александров Е. Н.* — Резонансно-флюоресцентная спектроскопия разреженных пламен, Автореферат дисс. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М., ИХФ АН СССР, 1986.
12. *Александров Е. Н., Быховский М. Я.* — ЖПС, 1987, т. 46, с. 20.
13. *Козлов С. Н.* — Применение метода резонансной флюоресценции для изучения реакций в газовой фазе. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М., ИХФ АН СССР, 1980.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 436—441 (1989 г.)

УДК 541.124.7:542.943

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИИ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНОСПИРТАМИ

Г. С. СИМОНЯН, Дж. М. НАЛБАНДЯН и Б. М. СОГОМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XII 1987

Зарегистрирована хемилюминесценция (ХЛ) в реакциях пероксид бензоила (ПБ) с третичными аминоспиртами: диэтилэтаноламин (ДЭЭолА), этилдиэтаноламин (ЭДЭолА), триэтаноламин (ТЭолА) и фенилдиэтаноламин (ФДЭолА) в растворе диметилформамида (ДМФ).

Окисление протекает по механизму последовательных реакций; наблюдаются два, следующих друг за другом свечения, находящиеся в одной и той же области спектра (475—500 *нм*).

Первое свечение обусловлено рекомбинацией первично образующихся пероксидных и аминоспиртовых радикалов; второе—рекомбинацией пероксидных радикалов с аминоспиртовыми радикалами, образующимися из промежуточного енамина и реакцией $A^{\cdot} + AO_2^{\cdot}$.

Рис. 4, табл. 2, библ. ссылок 15.

При изучении кинетики полимеризации акрилонитрила (АН), инициированного системами ПБ + амин (где амин: ФДЭолА, ТЭолА, ЭДЭолА, ДЭЭолА) в присутствии ингибитора, нами [1, 2] было определено значение $K_{ин} = 2FK_{расп}$ (1), где $K_{расп}$ — константа скорости распада инициатора, в данном случае комплекса ПБ·амин, на радикалы, а F—эффективность инициирования. Последняя во многом зависит от внутриклеточных реакций, физико-химических свойств среды, например, вязкости, а также от состава «стенок» клетки.

В данном сообщении приведены кинетические результаты, относящиеся к вышеуказанным реакциям, полученные методом ХЛ.

Экспериментальная часть

Методика очистки реагентов описана в работах [3, 4], а регистрации ХЛ—в работе [5]. Реакция начиналась, когда раствор ПБ вводился через специальный отросток в сосуд с раствором амина с добавками или без них; раствор непрерывно барботировался газом (кислород, воздух, гелий), который подавался через тонкостенный капилляр. Реакция проводилась в диметилформамиде при комнатной температуре (303 К).

Полученные результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, интенсивность ХЛ максимальна при $t = 0$, затем уменьшается и снова возрастает, что характерно для последовательных реакций [6—8].

Применение светофильтров, пропускающих диапазон волн 350—600 *нм*, показало, что оба свечения находятся в одной и той же обла-

сти спектра. Максимум второго свечения у всех аминосниртов расположен в области 475—500 *нм*, т. е. второе свечение, вероятно, обусловлено тем же элементарным актом (рис. 2).

Известно, что продуктом первой стадии окисления аминов является соответствующий енамин [7—10]. В отсутствие воды он в дальнейшем окисляется ПБ, если последний в избытке. В указанных условиях реакции ПБ + енамин (А) также сопровождаются свечением, интенсивность которого зависит от скорости реакции (А).

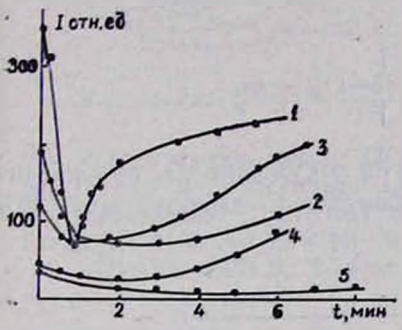
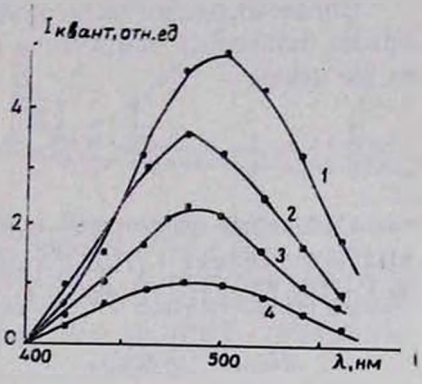


Рис. 1. Кинетические кривые ХЛ в растворе ДМФ в атмосфере воздуха при T=303 K, $[ПБ]_0 = [ФДЭолА]_0 =$ = 0.02 М (1). $[ПБ]_0 = [ТЭолА]_0 =$ = 0,075 М (2), $[ПБ]_0 = [ЭДЭолА]_0 =$ = 0,075 М (3), $[ПБ]_0 = [ДЭЭолА]_0 =$ = 0,075 М (4) [в атмосфере гелия (5)].



Рис, 2. Спектры ХЛ реакций ФДЭолА (1). ТЭолА (2), ЭДЭолА (3), ДЭЭолА (4) с ПБ в ДМФ при T=303 K в присутствии кислорода, $[ПБ]_0 =$ = $[Амин]_0$=0,075 А.

Отсутствие второго свечения в отсутствие кислорода (см. рис. 1, пр. 5) указывает на то, что енамин преимущественно образуется также с участием O_2.

Полученные кинетические данные объясняются на основании нижеследующей схемы:

$$A + P \rightleftarrows AP \longrightarrow A_1^{\cdot} + P_1^{\cdot} + БК \qquad (а)$$

$$A_1^{\cdot} + P_1^{\cdot} \longrightarrow (продукт)_1 + h\nu_1 \qquad (б)$$

$$\longrightarrow енамин + БК \qquad (2)$$

$$A_1^{\cdot} + O_2 \longrightarrow AOO^{\cdot} \qquad (в)$$

$$AO_2^{\cdot} + A_1^{\cdot} \longrightarrow AOOH + A_1^{\cdot} + h\nu_2 \qquad (г)$$

$$\longrightarrow енамин + H_2O_2 \qquad (д)$$

Когда имеется избыток ПБ, тогда

$$енамин + ПБ \longrightarrow A_2^{\cdot} + P^{\cdot} + БК \qquad (е)$$

$$A_2^{\cdot} + P^{\cdot} \longrightarrow (продукт)_2 + h\nu_3$$

Известно, что при автоокислении углеводородов важную роль играет акт

$$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \longrightarrow \text{продукт} + O_2, \qquad (3)$$

что сопровождается свечением с $\lambda = 240$ *н.м.* В нашем случае $\lambda = 475$—500 *н.м*, поэтому в (2) не учтен акт $AO_2^{\cdot} + AO_2^{\cdot}$ (наличие радикала типа АОО· показано в работах [11—13]), взамен обсуждается акт (2, г).

Согласно нашим экспериментальным данным, $v_1 = v_2 = v_3 \equiv v$. Это можно объяснить тем, что в актах (2, б, г, д, ж) образуется одна и та же связь:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot + \cdot O-R \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-OR + h\nu,$$

Сравнение светосумм, полученных в отсутствие O_2 при различных отношениях $[ПБ]_0/[Амин]_0$, приводит к выводу, что $W = K[ПБ]\cdot[Амин]$ (4) (табл. 1).

Таблица 1

Реагенты	[ПБ]/[Амин]	ΣJ
ТЭоцА + ПБ	20 : 1	0,10
	1 : 20	0,12
ЭДЭоцА + ПБ	20 : 1	0,022
	1 : 20	0,024
ДЭЭоцА + ПБ	20 : 1	0,014
	1 : 20	0,015

Согласно литературным данным, енамин легко гидролизуется с образованием вторичного амина и альдегида [6—8]. По этой причине нами изучалось влияние воды на кинетику процесса.

Из рис. 3 следует, что на воздухе вода существенно влияет на интенсивность второго свечения. При $[H_2O]_0 \geqslant 5$ М второе свечение вообще подавляется. Когда в системе отсутствует O_2, вода практически не влияет на интенсивность ХЛ.

В работе]2] нами было показано, что аминоспиртовые радикалы гидратируются: $A^{\cdot} + nH_2O \rightleftarrows [A(H_2O)_n]$ (6), благодаря чему свободная валентность гидролизуется, затрудняется акт (2, в), тормозится образование енамина по акту (2, д) и уменьшается интенсивность второго свечения.

Изучение влияния АН на кинетику ХЛ показывает, что при его наличии укорачивается время достижения максимума второго свечения, в особенности в присутствии O_2. Это указывает на то, что нельзя пренебречь актом (2, б) (рис. 4). Из этого же рисунка видно, что АН увеличивает скорость той реакции, которая ответственна за второе свечение и очень чувствительна к O_2. При обсуждении этих данных следует учесть, что между ПБ и АН образуется КПЗ

[14]. Таким образом, радикалообразование в принципе может протекать в тройном комплексе ПБ·АН·Амин.

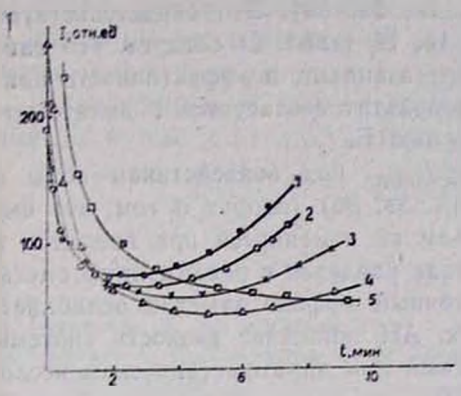


Рис. 3 Кинетические кривые ХЛ реакции ТЭолАс ПБ в отсутствие H_2O (1) и в присутствии: $[H_2O]_0 = 0{,}7$ М (2); 1.75 М (3); 3.5 М (4); 5.2 М (5). $[ПБ]_0 = [ТЭолА]_0 = 0{,}075$ М, $T = 303$ К.

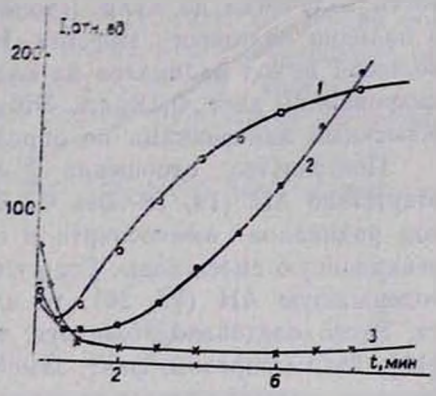


Рис. 4. Кинетические кривые ХЛ реакции ДЭЭолА с ПБ в ДМФ в присутствии (1) и в отсутствие АН (2) в воздухе и в присутствии АН в атмосфере гелия (3), $[ПБ]_0 = [ДЭЭолА]_0 = 0{,}075$ М, $T = 303$ К.

При полимеризации АН замечено, что введение в систему воды увеличивает общую скорость процесса за счет возрастания эффективности инициирования [2]. Этот вывод может быть проверен методом ХЛ путем сравнения убыли светосумм под воздействием акцептора аминоспиртовых радикалов в присутствии и в отсутствие воды.

В качестве акцептора использован стабильный иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил (RNO·). Величины спада светосумм ХЛ под воздействием RNO· приведены в табл. 2.

Таблица 2

Амин	$\sum J_0/\sum J_{RNO\cdot}$					
	[АН]=0		[АН]=2,3 М		[АН]=0	
	1		2		3	
	а	б	а	б	а	б
	$[H_2O]=0$	$[H_2O]\neq0$	$[H_2O]=0$	$[H_2O]\neq0$	$[H_2O]=0$	$[H_2O]\neq0$
ТЭолА	—	—	1,1	2,0	1,2	1,1
ЭДЭолА	1,5	1,5	2,8	10,9	1,8	1,8
ДЭЭолА	1,4	1,4	4,1	11,5	1,6	1,5
ФДЭолА	1,9	3,2	—	—	—	—
	гелий				воздух	

Достойно внимания то, что введение $RNO^{\cdot}$ в реакционную смесь ни в одной из приведенных в табл. 2 систем не уменьшает интенсивность излучения до нуля (столбец 1а, 2а, 3а). Это свидетельствует о наличии клеточного эффекта. Из 1а, 1б (табл. 2) следует, что наибольший выход радикалов из клетки (а значит, и эффективность инициирования) дает ФДЭолА. Этот результат согласуется с дилатометрическими измерениями по определению F.

Постоянство отношения $\sum J_0 / \sum J_{ORNO}$ под воздействием воды в отсутствие АН (1а, 1б—без ФДЭолА, 3а, 3б) говорит о том, что выход радикалов аминоспирта в объем не изменяется при введении в реакционную смесь воды. Если же вода вводится в реакционную смесь, содержащую АН (2а, 2б), то клеточный эффект заметно ослабляется. Этого следовало ожидать, т. к. АН понижает вязкость системы [15]. Таким образом, факт, замеченный при дилатометрическом исследовании, подтверждается методом ХЛ.

Таким образом, механизм окисления третичных аминоспиртов в принципе не отличается от механизма окисления третичных аминов: процесс радикальный и протекает стадийно, сопровождаясь на некоторых стадиях свечением. Среда существенным образом влияет на ход процесса. Причиной второго свечения в присутствии кислорода является рекомбинация двух радикалов, один из которых $AO_2^{\cdot}$.

ՔԵՄԻԼՈՒՄԻՆԵՍՑԵՆՑԻԱ ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ–ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏԵՐ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ

Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ջ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Բ. Մ. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ

Դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում գրանցված է քեմիլյումինեսցենցիա բենզոիլ պերօքսիդ-երրորդային ամինոսպիրտեր՝ դիէթիլ-, էթիլդի-, տրի- և ֆենիլդիէթանոլամինների ռեակցիաներում։ Օքսիդացումը գնում է հաջորդական ռեակցիաների մեխանիզմով՝ նկատվում է երկու իրար հաջորդող լուսարձակում, որոնք գտնվում են սպեկտրի նույն մարզում (475—500 նմ)։

Առաջին լուսարձակումը պայմանավորված է առաջնային պերօքսիդային և ամինասպիրտային ռադիկալների ռեկոմբինացիայով, երկրորդը՝ պերօքսիդային և ենամինից ու $AO_2^{\cdot}$ + Ա ռեակցիայով առաջացած միջանկյալ ամինասպիրտային ռադիկալների ռեկոմբինացիայով։

Ջրի ավելացումը ճնշում է երկրորդ լուսարձակումը, քանի որ արգելակում է երկրորդ լուսարձակման համար պատասխանատու ենամինի և $AO_2^{\cdot}$-ի առաջացումը։

Նկատվել է բջջային էֆեկտ, որը թուլանում է ջրով և ակրիլոնիտրիլով։

CHEMILUMINESCENCE IN THE REACTIONS OF BENZOYL PEROXIDE WITH TERTIARY AMINOALCOHOLS

G. S. SIMONIAN, J. M. NALBANDIAN and B. M. SOGHOMONIAN

Chemiluminescence in the reactions of benzoyl peroxide with tertiary aminoalcohols, diethanolamine, ethyldiethanolamine, triethanolamine, phenyldiethanolamine in DMFA solution has been observed.

The oxidation reaction proceeds by mechanism of successive reactions: two alternate luminescences are present in the same spectral region (475—500 *nm*). The first one is due to the recombination reaction of initially generated peroxide and aminoalcohol radicals. The second one is due to the recombination of peroxide radicals with aminoalcohole radicals derived from intermediate enamine and $A^{\cdot} + AO_2^{\cdot}$ reaction.

The addition of water inhibits the second fluorescence by hindering the formation of $AO_2^{\cdot}$ and enamine.

The reducing by water and acrylonitrile cell effect has been noticed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Согомонян Б. М., Симонян Г. С.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 3.
2. *Симонян Г. С., Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М.* — Кин. и кат., 1987, т. 28, вып. 1, с. 198.
3. *Согомонян Б. М., Симонян Г. С.* — Межвуз. сб. науч. трудов, Химия и хим. технология, ЕГУ, 1985, вып. 3, с. 26.
4. *Погосян Ж. А.* — Влияние аминоспиртов на кинетику полимеризации метилметакрилата в массе и на молекулярные характеристики полиметилметакрилата. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1986.
5. *Чалтыкян О. А., Акопян С. А., Бейлерян Н. М., Саруханян Э. Р.* — Уч. зап. ЕГУ, 1972, № 2, с. 40.
6. *Налбандян Дж. М.* — Хемилюминесценция в реакциях перекисей с ароматическими аминами. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М., 1975.
7. *Акопян С. А.* — Изучение кинетики окисления аминов перекисью бензоила в бензоле методом хемилюминесценции. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1971.
8. *Чалтыкян Р. О.* — Изучение механизма распада дициклогексилпероксидикарбоната и перекисей полистирола и полихлоропрена под действием аминов. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1972.
9. *Walling C., Inductor N.* — JACS, 1958, v. 80, p. 5814.
10. *Акопян Р. М.* — Изучение кинетики и механизма радикалообразования при окислении триэтил-, диэтилэтанол-, этилдиэтанол- и триэтаноламинов персульфатом калия в водных растворах. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1979.
11. *Самвелян А. Л.* — Изучение кинетики реакций распада персульфата калия в водных растворах триэтаноламина и спиртов. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1967.
12. *Бейлерян Н. М., Меликсетян Р. П., Чалтыкян О. А.* — АН АрмССР, 1972, т. 54, с. 224.
13. *Tsubomura H., Yagishita T., Toi H.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 3051.
14. *Русакова К. А., Маргаритова М. Ф.* — ВМС, 1967, Б 9, № 7, с. 515.
15. *Согомонян Б. М., Симонян Г. С.* — Уч. зап. ЕГУ, 1984, № 2 (156), с. 91.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 442—445 (1989 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128:542.973:546.98

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕОЛИТОВ НОЕМБЕРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМЯНСКОЙ ССР И Pd/ЦЕОЛИТ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, А. Ш. ГРИГОРЯН, Г. С. АПРАПЕТЯН и А. М. АПКАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 30 XII 1987

Найден рациональный режим кислотной и последующей термической обработки цеолитов, приводящий к резкому повышению их удельной поверхности и увеличению активности Pd (0.2%)/цеолит катализаторов. Показано, что термическая обработка Pd/цеолит катализаторов в атмосфере воздуха приводит к резкому увеличению их активности, достигающей максимального значения при 250°. Удельная активность Pd/цеолит катализаторов на единицу поверхности носителя превосходит активность Pd/SiO_2 катализаторов.

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 6.

Ранее нами было показано [1], что предварительная кислотная обработка и последующая термическая обработка цеолитов Ноемберянского месторождения АрмССР увеличивают удельную поверхность цеолита и активность 0,2% Pd/цеолит катализаторов, применяемых при гидрировании бензола.

Настоящая работа предпринята с целью увеличения удельной поверхности цеолитов и тем самым улучшения их каталитических свойств. Наряду с этим установлено, что каталитическую активность палладиевых на цеолитах катализаторов можно увеличить также термической обработкой в атмосфере воздуха в процессе их приготовления.

Экспериментальная часть

Результаты химического и рентгеноструктурного анализов цеолитов Ноемберянского месторождения приведены в работе [1]. Показано, что кислотная обработка цеолита 5% раствором HCl при 50° в течение 60 *мин* и последующая термическая обработка при 300° в течение 20 *мин* приводят к увеличению удельной поверхности цеолита и активности Pd/цеолит катализаторов (табл. 1).

В продолжение этих исследований фракция цеолита с размерами частиц 0,3 ÷ 1,25 *мм* обрабатывалась 6 *н* раствором HCl при 90° в течение 6 ч. Образец промывался дистиллированной водой до полного исчезновения Cl^--ионов, затем высушивался и подвергался термической обработке при 300° с выдержкой 20 *мин*. Удельная поверхность цеолита, определенная по методике [2], резко возросла и составила 140 $м^2/г$.

Активность катализатора, приготовленного по методике [3], содержащего 0,2% Pd на вышеописанном цеолите массой 1 *г*, составила $1{,}47 \cdot 10^{-3}$ *моль/ч*. Однако это увеличение активности незначительно по сравнению с увеличением удельной поверхности цеолита (табл. 1).

Таблица 1

Активность Pd/цеолит катализаторов и физико-химическое состояние поверхности цеолита

Носитель	Удельная поверхность, $м^2/г$	Содержание Pd, %	Активность, $\omega \cdot 10^3$ *моль/ч*	Удельная активность на единицу поверхности, $\omega \cdot 10^3$ *моль/ч·м²*
Природный цеолит	11	0,2	0,5	0,0227 [1]
Цеолиты, обраб. 5% HCl, 1 ч обожжен, при 300° 20 *мин*	29	0,2	1,26	0,045 [1]
Цеолит, обраб. 6 *н* HCl, 6 ч обожжен. при		0,15	1,12	0,0080
300° 20 *мин*	140	0,2	1,47	0,0104
SiO_2	210	0,2	1,70	0,0030 [5]
Al_2O_3	60	0,2	1,45	0,024 [6]

Длительное выщелачивание цеолитов соляной кислотой при более жестком режиме увеличивает их пористость и тем самым удельную поверхность. Однако кинетический диаметр этих пор составляет 0,34 *нм* [4]. Они доступны для комплексного иона аммиаката палладия (0,26 *нм*), но недоступны для крупной молекулы бензола ($\sim$ 0,6 *нм*). Поэтому каталитическая активность катализаторов возрастает гораздо меньше, чем удельная поверхность носителя. Вследствие этого удельная активность на единицу поверхности носителя падает. Однако активность 0,2% Pd/цеолит катализаторов и по абсолютной величине, и по отношению к единице поверхности носителя оказывается больше активности палладиевых катализаторов на силикагеле.

Приготовление 0,2% Pd/цеолит катализаторов по новой методике резко увеличивает их активность. После осаждения соли палладия на носителе, перед восстановлением водородом, образец подвергался термической обработке в атмосфере воздуха при 250° в течение 3 ч. Активность катализатора в этом случае составляет $4{,}34 \cdot 10^{-3}$ *моль/ч*, т. е. увеличивается в 3 раза. Такая закономерность наблюдается и для Pd/цеолит катализаторов, содержащих разные количества палладия (табл. 2). Увеличение активности Pd/цеолит катализаторов при их термической обработке зависит от температуры обработки. Термическая обработка на воздухе влияет на активность катализаторов, начиная с $\sim$ 200°. На примере 1,0% Pd/цеолит катализаторов была установлена максимальная активность при 250° (рис.). Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому снижению активности. Аналогичное увеличение активности наблюдается и для 0,2% Pd/SiO_2 катализатора, термическая обработка которого при 200° дает максимальную активность $5{,}6 \cdot 10^{-3}$ *моль/ч* (табл. 2). Сравнение ак-

тивностей 0,2% Pd/цеолит и 0,2% Pd/SiO_2 катализаторов, приготовленных по новой методике, показывает, что предварительная термическая обработка в обоих случаях повышает удельную каталитическую активность на единицу поверхности носителя, причем на цеолите она выше.

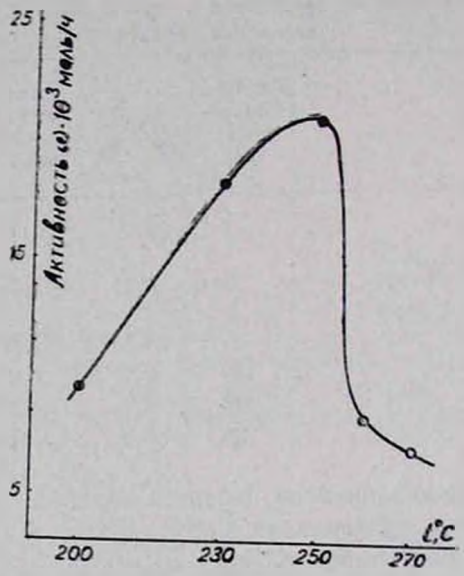


Рис. Зависимость каталитической активности 1,0% Pd/цеолит катализатора от температуры термической обработки.

Причиной такого увеличения активностей Pd/цеолит катализаторов является разложение аммиачного нитрита палладия в атмосфере воздуха. Это, видно, приводит к увеличению дисперсности палладия и, следовательно, к повышению каталитической активности. Повышение температуры более 250° приводит к постепенному спеканию палладия и увеличению его миграции на поверхности носителя. Частицы палладия укрупняются, что и приводит к снижению активности.

Таблица 2

Зависимость активности Pd/цеолит и Pd/SiO_2 катализаторов от термической обработки катализаторов

Катализатор	Температура обработки, °С	Уд. поверхность носителя, $м^2/г$	Активность, $\omega \cdot 10^3$ *моль/ч*	Уд. активность на ед. поверхности носит., $\omega \cdot 10^3$ *моль/ч*
0,15% цеолит	250	140	3,36	0,024
1,0% цеолит	250	140	22,6	0,161
0,2% цеолит	250	140	4,34	0,031
0,2% SiO_2	200	210	5,6	0,027

ՋԵՐՄԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԵՎԸ ՆՈՅԵՄԲԵՐՅԱՆԻ ՇՐՋԱՆԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ԵՎ *Pd*/ՑԵՈԼԻՏ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԳՅՈՒԼԶԱԴՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ

Ցանված է ցեոլիտների թթվային և հաջորդող ջերմային մշակման ռացիոնալ ռեժիմ, որը հանգեցնում է նրանց տեսակարար մակերեսի խիստ մեծացմանը և Pd/ցեոլիտ կատալիզատորի ակտիվության մեծացմանը։ Ցույց է տրված, որ օդի միջավայրում Pd/ցեոլիտ կատալիզատորների ջերմային մշակումը խիստ մեծացնում է նրանց ակտիվությունը։

THE INFLUENCE OF THERMOCHEMICAL PROCESSING OF NOYEMBERIAN ORE DEPOSIT ZEOLITES AND Pd/ZEOLITE CATALYSTS ON THEIR ACTIVITY

A, A. GUYLZADIAN, A. Sh. GRIRORIAN, G. S. HAYRAPETIAN and A. M. HAYKAZIAN

The optimum of conditions of acid and subsequent thermal processing of zeolites leading to sharp increase of specific surface area, as well as activity of Pd (0,2%)/zeolite catalysts have been found. Specific activity of catalysts thus obtained is superior to Pd/SiO_2 catalysts.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гюльзадян А. А., Айказян А. М., Григорян А. Ш., Давтян И. А.* — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 146.
2. *Самойлов В. М., Рябов А. Н.* — Кин. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.
3. *Алчуджан А. А., Мантикян М. А.* — ЖФХ, 1959, т. 33, № 4, с. 780.
4. *Брек Д.* — Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с. 153.
5. *Григорян А. Ш., Айказян А. М., Кристостурян Е. Т.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 278.
6. *Григорян А. Ш., Айказян А. М.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 533.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 445—450 (1989 г.)

УДК 535.37:666.112.6

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ МАГНИЕВОБОРАТНОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФТОРИДЫ

Е. В. КУМКУМАДЖЯН, Н. Б. КНЯЗЯН и К. А. КОСТАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Исследованы некоторые свойства фторсодержащих боратных систем. Показано, что свойства стекол изменяются в зависимости от ионного радиуса вводимого со фтором катиона. Сделаны предположения о встраивании фтора в каркас сетки стекла.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 4.

Известно, что введение фтора в оксидные стеклообразующие системы способствует расширению границ стеклообразования и получению стекол с оригинальными свойствами. Данные о некоторых физико-химических свойствах стекол системы MgB_2O_4—BaF_2—0,6CaF_2·0,4AlF_3 приведены в работе [1]. В продолжение исследований фторсодержащих магниевоборатных стекол нами изучены области стеклообразования и свойства стекол псевдобинарных систем MgB_2O_4—RF_2(R—Mg, Ca, Sr, Ba). Количественное изучение влияния фтора на свойства стекол осложнено летучестью фтористых компонентов. Использование предварительно синтезированного MgB_2O_4 позволило снизить потери при стеклообразовании до 0.8 масс.%, обусловленные селективным улетучиванием фтора в виде BF_3 и HF. Данные по химическому анализу показали высокий остаточный процент фтора в стеклах: потери фтора были соизмеримы с точностью его аналитического определения.

Стеклообразование определяли визуально, отливкой расплава на холодную металлическую плиту. Для количественной оценки кристаллизационной способности стекол нами принят температурный интервал кристаллизации $\Delta T_к$ [2]. Термограммы порошков стекол сняты на дериватографе Q — 1500. Методика исследования свойств стекол такая же, как в [1].

Области стеклообразования для этих систем располагаются в следующих пределах концентраций вводимых фторидов (мол.%): BaF_2—5—70, SrF_2—5—60, CaF_2—5—60, MgF_2—5—30. Исследование кристаллизационной способности показало, что склонность стекол к расстекловыванию возрастает в ряду $BaF_2 \rightarrow SrF_2 \rightarrow CaF_2 \rightarrow MgF_2$ (рис. 1). Введение фторидов до 10% резко снижает кристаллизационную способность стекол. Далее наблюдается повышение температурного интервала кристаллизации. Введение в состав стекол до 40 мол.% BaF_2 и 50 мол.% CaF_2 снижает температурный интервал кристаллизации. Дальнейшее их введение приводит к резкому увеличению значений $\Delta T_{кр}$. Содержание до 20 мол.% SrF_2 и BaF_2 увеличивает кристаллизационную способность и $\Delta T_к$ достигает 400—600°. Дальнейшее введение в состав стекол этих фторидов монотонно снижает температурный интервал кристаллизации до 210—280°.

Данные по изменению температуры ликвидуса от содержания RF_2 (рис. 2) во многом коррелируют со значениями $\Delta T_к$. Введение до 10% фторидов сопровождается резким снижением $T_л$ от 1180 до 950° для MgF_2, 980°—CaF_2, 1065 ÷ 1080° BaF_2 и SrF_2, соответственно. Образование эвтектической области в данных системах, как и следовало ожидать, сопровождается увеличением устойчивости стекол к кристаллизации. $T_л$ при содержании 40 и 50 мол.% BaF_2 и CaF_2, соответственно, проходит через минимум. Стекла, лежащие в этой области составов, наиболее устойчивы к кристаллизации. Во всех случаях ход кривых температур ликвидуса свидетельствует об изменении состава кристаллических фаз. Для стекол в системе с MgF_2, CaF_2, SrF_2 и BaF_2, на кривых $T_л$—состав при концентрации RF_2—20 мол.% образуются максимумы, отвечающие температурам плавления новых сое-

динений, плавящихся без разложения. При исследовании продуктов термообработки стекол методом РФА обнаружено, что при содержании в стеклах до 10% RF_2 выпадают соединения состава MgB_4O_7 и $Mg_2B_2O_5$. В стеклах, содержащих более 10% фторидов щелочно-земельных металлов, при кристаллизации выпадает новая фаза, идентифицированная нами как соединение состава $4MgO \cdot 4B_2O_3 \cdot RF_2$. Одновременное существование минимумов на кривых температуры ликвидуса в системах со фторидами Ca и Ba (40 и 50 мол.%, соответственно) свидетельствует об образовании эвтектики в данных системах. Перекрывание кривых при содержании BaF_2 50—60 мол.%, по-видимому, связано с образованием инконгруэнтно плавящегося нового соединения.

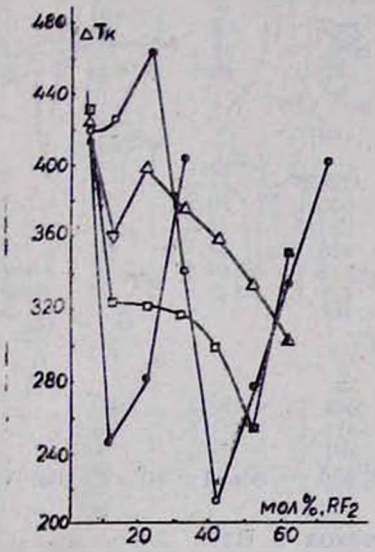


Рис. 1. Зависимость ΔT кристаллизации от состава стекла: ● — MgF_2; □ — CaF_2; △ — SrF_2; ○ — BaF_2.

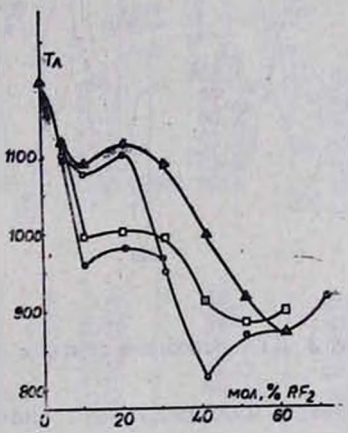


Рис. 2. Изменение $T_л$ от содержания RF_2 в стекле: ● — MgF_2; □ — CaF_2; △ — SrF_2; ○ — BaF_2.

На рис. 3 приведены термограммы порошков стекол. При содержании RF_2 10—20 мол.% на кривых ДТА количество эндоэффектов свидетельствует о равном количестве образующихся фаз. На термограмме же стекла с 30 мол.% MgF_2 появляется новая кристаллическая фаза с максимумом термоэффекта —595°. До 30 мол.% CaF_2 проявляются три пика кристаллизации, при 40—50 мол.%—два пика, а в стекле, содержащем 60 мол.% CaF_2, количество кристаллизующихся фаз достигает четырех. Со SrF_2 картина повторяется и при кристаллизации состава с 60 мол.% фторида количество фаз равняется двум. Несколько по-иному протекает кристаллизация стекол с BaF_2. На термограммах порошков стекол с 50—60 мол.% BaF_2 количество фаз увеличивается до трех, при этом высокотемпературная фаза неустойчива и разлагается при 870°. Термограмма стекла с 70 мол.% фторида более усложняется, а количество экзоэффектов достигает шести. Увеличение концентрации фторидов приводит к сме-

щению максимумов экзоэффектов в сторону низких температур. Таким образом, во всех случаях введение фторидов приводит к дроблению оксидных группировок BO_3 и BO_4 с образованием более коротких анионных групп $[B_2O_5]^{2-}$, $[B_3O_6]^{3-}$, $[B_2O_5]^{4-}$. В таблице представлены физико-химические свойства синтезированных стекол. По мере замены бората магния на фториды плотность увеличивается и

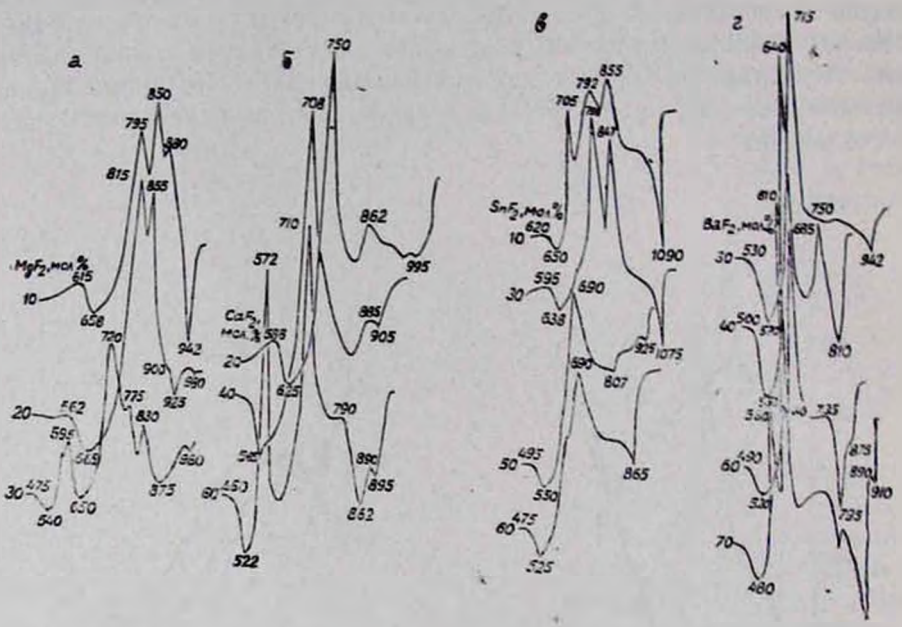


Рис. 3. ДТА порошков стекол с RF_2 (а — MgF_2, б — CaF_2, в — SrF_2, г — BaF_2).

достигает максимального значения у стекол с BaF_2. Здесь же представлены значения объемов, занимаемых атомами в одном $см^3$ стекла, рассчитанных по методу [1]. Введение BaF_2 и SrF_2 приводит к уменьшению занимаемого объема и уменьшению компактности упаковки структурных групп, т. е. повышение плотности стекол происходит за счет введения крупных и тяжелых катионов бария и стронция (Ba^{2+} — 1,3° Å, Sr^{2+} — 1,20 Å). В случае CaF_2 (Ca^{2+} — 1,04 Å) увеличение плотности не сопровождается сильными объемными изменениями, что связано с более выгодным распределением ионов кальция в структурном каркасе стекла. Увеличение полостей в структурном каркасе стекол, а также замена кислорода на слабополяризующийся фтор приводит к уменьшению показателя преломления (n_D) стекол с введением фторидов Ba, Sr и Ca. Увеличение молекулярной рефракции, связанной с реальным объемом молекул, коррелирует с данными V от состава, т. е. увеличение реального объема в стеклах приводит к еще большему разрыхлению структурной сетки по мере увеличения содержания RF_2(R — Ba, Sr, Ca). Характер влияния MgF_2 на свойства стекол отличен, чем в случае других фторидов. Способность $Mg(O, F)_4$ групп выполнять, в известной степени, функции стеклообразователя [3] предопределяет свойства этих стекол данной серии. Если

предположить для атома магния возможность парного донорно-акцепторного взаимодействия, сопровождающегося сближением борокислородных цепей, то станут понятными данные таблицы, из которых видно, что введение MgF_2 приводит к повышению d, n_D, уплотнению упаковки структурных мотивов в стекле и, благодаря этому, снижению молярной рефракции.

Таблица

Рефрактометрические и дилатометрические характеристики стекол

Состав стекол по синтезу, мол. %		Плотн.	Показ. преломл.	Молек. объем	Рефракция	ТКЛР	T_g° стекол
MgB_2O_4	MgF_2	d, $г/см^3$	n_D	V, $см^3$	R, $см^3$	$\alpha \cdot 10^{-7}$ $гр^{-1}$	T_g, °C
90	10	2,58	1,565	0,610	7,03	54,7	610
80	20	2,60	1,565	0,6125	7,00	59,5	604
70	30	2,64	1,570	0,620	6,98	64,1	598
	CaF_2						
90	10	2,60	1,572	0,605	7,21	58,1	600
80	20	2,64	1,569	0,605	7,24	60,2	584
70	30	2,69	1,562	0,603	7,25	65,2	562
60	40	2,72	1,560	0,607	7,28	82,1	536
50	50	2,79	1,558	0,610	7,35	87,2	504
40	60	2,85	1,558	0,612	7,35	92,5	480
	SrF_2						
90	10	2,64	1,580	0,600	7,37	55,9	596
80	20	2,78	1,576	6,595	7,52	61,6	580
70	30	2,88	1,574	0,585	7,73	76,7	554
60	40	2,98	1,563	0,580	8,08	82,3	532
50	50	3,02	1,560	0,555	8,25	86,1	495
40	60	3,10	1,554	0,520	8,58	102,3	462
	BaF_2						
90	10	2,75	1,575	0,600	7,40	59,5	597
80	20	2,98	1,583	0,595	7,66	68,4	557
70	30	3,20	1,585	0,590	8,00	80,1	520
60	40	3,44	1,577	0,585	8,22	95,2	500
50	50	3,70	1,567	0,575	8,50	106,1	482
40	60	3,90	1,562	0,560	8,82	116,7	460
30	70	4,12	6,553	0,472	9,25	127,5	425

Зависимости температурного коэффициента линейного расширения $\alpha \cdot 10^{-7}_{гр^{-1}}$ (ТКЛР) в интервале 20—300° и температуры стеклования (T_g) от состава стекла для всех фторидов во многом схожи (табл.). Введение RF_2 приводит к монотонному увеличению α в ряду Mg—Ca—Sr—Ba. Однако влияние фтористого магния на термическое расширение и температуру стеклования отличается от действия других фторидов. При увеличении содержания MgF_2 в стекле T_g и ТКЛР изменяются незначительно. Исходя из общих соображений о природе теплового расширения, можно сделать вывод об образовании в структурном каркасе стекол магнийсодержащих оксифторидных группировок, где фтор связан намного прочнее и имеет низкую подвижность

[4]. Заметное влияние на ТКЛР и T_g оказывают фториды бария, стронция и кальция, что, очевидно, связано с образованием в структурном каркасе этих стекол больших полостей. При термическом воздействии возможность перераспределения ионов в межкаркасном пространстве повышается, что и приводит к существенному росту ТКЛР и снижению температуры стеклования этих стекол.

ՖՏՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԱԳՆԻՈՒՄԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ե. Վ. ԿՈՒՄԿՈՒՄԱՋՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Հետազոտված են ֆտոր պարունակող բորատային համակարգի ապակիների որոշ հատկություններ։ Ցույց է տրված, որ ապակիների հատկությունների փոփոխությունը կախված է ֆտորի հետ ներմուծվող կատիոնի իոնական շառավիղից։ Խոշոր կատիոնների ֆտորիդների ներմուծումը նպաստում է ապակու կառուցվածքային մոտիվների ծրարման փխրեցմանը։ Արված են ենթադրություններ ապակու կառուցվածքային ցանցում ֆտոր-իոնի ներդրման հնարավորության մասին։

SOME PROPERTIES OF MAGNESIUM-BORATE GLASSES CONTAINING FLUORIDES

Ye. V. KUMKUMAJIAN, N. B. KNIAZIAN and K. A. KOSTANIAN

Some properties of magnesium-borate glasses have been investigated. It has been shown that the properties of such glasses depends on ionic radius of cations of fluorides. The introduction of large cations stimulates the loosening of glass texture. The suggestion about insertion of fluorine to structural units of glasses has been put forward.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кумкумаджян Е. В., Князян Н. Б.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 366.
2. *Галоян К. К., Князян Н. Б.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 438.
3. *Князян Н. Б., Халилев В. Д.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 2, с. 122.
4. *Kostanian K. A., Khalilev V. D., Oganesian R. M., Knjazian N. B., Toroian V. P., Tarlakov Y. P.* — J. Non-Crystaline Solids, 1980, v. 38—39, № 1—3, p. 153.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 451—456 (1989 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.491.9.07(088.8)

СИНТЕЗ И ДИАЛКИЛИРОВАНИЕ β-АЦИЛГИДРАЗИНО-*СИММ*-ТРИАЗИНОВ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 XI 1987

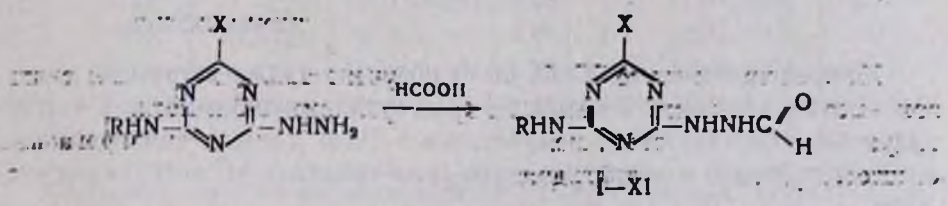
Синтезированы β-ацилгидразино-*симм*-триазины и найдены оптимальные условия диалкилирования полученных соединений.

Табл. 3, библ. ссылок 3.

Продукты алкилирования ацетилгидразино-*симм*-триазинов обладают выраженной гербицидной активностью [1, 2].

С целью получения новых физиологически активных соединений синтезированы различные ацилгидразино-*симм*-триазины и осуществлено их диалкилирование. Ранее нами известным способом были получены 2-хлор-4-алкиламино-6-β-ацилгидразино-*симм*-триазины [3].

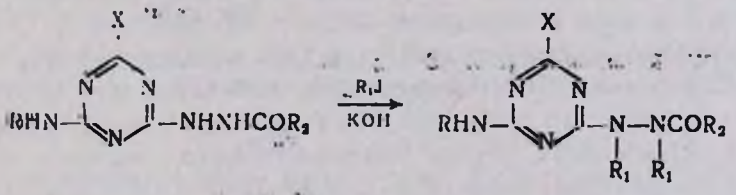
Формилгидразино-*симм*-триазины синтезированы формилированием соответствующих гидразино-*симм*-триазинов.



I—XI

Алкилирование ацетилгидразино-*симм*-триазинов протекает неоднозначно и приводит к образованию смесей моно- и диалкилированных продуктов [2].

Нами разработан способ, обеспечивающий гладкое диалкилирование ацилгидразино-*симм*-триазинов в ацетоне в присутствии едкого кали и каталитического количества воды.

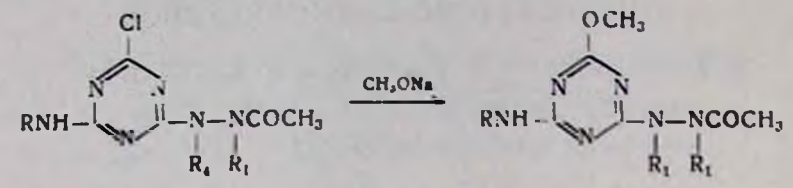


XII—XXV

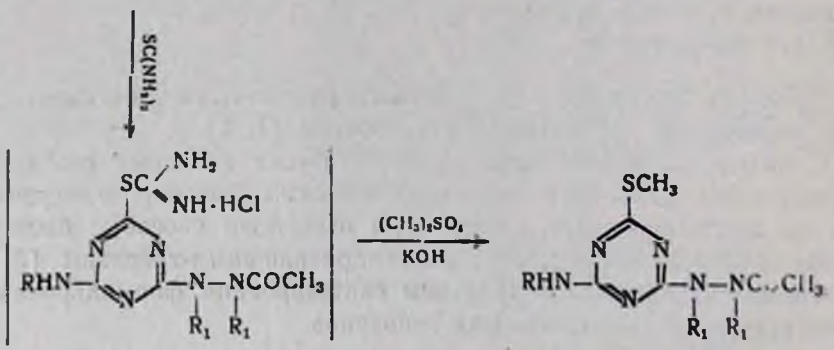
Строение полученных α, β-алкил-β-ацилгидразино-*симм*-триазинов подтверждено данными ПМР и масс-спектрометрии. В масс-спектре соединения XII наряду с максимальным пиком M^+ иона с массовым числом 314/316 присутствуют характерные пики ионов, однознач-

но показывающие строение полученных гидразино-*симм*-триазинов. M^+ 314/316, $(M^+ - CH_3)$ m/z 299/301, $(M^+ - CH_2CO)$ 272/274, $(M^+ - C_4H_9)$ 257/259, 228/230, 214/216, 172/174.

Полученные 2-хлор-4-алкиламино-6-α, β-диалкил-β-ацетилгидразино-*симм*-триазины переведены в соответствующие метокси- и метилтиопроизводные.



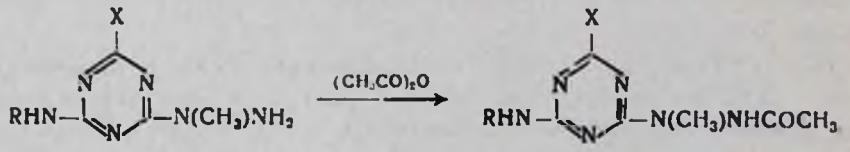
XII—XVIII XXVI—XXXII



XXXIII—XXXIX

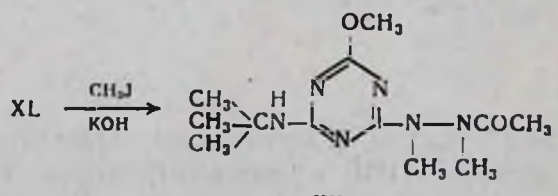
Метоксипроизводное XXIX было получено также встречным синтезом—метилированием 2-метокси-4-трет. бутиламино-6-α-метил-β-ацетилгидразино-*симм*-триазина, полученного в свою очередь ацилированием соответствующего α-метилгидразино-*симм*-триазина XL ангидридом кислоты.

Аналогично XL были получены также *симм*-триазины XLI—XLII.



XL—XLII

XL. R = *трет*-C_4H_9, X = OCH_3; XLI, R = *изо*-C_4H_9, X = OCH_3;
XLII. R = *трет*-C_4H_9, X = CH_3.



XXIX

Экспериментальная часть

ПМР спектр снят на приборе «Varian T-60» в растворе $CDCl_3$, внутренний эталон ТМС, ИК спектры—на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца. Чистота контролировалась методом ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан, 1:2, проявление 2% $AgNO_3$+ +0,4% БФС +0,4% лимонной кислоты.

2-Хлор-4-алкиламино-6-β-ацетилгидразино-симм-триазины (I—III) синтезированы известным способом [3](табл. 1).

Таблица 1

β-Ацилгидразино-*симм*-триазины (I—XI)

№№	X	R	Выход, %	Т. пл., °С	R_f^*	Найдено, % N	Брутто-формула	Вычислено, % N
I	Cl	*втор*-C_4H_9	90	187—188	0,37	32,8	$C_9H_{15}ClN_6O$	32,5
II	Cl	*трет*-C_4H_9	90	180—182	0,31	32,2	$C_9H_{15}ClN_6O$	32,5
III	Cl	*изо*-C_4H_9	92	223—224	0,40	32,7	$C_9H_{15}ClN_6O$	32,5
IV	*изо*-C_3H_7NH	*изо*-C_3H_7	80	195—197	0,35	49,3	$C_{10}N_{19}N_7O$	49,7
V	*изо*-C_3H_7NH	C_2H_5	82	76—78	0,42	46,7	$C_9H_{17}N_7O$	46,4
VI	C_2H_5NH	C_2H_5	85	215—216	0,43	43,8	$C_8H_{15}N_7O$	43,5
VII	OCH_3	CH_3	75	185—187	0,50	42,7	$C_6H_{10}N_6O_2$	42,4
VIII	OCH_3	C_2H_5	74	170—172	0,40	41,5	$C_7H_{12}N_6O_2$	41,5
IX	OCM_3	*изо*-C_3H_7	78	135—137	0,48	37,2	$C_8H_{11}N_6O_2$	37,1
X	OCH_3	*втор*-C_4H_9	80	160—162	0,52	36,2	$C_9H_{16}N_6O_2$	36,6
XI	OCH_3	*трет*-C_4H_9	75	101—104	0,44	36,4	$C_9H_{16}N_6O_2$	36,6

2,4-Замещенные-6-β-формилгидразино-симм-триазины (IV—XI). К смеси 0,01 моля гидразино-*симм* триазина и 10 *мл* толуола прибавляют 1,2 *г* (0,02 моля) муравьиной кислоты и при перемешивании кипятят 10 *ч*. Образовавшийся осадок отфильтровывают, растворяют в 20 *мл* воды, нейтрализуют бикарбонатом натрия, отфильтровывают осадок и промывают эфиром. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1670(C = 0), 3200 (NH), 1580, 1600 (C = N), 1100 (C—O—C) (табл. 1).

2,4-Замещенные-6-(α, β-диалкил-β-ацилгидразино)-симм-триазины (XII—XXV). К раствору 1,4 *г* (0,022 моля) едкого кали в 1 *мл* воды приливают 15 *мл* ацетона и 0,01 моля β-ацилгидразино-*симм*-триазина, перемешивают при комнатной температуре 3 *ч*. Добавляют 0,025 моля йодистого алкила и нагревают 6—8*ч*. Отгоняют растворитель, приливают воду и осадок отфильтровывают (октан). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1660 (C=O), 3300(NH), 1580, 1600 (C = N сопр.), 1100 (C—OC) (табл. 2). Для соединения XXV ПМР спектр, δ, *м. д.*: 8,1 с (1H, CHO); 3,8 с (3H, OCH_3); 3,0 и 3.55 с (3H, NCH_3); 1,2 д (6H, Г=6 м $(CH_3)_2$, 3,25 м (1H, Г=6 м, CH).

2-Метокси-4-алкиламино-6-(α, β-диалкил-β-ацетилгидразино-симм-триазины (XXVI—XXXII). К метилату, полученному из 0,23 *г*

Таблица 2

α,β-Алкил-3-ацилгидразино-*симм*-триазины (XII—XXV)

№№	R	X	R_1	Выход, %	Т. пл., °С	R_f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
							N	Cl		N	Cl
XII	C_2H_5	Cl	CH_3	70	135—137	0,49	33,5	14,4	$C_9N_{15}ClN_6O$	33,8	14,2
XIII	*изо*-C_3H_7	Cl	CH_3	70	155—157	0,60	30,6	13,3	$C_{10}H_{17}ClN_6O$	30,8	13,0
XIV	*втор*-C_4H_9	Cl	CH_3	72	154—156	0,51	29,6	12,0	$C_{11}H_{19}ClN_6O$	29,3	12,3
XV	*трет*-C_4H_9	Cl	CH_3	74	137—139	0,40	29,0	12,6	$C_{11}H_{19}ClN_6O$	29,3	12,3
XVI	*изо*-C_3H_7	Cl	C_2H_5	75	127—129	0,57	28,1	12,1	$C_{12}H_{21}ClN_6O$	27,9	11,8
XVII	*втор*-C_4H_9	Cl	C_2H_5	70	100—102	0,41	27,0	11,4	$C_{13}H_{23}ClN_6O$	26,7	11,2
XVIII	*трет*-C_4H_9	Cl	C_2H_5	76	114—115	0,59	27,1	11,5	$C_{13}H_{23}ClN_6O$	26,7	11,2
XIX	*изо*-C_3H_7	*изо*-C_3H_7NH	CH_3	71	116—118	0,56	33,5	—	$C_{13}H_{25}N_7O$	32,2	—
XX	C_2H_5	C_2H_5NH	CH_3	65	90—92	0,45	37,8	—	$C_{11}H_{21}N_7O$	36,7	—
XXI	*изо*-C_3H_7	*изо*-C_3H_7NH	C_2H_5	75	80—82	0,38	33,1	—	$C_{15}H_{29}N_7O$	30,3	—
XXII	C_2H_5	C_2H_5NH	C_2H_5	70	густ. сироп		34,2	—	$C_{13}H_{25}N_7O$	33,2	—
XXIII	CH_3	OCH_3	CH_3	82	128—130	0,51	40,6	—	$C_8H_{13}N_6O$	40,2	—
XXIV	C_2H_5	OCH_3	CH_3	85	103—105	0,55	37,4	—	$C_9H_{15}N_6O$	37,7	—
XXV	*изо*-C_3H_7	OCH_3	CH_3	80	100—102	0,57	35,1	—	$C_{10}H_{17}N_6O$	35,4	—

XII—XXII. $R_2=CH_3$; XXIII—XXV. $R_2=H$.

(0,01 *г-ат*) натрия и 10 *мл* абс. метанола, прибавляют 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-(α, β-диалкил-β-ацетилгидразино)-*симм*-триазина. Смесь при перемешивании кипятят 4 *ч*, отгоняют метанол и приливают 10 *мл* воды. Выпавший осадок фильтруют (октан). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1660 (C = O), 1580, 1600 (C = N сопр.) (табл. 3).

Таблица 3

α-β-Алкил-β-ацетилгидразино-*симм*-триазины (XXVI—XXXIX)

№№	R	R_1	Выход, %	Т. пл., °С	R_f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
						N	S		N	S
XXVI	C_2H_5	CH_3	65	102—103	0,51	33,4	—	$C_{10}H_{18}N_6O_2$	33,1	—
XXVII	*изо*-C_3H_7	CH_3	68	90—92	0,40	31,6	—	$C_{11}H_{20}N_6O_2$	31,3	—
XXVIII	*втор*-C_4H_9	CH_3	85	95—97	0,54	30,6	—	$C_{12}H_{22}N_6O_2$	29,8	—
XXIX	*трет*-C_4H_9	CH_3	83	110—112	0,42	29,5	—	$C_{12}H_{22}N_6O_2$	29,8	—
XXX	*изо*-C_3H_7	C_2H_5	81	106—108	0,53	28,7	—	$C_{13}H_{24}N_6O_2$	28,4	—
XXXI	*втор*-C_4H_9	C_2H_5	83	69—70	0,52	27,4	—	$C_{14}H_{26}N_6O_2$	27,1	—
XXXII	*трет*-C_4H_9	C_2H_5	90	96—98	0,45	27,5	—	$C_{14}H_{26}N_6O_2$	27,1	—
XXXIII	C_2H_5	CH_3	74	93—94	0,48	31,4	11,5	$C_{10}H_{18}N_6OS$	31,1	11,8
XXXIV	*изо*-C_3H_7	CH_3	68	82—84	0,40	29,2	11,6	$C_{11}H_{20}N_6OS$	29,6	11,3
XXXV	*втор*-C_4H_9	CH_3	75	83—84	0,54	28,6	10,4	$C_{12}H_{22}N_6OS$	28,2	10,7
XXXVI	*трет*-C_4H_9	CH_3	90	136—137	0,48	25,8	10,3	$C_{12}H_{22}N_6OS$	28,2	10,7
XXXVII	*изо*-C_3H_7	C_2H_5	83	85—87	0,41	26,1	10,7	$C_{14}H_{24}N_6OS$	26,9	10,4
XXXVIII	*втор*-C_4H_9	C_2H_5	80	60—62	0,53	26,1	9,4	$C_{14}H_{26}N_6OS$	25,8	9,8
XXXIX	*трет*-C_4H_9	C_2H_5	81	124—126	0,43	25,5	10,2	$C_{14}H_{26}N_6OS$	25,8	9,8

2-Метилтио-4-алкиламино-6-(α, β-диалкил-β-ацетилгидразино)-симм-триазины (XXXIII—XXXIX). 0,8 *г* (0,01 моля) тиомочевины растворяют в 10 *мл* сухого ацетона, добавляют 2 капли соляной кислоты и 0,01 моля 2-хлор-4-алкиламино-6-(α, β-диалкил-β-ацетилгидразино)-*симм*-триазина. Смесь кипятят 4 *ч*, отгоняют ацетон, приливают 15 *мл* воды и 0,02 моля едкого кали, нагревают на водяной бане 1 *ч*. Реакционную массу охлаждают, прикапывают 1,3 *г* (0,01 моля) диметилсульфата и нагревают еще 3 *ч*. Приливают 20 *мл* холодной воды и выпавший осадок фильтруют, промывают водой. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1660 (C = O), 1580, 1600 (C = N сопр.) (табл. 3).

2-Метокси (метилтио)-4-алкиламино-6-(α-метил-β-ацетилгидразино)-симм-триазины (XL—XLII). К смеси 2,2 *г* (0,01 моля) 2-метокси-4-трет. бутиламино-6-α-метилгидразино-*симм*-триазина и 15 *мл* этилацетата добавляют по каплям 1,0 *г* (0,01 моля) уксусного ангидрида. Смесь при перемешивании нагревают при 70° 1 *ч*, выпаривают этилацетат, приливают 10 *мл* воды и нейтрализуют бикарбонатом натрия. Выпавший осадок XL фильтруют, промывают водой. Выход 1,8 *г* (70%), т. пл. 143 — 145°. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1660 (C = O), 3320 (NH), 1100 (C — O — C), R_f 0,49. Найдено, %: C 48,88; H 7,7; N 31,51. $C_{11}H_{20}N_6O_2$. Вычислено, %: C 49,29; H 7,42; N 31,34.

Аналогично получают 2-метокси-4-*изо*-бутиламино-6-(α-метил-β-ацетилгидразино)-*симм*-триазин (XLI) с выходом 83%, т. пл. 127—129°. R_f 0,54. Найдено, %: C 49,60; H 7,81; N 31,04. $C_{11}H_{20}N_6O_2$. Вычислено, %: C 49,29; H 7,42; N 31,34.

2-Метилтио-4-трет. бутиламино-6-(α-метил-β-ацетилгидразино)-симм-триазин (XLII) с выходом 82%, т. пл. 154—155°. R_f 0,56. Найдено, %: C 46,7; H 7,3; N 29,2; S 11,3. $C_{11}H_{20}N_6OS$. Вычислено, %: C 46,5; H 7,0; N 29,2; S 11,2.

2-Метокси-4-трет. бутиламино-6-(α, β-диметил-β-ацетилгидразино)-симм-триазин (XXIX). 0,7 *г* (0,01 моля) едкого кали растворяют в 1 *мл* воды, приливают 10 *мл* ацетона и 2,7 *г* (0,01 моля) 2-метокси-4-трет. бутиламино-6-(α-метил-β-ацетилгидразино)-*симм*-триазина. Перемешивают при комнатной температуре 3 *ч* и добавляют 1,7 *г* (0,011 моля) йодистого метила и смесь нагревают 3 *ч при* 42—45°. Растворитель упаривают, приливают 20 *мл* воды и отфильтровывают. Выход 2,5 *г* (90%), т. пл. 110—112°, не дает депрессии т. пл. в смеси с известным образцом.

β-ԱՑԻԼՀԻԴՐԱԶԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԴԻԱԼԿԻԼՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Տ. Ա. ԳՈՄՔՑՅԱՆ և Ն. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Սինթեզված են β-ացիլհիդրազինա-սիմ-տրիազիններ և մշակված են ստացված միացությունների դիալկիլման օպտիմալ պայմանները։

SYNTHESIS AND DIALKYLATION OF β-ACYLHYDRAZINO-*s*-TRIAZINES

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

β-Acylhydrasino-*s*-triazines have been synthesized and the best way of their dialkylation has been found.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х.* — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 7, с. 611.
2. *Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х.* — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 8, с. 697.
3. *Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х.* — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 1, с. 51.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 457—465 (1989 г.)

УДК 541.64.542.952/954

ХЛОРИРОВАНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

А. А. МАТНИШЯН, А. А. САФАРЯН, М. М. ДАВТЯН и С. А. КАЗАРЯН

Армянский филиал ВНИИ «Реахром», Ереван

Поступило 27 VIII 1987

Исследованы закономерности хлорирования полиацетилена в диметилформамиде, в частности, влияние температуры и продолжительности процесса на свойства хлорполиацетилена, что изучалось методами ИК, ПМР спектроскопии и ТГА. С помощью данных просвечивающего электронного микроскопа показано изменение морфологии от фибриллярной к глобулярной при хлорировании ПАц. Обнаружено, что по термостабильности ХПАц близок к другим высокохлорированным полимерам.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 10.

Дешевизна ацетилена, простота технологии получения полиацетилена (ПАц) и его хлорирования делают хлорированный полиацетилен (ХПАц) перспективным материалом для практического использования.

Впервые хлорирование ПАц, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4$ и $Al(OR)_3$, осуществил Натта [1]. Однако полученный белый порошок с содержанием 64% хлора был практически нерастворим. Опубликованные в ряде работ результаты по растворимости ХПАц противоречивы [2, 3]. Однако имеются предпосылки получения полностью растворимого полимера [4, 5]. Различия в свойствах ХПАц связаны как с особенностями синтеза самого ПАц, определяющими его структуру и морфологию, так и с условиями хлорирования.

Известно, что при хлорировании олефинов в диметилформамиде (ДМФА) последний образует комплекс с хлором, который дает продукт сопряженного присоединения с олефинами [6, 7]. Можно ожидать, что в случае ПАц это приведет к образованию побочных групп ХПАц. Однако применение ДМФА для хлорирования ПАц технологически наиболее выгодно, т. к. синтез ПАц в нем приводит к высоким выходам, позволяет регулировать молекулярную массу [8], а также осуществить хлорирование, не выделяя ПАц из полимеризационной смеси.

Как показали исследования, хлорирование ПАц в ДМФА начинается уже при —50°. При температуре —10° за несколько минут содержание хлора в полимере достигает 50—55%, а в течение последующих 10 ч увеличивается до 58% (табл.).

С повышением температуры хлорирования до 70°, хотя и повышается содержание хлора до 64%, однако наблюдается падение растворимости полученного ХПАц до 80% из-за процессов сшивания ПАц [4]. Время хлорирования существенно не влияет на содержание хлора в продукте, не превышающее во всех случаях 64%.

При хлорировании в темноте скорость процесса незначительно падает, содержание хлора составляет 50—51% (через 0,1 ч при

—10°) и в течение 5 ч увеличивается лишь до 52%. Выделения HC не наблюдается. Присутствие остатков катализатора полимеризаци не влияет на процесс хлорирования в темноте, тогда как на свету эт приводит к увеличению содержания хлора до 62%. По-видимому, пр низкой температуре в темноте идет только реакция присоединения двойной связи.

Таблица

Влияние температуры и времени хлорирования на свойства ХПАц

Температура хлорирования, °С	Время хлорирования, ч	Содержание хлора, %	Растворимость ХПАц, %
—10	0,1	54,0	95
—10	5	55,9	—
—10	10	58,2	95
20	0,1	56,1	90
20	5	60,2	—
20	10	61,9	90
70	3	61,0	80
70	10	63,6	80

В ИК спектрах ХПАц, полученного в ДМФА, так же как и случае хлороформа, имеются поглощения в областях, $см^{-1}$: 650, 690 (валентные колебания C — Cl); 750 (внеплоскостные деформационные колебания C — H в *цис*-CH = CH группах); 970 (внеплоскостные деформационные колебания C — H в *транс*-CH = CH-группах); 1150 $см^{-1}$ (валентные C — C в CH_2 — CHCl-группах); 1190$см^{-1}$ (деформационные C — H в CHCl-группах); 1350, 1370, (деформационные C — H в CH_2-группах); 2930 (валентные C — H в CH = CH-группах) [9]. В отличие от ХПАц, полученного в хлороформе [4], в этом случае наблюдаются очень сильные полосы в областях, $см^{-1}$: 1670 (валентные C = O в CH = C — C = O-группах); 1740 (валентные C = O в CHCl — C = O и CH_2 — O — C = O-группах); 3400 (валентные O—H) [9]. Эти группы могут образоваться в процессах хлорирования в ДМФА и выделения ХПАц аналогично процессам хлорирования олефинов [6, 7].

В ПМР спектрах растворов ХПАц, кроме сигналов протонов, описанных в работе [4], присутствуют также сигналы, характерные, по-видимому, протонам — CHCl — C = O-групп в области 3,9 — 4,3 м. д.

Из данных ИК, ПМР спектров и элементного анализа следует, что даже после 10 ч хлорирования при температуре 70° в полимере присутствуют остаточные двойные связи. Неполное хлорирование макроцепей, по-видимому, связано со стерическими затруднениями. В процессе хлорирования увеличивается гибкость макромолекул и меняется их морфология: от фибриллярной в случае ПАц (рис. 1а) к глобулярной в случае ХПАц (рис. 1б). Молекула сворачивается в клубок, что препятствует дальнейшему хлорированию.

Исследования показали, что по термостабильности ХПАц близок к другим широко используемым хлорированным полимерам (ХПЭ, ХПВХ, ХНК). Термоокислительная деструкция различных образцов ХПАц начинается в интервале температур 90—130° (начало потери веса). С повышением температуры и времени хлорирования термостабильность полученного полимера увеличивается (рис. 2 в, г, д). Остатки катализатора полимеризации ацетилена, хотя и ускоряют процесс хлорирования на свету, однако снижают термостабильность (рис. 2а).

Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии: *а* — ПАц, *б* — ХПАц. Увеличение ×28000.

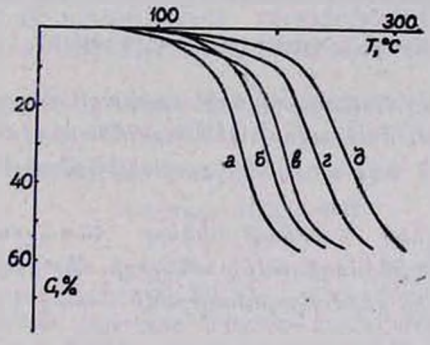


Рис. 2. Кривые потери веса образцов ХПАц, полученных: *а* — при —10° в присутствии остатков катализатора полимеризации ацетилена, *б* — при —10°, 0,1 ч, *в* — при 20°, 5 ч, *г* — при 70°, через 3 ч, *д* — при 70°, через 10 ч.

Термическая деструкция ХПАц сопровождается выделением HCl, в результате чего в интервале 230—300° весь хлор отщепляется. Наличие в цепи остаточных двойных связей, а также образование в результате дегидрохлорирования сопряженных двойных связей ускоряют процесс термодеструкции [10].

Экспериментальная часть

ПМР спектры ХПАц сняты в $CDCl_3$ при комнатной температуре на приборе «Varian» (60 *МГц*) с использованием в качестве внутреннего стандарта ГМДС, ИК спектры—на спектрометрах UR-20 и

«Spekord». Пленки ХПАц получены методом полива раствора в $CHCl_3$ на таблетки KBr.

Исследования термостабильности ХПАц проведены методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГА) на дериватографе системы «Паулик-Паулик» в интервале температур 20—500° при скорости нагрева 2.5 *град/мин*. Навеска образца 400 *мг*.

Хлорирование ПАц. Через суспензию 5 *г* свежего ПАц в 100 *мл* ДМФА при температуре —10° (20°, 70°) пропускали газообразный хлор в течение 10 *ч* со скоростью 5—6 *л/ч*. Пробы ХПАц для анализа отбирали через 0,1; 3; 5; 10 *ч*. Затем смесь продували азотом для удаления растворенного хлора. Нерастворимый продукт выделяли фильтрацией, растворимый осаждали в воде, отфильтровывали, высушивали.

Хлорирование ПАц проводили также в реакционной смеси непосредственно после полимеризации ацетилена. С этой целью реакционную смесь предварительно продували азотом для удаления остатков растворенного ацетилена, затем через неё пропускали хлор до получения однородного желтого раствора. Полимер осаждали в воде, промывали и высушивали.

ԿԱՆՈՆԱՎՈՐ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔ ՈՒՆԵՑՈՂ ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Մ. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ, և Ս. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Հետազոտված են պոլիացետիլենի քլորացման օրինաչափությունները դիմեթիլֆորմամիդում, մասնավորապես ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի և պրոցեսի տևողության ազդեցությունը քլորպոլիացետիլենի առանձնահատկությունների վրա։

Քլորպոլիացետիլենի հատկությունները հետազոտված են ԻԿ և ՊՄՌ սպեկտրոսկոպիայի և ջերմոդինամիկ անալիզի միջոցով։ Ցույց է տրված, որ քլորպոլիացետիլենը իր ջերմակայունությամբ մոտիկ է այլ քլորացված պոլիմերներին։

REGULARITIES OF CHLORINATION OF STEREOREGULAR POLYACETYLENE

H. A. MATNISHIAN, A. A. SAFARIAN, M. M. DAVTIAN and S. A. GHASARIAN

Regularities of chlorination of polyacetylene (PAc) in DMFA. solution particulary, the influence of temperature and chlorination period on the properties of chlorinated polyacetylene (ChPAc) have been investigated. Properties of ChPAc have been studied by IR. PMR spectroscopy method as well as by TGA. It has been shown that thermostability of ChPAc is comparable with that of ordinary highly chlorinated polymers.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Natta G., Mazzanti G., Corradini P.* — Atti Accad. Naz. Lincei., 1958, v. 25, p. 3.
2. *Ito T., Shirakawa H., Ikeda S.* — J. Polym. Sci. Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 11.
3. *Wegner G.* — Makromol. Chem., 1981, v. 182, № 4, p. 155.
4. *Матнишян А. А., Давтян М. М., Мартиросян Г. Р.* — ВМС, 1987, т. 29Б, № 10, с. 728.
5. *Давтян М. М., Мартиросян Г. Р., Маркарян Ш. А., Мовсисян Э. А., Матнишян А. А.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 370.
6. *Акопян С. К., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 218.
7. *Акопян С. К., Петросян В. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 1, с. 28.
8. *Матнишян А. А., Рашидян Л. Г., Аванзян Ш. К., Аракелова Э. Р., Вогансарян А. С.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 501.
9. *Беллами Л.* — Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, с. 65, 68, 164, 189, 469.
10. *Ронкин Г. М.* — Галоидированные полимеры. Основные тенденции производства и применения, М., НИИТЭХИМ, 1980, с. 11.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 461—465 (1989 г.)

УДК 647.872.3/874/875

МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ИЗОЦИАНУРОВЫМИ ЦИКЛАМИ

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СОПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ОЛИГОБУТАДИЕНДИОЛА, ТРИОКСИМЕТИЛИЗОЦИАНУРАТА И 4,4′-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА.

Д. Н. ОГАНЕСЯН, Э. С. АВАНЕСЯН, Ф. С. КИНОЯН, С. М. АТАШЯН, А. А. АБРАМЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт оранической химии АН Армянской ССР, Ереван

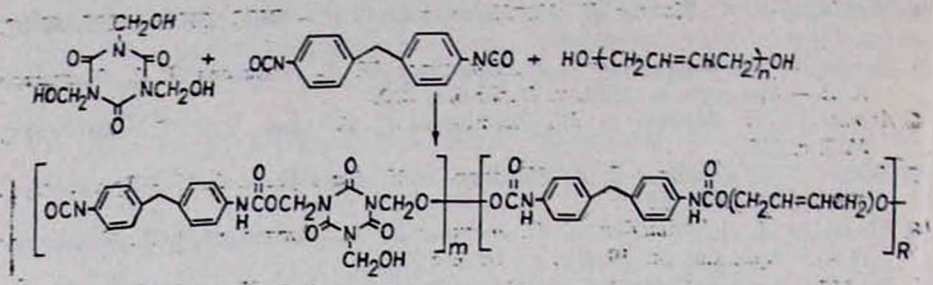
Поступило 31 XII 1987

Синтезирован сополиуретан (СПУ) на основе 1,3,5-триоксиметилизоцианурата, 4,4′дифенилметандиизоцианата (ДФМДЦ) и олигобутадиендиола (ОБД). Методом ИК спектроскопии изучена структура исходных компонентов и СПУ на различных стадиях его образования. Данными по исчезновению NCO групп (ИК спектры) показано, что изменение относительной концентрации этих групп в течение первых 30 *мин* имеет почти линейный характер. Изучено изменение характеристической вязкости ([η]) и изоцианатного числа (из. ч.) образующегося СПУ и показано, что процесс роста цепей макромолекул происходит неравномерно.

Рис. 2, библ. ссылок 8.

В литературе мало работ по синтезу полиуретанов (ПУ), содержащих в главной полимерной цепи циануровое кольцо. Авторами работы [1] описан синтез ПУ на основе циануровой кислоты и 2,4-толуилендиизоцианата. Полибутадиенуретановые блоксополимеры [2—3] получены на основе бутадиенизопренового олигомера с концевыми изоцианатными группами, дихлордиана и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Исследован [4—6] механизм образования сетчатых ПУ на основе олигомерного карбоцепного макродиизоцианата и многоатомного спирта.

Отсутствие работ по синтезу и изучению механизма образования СПУ, содержащих изоциануровые циклы, побудило нас исследовать реакции образования СПУ по схеме:



Синтез СПУ проводили при мольном соотношении триол : диизоцианат : олигобутадиендиол (в качестве «мягкого блока») 1 : 2 : 1 в присутствии 0,05% (от общей массы исходных компонентов) дибутилдилаурината олова (ДЛО) в мягких условиях (25°), что привело к образованию полимера линейного строения. Миграционную сополимеризацию проводили в среде апротонного диполярного растворителя—диоксана, обеспечивающего отсутствие специфического взаимодействия исходных реагентов с растворителем. Процесс образования полибутадиенуретанового сополимера на различных стадиях превращения исходных веществ исследовали методом ИК спектроскопии, вискозиметрии и определением содержания изоцианатных групп путем обратного титрования [7].

При образовании СПУ в спектре, помимо основных полос поглощений исходных продуктов, наблюдается появление новых полос, связанных с колебаниями изоцианатных и уретановых групп (ν, $см^{-1}$): 2270-асимметричные валентные колебания NCO-групп; 1740-валентные колебания уретановой группы R—O—CO—NH; 3200—3600—относящиеся к валентным колебаниям связи N—H, которая перекрывается более интенсивной полосой поглощения валентных колебаний C—OH; 1510, 1540, 1600, 830-замещенное бензольное кольцо.

Изменение интегральной интенсивности полос поглощения ν_{NCO} при получении СПУ дает возможность использовать метод ИК спектроскопии при изучении кинетики процесса его образования на основе исходных компонентов.

Спектроскопическое исследование продуктов реакции на различных стадиях показывает почти линейное изменение относительной концентрации группы NCO в начале реакции (в течение 30 *мин*), что свидетельствует о высокой скорости процесса в этом промежутке (рис. 1). В дальнейшем на кинетической кривой наблюдается излом и следует уменьшение скорости исчезновения NCO групп.

Резкое повышение вязкости (рис. 2, кр. 1) в первые 30 *мин*, по-видимому, связано с высоким выходом образования соответствующего СПУ за указанный период. Это подтверждает достоверность данных ИК спектроскопии, что образование СПУ происходит с большой скоростью за сравнительно непродолжительное время. На последнем

участке кривой 1 происходит замедленное увеличение вязкости, что связано с уменьшением скорости взаимодействия функциональных групп реагирующих веществ за счет повышения вязкости системы.

Относительное невысокое значение характеристической вязкости может быть объяснено низкой температурой поликонденсации, при которой изучали процесс.

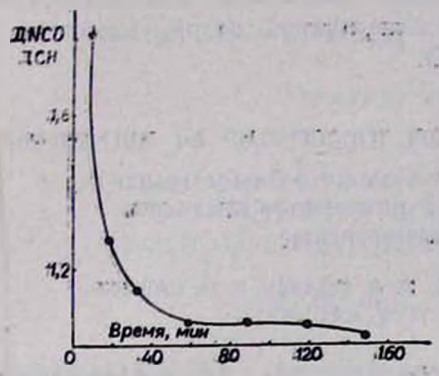


Рис. 1. Изменение интенсивности полос поглощения групп NCO (2270 $см^{-1}$) в процессе образования СПУ.

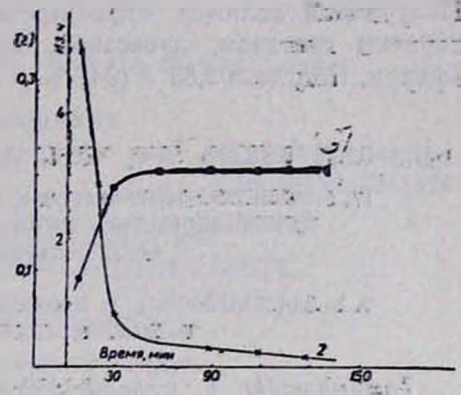


Рис. 2. 1 — Кинетическая кривая изменения [η]; 2 — Кинетическая кривая изменения из. ч.

Методом обратного титрования определяли содержание изоцианатных групп в отбираемых пробах.

Резкое снижение (рис. 2, кр. 2) из. ч также свидетельствует о высокой скорости реакции в начальной стадии процесса, что, в свою очередь, доказывает достоверность данных ИК спектроокопии и вискозиметрии. С увеличением степени конверсии снижение из. ч. объясняется уменьшением скорости исчезновения NCO-групп.

Экспериментальная часть

Процесс образования СПУ исследовали методом ИК спектроскопии с использованием спектрометра «Spekord-75-JR». Образцы (отобранные из реактора на различных стадиях превращения) для спектроскопического исследования наносили в виде тонких слоев двумя пластинками.

Характеристическую вязкость определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде при 20° в ДМФА, а содержание изоцианатных групп—методом обратного титрования [7]. В обоих последних случаях пробы отбирали из реактора при разных стадиях превращения в определенный промежуток времени. Для исследования использовали отфильтрованные и высушенные до постоянной массы образцы.

ДФМДЦ перекристаллизовали из гептана. ДЛО, ОБД—реактивные продукты. Их применяли без дополнительной очистки. Использованные растворители очищали общепринятыми методами [8].

Получение СПУ. В четырехгорлую колбу с мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой и трубкой для ввода аргона, помещали

0,817 *г* 1,3,5-триоксиметилизоцианурата, 0,935 *г* ОБД с мол. массой 2500 и содержанием ОН групп 2,5%, предварительно отвакуумированного при 54° 3 *ч*, 0,05% ДЛО от суммарной массы реагентов и 4 *мл* свежеперегнанного диоксана. К полученной смеси при 20° в течение 2 *мин* из капельной воронки прибавляли раствор 1.8641 *г* ДФМДЦ в 7 *мл* диоксана. Реакционную смесь выдерживали при 25° 2,5 *ч*. Полученный полимер отфильтровывали, промывали последовательно горячим гептаном, диоксаном, дистиллированной водой, ацетоном и эфиром. Получено 2,88 *г* (94,5%) СПУ.

ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԱՅԻՆ ՑԻԿԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

IV. ՏՐԻՕՔՍԻՄԵԹԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ, 4,4′-ԴԻՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԴԻԶՈՑԻԱՆԱՏԻ ԵՎ ՕԼԻԳՈԲՈՒՏԱԴԻԵՆԴԻՈԼԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԳՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Դ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Է. Ս. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ, Տ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ, Ս. Մ. ԱԹԱՇՅԱՆ, Ա. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Իրականացվել է տրիօքսիմեթիլիզոցիանուրատի, 4,4′-դիֆենիլմեթանդիիզոցիանատի և օլիգոբուտադիենդիոլի հիման վրա համապոլիմերի սինթեզը։ Ուսումնասիրվել է ելանյութերի և համապոլիմերի կառուցվածքը սինթեզի տարբեր ստադիաներում ԻԿՍ անալիզի, բնութագրական մածուցիկության և հակառակ տիտրման եղանակներով։

MONOMERS AND POLYMERS CONTAINING ISOCIANURATE RING

IV. COPOLYURETHANE—ON THE BASIS OF 1,3,5-TRIHYDROXYMETHYL-CYANURATE, 4,4′-DIPHENYLMETHANEDIISOCYANATE AND OLYGOBUTADIENDIOL

D. N. HOVHANNISSIAN, E. S. AVANESSIAN, F. S. KINOYAN, S. M. ATASHIAN, A. A. ABRAHAMIAN and G. M. POGHOSSIAN

Copolyurethane on the basis of 1,3,5-trihydroxymethylcyanurate, 4,4′-diphenylmethanediisocyanate and olygobutadiendiol has been synthesized. By IR spectroscopy method the structure of the initial reagents as well as that of the copolymer on different stages of its formation have heen studied. The plot of the data of NCO groups disappearance againts the reaction time in initial 30 *min* period is almost a straight line. The study of [η] and isocyanurate number of copolymer shown that irregular chain increase takes place.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 1459745 (1966), Франция/*Cousserans Gilbert, Amarich Robert* — РЖХим, 1968, 6С292П.
2. *Katsumi Hayshi, Marcel C. S.* — J. Polym. Sci., 1964, v. 2, p. 2571.
3. *Микитаева А. К., Коршак В. В., Шустов Г. Б., Алоев В. З.* — ВМС, сер. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 174.
4. *Липатова Т. Э., Иващенко В. К., Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.* — ВМС, сер. А, 1969, т. 11, № 3, с. 601.
5. *Нестеров А. Е., Липатова Т. Э., Иващенко В. К., Липатов Ю. С.* — ВМС, сер. Б, 1970, т. 12, № 2, с. 150.

6. *Липатова Т. Э., Нестеров А. Е., Иващенко В. К., Липатов Ю. С.* — ВМС, сер. А, т. 12, № 5, с. 1039.
7. *Григорьев А. П., Федотова О. Я.* — Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М., Высшая школа, ч. 1, 1977, с. 230.
8. *Вайсбергер А., Прескауэр Э., Риддик Дж., Тупе Э.* — Органические растворители. М., ИЛ, 1958, с. 519.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 465—466 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.841+541.127

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ 3-АЛКИЛ-6-МЕТИЛ-2-ОКСО-1,4-ДИОКСАНОВ.

С. М. АКОПЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

Ереванский институт народного хозяйства

Поступило 8 XII 1987

В настоящей работе изучена кинетика реакции восстановления 3-алкил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксанов (ДОК) в интервале температур 293—317 К. Кинетические исследования реакций восстановления комплексными гидридами затруднены ввиду их быстрого протекания [1]. Нами установлено, что для ДОК скорость восстановления примерно в два раза меньше, чем у замещенных γ-валеролактонов [2], однако восстановление ДОК алюмогидридом лития (АГЛ) в растворах диэтилового эфира или тетрагидрофурана протекает быстро (за 10—15 *мин* образуется 55—60% продукта). В качестве растворителя был выбран дибутиловый эфир, в котором реакция протекает с измеримой скоростью. За скоростью реакции следили с помощью метода ГЖХ.

Пробы, взятые из реактора, обрабатывались 3 М раствором серной кислоты, после чего из верхнего органического слоя бралась новая проба. Исследования проводились на хроматографе ЛХМ-72 М, размер колонки 2000 × 4, твердый носитель—хромосорб-PAW, неподвижная фаза SE-30, газ-носитель—гелий (60 *мл/мин*), температура колонки 443—453 К.

Все измерения, связанные с вариациями концентраций и температур, проведены на примере 3-бутил-6-метил-2-оксо-1,4-диоксана (БД) и представлены на рис. 1 и 2, из которых следует, что при высоких концентрациях БД начальная скорость реакции описывается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = K[\mathrm{LAH}],$$

где [LAH]—начальная концентрация АГЛ. Вычислены константы скорости реакции при различных температурах.

При замене бутильного радикала в положении 3-диоксанового кольца на метильный скорость реакции при 298 К увеличивается примерно в 1,85, а на водород—в 1,9 раза (рис. 2).

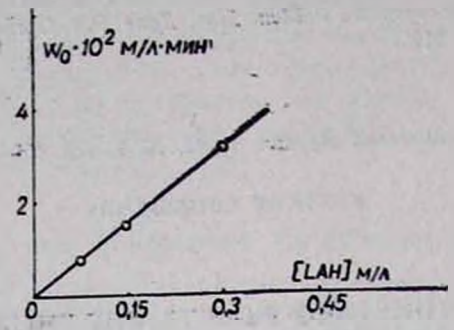


Рис. 1. Зависимость начальной скорости от начальной концентрации, *м/л*: [LAH] : [LAH] = 0.75. [LAH] = 0,15. [LAH] = 0.3.

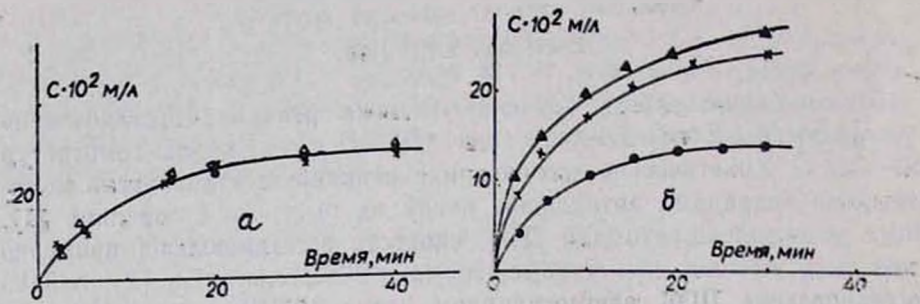


Рис. 2 (а). Кинетическая кривая восстановления БД при его различных концентрациях, *м/л*: ▲ — 0,3, x — 0,45, ● — 0,6.
2 (б). Влияние 3-алкильного заместителя на скорость восстановления ДОК при 298 К и при [ДОК] = 0.6 *м/л*, [LAH] 0,15 *м/л*, ● — Bu, x — Me, ▲ — H.

Можно предположить, что такое увеличение скорости реакции обусловлено, с одной стороны, уменьшением влияния +J-эффекта заместителя (в положении 3) диоксанового кольца на реакционный центр, а с другой стороны—заменой бутильного радикала (который в большей мере экранирует реакционный центр) на метильный.

Таблица

T, К	293	298	318	328
K (*мин*$^{-1}$)	0,7	1,1	1,9	2,3

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хайош* — Комплексные гидриды в органической химии. М., Химия, 1971, с. 419.
2. *Акопян С. М., Аракелян С. В., Дангян М. Т.* — Арм. хим. ж., 1975, т. 37, № 11, с. 934.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 467—470 (1989 г.)

УДК 546.47+546.56+546.71

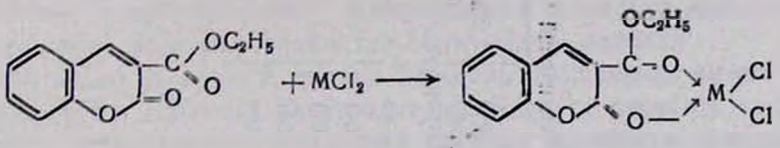
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II), ЦИНКА (II) и МАРГАНЦА (II) С 3-КАРБЭТОКСИКУМАРИНОМ

Л. Е. ПОГОСЯН, С. Н. АВАКЯН, А. М. АРАКЕЛЯН и С. С. АВАГЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 24.X 1988

В последние годы возрос интерес к изучению координационных металлорганических соединений с биологически активными лигандами [1—4]. Данное исследование посвящено получению и изучению новых комплексных соединений меди (II), цинка (II) и марганца (II) с 3-карбэтоксикумарином (I).



I II—IV

II. M=Cu; III. M=Mn; IV. M=Zn.

Комплексные соединения II—IV, полученные непосредственным смешиванием эквимольных количеств (1 : 1) соли соответствующего металла и лиганда I в этаноле, были выделены, промыты до полного удаления непрореагировавших веществ и охарактеризованы физико-химическими методами анализа (табл. 1).

Таблица 1

Интенсивность, межплоскостные расстояния и углы отражения на рентгенограммах лиганда и комплексов II—IV

I			II			III			IV		
J	*d* (Å)	θ	*J*	*d* (Å)	θ	*J*	*d* (Å)	θ	*J*	*d* (Å)	θ
2	7,40	4,980	4	7,76	5,71	6	5,61	7,90	3	7,70	5,960
4	5.77	7,678	2	5,82	7,62	4	4,35	10,18	4	5,93	7,622
2	4,46	9,946	1	4,62	9,59	5	3,48	12,83	5	4,81	9,340
3	3,93	11,168	1	4,07	10,88	4	3,21	13,85	10	4,25	10,761
9	8,51	12,663	10	3,50	12,70	5	3,12	14,25	9	3,62	12,635
8	3,10	14,394	6	3,14	14,23	10	2,85	15,71	7	3,21	13,917
3	2,05	22,041	3	2,74	16,31	3	2,75	16,28	6	2,85	16,055
			1	2,50	17,93	3	2,37	18,99	2	2,57	17,516
			1	2,30	19,60	1	2,16	20.91	8	2,42	20,337
			4	2,06	22.00	1	2,08	21,74	6	2,08	22,070
						1	1,19	24.10			

Таблица 2

Физико-химические характеристики соединений I—IV

Соединение	Найдено, %				Вычислено, %				Плотность, $г/см^3$	pH* водного раствора	Электропроводность, $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$	Магнитная восприимчивость, МБ	Т. пл., °С	$T_{разл.}$, °С	Убыль массы при разложении, %
	C	H	M	Cl	C	H	M	Cl							
I									0,9304	6,1	—	—	92	—	—
II	41,02	3,04	17,86	19,75	40,85	2,83	18,03	20,14	1,4512	6,1	230	1,71	70—80	220	27,23
III	41,50	2,57	16,28	21,0)	41,86	2·97	15,98	20,64	1,5607	5,7	235	5,55	60—85	23.)	26,46
IV	40,72	3,21	18,04	20,13	40,68	2,82	18,36	2:,06	1,2497	5,8	226	—	70—80	240	27,15

* Концентрация растворов 0,01 *моль/л*.

Методами ИК спектроскопии и рентгенографии установлено наличие комплексообразования с солями $CuCl_2$, $ZnCl_2$ и $MnCl_2$.

В ИК спектрах лиганда I и комплексных соединений II—IV выявлены характерные полосы поглощений при 1690, 1660, 1650, 1610 $см^{-1}$, соответственно. Смещение полосы поглощения валентных колебаний группы C = O на 30—80 $см^{-1}$ в область низких частот свидетельствует о координации лиганда I через атом кислорода ацильной группы.

В табл. 1 приведены результаты расшифровки рентгенограмм исследуемых комплексов и исходных веществ. По дебаэграммам определяли углы отражения (θ) для каждой линии и по формуле Вульфа-Брегга рассчитывали межплоскостные расстояния, соответствующие линиям дебаэграмм. Интенсивность линий на рентгенограммах оценивали визуально по десятибалльной шкале.

На основании термографических исследований установлено, что синтезированные соединения II—IV разлагаются при 220—240°, соответственно, а при 470—600° превращаются в оксиды металлов, что подтверждено данными элементно-химического анализа.

Как видно из табл. 2, водные растворы комплексов имеют разные значения pH и являются электролитами. Следует отметить также, что плотность комплексных соединений меньше плотности исходных солей и больше плотности лиганда. Установлено, что соединения II и III парамагнитны [5—6].

Чистоту полученных веществ контролировали методом ТСХ [7].

Экспериментальная часть

Для доказательства индивидуальности соединений применяли дифракционный метод порошка Дебая и Шерера [8]. Рентгенограммы получали на установке УРС—60 при медном излучении с никелевым фильтром в камере РДК с диаметром 57,3 *мм*. Образцы снимали в цилиндрах, изготовленных из цапон-лака, диаметром 0,5—1,0 *мм*. Режим съемки $U = 50$ *kV*, $J = 10$ *ма*, время экспозиции 8 *ч*. Элементный анализ проводили по методу [9]. Азот определяли по разработанной методике [10]. ИК спектры снимали на спектрометре UR-20. Плотность определяли в толуоле капиллярным пикнометром емкостью 5 *мл*. Электропроводность измеряли реохордным мостом Р-38. ТСХ осуществляли на пластинках «Silufol UV-254» в толуоле, проявитель—пары иода.

Комплексы II—IV. К насыщенному спиртовому раствору хлорида металла (0,02 моля) прибавляли по каплям спиртовый раствор лиганда. Полученную смесь при непрерывном перемешивании в течение 0,5 *ч* нагревали при 30—40°. После охлаждения образовавшийся осадок промывали спиртом, эфиром, сушили в эксикаторе. Выходы 90—98%.

Полученные соединения довольно устойчивы на воздухе и по внешнему виду отличаются от исходных веществ. Комплекс меди имеет желто-коричневый, марганца—розовый, а цинка—белый цвет. Характеристики продуктов приведены в табл. 1 и 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Погосян Л. Е., Авакян С. Н.* — Коорд. химия, 1977, т. 3, № 7, с. 1039.
2. *Азизов М. А., Худайбердиев Э. Х., Алявия М. К.* — Коорд. химия, 1981, т. 7, № 8, с. 1209.
3. *Авакян С. Н., Айрапетян В. А., Погосян Л. Е., Авагян С. С.* — Коорд. химия, 1986, т. 12, № 8, с. 1096.
4. *Авакян С. Н., Айрапетян В. А., Авагян С. С., Бабаханян А. В.* — Коорд. химия, 1986, т. 12, № 10, с. 1368.
5. *Селвуд С.* — Магнитохимия, М., 1958, с. 438.
6. *Льюис Дж., Уилкин Р.* — Современная химия координационных соединений, М., 1963, с. 445.
7. *Айвазов Б. Б.* — Введение в хроматографию, М., Химия, 1983, с. 102.
8. *Липсон Г., Стипл Г.* — Интерпретация порошковых рентгенограмм, М., Мир, 1972, с. 210.
9. *Климов В. А.* — Основные микрометоды анализа органических соединений, М., Химия, 1967.
10. *Абрамян А. А., Погосян Л. Е.* — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, с. 183.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 470—473 (1989 г.)

УДК 547.831.735

СИНТЕЗ 2-АЛКОКСИМЕТИЛ-4-МЕТИЛТИЕНО/2,3-В/ХИНОЛИНОВ

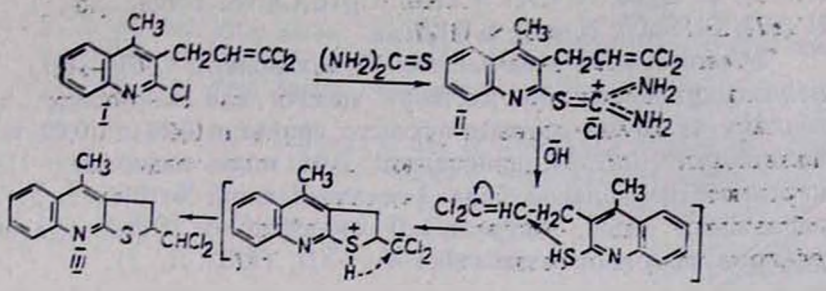
Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и И. Л. АЛЕКСАНЯН

Ереванский государственный университет

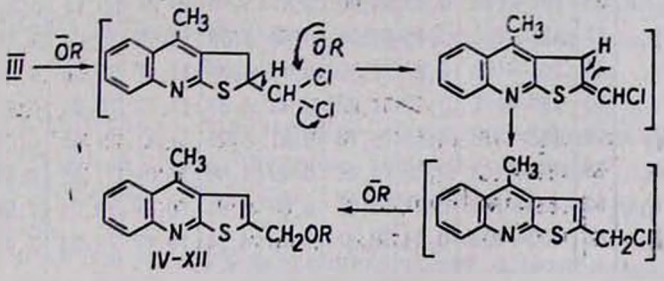
Поступило 27 XI 1987

В литературе описаны синтезы угловых [1, 2] и линейных [3, 4] тиенохинолинов на основе 3-винил- или 3-аллилпроизводных 4- или 2-меркаптохинолинов. Угловые дигидротиенохинолины получены из 3-аллил-4-меркаптохинолинов нагреванием в 40% бромистоводородной кислоте [5]. В некоторых случаях при тиоклайзеновской перегруппировке 4-аллилтиоксохинолинов в качестве основных продуктов получаются соответствующие дигидротиено/3,2-с/хинолины [6]. По-видимому, образовавшийся при перегруппировке 3-аллил-4-меркаптохинолин подвергается дальнейшей термической циклизации.

С целью получения тиенохинолинов нами исследована возможность получения 2-меркапто-3-(3′,3′-дихлораллил)-4-метилхинолина. Взаимодействием 2-хлор-3-(3′,3′-дихлораллил)-4-метилхинолина (I) [7] с тиомочевиной в среде ацетона получен хлористый 2-хинолилтиуроний II, гидролизом которого предполагалось получить в свободном виде 2-меркапто-3-(3′,3′-дихлораллил)-4-метилхинолин. Однако вместо этого был получен продукт его циклизации—2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротиено/2,3-в/хинолин. По-видимому, образовавшаяся меркапто-группа, будучи сильным нуклеофилом, атакует β-углеродный атом в дихлораллильной группе с замыканием дигидротиофенового цикла.



Интересное превращение происходит при взаимодействии полученного 2-дихлорметилдигидротиенохинолина (III) с нуклеофилами ($\overline{OH}$, $\overline{OR}$). Сначала под действием нуклеофила происходит отщепление хлористого водорода с дальнейшей ароматизацией кольца. Образовавшийся хлорид бензильного типа легко подвергается нуклеофильному замещению второй молекулой нуклеофила, приводящему к 2-окси- (IV) и 2-алкокси- (V—XII) метил-4-метилтиено/2,3-в/хинолинам.



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на спектрометре «Varian», рабочая частота 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 иода).

Хлористый S-/3-(3′,3′-дихлораллил)-4-метил-2-хинолин/тиуроний (II). Смесь 28,65 *г* (0,1 моля) соединения I [7] и 9,98 *г* (0,13 моля) тиомочевины в 100 *мл* безводного ацетона нагревают на водяной бане 5 *ч*. После охлаждения полученные желтые кристаллы отфильтровывают и промывают безводным ацетоном. Выход 34,4 *г* (95%), т. пл. 142—143°. Найдено, %: C 46,51; H 3,77; Cl 29,06; N 11,62; S 8,89. $C_{14}H_{14}Cl_3N_3S$. Вычислено, %: C 46,34; H 3,86; Cl 29,37; N 11,59; S 8,83.

2-Дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротиено/2,3-в/хинолин (III). Водный раствор 36,25 *г* (0,1 моля) тиурониевой соли II подщелачивают до pH 10. Смесь нагревают 1 *ч*, после чего осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта или четыреххлористого углерода. Выход 24,2 *г* (85%), т. пл. 116°, R_f 0,47 (бензол-гексан, 3 : 1). ПМР спектр, δ, *м. д.*: 2,75 с (3H, CH_3); 3,75 д (2H, CH_2); 4,67 кв (H, CH); 6,1 д (H, $CHCl_2$); 7,7—8,1 м (4H, аром.). Найдено, %: C 55,21,

H 3,75; Cl 25,26; N 4,97; S 11,40. $C_{13}H_{11}Cl_2NS$. Вычислено, %: C 54,93; H 3,87; Cl 25,00; N 4,93; S 11,27.

2-Алкоксиметил-4-метилтиено[2,3-в]хинолины (IV—XII). К 0,02 моля спиртово-водному раствору щелочи или алкоголяту, приготовленному из 30 *мл* соответствующего спирта и 0,46 *г* (0,02 моля) металлического натрия, прибавляют 0,01 моля соединения III. Смесь нагревают на водяной бане 2 ч, затем спирт отгоняют, остаток обрабатывают водой, экстрагируют хлороформом. После удаления хлороформа получают соединения IV—XII (табл. 1, 2).

Таблица 1

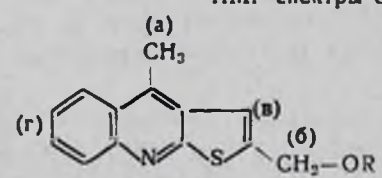
2-Алкоксиметил-4-метилтиено[2,3-в]хинолины (IV—XII)

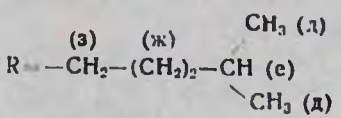
Соединение	R	Выход, %	Т. пл. гидрохлоридов	R_f^*	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	S	C	H	N	S
IV	H	79	177—178	0,42	68,29	4,96	5,97	14,05	68,12	4,80	6,11	13,97
V	CH_3	83	197—198	0,40	69,00	5,51	5,89	13,31	69,14	5,35	5,76	13,17
VI	C_2H_5	77	185—186	0,48	69,95	5,93	5,59	12,68	70,04	5,84	5,46	12,45
VII	C_3H_7	86	165—166	0,47	70,99	6,34	5,29	11,97	70,85	6,27	5,17	11,81
VIII	*i*-C_3H_7	80	170—171	0,49	71,02	6,42	5,33	11,73	70,85	6,27	5,17	11,81
IX	C_4H_9	76	115—116	0,52	71,76	6,81	5,08	11,41	71,58	6,67	4,91	11,23
X	*t*-C_4H_9	78	162—163	0,50	71,47	6,49	4,84	11,04	71,58	6,67	4,91	11,23
XI	C_5H_{11}	82	135—136	0,51	72,05	6,97	4,81	10,89	72,24	7,02	4,68	10,70
XII	*i*-C_5H_{11}	85	132—133	0,54	72,37	7,13	4,84	10,87	72,24	7,02	4,68	10,70

* ТСХ в системе четыреххлористый углерод—ацетон, 20:1.

Таблица 2

ПМР спектры соединений IV—XII





Соединение	а	б	в	г	д	е	ж	з
IV	2,75 с	4,70 с	7,10 с	7,8—8,0 м	3,80 т	—	—	—
V	3,00 с	4,85 с	7,30 с	7,7—8,3 м	3,65 с	—	—	—
VI	2,80 с	4,71 с	7,20 с	7,7—8,2 м	1,20 т	—	—	3,50 кв
VII	2,78 с	4,57 с	6,95 с	7,6—8,0 м	1,25 т	—	1,60 м	3,76 т
VIII	3,13 с	4,87 с	7,00 с	7,4—8,0 м	1,20 д	4,65 м	—	—
IX	3,15 с	4,50 с	6,97 с	7,6—8,1 м	1,25 т	—	1,60 м	3,76 т
X	3,10 с	4,90 с	7,10 с	7,8—8,4 м	1,25 д	1,60 м	—	3,55 д
XI	2,82 с	4,83 с	7,15 с	7,6—8,0 м	1,25 т	—	1,72 м	3,75 т
XII	3,12 с	4,65 с	7,00 с	7,5—7,8 м	1,22 д	1,59 м	1,81 кв	3,77 т

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гюльбудагян Л. В., Ван Игок Хыонг, Дургарян В. Г., Квочко Т. В.* — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 4, с. 365.
2. *Гюльбудагян Л. В., Ван Игок Хыонг, Дургарян В. Г.* — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 4, с. 254.
3. *Shanmugam P., Kanakarajan K., Soundararajan N.* — Synthesis, 1976, № 9, p. 595.
4. *Gnanasekaran A., Soundararajan N., Shanmugam P.* — Synthesis, 1977, № 9, p. 612.
5. *Grundon M. F., James H. J.* — Tetrahedron Letters, 1971, № 49, p. 4727.
6. *Makisumi Y.* — Tetrahedron Letters, 1966, № 51, p. 6399.
7. *Алексанян И. Л., Гюльбудагян Л. В.* — Арм. хим. ж., 1960, т. 33, № 3, с. 258.

Армянский химический журнал, т. 42 № 7, стр. 473—477 (1989 г.)

УДК 541.64:542.944

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ГАЛОИДИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛЕНЦИАНИДА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

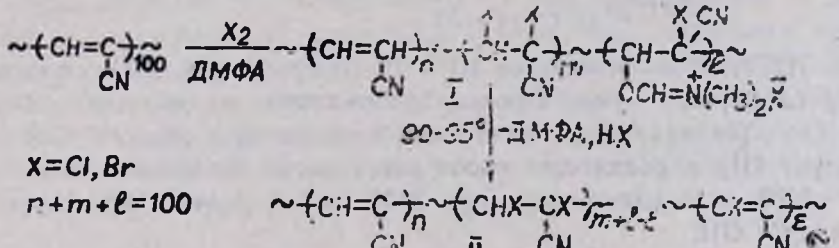
В. А. ПЕТРОСЯН, С. М. МИРЗАХАНЯН и Г. Г. МКРЯН

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

Поступило 3 VI 1987

Поливиниленцианид, получаемый дегидрохлорированием поли-α-хлоракрилонитрила [1—2], является ценным объектом для получения модифицированных продуктов, содержащих различные функциональные группы.

Нами в отличие от опубликованного ранее исследования [2] проведено низкотемпературное (—10 ÷ —5°) галоидирование поливиниленцианида в среде диметилформамида (ДМФА). Галоидирование в описанных условиях, аналогично галоидированию олефинов [3] и полимеров диенов [4—7], приводит к образованию продуктов, макромолекулы которых содержат, кроме дигалоидпроизводных, также звенья сопряженного присоединения галогена с участием ДМФА. Ниже приводится схема галоидирования поливиниленцианида в виде полимерного сегмента, состоящего из 100 элементарных звеньев.

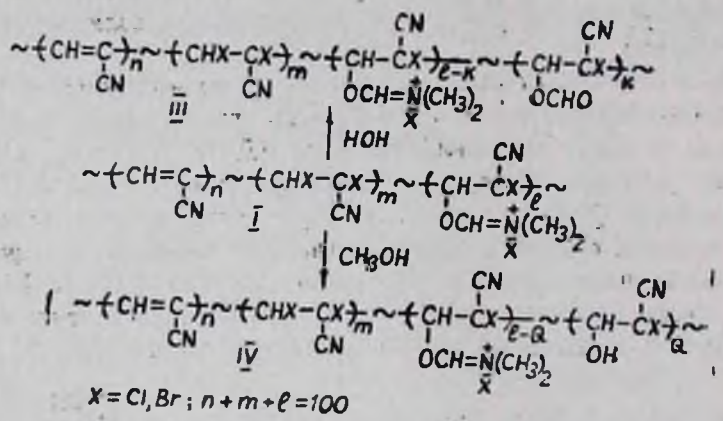


Продукт I выделяется в нейтральном по отношению к иммониевым группам осадителе—абсолютном диэтиловом эфире. При нагревании продукта I, в отличие от аналогичных продуктов на основе диеновых полимеров [4], отщепление ДМФА сопровождается выделением галогенводородов с образованием звеньев, содержащих ненасы-

щенные связи. В отличие от спектров поливинилденцианида в ИК спектрах продуктов I резко снижается поглощение в области 1600—1610 $см^{-1}$, характерное для —C = C-сопряжения [2]. Появляются интенсивные поглощения в областях 735(575), 1165, 2445 и 2785 $см^{-1}$, характерные для C—Cl (Br), C—O—C, HC=N и H—C=N групп, соответственно [4].

Известно, что иммониевые группы в присутствии даже ничтожных количеств влаги легко подвергаются гидролизу, образуя формоксильные группы [4]. Хотя исследование проводилось в безводных условиях с использованием обезвоженных реактивов, а продукты галоидирования в период изучения также находились в безводных условиях, однако избежать образования звеньев, содержащих формоксильные группы вследствие гидролиза иммониевых групп, нам не удалось. Поэтому в ИК спектрах продуктов I и II имеется поглощение в области 1720 $см^{-1}$. В ИК спектрах продуктов II отсутствуют поглощения в областях 2445 и 2785 $см^{-1}$, однако появляются новые поглощения в области 1635 $см^{-1}$, соответствующие ненасыщенным связям звеньев дегидрогалоидирования.

Продукты галогенирования поливинилденцианида были высаждены также в «активных» по отношению к иммониевым группам осадителях (вода, метиловый спирт), гетерогенно реагирующих с ними [5, 6].



В ИК спектрах продуктов III и IV по сравнению с ИК спектрами продукта I резко уменьшаются поглощения в областях 2445 и 2785 $см^{-1}$, усиливается интенсивность поглощений в области 1720 $см^{-1}$ (продукт III) и появляется новое интенсивное поглощение в области 3200—3600 $см$ с максимумом при 3400 $см^{-1}$ (продукт IV), характерное для C—OH.

Нагревание продуктов III и IV аналогично продукту I приводит к отщеплению ДМФА и галогеноводорода с образованием продуктов, в ИК спектрах которых отсутствуют поглощения в областях 2445 и 2785 $см^{-1}$, характеризующие иммониевые группы. Поглощения в отмеченных областях отсутствуют также в ИК спектрах повторного осаждения продуктов III и IV.

Таким образом, ИК спектроскопическим исследованием нами качественно охарактеризованы галогенированные в ДМФА поливиниленцианиды и продукты их гидролиза и алкоголиза. Количественный состав полученных продуктов рассчитывался с использованием привесов (в %) и элементного анализа (табл.).

При расчетах составов продуктов I нами игнорировались незначительные количества звеньев, содержащих формоксильные группы. Не учитывались также те небольшие количества звеньев, которые могли бы образоваться путем заместительного галогенирования. Расчеты, проведенные согласно [4], показали, что низкотемпературное галогенирование полисопряженных полимеров, содержащих сильнополярные заместители, не отличается высокой степенью превращения (70,31% для хлорирования и 60,31% для бромирования). При этом доля сопряженного галогенирования составляет 42,95 и 30,23% для хлорирования и бромирования, соответственно. Составы продуктов I, рассчитанные с использованием результатов различных анализов, согласуются удовлетворительно.

Расчеты составов продуктов II подтвердили результаты ИКС исследований, согласно которым, при термообработке продуктов I выделение ДМФА сопровождается побочным процессом—дегидрогалогенированием.

При расчетах составов продуктов гидролиза III и алкоголиза IV нами использовались значения n, m и l, полученные при осаждении продуктов галогенирования нейтральным осадителем—диэтиловым эфиром (продукт I). Расчеты звеньев, содержащих формоксильные (продукт III) и гидроксильные (продукт (IV) группы, проводились аналогично [5, 6]. Из данных таблицы видно, что и в этих случаях, составы продуктов, рассчитанные с использованием данных различных анализов, согласуются удовлетворительно.

Степень превращения при гидролизе составляет 77,38% для хлорированных и 74,99% для бромированных продуктов, что значительно выше по сравнению с аналогичными продуктами, полученными на основе бутадиеновых полимеров [5]. Выше также степень превращения при алкоголизе—42,35% для хлорированных и 45,91% для бромированных продуктов [6].

Таким образом, галоидированием поливиниленцианида в среде ДМФА и дальнейшим высаживанием в различных осадителях можно получить модифицированные продукты, содержащие галоидные, иммониевые, формоксильные, гидроксильные и другие группы. Варьируя условиями галоидирования и высаживания галоидированных полимеров, можно целенаправленно регулировать состав и свойства полученных продуктов.

Экспериментальная часть

Поливиниленцианид получали согласно [2]. Используемые реактивы очищались согласно [4].

Хлорирование проводилось в 3% растворе при $-10 \div -5°$ пропусканием газообразного хлора через раствор ДМФА в течение 4 ч

Таблица

Некоторые характеристики галоидированных продуктов поливиниленцианида

Модифицированный продукт	Привес продуктов хлорирования/бромирования, %	Содержание элементов в продуктах, %				Содержание модифицированных звеньев в продуктах галоидирования, полученное исходя из расчетов на основе привеса и содержания, мол. %												
		углерод	азот	хлор	бром	галогена							углерода					
I	141,13	37,97	14,80	40,30	—	30,20	39,09	30,71	—	—	—	—	29,17	41,13	29,70	—	—	—	—
	215,32	26,54	10,33	—	60,15	39,54	42,55	17,91	—	—	—	—	39,83	41,62	18,55	—	—	—	—
II	91,71	36,82	14,29	47,92	—	29,82	61,68	—	—	8,37	—	—	29,17	61,20	—	—	9,63	—	—
	179,11	25,33	9,80	—	64,21	40,16	54,41	—	—	5,43	—	—	39,83	53,81	—	—	6,36	—	—
III	112,09	37,99	13,01	38,09	—	30,29	39,09	—	7,04	—	23,67	—	29,17	41,13	—	6,10	—	23,07	—
	186,34	26,99	10,02	—	58,80	39,54	42,55	—	4,46	—	13,45	—	39,83	41,62	—	4,67	—	13,88	—
IV	119,04	37,82	12,55	40,46	—	30,20	39,09	—	18,40	—	—	12,31	29,17	41,13	—	16,44	—	—	13,26
	193,66	26,56	—	—	60,26	39,54	42,55	—	9,30	—	—	8,61	39,83	41,62	—	10,43	—	—	8,12

(до изменения цвета раствора). Бромирование осуществляли в тех же условиях 25% раствором брома в ДМФА. Продукты галоидирования осаждались из двухкратно разбавленной ДМФА реакционной смеси, охлажденной до 10° абсолютным диэтиловым эфиром (продукт I), водой (продукт III) или метиловым спиртом (продукт IV), при интенсивном перемешивании и подаче смеси со скоростью 10 *мл/мин*. Общее соотношение ДМФА: осадитель 1 : 5, продукты промывались несколько раз соответствующим осадителем до исчезновения следов брома, сушились под вакуумом при 40° до постоянной массы. Переосаждение проводилось аналогичным образом из 3% растворов ДМФА соответствующим осадителем.

Термообработка продуктов проводилась в атмосфере азота при 90—95° в течение 2 *ч*.

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в виде пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Чухаджян Г. А., Кабалян Ю. К., Петросян В. А.* — Изв. АН АрмССР, ХН, 1965, т. 18, с. 429.
2. *Чухаджян Г. А., Калайджян А. Е., Петросян В. А.* — ВМС, 1970, А 12, № 1, с. 171.
3. *De Roocker A., Radzitsky P.* — Bull. Soc. chim. Belg., 1970, v. 79, p. 531.
4. *Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян М. А.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
5. *Петросян В. А. Григорян С. А.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 432.
6. *Петросян В. А., Григорян С. А.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 437.