

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

Խ Մ Բ Ա Գ Ի Ա Վ Ա Ն Կ Ո Ղ Յ Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Գովարյան,
Մ. Հ. Իճեհյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Յ. Հակարյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մաթյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նարսիսյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. խմբագրիչ),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագրիչ)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,
С. А. Вартамян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Манташян,
С. Г. Мацюк (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Ընդհանուր և փոքրիկական ֆիմիա

Գրիգորյան Կ. Ռ., Մարգարյուն Ե. Ա., Հարությունյան Ռ. Ս. — Մի քանի ամինա-
թթուների ջրային լուծույթների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրու-
թյունը դիմեթիլսուլֆոքսիդի ներկայությամբ 547

Մանրաշյան Ա. Հ., Ջապրոսյան Ա. Վ., Մարտիրոսյան Վ. Հ. — Բնական գազի հետ
քլորի խառնուրդի ներգործությամբ ուստիլից քառքլոր տիտանի սին-
թեզը 551

Անօրգանական և անալիտիկ ֆիմիա

Խանամիրովա Ա. Ա., Ապրեսյան Լ. Պ., Նիկողոսյան Բ. Վ., Սիմոնյան Բ. Ն.,
Բաբայանց Ռ. Մ. — Քիչ հումք պարունակող բարձր մանրատվածությամբ
շ-կավահողի ստացումը կավահողի փոշուց 558

Գալոյան Կ. Կ., Կնյազյան Ն. Բ., Կոստանյան Կ. Ա. — Կալցիոտրալյունմիաստային
ապակիների որոշ հատկությունները 563

Միրայելյան Ջ. Ա., Արծրունի Վ. Ժ., Խաչատրյան Հ. Գ. — Թալիում (III)-ի բրո-
միդային ացիդոկոմպլեքսի և սաֆրանին S-ի փոխազդեցության ուսումնա-
սիրությունը 568

Օրգանական ֆիմիա

Դվարյանչիկով Ա. Ի., Առաքելյան Ա. Ս., Գևորգյան Ա. Ա. — Հայդրոտեարահիդ-
րոսպիրանների առկայությանը 571

Աղավկյան Է. Ս., Շչեպիևսկայա Օ. Ս., Կուրդիցյան Կ. Ա. — Չհաղեցած զլեկու-
ների դիալիզ- և դիպրոպարգիլ եթերների սինթեզը 591

Ասլանյան Ա. Ս., Հարությունյան Ռ. Ս., Բելլերյան Ն. Մ. — Աղոտիզոկարազաթթվի
զինիտրիլով հարուցված մեթիլմետակրիլատի պոլիմերման օքսիմազոնացում-
թյունները օքսամին-80-ի ջրային լուծույթում 596

Կարճ հաղորդումներ

Հարությունյան Լ. Ի., Թումանյան Ն. Պ., Բալայան Գ. Գ. — Բնութագրող մածու-
ցիկությունը ինչպես կոյտաքարի զուրբի մասնիկների խմբակցման չափ
Պողոսյան Լ. Ն., Մինասյան Մ. Խ., Առաքելյան Ա. Մ., Ավազյան Ս. Ն. — Կոմպլեքս
միացությունների ստացումը և ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրություն-
ները անցման շարքի որոշ մետաղների հետ 603

Մելիքյան Տ. Ռ., Ռաֆայելյան Գ. Գ., Գանջալյան Ն. Վ., Միրայելյան Ա. Ռ., Թան-
մազյան Կ. Մ. — Թթվային կոոդիտայի ազոտ պարունակող նոր ինհիբի-
տորների սինթեզ 605

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Григорян К. Р., Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С.</i> — Физико-химическое исследование водных растворов некоторых аминокислот в присутствии диметилсульфоксида	547
<i>Мантясян А. А., Запросян А. В., Мартиросян В. А.</i> — Синтез четыреххлористого титана из рутила воздействием смеси хлора с природным газом	551

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Ханамирова А. А., Апресян Л. П., Никогосяк Б. В., Симомян Б. П.</i>	
<i>Бабаянц Р. М.</i> — Получение малощелочного высокодисперсного альфа-глинозема из глиноземной пыли	558
<i>Галоян К. К., Князян Н. Б., Костанян К. А.</i> — Некоторые свойства кальциевоборозалюминатных стекол	563
<i>Микаелян Дж. А., Арируни В. Ж., Хачатрян А. Г.</i> — Исследование взаимодействия бромидного ацидокомплекса таллия (III) с сафранином Т	568

Органическая химия

<i>Дворяничков А. И., Аракелян А. С., Геворкян А. А.</i> — Реакция галогенгетерагидропиринов	571
<i>Агавалян Э. С., Щетинская О. С., Кургиян К. А.</i> — Синтез диаллиловых и динорпропидовых эфиров ненасыщенных гликолей	591
<i>Аслиян А. С., Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М.</i> — Закономерности полимеризации метилметакрилата в водных растворах оксаминна С-60, инициированной дициприлом азотомасляной кислоты	596

Краткие сообщения

<i>Арутюнян Л. И., Туманян Н. П., Балиян Г. Г.</i> — Характеристическая вязкость как мера агрегированности частиц кремнезелей	601
<i>Погосян Л. Е., Минасянц М. Х., Аракелян А. М., Авакян С. П.</i> — Синтез и физико-химические исследования комплексных соединений с некоторыми переходными металлами	603
<i>Меликян Т. Р., Рафаелян Д. Г., Ганджалян Н. В., Микаелян А. Р., Тагмазян К. П.</i> — Синтез новых азотсодержащих ингибиторов кислотной коррозии	605

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Grigorian K. R., Markarian Sh. A., Haroutyunian R. S.* — Physico-Chemical Investigation of Aqueous Solutions of Some Amino-Acids in the Presence of Dimethylsulfoxide 547
- Mantashian A. H., Zaprossian A. V., Martirosian V. H.* — Synthesis of Titanium Tetrachloride from Rutile by the Influence of Mixture of Chloro with Nanture Gas 551

Inorganic and Analytical Chemistry

- Khanamirova A. A., Apresian L. P., Nikoghossian B. V., **Stmontan B. N.**, Babayants R. M.* — Preparation of Low-Alkaline Alpha-Alumina of High Dispersity from Alumina Dust 558
- Galoyan K. K., Kniagian N. B., Kostanian K. A.* — Some Properties of Calcium Boron Aluminate Glasses 553
- Mikaellian J. A., Artsrouni V. J., Khachatryan H. G.* — An Investigation of Interaction Between Thallium (III) Bromide Acidocomplex and Saffranine T 568

Organic Chemistry

- Dvorianchikov A. I., Arakelian A. S., Guevorkian A. A.* — Reactions of Halogenetetrahydropyrans 571
- Aghavellian E. S., Shchetinskaya O. S., Kurghinian K. A.* — Synthesis of Diallyl and Dipropargyl Ethers of Unsaturated Glycols 591
- Aslanian A. S., Haroutyunian R. S., Beylerian N. M.* — The Kinetics of Methylmethacrylate Polymerization-Initiated with AIBN in Aqueous Solutions of Oxamine-60 596

Short Communications

- Haroutyunian L. A., Toumanian N. P., Balayan H. G.* — Characteristic Viscosity as a Standard of Agregation Degree for Silicazoles 601
- Poghossian L. E., Minassian M. Kh., Arakellian A. M., Avakian S. N.* — Synthesis, Physico-Chemical Investigations of Complex Compounds with Some Transitional Metals 603
- Melkian T. R., Rafaellian D. J., Garjalian H. V., Mikaellian A. R., Tahmazian K. Ts.* — Synthesis New Nitrogencontaining Inhibitors Acid Coerzathion 605

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ В
ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

К. Р. ГРИГОРЯН, Ш. А. МАРКАРЯН и Р. С. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 XI 1988

Изучено влияние диметилсульфоксида (ДМСО) на физико-химические свойства водных растворов аминокислот, входящих в состав коллагена. Показано, что ДМСО взаимодействует как с молекулами воды, так и с функциональными группами аминокислот.

Рис. 4, библиографических ссылок 9.

Ранее нами было показано, что применение диметилсульфоксидов (ДМСО) в процессе обработки голя (кожи) приводит к улучшению физико-химических свойств кожи [1]. Это объясняется способностью ДМСО и его гомологов проникать и функционировать в тканях. Цепи коллагена богаты глицином, пролином, оксипролином, а их трипептид рассматривается как модель структуры этого белка [2].

Дестабилизация структуры белков под действием органических полярных веществ связана с разрушением структуры воды вокруг белковой молекулы и расслаблением гидрофобных взаимодействий между неполярными фрагментами [3]. Из этих веществ выделяются ДМСО, которые могут взаимодействовать не только с молекулами воды, но и с функциональными группами аминокислот. Наличие этих групп имеет существенное значение в образовании различных межмолекулярных связей в структуре коллагена.

Свойство сульфоксидов образовывать молекулярные комплексы с аминокислотами было использовано для разделения и очистки некоторых аминокислот, содержащих SO_3H кислотную группу. В работах [4—6] было показано влияние ДМСО на диссоциацию глицина и гистидина, но не рассмотрен возможный механизм взаимодействия.

В данной работе методами вискозиметрии и электропроводности изучены системы глицин-, пролин-, оксипролин-вода в присутствии ДМСО. Исходя из структурных различий между глицином (типичная аминокислота) и пролином, оксипролином (иминокислоты) эти системы рассмотрены отдельно.

Электропроводность определяли при температуре $34 \pm 0,05^\circ$ и частоте 3000 Гц. Для этого к мосту дополнительно подключили генератор марки ГЗ-34. Сосуд с раствором термостатировали 15—20 мин.

Измерения вязкости проводили при температуре $40 \pm 0,05^\circ$ с помощью модифицированного вискозиметра Уббелюде.

Система глицин-вода ДМСО. На рис. 1 представлены зависимости удельной электропроводности (κ) от концентрации глицина при разных концентрациях ДМСО. Общая электропроводность системы по сравнению с электропроводностью бинарной системы глицин-вода уменьшается в присутствии ДМСО. Глицин в ДМСО практически не растворяется, что делает невозможным исследование системы глицин-ДМСО. Концентрационную зависимость системы глицин-вода можно объяснить, с одной стороны, разрушением структуры воды, а с другой — изменением диссоциации глицина. В отличие от многих неэлектролитов изученные нами аминокислоты не имеют структурирующего действия на воду [7]. Следовательно, изменение κ связано с последним фактором, и поэтому с ростом концентрации глицина зависимость κ от $C_{\text{гли}}$ имеет монотонный ход.

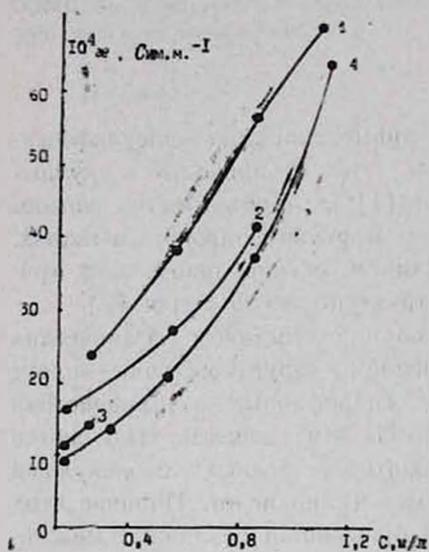


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности от концентрации глицина при разных концентрациях ДМСО, μ/λ : 1. [ДМСО] = 0, 2. [ДМСО] = 2,3, 3. [ДМСО] = 4,3, 4. [ДМСО] = 1,1.

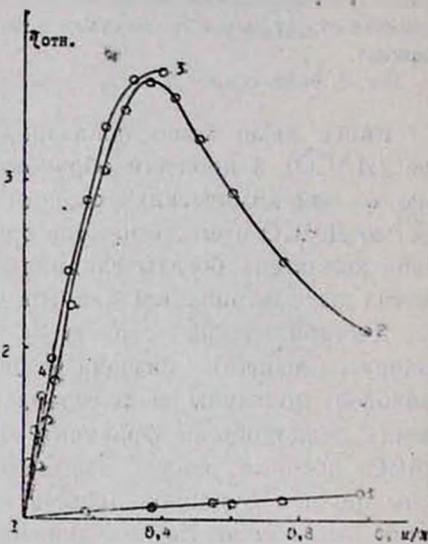


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости от концентрации ДМСО (1) и от концентрации глицина (2—4). μ/λ : 1. [Гли] = 0, 2. [Гли] = 0,01, 3. [Гли] = 0,03, 4. [ДМСО] = 0.

ДАСО образуют с карбоновыми кислотами не ионные, а молекулярные комплексы типа $\text{COOH} \dots \text{O}=\text{S} \langle$ [8]. Поэтому в случае аминокислот с увеличением концентрации ДМСО константа диссоциации по типу кислоты уменьшается. Этим можно объяснить понижение электропроводности тройной системы глицин-вода-ДМСО. Следует отметить, что константа диссоциации протона аммонийной группы практически остается постоянной [5]. Предпочтительность взаимодействия $\text{COOH} \dots \text{O}=\text{S} \langle$, по сравнению с $\text{OH} \dots \text{O}=\text{S} \langle$ и $\text{NH} \dots \text{O}=\text{S} \langle$, обусловлена большей протонодonorностью кислотной

группы. Вместе с тем взаимодействие сульфоксида с амидами (NH-группами пептидов) происходит за счет водородной связи $\text{NH}\dots\text{O}=\text{S}$. Данные кинетических исследований этих взаимодействий будут приведены в дальнейших публикациях. Необходимо учитывать, что в общую электропроводность входит и электропроводность, обусловленная взаимодействием сульфоксида с водой. При выборе концентраций ДМСО исходили из изотермы электропроводности системы вода-ДМСО [9]. Выбранные нами три концентрации характеризуют разные области взаимодействий. Следует отметить, что электропроводность тройной системы, где концентрация сульфоксида менялась в интервале 2,0—2,5 м/л (область максимума на кривой зависимости $\kappa = f[\text{ДМСО}]$ для бинарной системы ДМСО-вода), наибольшая.

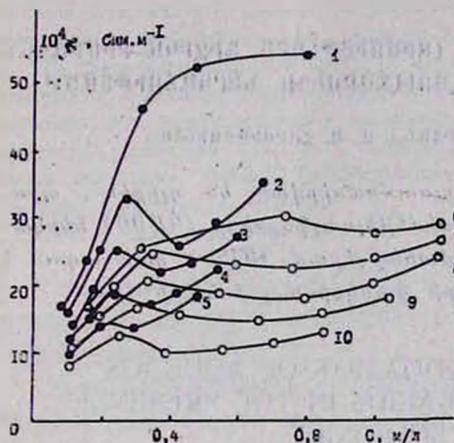


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от концентрации пролина (○) и оксипролина (●), м/л: 1. [ДМСО] = 0, 2. [ДМСО] = 2,0, 3. [ДМСО] = 3,5, 4. [ДМСО] = 4,7, 5. [ДМСО] = 6,4, 6. [ДМСО] = 0, 7. [ДМСО] = 2,0, 8. [ДМСО] = 3,6, 9. [ДМСО] = 4,7, 10. [ДМСО] = 5,6.

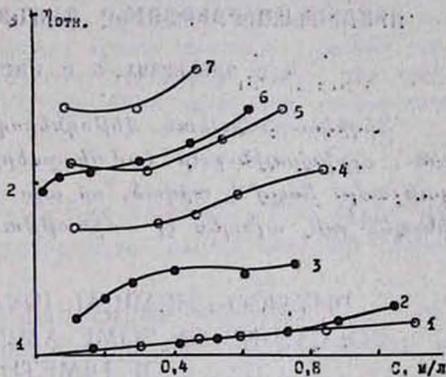
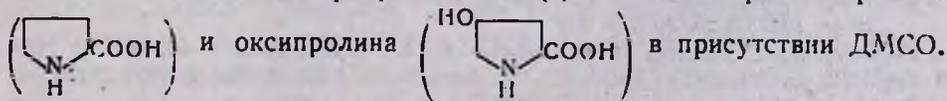


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости от концентраций оксипролина (○) и пролина (●) при разных концентрациях ДМСО, м/л; 1. [ДМСО] = 0, 2. [ДМСО] = 0, 3. [ДМСО] = 2,0, 4. [ДМСО] = 3,5, 5. [ДМСО] = 4,7, 6. [ДМСО] = 4,7, 7. [ДМСО] = 5,6.

Измерения вязкости этой системы показали, что глицин существенно не влияет на вязкость системы вода-ДМСО (рис. 2). Из вышеизложенных экспериментальных фактов следует, что в тройной системе глицин-вода-ДМСО превалирует взаимодействие между сульфоксидом и водой.

Системы пролин-, оксипролин-вода-ДМСО. На рис. 3 приведены зависимости электропроводности (κ) от концентраций пролина



Электропроводность этих систем в присутствии ДМСО снижается. Так как в молекуле оксипролина имеются две функциональные группы,

электропроводность системы оксипролин-вода больше. Характерной особенностью этих зависимостей является появление максимума, когда концентрация аминокислоты меняется в области 0,2—0,3 м/л.

В изученных тройных системах электропроводность может осуществляться как по прототропному, так и по ионному механизмам. Снижение электропроводности в присутствии ДМСО можно объяснить подавлением ионной проводимости за счет образования молекулярных комплексов ДМСО-пролин, ДМСО-оксипролин.

Добавление ДМСО заметно влияет на ход концентрационной зависимости изотерм вязкости (рис. 4). Происходит отклонение от монотонности (ср. кр. 1, 2 с кр. 3—7 на рис. 4). На основании расчета мольных долей компонентов сделана оценка состава комплекса. Результаты показывают отклонение от состава комплекса ДМСО·2Н₂О, который образуется в бинарной системе ДМСО-вода.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՑՔՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԿՏՕՔՍԻԴԻ ԼՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Կ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Բ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ֆիզիկա-քիմիական մեթոդներով ուսումնասիրված են գլիցին-, պրոլին-, օքսիպրոլին-ջուր համակարգերը դիմեթիլսուլֆօքսիդի (ԴՄՍՕ) ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ այս համակարգերում ԴՄՍՕ-ն փոխազդում է ինչպես ջրի, այնպես էլ ամինաթթուների ֆունկցիոնալ խմբերի հետ:

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME AMINO-ACIDS IN THE PRESENCE OF DIMETHYLSULFOXIDE

K. R. GRIGORIAN, Sh. A. MARKARIAN and R. S. HAROUTYUNIAN

The influence of dimethylsulfoxide (DMSO) on physico-chemical properties of aqueous solutions of aminoacids making up collagene has been studied. It has been shown that DMSO reacts with water molecules and with functional groups of the aminoacids as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1379306 (1988), СССР/Маркарян Ш. А., Григорян К. Р., Бейлерян Н. М., Маркарян С. М., Акопян А. Ж., Петросян В. А. — Бюлл. изобр. 1988, № 9.
2. Шибнев В. А., Чубаева Т. П., Мартынова Г. А., Порошин К. Т. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 3, с. 637.
3. Yukihisa Fujita, Shozo Izumiguchi, Vakinao Noda — Int. J. Peptide and Protein Res., 1982, v. 19, p. 25.
4. Васильев В. П., Зайцева Г. А., Тихомирова И. А. — ЖОХ, 1981, т. 51, № 7, с. 1563.
5. Васильев В. П., Гречина Н. К., Рынова Г. Л. — Изв. вузов, химия и хим. технология, 1982, т. 25, № 8, с. 947.
6. Васильев В. П., Гречина Н. К., Зайцева Г. А. — ЖОХ, 1981, т. 53, № 1, с. 199.
7. Sesta B., La Mesa C., Cantale C. — Z. Naturforsch., 1979, A. 34, № 10, p. 1225.
8. Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 4, с. 242.
9. Маркарян Ш. А., Арутюнян Р. С., Григорян В. В., Бейлерян Н. М. — Изв. вузов, химия и хим. технология, 1985, т. 28, № 9, с. 18.

СИНТЕЗ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА ИЗ РУТИЛА ВОЗДЕЙСТВИЕМ СМЕСИ ХЛОРА С ПРИРОДНЫМ ГАЗОМ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 VII 1989

Изучен новый способ получения $TiCl_4$ из диоксида титана при воздействии на него цепной газофазной реакцией хлорирования природного газа в температурном интервале 673—973 К. Установлено, что процесс образования $TiCl_4$ протекает с высокой скоростью при относительно низких температурах. При этом сопряженный гомогенно-гетерогенный процесс хлорирования TiO_2 подчиняется кинетическим закономерностям, характерным для медленных разветвленных цепных реакций.

С изменением времени контакта меняются концентрации активных центров, возникающих в реакции хлорирования метана, и их распределение по сечению и длине реактора, что и обуславливает экстремальный вид кривой зависимости степени хлорирования диоксида титана от времени контакта. Установлено также, что имеет место снижение степени хлорирования TiO_2 при 873 К, вызванное уменьшением удельной поверхности вещества.

Рис. 4, библиографических ссылок 12.

За последние годы в СССР и за рубежом хлорный метод вскрытия и переработки редкоэлементного и титанового сырья получил самое широкое развитие [1, 2].

Для хлорирования титаносодержащего сырья в большинстве случаев применяют два метода: хлорирование брикетированной шихты в шахтных хлораторах непрерывного действия и предложенный в Гиредмете способ хлорирования измельченной шихты в расплаве солей [3, 4]. Несмотря на широкое распространение эти способы имеют недостатки. Низкая скорость процесса, высокая температура и, как следствие, незначительный срок службы хлоратора, ощутимые потери титана с отработанным расплавом и отрицательное влияние последнего на окружающую среду и др. заставляют исследователей вести поиски более рациональных методов хлорирования для дальнейшего развития хлорной металлургии.

В предыдущих работах нами изучались кинетические закономерности образования хлорного железа ($FeCl_3$) при воздействии на оксиды железа и железосодержащие отвальные шлаки смесью природного газа и хлора [5—7]. Газовая смесь, вступая в цепную химическую реакцию, приводит к тому, что в реакционной зоне образуются высокие концентрации атомов и свободных радикалов, которые в силу наличия насыщенных связей с высокой скоростью и при относительно низких температурах одновременно ведут процесс восстановления и хлорирования оксидов железа.

В настоящей работе изучена возможность применения этого подхода для получения четыреххлористого титана. Исследованы кинетические закономерности образования $TiCl_4$ при хлорировании диок-

сида титана (рутила) в условиях воздействия цепной реакцией смеси природного газа и хлора.

Методика эксперимента

Опыты проводились на струевой установке, описанной в работе [8]. В цилиндрический кварцевый реактор ($d = 4$ см, $l = 10$ см) помещалась кварцевая лодочка ($l = 10$ см) с навеской рутила в 2 г. Реактор обогревался и термостатировался. Смесь природного газа и хлора поступала в реактор через смеситель и дозировалась с помощью реометров. Предварительно была определена удельная поверхность изучаемого вещества по методике, описанной в [9]. Отходящие газы проходили через специальные ловушки, в которых улавливался целевой продукт превращения—четырёххлористый титан, а избыточный хлор поглощался раствором щелочи. До достижения необходимой температуры в ходе подготовки опыта систему продували инертным газом, а затем в реактор впускали хлор и природный газ. По окончании опыта охлаждение производилось в струе инертного газа. О степени хлорирования рутила судили как по весу остатка после хлорирования, так и по количеству образовавшегося $TiCl_4$. За составом газовой фазы следили с помощью ИК спектроскопии.

Результаты опытов и их обсуждение

Для выбора оптимального соотношения между реагирующими газами была поставлена серия опытов, которые проводились при 773 К, времени опыта 110 мин, и неизменном расходе хлора 0,2 л/мин. Изменение соотношения реагирующих газов осуществлялось путем увеличения скорости подачи метана от 0,01 до 0,07 л/мин.

Как показали опыты, соотношение хлора и метана, при котором достигается наибольшая степень хлорирования, $TiO_2 - Cl_2 : CH_4 = 10 : 1$ (рис. 1).

Изучение кинетических закономерностей образования четыреххлористого титана при воздействии смесью хлор-природный газ на диоксид титана производилось при различных засыпных поверхностях. В одном случае вещество было распределено равномерным слоем по всей обогреваемой длине реактора, в другом, вещество распределялось на длине 3 см в средней части реактора.

На рис. 2 показана зависимость степени хлорирования рутила от времени контакта.

Как видно из рисунка, при уменьшении времени контакта с определенного его значения наблюдается резкое возрастание скорости процесса и кривая зависимости степени хлорирования от времени контакта при одном и том же времени опыта проходит через максимум. Прохождение кривой через максимум можно объяснить тем, что при этих значениях времени пребывания реагирующей газовой смеси в реакторе в непосредственном контакте с поверхностью оксида находилась область с наивысшими концентрациями активных частиц—атомов и радикалов. При этом в зависимости от засыпной поверхности

меняется и форма максимума на кривой. При распределении вещества равномерным слоем по всей длине реактора увеличение степени хлорирования оксида с уменьшением времени контакта происходит более плавно и, начиная с некоторого значения времени контакта, степень хлорирования не меняется. Это связано с тем, что, независимо от того, в каких частях реактора находится область с максимальными концентрациями активных частиц, всюду происходит её эффективное контактирование с веществом. Положение этой области четко видно по количеству превращения вещества в данном месте реактора. В участках, где контактирования не происходило, превращение было незначительно, а на участках, где оно было, все вещество практически полностью превращалось.

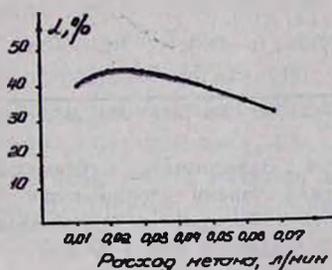


Рис. 1. Зависимость степени хлорирования TiO_2 (α , %) от скорости подачи метана при неизменном расходе хлора $0,2$ л/мин, температуре 773 К и продолжительности опыта 110 мин.

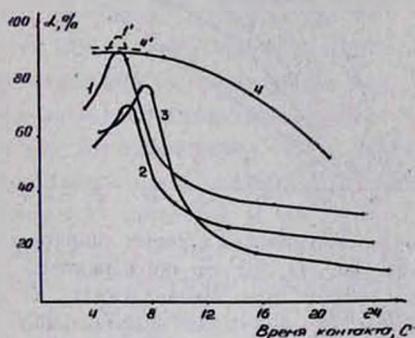


Рис. 2. Зависимость степени хлорирования TiO_2 (α , %) от времени контакта при температурах К: 1 — 973 ; 2 — 873 ; 3 — 773 —вещество распределено на расстоянии 3 см по длине реактора; 4 — 973 для случая, когда вещество распределено равномерным слоем по всему реактору. Продолжительность опыта 50 мин. Пунктирные линии 1' и 4' показывают изменение кр. 1 и 4 на 60 мин опыта.

При температуре 973 К и времени контакта $5,25$ с засыпная поверхность вещества не влияет на степень хлорирования диоксида титана (рис. 2, кр. 1 и 4). Полученные результаты выявили область отрицательного температурного коэффициента, который находится в температурном интервале 773 — 873 К. Эти явления не фиксировались в опытах с оксидами железа [5—7] и будут обсуждены ниже.

На рис. 2 пунктирными линиями показано изменение кр. 1 и 4 при больших продолжительностях опытов— 60 мин (кр. 1' и 4'). Как видно, в этом случае степень хлорирования диоксида титана, когда засыпная поверхность последнего мала, при временах контакта, обеспечивающих распределение активных частиц по сечению и длине реактора, с максимальной их концентрацией непосредственно над веществом, превышает значение степени хлорирования TiO_2 для случая, когда вещество было распределено по всей длине обогреваемой части реактора.

В другой серии опытов изучалась зависимость степени хлорирования TiO_2 от продолжительности опыта для разных засыпных поверхностей (рис. 3). Кр. 1 и 3 соответствуют случаю с максимальной засыпной поверхностью вещества при 973 и 723 К, соответственно, а кр. 2 и 4—случаю с засыпной поверхностью 3 см при 973 и 723 К, соответственно. При температуре 973 К, продолжительности опыта

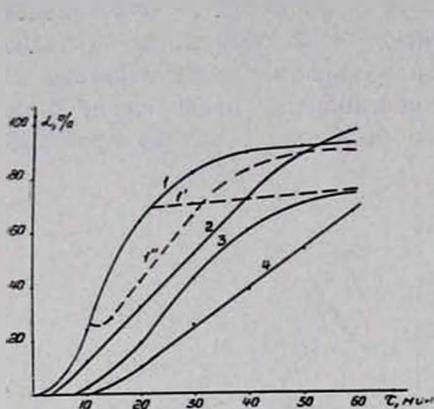


Рис. 3. Зависимость степени хлорирования TiO_2 (α , %) от продолжительности опыта при температурах, К: 1—973; 3—723—для максимальной засыпной поверхности. 2—973; 4—723—для засыпной поверхности 3 см. Пунктирные линии 1' и 1'' характеризуют форму кривой зависимости α от τ при временной остановке опыта на 20 и 10 мин, соответственно.

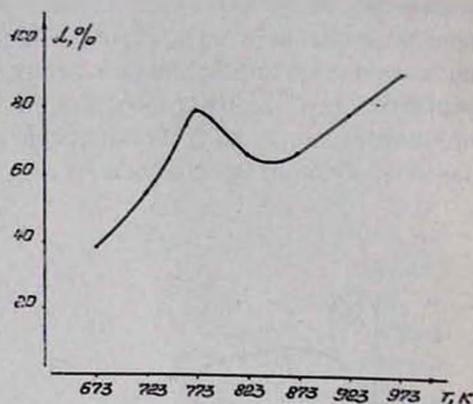


Рис. 4. Зависимость максимального значения степени хлорирования TiO_2 (α , %) от температуры при продолжительности опыта 50 мин

50 мин и времени контакта 5,25 с, действительно, засыпная поверхность не влияет на степень хлорирования TiO_2 . Во всех случаях она соответствует 90% превращению вещества. При увеличении продолжительности опыта степень хлорирования вещества, распределенного на меньшей поверхности, превышает степень хлорирования вещества с большей засыпной поверхностью. Обращает на себя внимание и тот факт, что в обоих случаях наблюдается период индукции, во время которого не образуется $TiCl_4$ и не наблюдается изменения веса навески. Затем наблюдается превращение вещества в ускоряющемся (автоускорение) режиме по экспоненциальному закону. Это четко видно на кр. 1 и 3. Как известно, такая связь скорости процесса от времени характерна для разветвленных цепных реакций [10]. В нашем случае время автоускорения измеряется минутами, т. е. кинетическая кривая для реакции с участием TiO_2 качественно имитирует кинетическую кривую для медленных разветвленных цепных реакций.

При изучении процесса хлорирования оксидов железа Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и FeO смесью метан-хлор установлено, что оксиды подвергались одновременному восстановлению и хлорированию без промежуточного образования стабильных оксидов с определенной степенью

окисленности. Из этих результатов, а также из результатов данной работы можно сделать предположение, что в процессе хлорирования оксидов при контакте с газофазными цепными реакциями твердая фаза также превращается с образованием свободных валентностей и вакансий, и поэтому сопряженный гетерогенно-гомогенный процесс в целом подчиняется закономерностям цепных реакций. Возникшие активные центры могут перемещаться по поверхности оксида и приводить к тому, что процесс, начинающийся в местах непосредственного контакта области с высокими концентрациями активных частиц с поверхностью вещества, постепенно распространяется на остальную поверхность. В связи с этим примечательным является тот факт, что опыт, прекращенный на 20 мин при 973 К после охлаждения реактора в струе инертного газа и повторного включения, дает совершенно иную зависимость степени хлорирования от продолжительности опыта (пунктирная линия 1' на рис. 3). Ко времени опыта, равном 20 мин, навеска диоксида титана в зоне эффективного контактирования газовой фазы с твердой фазой уже полностью израсходована. При непрерывном проведении опыта процесс продолжался до полного превращения вещества, по-видимому, за счет передачи вакансий и активных центров по всей длине навески в уже начавшемся гетерогенно-гомогенном превращении. При временной остановке и повторном включении опыта, когда в зоне активного воздействия не оставалось TiO_2 , вакансии исчезают и не воссоздаются заново с прежней эффективностью. Действительно, в опытах, когда процесс был приостановлен на малых степенях превращения на 10 мин опыта, когда навеска оставалась по всей длине лодочки, повторное включение приводило к продолжению интенсивного превращения оставшейся навески после определенного периода индукции (рис. 3, кр. 1").

Область отрицательного температурного коэффициента выхода четыреххлористого титана показана на рис. 4. Опыты проводились в широком диапазоне температур при времени опыта 50 мин. На кривой показаны максимальные выходы $TiCl_4$ для каждой температуры, что отвечало условию эффективного контактирования газовой и твердой фаз. Как видно из рисунка, в температурном интервале 673—773 К наблюдается увеличение степени хлорирования диоксида титана от 38% при 673 К до 80% при 773 К. С дальнейшим повышением температуры наблюдается понижение степени хлорирования TiO_2 до 65% при 850 К, а затем вновь происходит её повышение до 90% при 973 К. С этим явлением сталкивались некоторые исследователи, в то время как другие не обнаруживали его. Например, в работе [11] указывается, что TiO_2 в присутствии твердого углерода хлорируется газообразным хлором при 723 К на 99% за 4 ч, при 823 К—на 94%, а при 973 К—на 80%. Вполне возможно, что здесь происходило частичное выгорание угля при высоких температурах, что и понижало выход четыреххлористого титана, т. к. хлорирование протекало с недостатком восстановителя. Однако на отрицательный температурный коэффициент скорости реакции указывалось и в работах, в которых вместо твердого восстановителя применялся газообразный оксид углеро-

да—СО [12]. Как указывалось в этой работе, снижение скорости хлорирования при температурах выше 823 К обусловлено изменением структуры окисла в сторону более упорядоченной и менее дефектной. Исходя из этого нами была определена удельная поверхность диоксида титана как до реакции, так и после воздействия смесью природного газа и хлора при 773, 823 и 973 К. Как показали опыты, удельная поверхность исходного диоксида титана была равна 4,2 м²/г. После воздействия смесью хлор-метан при 773 К и времени опыта 50 мин она увеличивалась до 10 м²/г, а при температурах порядка 823 К она уменьшалась и составляла 1 м²/г. При 973 К удельная поверхность возрастает и достигает 20 м²/г. Необходимо заметить, что просто нагревание навески в реакторе при 823 К, без подачи смеси природного газа с хлором, в течение 50 мин приводит к более существенному уменьшению удельной поверхности TiO₂ до 0,3 м²/г.

Уменьшение удельной поверхности в температурном интервале 773—823 К, по-видимому, можно объяснить упорядочиванием структуры окисла, что происходит при его нагревании. А увеличение удельной поверхности при температурах порядка 973 К обусловлено конкурирующим процессом разрушения структуры частиц исходного оксида, что вызвано образованием молекул TiCl₄ и переходом их в газовую фазу. Естественно, что при высоких температурах этот процесс превалирует. Это и вызывает увеличение скорости процесса хлорирования при повышенных температурах (973 К).

Таким образом, применение газофазной цепной реакции хлорирования природного газа позволяет с высокой скоростью и при относительно низких температурах получать четыреххлористый титан из диоксида титана—рутила. Цепная газофазная реакция метана с хлором при контактировании с твердой фазой—оксидом титана вызывает сопряженный процесс превращения TiO₂ в TiCl₄. Процесс протекает весьма эффективно и имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами превращения оксида титана в хлорид. В частности, исключение твердого восстановителя может дать дополнительный экономический эффект за счет исключения стадии брикетирования и коксования шихты. Кроме того, применение показанного в данной работе подхода может обеспечить экологически более чистые условия получения TiCl₄.

ԲՆԱԿԱՆ ԳԱՋԻ ՀԵՏ ՔԼՈՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅԱՄԸ ՌՈՒՏԻԼԻՑ ՔԱՌՔԼՈՐ ՏԻՏԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա . Հ. ՄԱՌԹԱՇՅԱՆ, Ա . Վ. ԳԱԳՐՈՍՅԱՆ Ե Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բնական գազի քլորացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիայի ներգործությունը տիտանի երկօքսիդից TiCl₄-ի ստացման նոր եղանակ 673-973K ջերմաստիճանային միջակայքում: Հաստատվել է, որ TiCl₄-ի առաջացման պրոցեսն ընթանում է մեծ արագությամբ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում: Ընդ որում, TiO₂-ի քլորացման համասեռ-տարասեռ զուգորդված պրոցեսը ենթարկվում է կինետիկ օրինաչափություն-

ների, որոնք բնորոշ են դանդաղ ճյուղավորված շղթայական ռեակցիաների համար:

Հսկման ժամանակի փոփոխությունը հանգեցնում է այն բանին, որ փոխվում են ակտիվ կենտրոնների կոնցենտրացիաները, որոնք առաջանում են մեթանի քլորացման ռեակցիայում և դրանց տեղաբաշխումը ռեակտորի հատույթով և երկարությամբ, որն էլ պայմանավորում է հսկման ժամանակից տիտանի երկօքսիդի քլորացման աստիճանի կախման կորի էքստրեմումային ձևը: Հաստատվել է նաև, որ 873K շերմաստիճանի դեպքում TiO_2 -ի քլորացման աստիճանի նվազումը տեղի է ունենում նյութերի տեսակարար մակերևույթի փոքրացմամբ:

SYNTHESIS OF TITANIUM TETRACHLORIDE FROM RUTILE BY THE INFLUENCE OF MIXTURE OF CHLORE WITH NATURE GAS

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

The new method of $TiCl_4$ receiving from titanite by the influence of the reaction of nature gas chlorination in temperature range 673—973K on it had been studied. It is established, that $TiCl_4$ formation proceeds with high rate at correspondingly low temperatures. At this conjugated homogen-heterogeneous process of TiO_2 chlorination submits the kinetics characterized for chain-branching reactions.

By changing contact time the concentrations of active centres appeared in the reaction of methane chlorination and their distribution along the reactor section and length are also changed and this connects the extremal tipe of the curve dependence on titanite chlorination degree from time contact. It is established also, that the increase of TiO_2 chlorination at temperature 873 K caused by the decrease of specific surface of the substance, takes place.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фурман А. А. — Неорганические хлориды. М., Химия, 1980, 416 с.
2. Байбеков М. К., Попов В. Д., Чепрасов И. М. — Производство четыреххлористого титана. М., Металлургия, 1987, 128 с.
3. Гармата В. А., Петрунько А. Н., Галицкий Н. В., Олесов Ю. Г., Сандлер Р. А. — Титан. М., Металлургия, 1983, 618 с.
4. Сажин Н. П., Мастерова А. П. — Сборник научных трудов института «Гиредмет». М., Металлургия, 1969, с. 7.
5. Манташян А. А., Мартиросян В. А., Запросян А. В. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 350.
6. Авт. свид. 1257500 (1985), СССР/Манташян А. А., Мартиросян В. А., Вардәресян Г. Ц., Запросян А. В. — Бюлл. изобр. № 45, 1986.
7. Мартиросян В. А., Манташян А. А., Гюльзадян А. А., Арсентьев С. Д. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 12, с. 751.
8. Манташян А. А., Мартиросян В. А., Едигарян Н. З., Вардәресян Г. Ц. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 3.
9. Салойлов В. М., Рябов А. Н. — Кив. и квт., 1978, т. 19, № 1, с. 250.
10. Семенов Н. Н. — Цепные реакции. М., Наука, 1986, 535 с.
11. Уразов Г. Г., Морозов И. С., Шманцарь М. П. — ЖПХ, 1937, т. 10, № 1, с. 6.
12. Ивашенцев Я. И., Погонина Л. Н. — ЖПХ, 1975, т. 48, № 8, с. 1837.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.712.002.68:661.862.22:620.184

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОЩЕЛОЧНОГО ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО
АЛЬФА-ГЛИНОЗЕМА ИЗ ГЛИНОЗЕМНОЙ ПЫЛИ

А. А. ХАНАМИРОВА, Л. П. АПРЕСЯН, Б. В. ШКОГОСЯН,

Б. Н. СИМОНЯН и Р. М. БАБАЯНЦ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 IX 1987

Изучен состав глиноземной пыли из рукавных фильтров силосных башен глинозема алюминиевых заводов и предложены условия ее обработки с получением малощелочного высокодисперсного альфа-глинозема. Получаемый глинозем по химическому, фазовому и дисперсному составам удовлетворяет требованиям, предъявляемым к глинозему для специальной корундовой керамики и огнеупоров, а также для некоторых областей малой химии.

Табл. 4, библиографические ссылки 8.

На глиноземных и алюминиевых заводах технический глинозем из цеха кальцинации пневмотранспортом переводится в силосные башни, снабженные для очистки аспирационного воздуха многорукавными фильтрами. В этих фильтрах собирается значительное количество глиноземной пыли, которая не отделяется, а сбрасывается обратно в силосную башню, смешиваясь в ней с техническим глиноземом. Однако, исходя из требований, предъявляемых к техническому глинозему для электролитического получения металлического алюминия, и характеристики глиноземной пыли силосных башен, можно заключить, что смешивание их в силосной башне весьма нежелательно. Глиноземная пыль ухудшает качество технического глинозема, нарушает технологические и энергетические режимы работы электролизеров вследствие уменьшения смачиваемости глинозема электролитом, снижения его сорбционной способности к фтору (при сухой газоочистке) [1], разложения криолита, увеличения содержания водорода в металлическом алюминии, пассивации анода и снижения выхода по току [2].

Целью нашей работы было исследовать состав глиноземной пыли и изыскать возможность получения из нее малощелочного высокодисперсного альфа-глинозема.

Изучению подвергались пробы технического глинозема из цеха кальцинации перед его поступлением на пневмотранспорт и пробы глиноземной пыли из рукавных фильтров силосных башен электролитического цеха после пневмотранспортировки в них того же глинозема (табл. 1). Фазово-минералогический состав глинозема и пыли определялся по показателям светопреломления, размеры монокристаллов и агрегатов—кристаллооптическим методом на поляризационном мик-

роскопе МИН-8, содержание примеси щелочных соединений—методами химического и фотометрического анализов [3].

Из рассмотрения табл. 1 можно заключить, что в глиноземной пыли из рукавных фильтров силосных башен по сравнению с техническим глиноземом до поступления его на пневмотранспорт в 12,7—17,5 раза уменьшилось содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а содержание мелких частиц (-40 мкм) и (-15 мкм) увеличилось соответственно в 2,3—2,4 и 3,3—4,7 раза. В литературе ранее отмечалось [1, 4—6] увеличение дисперсности технического глинозема после пневмотранспортировки перед входом в силосные башни по сравнению с техническим глиноземом, взятым из холодильников печей кальцинации.

Таблица 1

Фазовый и дисперсный составы технического глинозема перед пневмотранспортом (1) и глиноземной пыли из рукавных фильтров силосных башен (2)

Пробы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, %	Отдельные монокристаллы		Агрегаты				
		количество, %	размер, мкм	размер, мкм	количество фракций (мкм), %			
					-15	+15-26	+26-40	+40
1	33	5	4-11	13-110	12	6	20	57
2	2	6	1-3	4-40	70	20	4	—
1	35	4	4-13	13-110	10	5	25	56
2	2	6	1-3	4-40	72	18	4	—
1	38	4	4-13	13-105	9	6	22	59
2	3	6	1-4	4-40	66	22	6	—

Аналогичные явления, т. е. диспергирование и уменьшение содержания альфа-глинозема, авторы [7] наблюдали и при обработке в определенных условиях технического глинозема в центробежной планетарной мельнице, создающей ускорение до 12 g, и в струйной мельнице при давлении сжатого воздуха 6 атм (табл. 2). При этом, как видно из сравнения табл. 1 и 2, образуется тонкодисперсный глинозем, фазовый и дисперсный состав которого близок к составу глиноземной пыли из силосных башен. По всей вероятности, как в планетарной и струйной мельницах, так и в трубопроводах пневмотранспорта и в самой силосной башне происходит механическая активация [8] технического глинозема, сопровождающаяся его диспергированием и фазовыми переходами с понижением плотности новообразованных фаз.

Нами был опробован следующий способ превращения глиноземной пыли в мелкодисперсный малощелочной глинозем, содержащий 96—100% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Глиноземная пыль (и для сравнения технический глинозем) подвергалась промывке горячей дистиллированной водой (80°) при различных масс.отн. Т:Ж и обработке 1% раствором хлорида аммония с последующим нагревом при температуре 120° и промывкой водой (табл. 3). Как видно, при промывке водой и обработке

раствором хлорида аммония из глиноземной пыли, в отличие от технического глинозема, можно удалить 79—84% примеси щелочных соединений. По-видимому, при диспергировании технического глинозема в пневмотранспорте и в силосных башнях происходит раскрытие сростков и смещение атомов со своих равновесных положений [2]. В результате происходит перемещение ионов щелочных соединений из внутренних частей кристаллов глинозема в глиноземной пыли к их периферии и возникает возможность извлечь из нее при обработке водой или водными растворами хлорида аммония значительно большее количество примеси щелочных соединений, чем при обработке в аналогичных условиях технического глинозема.

Таблица 2

Фазовый и дисперсный составы глинозема, полученного после обработки технического глинозема в планетарной (1—3) и струйной (4—6) мельницах

Пробы	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, %	Отдельные моно-кристаллы		Агрегаты			
		количество, %	размер, мкм	размер, мкм	количество фракций (мкм), %		
					-15	+15-26	+26-40
1	2	6	1-3	4-35	85	5	4
2	3	6	1-3	4-35	80	9	5
3	5	6	1-3	4-40	75	15	4
4	4	5	2-4	4-45	60	18	17
5	3	6	1-3	4-40	65	18	11
6	2	6	1-3	4-35	66	19	9

Пробы промытой глиноземной пыли с содержанием 0,170 и 0,080% R_2O (по Na_2O) (пробы 1 и 4, табл. 3) подвергались термической обработке при 1125—1150° в силитовой печи со скоростью подъема температуры 7 град/мин в присутствии минерализаторов (0,2—0,5% AlF_3 или 0,3% MgO и 3% NH_4Cl). Из табл. 4 следует, что при сравнительно низких температурах в присутствии небольших количеств минерализаторов глиноземная пыль превращается в малощелочной высокодисперсный альфа-глинозем. Такой глинозем по химическому дисперсному и фазовому составам и физико-химическим свойствам аналогичен глинозему марок ГН-1 и ГЛМК [3].

Таким образом, вывод глиноземной пыли из рукавных фильтров силосных башен алюминиевых заводов позволит, с одной стороны, повысить качество технического глинозема, поступающего в электролизные ванны для получения металлического алюминия, а с другой стороны, использовать глиноземную пыль для получения малощелочного тонкодисперсного альфа-глинозема, пригодного для изготовления корундовых огнеупоров, керамики и полировального порошка.

Влияние обработки глиноземной пыли и технического глинозема на удаление из них примеси щелочных соединений

Пробы	Вид обработки	Содержание R_2O (по Na_2O), %	
		в глиноземной пыли	в техническом глиноземе
Исходная	—	0,380	0,390
1	Промывка водой (80°) при: масс. отн. Т:Ж = 1:5	0,170	0,256
2	масс. отн. Т:Ж = 1:10	0,143	0,205
3	масс. отн. Т:Ж = 1:20	0,093	0,170
4	Промывка водой (80°) при масс. отн. Т:Ж = 1:5 проб, предварительно пропитанных 1% раствором NH_4Cl при масс. отн. Т:Ж = 1:0,35 и нагретых при 120°: в течение 0,5 ч	0,080	0,256
5	в течение 1,0 ч	0,070	0,250
6	в течение 1,5 ч	0,062	0,250

Таблица 4

Условия получения из глиноземной пыли малощелочного высокодисперсного альфа-глинозема

R_2O (по Na_2O) в глиноземной пыли, %	Условия термической обработки глиноземной пыли			Химический и дисперсный состав получаемого глинозема			
	температура, °C	продолжительность, ч	добавка, %	R_2O (по Na_2O), %	отдельные монокристаллы		размер агрегатов, мкм
					количество, %	размер, мкм	
0,170	1125	4	0,2AlF ₃	0,074	96	1—2	2—5,2
0,170	1125	3	0,5AlF ₃	0,070	97	0,8—2	2—4
0,080	1125	3	0,2AlF ₃	0,050	97	0,8—2	2—3
0,080	1125	2	0,5AlF ₃	0,050	97	0,8—2	2—3
0,080	1150	3	0,3MgO + 3NH ₄ Cl	0,074	99	0,8—2	2—3
0,080	1150	5	0,3MgO + 3NH ₄ Cl	0,072	100	0,8—1	—

ԲԻԶ ՀԻՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԲԱՐՁՐ ՄԱՆՐԱՏՎԱԾՈՒԹՅԱՆ α -ԿԱՎԱՀՈՂԻ ՄԱՅՈՒՄԸ ԿԱՎԱՀՈՂԻ ՓՈՇՈՒՑ

Ա. Ա. ԽԱՆՄԻՐՈՎԱ, Լ. Պ. ԱՐԵՍՅԱՆ, Բ. Վ. ՆԿՈՂՈՍՅԱՆ,

Բ. Ն. ՍԻՄՈՆՅԱՆ Է. Ռ. Մ. ԲԱՐՅԱՆՆ

Ուսումնասիրված է ալյումինի գործարանի էլեկտրոլիզի արտադրամասի սիլոսային աշտարակների թեթային ֆիլտրներից ստացված կավահողի

փոշու բաղադրությունը և առաջարկված են նրա հիդրոթերմալ և թերմիկ մշակման պայմանները, ստանալով թիչ հումք պարունակող բարձր մանրատվածության խորը շիկացված կավահող, որը պիտանի է կորունդային հրադիմացկուն նյութերի և կերամիկայի արտադրության համար:

PREPARATION OF LOW-ALKALINE ALPHA-ALUMINA OF HIGH DISPERSITY FROM ALUMINA DUST

A. A. KHANAMIROVA, L. P. APRESSIAN, B. V. NIKOGHOSSIAN,

B. N. SIMONIAN and R. M. BABAYANTS

A composition of alumina dust in the process of aluminum manufacture has been investigated, conditions of its hydrothermal and thermal processing resulting in a low-alkaline alumina having high dispersity and calcination degree as well has been suggested. The product has the perspective to be utilized in the production of corundum refractories and corundum ceramics.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гошненко Г. Н., Сираев Н. С. и др.—Цветные металлы. 1983. № 4, с. 43.
2. Ханамирова А. А.—Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, АН АрмССР, 1983, с.с. 96, 110, 116.
3. Глинозем, ГОСТ-ы 6912—74, 13583.5—81, 25733—83, 25734—83, СТ СЭВ 455—77, 995—78.
4. Тимофеева Т. Н., Гошненко Г. Н.—Сб. Совершенствование техники и технологии переработки бокситовых, нефелиновых и алузитовых руд с целью снижения энергетических затрат. Л., ВАМН, 1983, с. 78.
5. Востокова Г. В., Поздеев В. П., Нуркович Н. Н.—Сб. Тезисы докладов научно-технической конференции «Физико-химические процессы в глиноземном производстве». Свердловск, Свердл. обл. НТО, 1983, с. 34.
6. Арлюк Т. А., Галченко Е. А.—Сб. Повышение эффективности технологии производства глинозема и попутных продуктов, Л., ВАМН, 1984, с. 49.
7. Дегтярева Э. В., Позднякова Е. И. и др.—Огнеупоры, 1989. № 1, с. 15.
8. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г.—Усп. химии, 1971, т. 40, № 10, с. 1883.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
КАЛЬЦИЕВОБОРОАЛЮМИНАТНЫХ СТЕКОЛ

К. К. ГАЛОЯН, Н. Б. КНЯЗЯН и К. А. КОСТЯНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Исследованы dilatометрические свойства, вязкость, электропроводность стекол системы $\text{CaV}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$, сделаны ДТА порошков стекол. Выявлено, что температура ликвидуса при содержании 30 мол. % Al_2O_3 проходит через минимум. Сделано предположение о координационных состояниях атомов бора и алюминия в изученных стеклах.

Рис. 4, библиографические ссылки 8.

Кальциевые алюмоборатные стекла отличаются необычно высоким электросопротивлением даже при повышенных температурах. Именно этим объясняется повышенный интерес к стеклам этого класса. Данные о стеклообразовании и некоторых физико-химических свойствах стекол системы $\text{CaO—V}_2\text{O}_5\text{—Al}_2\text{O}_3$ обобщены в [1], частным разрезом которой является изученная нами система. Соотношение $\text{CaO/V}_2\text{O}_5 = 1$ в стеклах поддерживалось постоянным. В работе [2] нами приводились кристаллизационная способность и рефрактометрические характеристики стекол. Синтез стекол проводился при $1200^\circ\text{—}1300^\circ$ в течение 60 мин в корундовых тиглях. Состав стекол контролировался химическим анализом. Растворимость корундового тигля составляла 0,1—0,2 мол.%. Температура ликвидуса и интервал кристаллизации (ΔT_k) определялись методом ДТА (Q-1500) и политермической кристаллизацией, dilatометрические свойства—на dilatометре ДКВ-4 ($\Delta T_g = \pm 30$, $\Delta \alpha = \pm 1,5 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$). Вязкость стекол измерялась в интервале $10^8\text{—}10^{12}$ Па·с методом вдавливания ($\Delta \lg \eta = \pm 0,06$). Электросопротивление стекол в твердом состоянии измерялось на частоте 10^3 Гц с использованием тераомметра Е6-13А. Погрешность измерений электросопротивления составила $\pm 0,1$ лгр. Область стеклообразования лежит в интервале 5—45 мол. % вводимого Al_2O_3 . Стеклообразование ограничено, с одной стороны, полем кристаллизации $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$, а с другой—тройным соединением $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_5$. Стеклообразование прекращается из-за резкого увеличения тугоплавкости расплава.

Температура ликвидуса состава $\text{CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ составляет 1145° и стеклообразования не происходит. Даже при резком охлаждении до комнатной температуры расплав быстро кристаллизуется. Введение до 5 мол. % Al_2O_3 снижает температуру ликвидуса до 940° (рис. 1) и расплав стеклуется, по-видимому, из-за эффекта первых добавок. Введение оксида алюминия до 20 мол. % приводит к увеличению ΔT_k , которая при содержании 30 мол. % Al_2O_3 проходит через минимум, соответствующий эвтектике в данной системе. Повышение в

составе стекол содержания Al_2O_3 до 45 мол. % сопровождается увеличением температуры ликвидуса (T_L) на $15 \div 20^\circ$. Как видно из рис. 1, наиболее устойчивы к кристаллизации стекла, содержащие 25—35 мол. % Al_2O_3 . Ход температуры ликвидуса с образованием максимума связан с изменением состава кристаллических фаз. В стеклах, содержащих до 20 мол. % Al_2O_3 , наряду с $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$ кристаллизуется соединение $4\text{CaO}\cdot 4\text{V}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, а при более 20 мол. % Al_2O_3 происходит изменение состава кристаллических фаз. В продуктах кристаллизации стекла состава $60\text{CaV}_2\text{O}_4\cdot 40\text{Al}_2\text{O}_3$ уже превалирует тройное соединение $\text{CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Исходный кристаллический $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$ состоит из длинных цепей VO_3^{3-} -групп. Появление Al_2O_3 в стекле ведет к разрыву бесконечных борокислородных цепей с образованием более коротких $\text{V}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{2-}$ -групп. Как было уже отмечено [2], структурное состояние компонентов Al_2O_3 и V_2O_3 при совместном содержании их в стекле определяется, главным образом, соотношением $(\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{V}_2\text{O}_3$, и четверная координация для алюминия более устойчива, чем для бора. Два тетраэдра $[\text{AlO}_4]$ при образовании стеклообразующего каркаса не могут соединяться непосредственно, они должны быть разделены, по крайней мере, одной группой $[\text{VO}_3]$ или $[\text{VO}_4]$. Таким образом, молярное соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_3$ не может быть более единицы. Очевидно, этим объясняется прекращение стеклообразования в области составов с содержанием 50 мол. % Al_2O_3 и более, где молярное отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_3 > 1$.

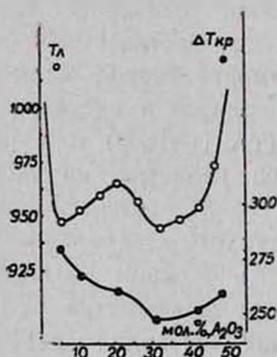


Рис. 1. Изменение температуры ликвидуса (T_L) и температурного интервала кристаллизации (ΔT_K) стекол от содержания Al_2O_3 .

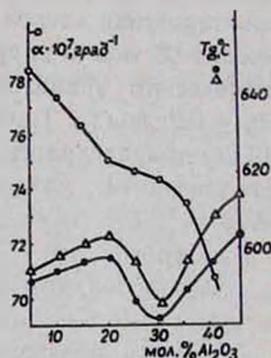


Рис. 2. Зависимости ТКЛР в интервале $20-30^\circ$ и температуры стеклования (T_g) стекол системы $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Введение Al_2O_3 приводит, в основном, к снижению ТКЛР стекол. В области составов 25—35 мол. % Al_2O_3 снижение α несколько замедляется, что связано, по-видимому, с эвтектикой в данной области. Далее коэффициент термического расширения монотонно снижается. Температура стеклования (T_g) определена методами дилатометрии и ДТА. Данные полностью совпадают и дополняют друг друга. Изменение температуры стеклования и ТКЛР аналогичны. Наблюдающийся минимум T_g , очевидно, связан с образованием эвтектики, а увеличе-

ние температуры стеклования при выходе из эвтектической области объясняется увеличением содержания тугоплавкой составляющей Al_2O_3 (Т.пл.— 2050°). Как уже было отмечено [2], большой размер тетраэдра $[AlO_4]$, по сравнению с группами $[BO_3]$ и $[BO_4]$, приводит к образованию в структуре стекла крупных пустот. Однако при термическом воздействии перераспределение ионов в межкаркасном пространстве затруднено, т. к. прочность одинарной связи в $[AlO_4]$ (~ 420 кДж) намного больше таковых в $[BO_4]$ (~ 375 кДж) и $[CaO_4]$ (~ 135 кДж) [3].

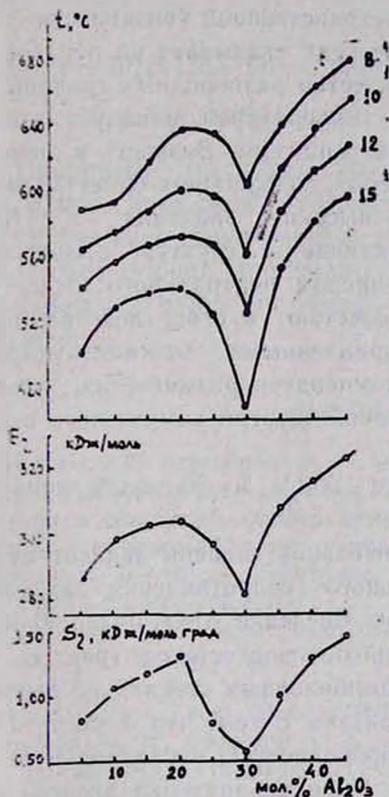


Рис. 3. Вязкость и энергетические параметры (E_η^* , S_η^*) вязкого течения исследованных стекол системы $CaO-B_2O_3-Al_2O_3$.

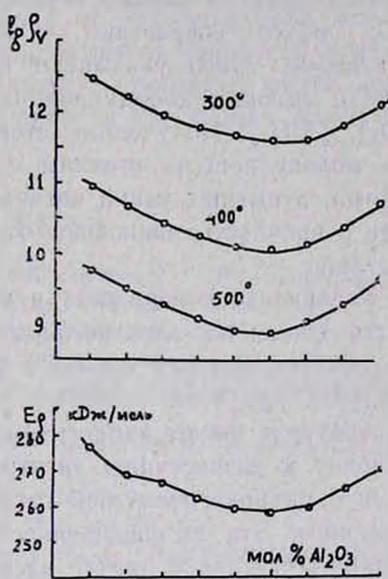


Рис. 4. Зависимости удельного сопротивления стекол от состава при $300-500^\circ$.

Политермы вязкости всех исследованных стекол представляют собой прямые линии в координатах $\lg \eta - 1/T$. Возрастание в стекле содержания Al_2O_3 до 20 мол. % сопровождается увеличением вязкости E_η^* и S_η^* (рис. 3). По абсолютной величине E_η^* сравнительно высока и составляет $285 \div 305$ кДж/мол, при этом энтропия активации вязкого течения увеличивается от 0,75 до 1,25 кДж/мол·град, что указывает на наличие в каркасе стекла большого числа структурных полиэдров с высоким координационным числом центрального атома типа $[BO_4]$ [4]. Энтропия активации, характеризующая «длину»

стекла, имеет максимум при содержании 20 мол. % Al_2O_3 , соответствующий химическому соединению в стеклообразном состоянии [5]. Последнее обстоятельство связано с большой прочностью связей В—О—В и В—О—Al , достигающих до 305 кДж/мол. Такие значения существенно больше энергии слабых связей, действующих в структуре легкоплавких стекол. Структура таких стекол цепочечно-молекулярная. Однако высокие значения E_a^* указывают на то, что, помимо прочных мостиковых связей В—О—В и В—О—Al , структурные полиэдры соединены друг с другом также связями немостикового характера [6]. Увеличение E_a^* и S_a^* стекла, содержащего 30 мол. % Al_2O_3 , свидетельствует об увеличении степени пространственной увязанности структурных групп в стекле, что в свою очередь указывает на образование в структурном каркасе большого количества разнородных группировок. Данное хорошо согласуется с ходом температуры ликвидуса, которая именно в этой области проходит через минимум. Вязкость и энергетические параметры вязкого течения стекол, содержащих более 30 мол. % Al_2O_3 , резко возрастают. Очень высокие значения S_a^* (более 0,8 кДж/мол.град) указывают на наличие в структуре стекол полиэдров с высоким координационным числом центрального атома типа $[\text{VO}_4]$, $[\text{AlO}_6]$. Полученные стекла сочетают в себе свойства, присущие молекулярным стеклам с направленными межмолекулярными связями, а именно, узкий интервал температур размягчения, тугоплавкость и прочность, зависящие от высокой энергии химического взаимодействия.

Увеличение содержания в стекле Al_2O_3 до 30 мол. % сопровождается снижением электросопротивления стекол. Удельное сопротивление синтезированных стекол в значительной степени зависит от температуры, при этом изотермы удельного сопротивления при разных температурах имеют аналогичный ход. Введение Al_2O_3 более 30 мол. % приводит к возрастанию электросопротивления стекол (рис. 4). Сведения о природе носителей тока в бесщелочных стеклах не столь определены. Эта неопределенность связана с тем, что в бесщелочных оксидных стеклах с низкой электропроводностью эксперимент не дает полностью достоверного результата. Высокие значения энергии активации электропроводности стекол системы $\text{CaO—V}_2\text{O}_5—\text{Al}_2\text{O}_3$ дали повод Оуэну [7] предположить в них новый тип проводимости (миграция кислородных ионов). Однако высокие значения энергии активации электропроводности и низкие значения $\lg \rho_0$ стекол предопределяют, по-видимому, катионный характер проводимости [8]. Повышение значений электросопротивления стекол при малых содержаниях CaO служит серьезным доказательством переноса тока в стеклах ионами двухвалентного кальция.

Ուսումնասիրված են $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ համակարգում առաջացած ապակիների դիլատոմետրիկ հատկությունները, մածուցիկությունը և էլեկտրահաղորդականությունը: Կատարված է ապակու փոշիների դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզը: Պարզված է, որ 30 մոլ % Al_2O_3 պարունակության դեպքում լիկվիդուսի ջերմաստիճանը անցնում է մինիմումով: Արված են ենթադրություններ բորի և ալյումինի ատոմների կոորդինացիոն վիճակների մասին հետադրուված ապակիներում:

SOME PROPERTIES OF CALCIUM BORON ALUMINATE GLASSES

K. K. GALOYAN, N. B. KNIAZIAN and K. A. KOSTANIAN

Dilatometric properties, viscosity, electroconductivity of $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ glasses have been investigated. DTA of powder glasses has been done. It has been found out that the temperature of liquidus at 30 mol. % Al_2O_3 passes through minimum. Preliminary assumption about coordination states of boron and aluminium atoms in the glasses under have been made.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. — Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Л., Наука, 1977, т. 3, ч. 2, с. 135.
2. Галоян К. К., Князян Н. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 438.
3. Роусон Г. — Неорганические стеклообразующие системы. М., Мир, 1970, с. 208.
4. Немилов С. В. — В кн. Оптическое стекло, Труды ГОИ, Л., Машинностроение, 1972, т. 39, вып. 706, с. 107.
5. Физико-химические основы производства оптического стекла/Под ред. Л. И. Демкиной, Л., Химия, 1976, с. 175, 237.
6. Князян Н. Б. — Физ. и хим. стекла, 1985, т. 11, № 6, с. 625.
7. Оусп А. — Phys. Chem. Glasses, 1961, v. 2, № 6, p. 387.
8. Зерцилова И. Н., Файнберг Е. А., Гречаник Л. А. — Электрические свойства и строение стекла. Материалы IV Всес. совещ. по стеклообразному состоянию. М., Химия, 1964, с. 112.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМИДНОГО АЦИДОКОМПЛЕКСА ТАЛЛИЯ (III) С САФРАНИНОМ Т

Дж. А. МИКАЕЛЯН, В. Ж. АРЦРУНИ и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 3 X 1988

Определены оптимальные условия экстракции бромталлата сафранина Т изоамилацетатом: кислотность водной фазы в интервале рН 4,0—2,0 и по серной кислоте, концентрация бромид-ионов $2,0 \cdot 10^{-6}$ — $2,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л, концентрация сафранина Т $(0,8—2,0)10^{-5}$ моль/л, время экстракции 1 мин. Максимум флуоресценции наблюдается при 560 нм. Прямолинейная зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов от концентрации таллия сохраняется в интервале 0,05—2,5 мкг таллия в 10 мл водной фазы.

Разработана методика экстракционно-флуориметрического определения таллия в халькопиритовой руде.

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

Ранее было показано [1], что хлорталлат-ион взаимодействует с сафранином Т с образованием ионного ассоциата. Органические экстракты интенсивно окрашены и могут быть использованы как для экстракционно-фотометрического, так и для экстракционно-флуориметрического определения микроколичеств таллия [2].

Вместе с тем, при отделении таллия от мешающих ионов, а также при окислении таллия (I) до таллия (III) бромом, он присутствует в растворах в виде бромталлат-ионов. В этой связи представляется целесообразным исследовать реакционную способность бромталлат-ионов при их взаимодействии с сафранином Т.

Измерения интенсивности флуоресценции органических экстрактов проводили на спектрофлуориметре МРФ-43 фирмы «Перкин-Элмер», равновесные значения рН водных фаз измеряли при помощи рН-метра-милливольтметра рН-121 со стеклянным электродом.

В качестве экстрагентов были испытаны представители различных классов органических растворителей, лучшим из которых оказался изоамилацетат, обеспечивающий в оптимальных условиях высокие значения интенсивности флуоресценции экстрактов ионного ассоциата бромталлат—сафранин Т и практически не извлекающий простую соль данного красителя.

На спектрах поглощения и флуоресценции изоамилацетатных экстрактов бромталлата сафранина Т максимум наблюдается при 525 и 560 нм, соответственно (рис. 1).

Установлено, что в оптимальном интервале кислотности водной фазы от рН 4,0 до 2,0 и по серной кислоте (рис. 2) образующийся ионный ассоциат максимально извлекается в органическую фазу путем однократной экстракции из $2,0 \cdot 10^{-6}$ — $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л по бромид-

нонам и $(0,8-2,0) \cdot 10^{-6}$ моль/л по сафранину Т растворов в течение одной минуты при соотношении объемов водной и органической фаз 1:1.

Интенсивность флуоресценции образующегося соединения остается неизменной в течение 48 ч.

Прямолинейная зависимость между интенсивностью флуоресценции и концентрацией таллия наблюдается в интервале 0,05 мкг ($S_T = 0,11$)—2,5 мкг ($S_T = 0,06$) таллия в 10 мл водной фазы.

Была изучена избирательность извлечения бромталлата сафранина Т изоамилацетатом в оптимальных условиях (табл. 1). Экстракционно-флуориметрическому определению таллия мешают золото (III) и сурьма (V).

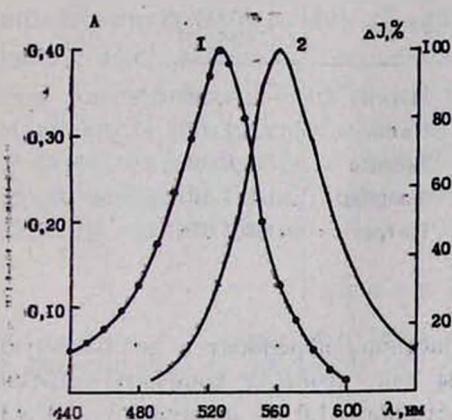


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) изоамилацетатных экстрактов бромталлата сафранина Т: $C_{Tl} = 9,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $C_{\text{красителя}} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Br} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рН 0 по серной кислоте.

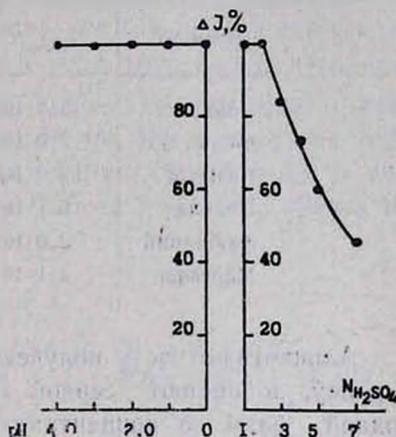


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов бромталлата сафранина Т от кислотности водной фазы: $C_{Tl} = 9,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л, $C_{\text{красителя}} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Br} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 1,0$ см, $\lambda = 560$ н.м.

Сопоставление полученных данных с описанными ранее [2] свидетельствует о том, что замена солянокислой среды на сернокисло-бромидную приводит к повышению избирательности экстракции таллия в виде галогенталлатов. В частности, по отношению к никелю (II), цинку, марганцу (II), магнию, кобальту (II) избирательность выше от 2,5 до 4 раз. Особенно существенно, что в данном случае выше избирательность по отношению к марганцу, поскольку основным объектом, для которого разрабатывалась методика экстракционно-флуориметрического определения микроколичеств таллия, являются оксидные и сульфидные марганцевые руды.

На основании полученных результатов разработана экстракционно-флуориметрическая методика определения таллия в сульфидной марганцевой руде.

Ход определения. Навеску 0,1—0,5 г тонкоизмельченной руды обрабатывают 10 мл конц. азотной кислоты в конической колбе вместимостью 100 мл. После разложения пробы раствор упаривают до суха, проводят денитрацию, доводят объем до 25 мл с помощью 3,0 М раствора серной кислоты, приливают 1 мл 10% раствора брома и оставляют на 5—10 мин. Избыток брома удаляют путем упаривания до влажных солей. После чего растворяют соли в 25 мл 3,0 М раствора серной кислоты.

Таблица

Избирательность экстракции бромталлата сафранина Т:

$$C_{Ti} = 9,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}, \quad C_{\text{красителя}} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$C_{H_2SO_4} = 0,5 \text{ моль/л}$$

Элемент	$C_{\text{элемент}}, C_{Ti}$	Элемент	$C_{\text{элемент}}, C_{Ti}$
Кобальт	$5,1 \cdot 10^5$	Магний	$5,1 \cdot 10^5$
Медь	$2,0 \cdot 10^5$	Цинк	$5,1 \cdot 10^5$
Кальций	$3,0 \cdot 10^5$	Железо	$2,6 \cdot 10^5$
Никель	$6,1 \cdot 10^5$	Хлориды	$5,1 \cdot 10^5$
Алюминий	$2,0 \cdot 10^5$	Нитраты	$6,1 \cdot 10^5$
Марганец	$4,1 \cdot 10^5$		

Аликвотную часть полученного раствора переносят в делительную воронку, добавляют серной кислоты так, чтобы в конечном объеме водной фазы ее концентрация составила 1,0 м, добавляют 1,0 мл 0,01 М раствора бромиды калия и 1,5 мл 0,05 % раствора сафранина Т. Доводят объем водной фазы до 10,0 мл и экстрагируют равным объемом изоамплацетата в течение 1 мин.

После разделения фаз измеряют интенсивность флуоресценции органического экстракта при 560 нм. Содержание таллия в анализируемом препарате определяют с помощью градуировочного графика или методом добавок.

В стандартном образце марганцевой сульфидной руды с аттестованным содержанием таллия 0,042% определено по предложенной методике ($0,039 \pm 0,003$)% при степени надежности $P = 0,95$ и $n = 5$.

ՔԱՆՈՒՄ (III)-Ի ԲՐՈՄԻԿԱՑԻՆ ԱՑԻԴՈՎՈՐՊԼԵԲՍԻ ԵՎ ՍԱՖՐԱՆԻՆ S-Ի ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Յ. Ա. ՄԻՓԱՅԵԱՆ, Վ. Ժ. ԱՐՄՐՈՒՆԻ Ե Ն. Գ. ԽԱԶՍՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է սաֆրանին S-ի բրոմթալատի էքստրակցիան ծծրմ-բաթթվային լուծույթներից ֆլյուորիմետրական սղանակով: Համակարգում գոյացող երկուպոնենտ միացությունը լուծահանվում է իզոամիլացետատով:

Որոշվել են էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները (թթվությունը՝ pH 4,0-ից մինչև 2,0 և ըստ ծծմբական թթվի, բրոմիդ-իոնների կոնցենտրացիան՝ $2,0 \cdot 10^{-8}$ — $2,0 \cdot 10^{-3}$ մոլ/լ, սաֆրանին S-ի կոնցենտրացիան՝ (0,8—

—2,0). 10^{-5} մոլ/լ, էքստրակցիայի տևողությունը՝ 1 րոպե)։ Ֆլուորեսցենցիայի մաքսիմումը նկատվում է 560 նմ-ի տակ։ Օրգանական էքստրակտների ֆլուորեսցենցիայի ինտենսիվության և թալիումի կոնցենտրացիայի միջև ուղղազօային կախվածությունը պահպանվում է 0,05—2,5 մկգ/մլ տիրույթում։

Մշակված է խալկոպիրիտային հանքում թալիումի որոշման նոր էքստրակցիոն-ֆլուորիմետրական եղանակ։

AN INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN THALIUM (III) BROMIDE ACIDOCOMPLEX AND SAFRANINE T

J. A. MIKAEKIAN, V. J. ARTSROUNI and H. G. KHACHATRIAN

Optimum of extraction conditions of bromothallate of safranin T with iso-amylacetate; acidity of aqueous phase Ph 4.0—2.0 (in respect of sulfuric acid), safranin T concentration $(0,8-2,0) \cdot 10^{-5}$ mol/l, bromide ions concentration $2,0 \cdot 10^{-4} - 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, the extraction time 1 min. Maximum of fluorescence was observed at 560 nm, the straight-line plot of fluorescence intensity of extracts against thallium concentration is observed within the concentration range of 0.05—2.5 mg of thallium in 10 ml of aqueous phase.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь — ЖАХ, 1968, т. 23, № 6, с. 934.
2. Микаелян Дж. А., Арцруни В. Ж., Хачатрян А. Г. — ЖАХ, 1989, т. 44, вып. 4, с. 749.

Армянский химический журнал, т. 42, № 9, стр. 571—591 (1989 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.811+547.222

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

А. И. ДВОРЯНЧИКОВ, А. С. АРАКЕЛЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 III 1988

Впервые обобщены реакции α -, β - и γ -галогентетрагидропиранов. Библиографических ссылок 170.

В последние несколько десятилетий появилось большое число общих и частных способов получения галогенпроизводных тетрагидропиранов на основе доступного химического сырья. Благодаря этому галогентетрагидропираны стали исключительно доступными полупродуктами органического синтеза. Они применяются для синтеза феромонов, душистых веществ, стероидов, лекарственных препаратов, природных соединений и т. д.

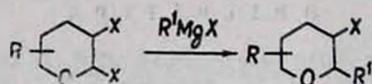
Реакции галогенпроизводных тетрагидропиранов интересны также тем, что они могут служить моделью для поиска родственных реакций в ряду других классов органических соединений. Кроме того, значение некоторых реакций галогенпроизводных тетрагидропиранов выходит за рамки узкой области химии тетрагидропиранов, и очевидно, что найденные закономерности реакционной способности галогенпроизводных тетрагидропиранов могут быть использованы и при решении других задач теории и синтеза. Поэтому настоящее обобщение может оказаться полезным и для круга исследователей, интересы которых выходят далеко за рамки химии тетрагидропиранов.

В обзоре рассматривается литературный материал до 1986 г. (частично 1987 г.) включительно.

1. Реакции α -галогентетрагидропиранов

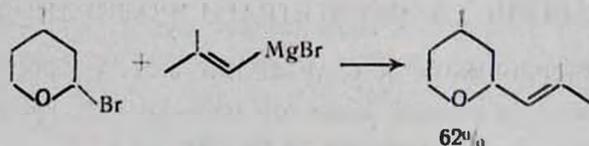
α -Галогентетрагидропираны, будучи α -галогенэфирами, легко вступают в различные реакции замещения и присоединения, из-за чего они нашли широкое применение в синтетической органической химии.

Реакции α -галогентетрагидропиранов с реактивами Гриньяра являются общим методом получения 2-алкилтетрагидропиранов [1—45]. Наиболее часто в этой реакции применяются 2- и 2,3-дигалогентетрагидропираны.

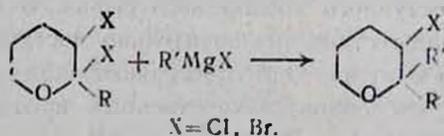


X = Cl, Br; R = алкил, галоген; R' = алкил

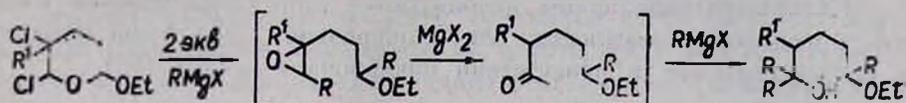
Объясняется это тем, что они легко доступны и на основе полученных соединений удается синтезировать различные гомоаллил- и гомопротаргилкарбинолы, душистые вещества и т. д. Так, для синтеза оксида розы—2-изобутил-4-метилтетрагидропирана и его некоторых аналогов, французские исследователи использовали 2-бром-4-метилтетрагидропиран [4].



Следует отметить, что подавляющее большинство α -галогентетрагидропиранов, введенных в реакцию с реактивом Гриньяра, не имеет заместителей у α -атома углерода системы. Но, судя по данным работ [21, 46—48], такие α -галогентетрагидропираны с реагентами Гриньяра также реагируют на α -С-галоген связи без каких-либо осложнений.

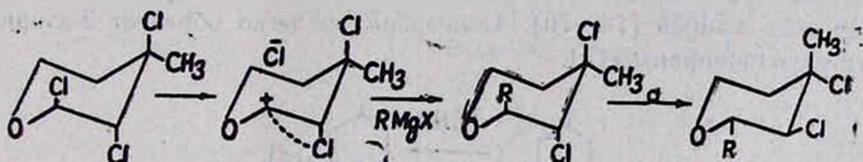


В работах [49, 50] предложен необычный и удобный путь получения первичных, вторичных и третичных δ-этоксиспиртов с использованием 3-х эквивалентов реактива Гриньяра на один эквивалент 2-алкил-2,3-дихлор-6-этокситетрагидропирана.

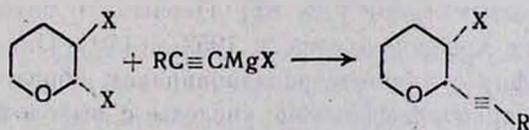


Стереохимические вопросы алкилирования α-хлортетрагидропиранов рассмотрены в работах Арбузова [11] и Геворкяна [45] с сотр. В работе [11] было показано, что из *цис*- и *транс*-2,3-дихлортетрагидропиранов при взаимодействии с реактивами Гриньяра получается только диэкваториальный конформер 2-алкил-3-хлортетрагидропирана. Арбузов и сотр. предположили, что эта реакция протекает с предварительным гетеролизом α-C—Cl—связи и может идти по двум направлениям: с инверсией всего цикла либо с локальной инверсией у реакционного центра.

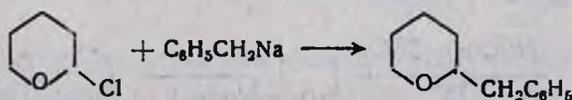
То, что эта реакция действительно идет с гетеролизом α-C—Cl—связи, было показано Геворкяном и сотр. [45]. Они установили, что реакция нуклеофильного замещения 4-метил-2,3,4-трихлортетрагидропирана с реактивами Гриньяра, спиртами, роданидом натрия протекает с полной инверсией гетероцикла.



Известно, что пропаргилмагнийбромид легко реагирует с α-галогентетрагидропиранами с образованием 2-пропаргилтетрагидропиранов [13, 51]. Реактивы Иоцича, полученные из ацетилена [17], фенилацетилена [52], метилпропаргилового эфира [53], а также из описанного выше 2-пропаргилтетрагидропирана [13, 51], взаимодействуют с 2-хлортетрагидропираном, приводя к ацетиленовым соединениям с высокими выходами.



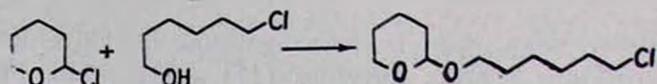
В реакцию с 2-галогентетрагидропиранами вовлечено также натрийорганическое соединение—бензилнатрий [54].



Известны примеры алкилирования 2-хлортетрагидропиранами кадмийорганических соединений [55].

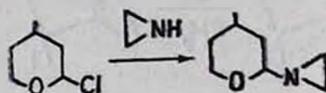
В качестве карбанионных реагентов при алкилировании 2-бром-, 2,3-дибром- и 2,3-дихлортetraгидропиранами использованы цианиды ртути, калия, серебра и меди [56—58]. Выходы 2-цианотetraгидропиранов довольно низкие—12—30%.

2-Хлортetraгидропираны используются для алкилирования спиртов и фенолов, в частности, для блокирования спиртовой функции α , ω -хлоргексанола, в присутствии бикарбоната натрия [59].



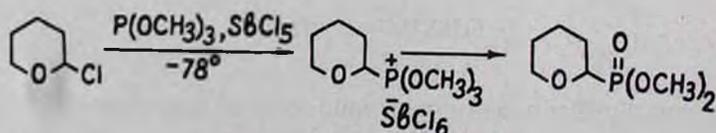
В качестве акцепторов хлористого водорода используются сода [60] и едкий натр [61]. Фенолы алкилируются 2-хлортetraгидропираном также в присутствии едкого натра [62, 63]. В ряде случаев для 0-алкилирования применяются другие акцепторы галогеноводорода, такие как аммиак [48, 64—66], алкоголяты спиртов [10, 39, 67—71]. Известна реакция 2-хлортetraгидропирана с алкоголятами натрия [67]. Иногда удается 0-алкилирование α -галогентetraгидропиранов проводить без акцептора хлористого водорода, при простом нагревании компонентов реакции. Таким образом удалось синтезировать некоторые tetraгидропираниловые эфиры, имеющие ювенилгормональную активность [72, 73].

Имеются сообщения и по *N*-алкилированию первичных [58] и вторичных аминов [74—76]. Так, азиридины легко образует 2-азиридинетetraгидропираны [75].



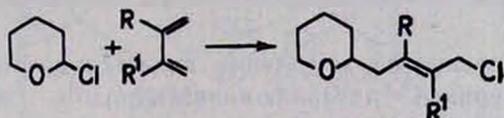
Реакция с рядом имидазолов [74] и триазинов [76] приводит к образованию производных, имеющих терапевтическое применение. По патентным сообщениям, 2,3-дихлортetraгидропиранами можно алкилировать производные мочевины [77].

В реакции с 2-галогентetraгидропиранами в качестве нуклеофильных агентов были использованы также соединения фосфора: фосфины и эфиры фосфористых кислот [78—82]. Первыми о возможности такой реакции сообщили Арбузов и сотр. в 1952 г. [79]. Они показали, что натрийдиетилфосфит с 2-бромтетрагидропираном образует диэтиловый эфир tetraгидропиранилфосфоновой кислоты с выходом 46%. Аналогично реагируют 3-алкилфосфиты [81]. Отмечается, что алкилирование, как и в других случаях перегруппировки Арбузова, идет через фосфониевую соль [82].

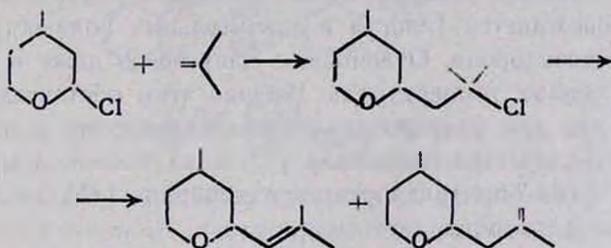


При реакции 2-хлортetraгидропирана с некоторыми эфирами фосфорных кислот, наряду с Р-алкилированием, наблюдается отщепление [78]. Описано получение фосфониевой соли взаимодействием 6-бром-2-этокситetraгидропирана с трифенилфосфитом [80].

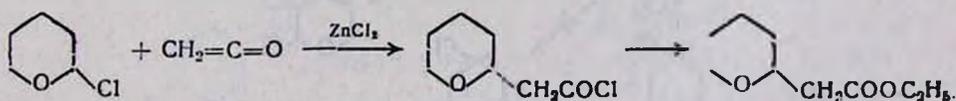
α -Хлортetraгидропираны легко присоединяются также к непредельным соединениям. Тарнопольский и сотр. [83] показали, что бутadiен, изопрен и 2,3-диметилбутadiен реагируют с 2-хлортetraгидропираном в присутствии хлористого олова. Выходы аддуктов достигают 78%.



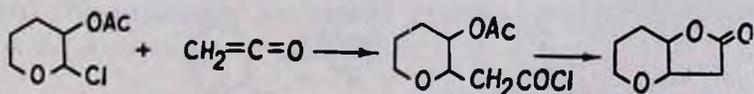
Аналогично идет реакция с пипериленом [84]. В этом случае, как и в случае с бутadiеном, образуется смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения [85]. Осуществлено присоединение α -хлортetraгидропиранов к винилацетату [86]. Душек и сотр. [87] использовали реакцию 4-метил-2-хлортetraгидропирана с изобутиленом для получения оксиды розы. Однако при дегидрохлорировании полученного аддукта в основном образуется изомер оксиды розы с терминальной двойной связью.



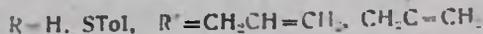
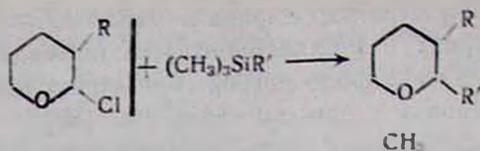
Описано присоединение 2-хлортetraгидропирана к кетену [88] с образованием хлорангидрида тетрагидропиранилуксусной кислоты, выделенного в виде диэтилового эфира.



Аналогично идет присоединение 3-ацетокси-2-хлортetraгидропирана к кетену, но в этом случае образующийся хлорангидрид уже в ходе реакции подвергается лактонизации [89, 90].

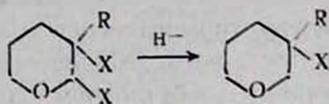


За последние годы появилось несколько работ, посвященных введению заместителя в α -положение пиранового кольца с помощью аллильных кремнийорганических соединений [91—93]. При этом выходы 2-аллилизамещенных тетрагидропиранов достигают 68—90%.

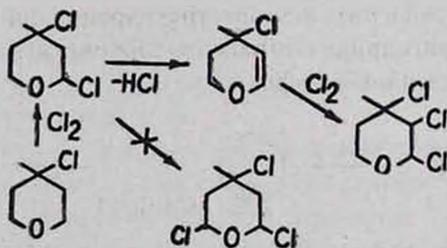


Заслуживает внимания алкилирование малонового эфира *транс*-6-метил-2-хлортetraгидропираном, в ходе которого удалось получить с неплохим выходом *цис*-(6-метилтетрагидропиран-2-ил)уксусную кислоту [94].

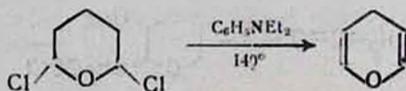
Своего рода реакцией замещения является восстановление α -галогентetraгидропиранов литийалюминийгидридом [36, 37, 95, 96]. Реакция идет по α -С-галоген связи и образуются 3-галогентetraгидропираны. Выходы достигают 73%.



Во всех случаях реакция 2-галогентetraгидропиранов с нуклеофилами сопровождается (иногда в значительных количествах) отщеплением галогеноводорода. Отщепление идет легко даже в кислой среде и при минусовых температурах. Именно этим обстоятельством объясняется то, что при хлорировании тетрагидропирана в основном получается 2,3-дихлортetraгидропиран [1], а из 4-метил-4-хлортetraгидропирана—4-метил-2,3,4-трихлортetraгидропиран [45], а не 4-метил-2,4,6-трихлортetraгидропиран.

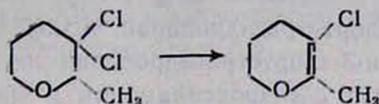


В ряде случаев дегидрогалогенирование применяется как препаративный метод получения пиранов и дигидропиранов [47, 97].

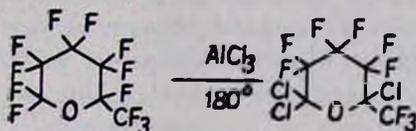


В качестве дегидрогалогенирующего агента применяется также фталимид калия [98], хинолин [99] и едкое кали [100]. Но, по-видимому, лучшим реагентом является диэтиланилин, гидрохлорид которого не гигроскопичен. Вероятно, поэтому Норман и сотр. [47] для дегидро-

хлорирования 2,3-дихлор-2-метилтетрагидропирана использовали диэтиланилин.

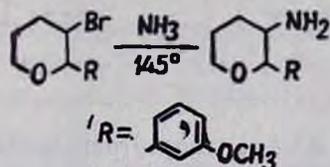


α -Галогенэфиры вступают в реакцию Фишкельштейна [101]. Но реакция мало исследована в ряду галогенпроизводных тетрагидропирана; описан лишь один пример [102] такого обмена.

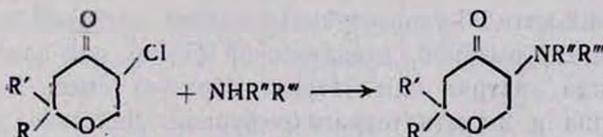


2. Реакции β -галогентетрагидропиранов

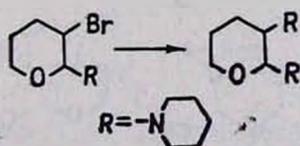
β -Галогентетрагидропираны, будучи β -галогенэфирами, вступают в реакцию замещения довольно трудно. Так, для замены брома ампиногруппой в 3-бром-2-(*m*-метоксифенил)тетрагидропиране приходится использовать автоклавную технику. Даже в этих условиях лишь через 48 ч удается получить 3-аминопроизводное с выходом 44% [103].



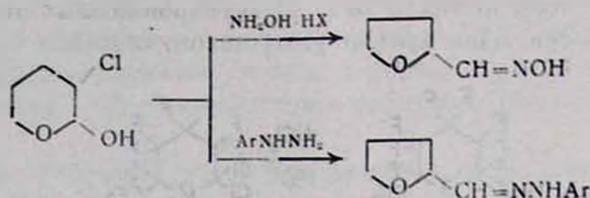
При взаимодействии 2-арил-3-бромтетрагидропирана со вторичными аминами получены 2-арил-3-диалкиламинотетрагидропираны с выходом 30—70% [7]. По данным Вартапяна и сотр. [104], 2,2-дизамещенные 5-хлортетрагидропиран-4-оны с метил- и диметиламинами реагируют с образованием аминопроизводных тетрагидропиранов.



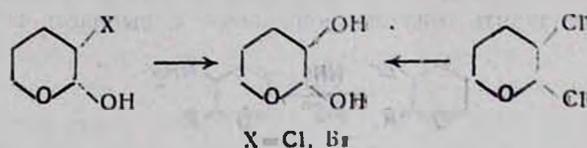
3-Амино-2,6-этокситетрагидропиран получается при взаимодействии 3-бром-2,6-этокситетрагидропирана с фталимидом калия [105]. Известна реакция взаимодействия пиперидина с 2,3-дибромтетрагидропираном [106]. По-видимому, на первой стадии происходит замещение α -атома брома, а лишь затем— β -атома.



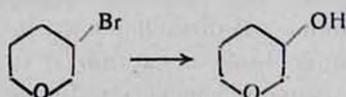
Тот же дилперидинотетрагидропиран образуется и из 2-гидрокси-3-хлортетрагидропирана с выходом 93% [106]. Аналогично реагирует 2-гидрокси-3-метил-3-хлортетрагидропиран с морфолином и пиперидином [107]. 2-Гидрокси-3-хлортетрагидропиран не реагирует с анилином, но взаимодействует с гидроксиламином и арилгидразинами. При этом образуются производные тетрагидрофурфураля [108].



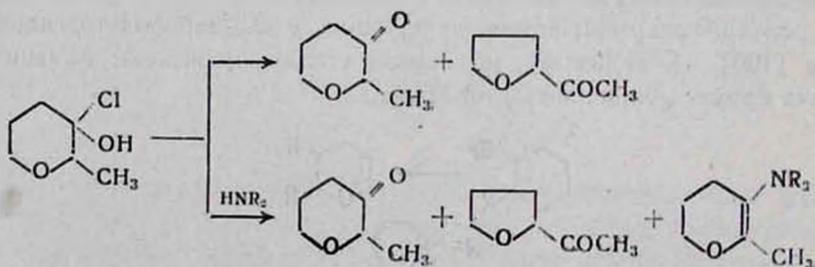
Щелочной гидролиз 2-гидрокси-3-галогенететрагидропиранов и 2,3-дихлортетрагидропиранов, приводящий к 2,3-дигидроксиететрагидропиранам [108, 109], легко идет при комнатной температуре под влиянием едкого натра. Причиной такого хода реакции, по-видимому, является то, что реакция идет через промежуточное образование и раскрытие эпиксидного цикла.



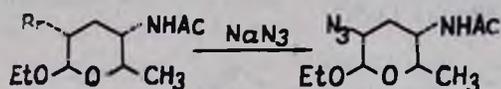
Аналогичный гидролиз 2,3,3-трихлортетрагидропирана дает 2-гидрокси-3-хлортетрагидропиран-3-он [109]. Гидролиз 3-бромтетрагидропирана протекает уже при 100° , т. е. требуются довольно жесткие условия [110].



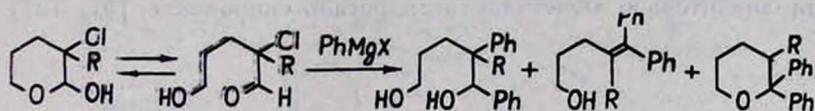
2-Гидрокси-2-метил-3-хлортетрагидропиран, который может находиться в своей таутомерной, ациклической форме, под влиянием алко-голей, гидроксида натрия или натрия образует смесь 2-метилтетрагидропиран-3-она и 2-ацетилтетрагидрофурана. Действие диалкиламинов также приводит к смеси этих гетероциклов и 3-диалкиламино-2-метил-5,6-дигидро-4H-пиранов [111].



В работе [112] показано, что в ходе замещения брома на азидо-группу в 5-ацетидамо-3-бром-6-метил-2-этокситетрагидропиране происходит инверсия у реакционного центра.



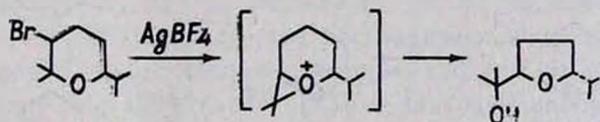
Реакция 2-гидрокси-3-галогентетрагидропиранов с реактивами Гриньяра приводит к продуктам, которые могли бы образоваться из соответствующих α -галогенкарбонильных соединений [111, 113]. Так, взаимодействие между 3-замещенными 2-гидрокси-3-хлортетрагидропиранами и фенилмагнилгалогенидами приводит как к ациклическим продуктам, так и к фенилированным тетрагидропиранам [113].



Взаимодействие 3-бромтетрагидропирана с бензилнатрием приводит к 3-бензилтетрагидропирану с низким выходом. Это один из немногих примеров C-алкилирования β -галогентетрагидропиранами [54, 114].

Восстановление 2,2,6,6-замещенного 3-йодтетрагидропирана литий-алюминий гидридом описано в работе [115]. Имеется также сообщение о возможности гидрирования β -бромтетрагидропиранов над палладиевым катализатором [116].

В статье [117] описан стереоспецифический путь трансформации производного β -бромтетрагидропирана в *транс*-2,5-замещенные тетрагидрофураны. Метод включает взаимодействие β -бромтетрагидропиранов с борфторидом серебра. Представляется, что промежуточно образуется карбокатион, изомеризующийся в производные тетрагидрофурана через оксониевый ион по схеме:

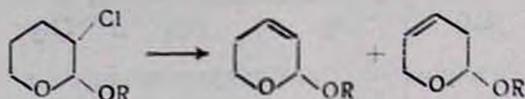


Довольно интересные данные имеются и по дегидрогалогенированию β -галогентетрагидропиранов. Как правило, при этом получают производные 2,3-дигидро-4Н-пиранов. Так, 2-алкокси-3-бромтетрагидропираны дают 5,6-дигидро-4Н-пираны при кипячении со спиртовыми растворами едких щелочей [105, 118—125]. Отщепление проводят также спиртовым раствором карбоната натрия [60].



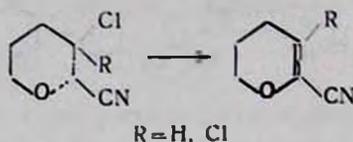
Как показано в работах [118, 121], высокорегиселективное отщепление бромистого водорода обусловлено тем, что исходные соединения,

получаемые бромалкоксилрованием, имеют *транс*-конфигурацию функциональных групп. Интересно отметить, что при дегидрохлорировании *транс*-2-алкокси-3-хлортetraгидропирана может образоваться, кроме основного продукта, также некоторое количество (примерно 8%) 3,6-дигидро-2H-пирана [126].

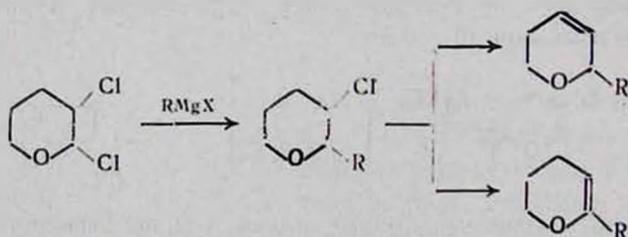


Дегидрохлорирование 3-хлор-2-этокситetraгидропирана проводят в более жестких условиях, чем дегидробромирование соответствующего 3-бром-2-этокситetraгидропирана [65, 70].

Наличие электроноакцепторной группировки рядом с атомом галогена значительно облегчает дегидрогалогенирование [57, 127].

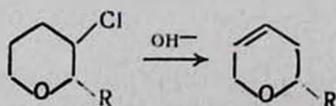


Заслуживает внимания то, что образование 5,6-дигидро-4H-пиранов в работах [57, 127] объясняется ацидифицирующим влиянием нитрильной группы, а не конфигурацией исходных хлоридов (они получены обменной реакцией из 2,3-дихлор- и 2,3,3-трихлортetraгидропиранов). Ситуация несколько иная, когда подвергают дегидрохлорированию 2-алкил-3-хлортetraгидропираны, которые получают из 2,3-дихлортetraгидропирана и реактива Гриньяра. Как показали Арбузов и сотр. [11], при этой реакции получается *транс*-хлорид, который при дегидрохлорировании образует 2-алкил-5,6-дигидро-2H-пиран, но не 5,6-дигидро-4H-пиран, как это сообщает Риобе [26].

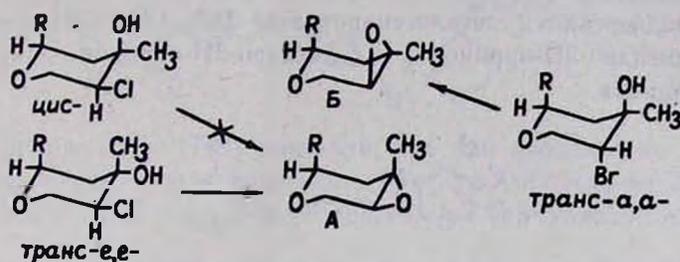


О таком направлении дегидрохлорирования сообщается еще несколькими группами исследователей [14, 32] и в более поздней работе Риобе [18].

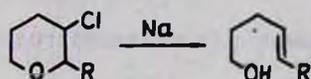
Надо отметить, что у других авторов в основном верно описывается направление дегидрогалогенирования 3-галогентetraгидропиранов [5, 37, 64].



Своего рода реакцией замещения (или элиминирования) нужно считать получение эпоксидов тетрагидропиранового ряда [128]. При этом интересно отметить, что в зависимости от строения исходного галогенгидрина образуются эпоксиды различной конфигурации. Так, если галоген и гидроксильная группы находятся в экваториальном положении, то образуется конформер А, а из *транс*- α,α -бромгидрина—конформер В. Следует отметить, что *цис*-галогенгидрины в эту реакцию не вступают [129].

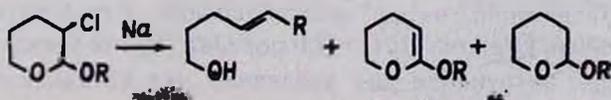


В ряду всех известных реакций β -галогентетрагидропиранов наиболее интересной и широко используемой является их реакция с натрием. Риобе был первым, описавшим эту реакцию. В эфирном растворе идет гладкая реакция с натрием, приводящая к раскрытию шкля и образованию γ -непредельных карбинолов [130]. Выходы спиртов достигают 80—90%. Эту реакцию осуществили

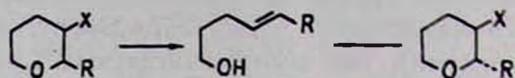


и сплавом калия с натрием [28]. Последующие исследования показали, что применение сплавов не дает каких-либо преимуществ перед более доступным натрием. Поэтому за последние 40 лет для расщепления этих соединений в основном использовался натрий [8—10, 13, 15, 16, 18—25, 28—31, 33—36, 38, 43—44, 48, 55, 95, 131—133, 134—136, 146, 147, 161—163]. В качестве растворителя чаще всего использовали диэтиловый эфир. Лишь в некоторых случаях были применены тетрагидрофуран [55, 136], кислот [33] и изопропиловый эфир [9].

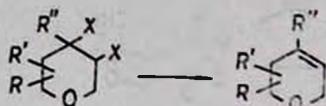
Кроме 2-алкил-3-галогентетрагидропиранов, в реакцию расщепления вовлекаются соединения с арильной, этиленовой и ацетиленовой функцией в боковой цепи [8, 13, 19, 21, 22, 25, 135]. Это позволяет синтезировать диеновые и ениновые соединения, пригодные для получения различных природных соединений. Наряду с 2-алкильными производными можно применять 2-алкоксильные производные 3-галогентетрагидропиранов [10, 132]. В этом случае, наряду с δ -этиленовыми спиртами, получают продукты дегидрогалогенирования и восстановления.



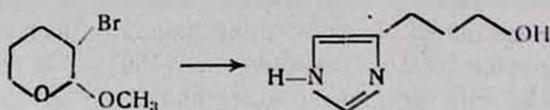
Недавно появилась работа Кромби [137], где дается довольно подробная информация о стереохимии этой реакции. Оказывается, независимо от конфигурации исходного β -галогентетрагидропирана, высокостереоселективно (более 98%) образуется E-спирт.



β , γ -Дигалогентетрагидропираны при нагревании с цинком или даже натрием подвергаются дегалогенированию [46, 138, 139] с образованием 5,6-дигидро-2Н-пиранов и 3,6-дигидро-2Н-пиранов, а не раскрытию гетероцикла.

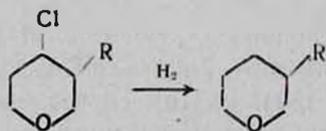


3-Бром-2-метокситетрагидропиран, по существу проявляя свойство α -галогенальдегидов, при нагревании с формамидом образует производное имидазола [140].



3. Реакции γ -галогентетрагидропиранов

В литературе описано несколько типов реакций 4-галогентетрагидропиранов, затрагивающих как связь C-галоген, так и гетероцикл в целом. Однако, надо отметить, что круг реакций и реагентов, вовлеченных в реакцию с 4-галогентетрагидропиранами, не отличается тем разнообразием, что наблюдается в случае α - и β -галогентетрагидропиранов. Объясняется это в основном тем, что нуклеофильное замещение 4-галогентетрагидропиранов, как правило, идет довольно вяло, особенно если реакционная способность нуклеофуга не повышена наличием соседней группы. Различными группами исследователей проводилась реакция замещения галогена в 3-алкил-4-галогентетрагидропиранах на водород. Чаще всего для этой цели применяли водород в момент выделения [141, 142].

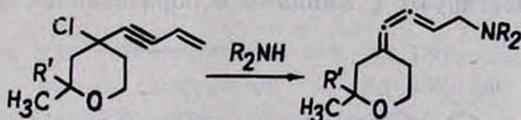


Аналогично был восстановлен 3-хлорметил-4-хлортетрагидропиран [143]. Каталитический метод восстановления 4-галогентетрагидропиранов предложен Степом [144]. Он показал, что 3-метил-4-хлортетрагидропиран при нагревании под давлением над катализатором Pd/C в

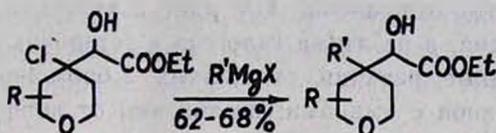
присутствии метанола и ацетата натрия восстанавливается в 3-метилтетрагидропиран с выходом 80%.

При взаимодействии 4-хлортetraгидропирана с бензилнатрием образуется 4-бензилтетрагидропиран [54].

Как и следовало ожидать, наличие кратных связей по соседству с C-галоген связью облегчает замещение атома галогена. При взаимодействии некоторых 2,2-дизамещенных 4-винилэтинил-4-хлортetraгидропиранов со вторичными аминами, происходит замещение хлора [145].



Вартанян и сотр. [146] показали, что при действии на 4-хлортetraгидропирановые эфиры реактивом Гриньяра происходит замещение хлора на алкильную группу без затрагивания карбоксильной группы.

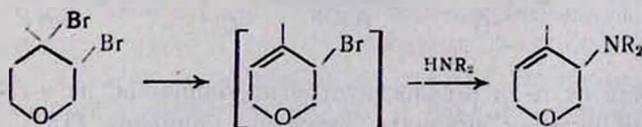


Эти же авторы показали, что 4-бром-4-формилтетрагидропираны взаимодействуют со вторичными аминами с образованием 4-диалкиламино-4-формилтетрагидропиранов [147].

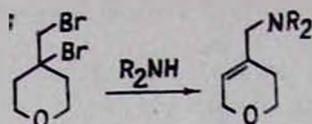


4-Пропокси-2-этокси-3,6-дигидро-2H-пиран удалось получить Лихшерстову взаимодействием пропилата натрия и 4-бром-2-этокси-3,6-дигидро-2H-пирана [105].

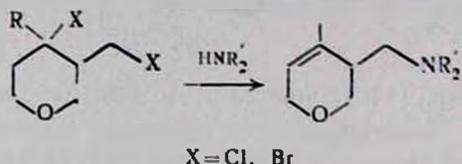
Реакция 3,4-дибром-4-метилтетрагидропирана со вторичными аминами протекает своеобразно—образуются аминопроизводные дигидропиранового ряда. По мнению авторов, сначала происходит отщепление бромистого водорода, образуется бромид аллильного строения, который дает продукт замещения [148].



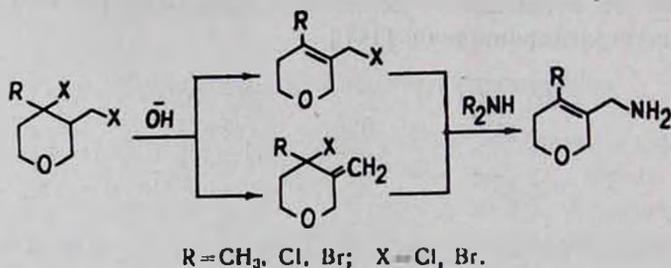
Аналогично идет реакция с 3,4-дибром-2-изопропил-4-метилтетрагидропираном, с той лишь разницей, что в данном случае возможно образование как продукта нормального, так и аномального замещения. По описанной схеме реагирует также 4-бром-4-бромметилтетрагидропиран [148].



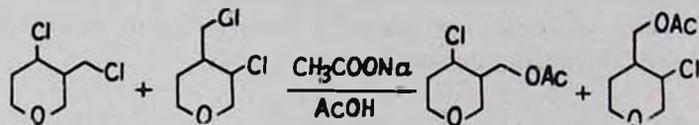
О предварительном дегидрогалогенировании галогенпроизводных тетрагидропиранов при их реакции с аминами имеется и более раннее сообщение [149]. Было установлено, что аддукты бис- α -галогенэфиров с 1,3-диенами реагируют с аминами с образованием дигидропиранов по схеме:



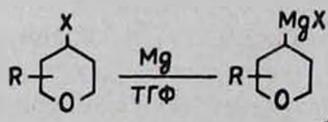
Было показано, что отщепление HX идет с участием галогенметильного атома галогена, а не атома галогена в гетероцикле. Об этом свидетельствуют данные реакции смешанных 4-бром-4-хлор-3-галогенметилтетрагидропиранов с аминами: независимо от конфигурации исходных 3-галогенидов всегда образуются с высокими выходами хлораминны.



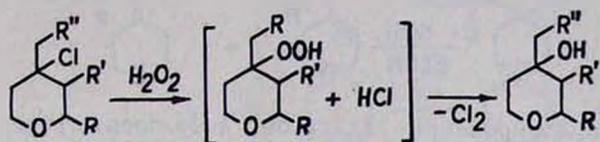
Надо отметить, что примыкающие к гетероциклу атомы галогена гораздо менее реакционноспособны, чем атомы галогена боковой цепи. Об этом свидетельствуют данные работы [150].



В отличие от α - и β -галогентетрагидропиранов, из γ -галогентетрагидропиранов удастся получить реактивы Гриньяра [151—153].

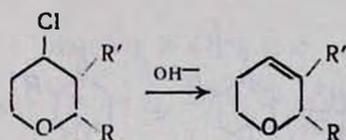


Интересная реакция 4-хлортetraгидропиранов описана в работах [154, 155]. Показано, что при взаимодействии этих хлоридов с 30% пероксидом водорода получаются не гидропероксиды, а сразу тетрагидропиранолы.

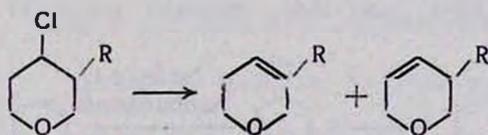


Предполагается, что промежуточно все же образуются гидропероксиды, которые восстанавливаются выделяющимся в ходе реакции хлористым водородом в тетрагидропиранолы.

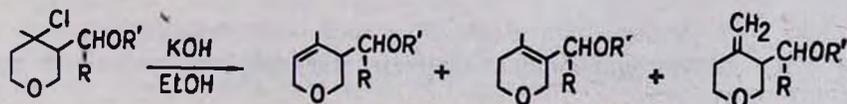
Дегидрогалогенированию γ -галогентetraгидропиранов посвящено довольно много работ. Хеншке, проводивший дегидрохлорирование некоторых 2-алкил-4-хлортetraгидропиранов, не смог достоверно определить региохимию отщепления хлористого водорода [156]. Колонж и сотр. [157] полагают, что при дегидрохлорировании таких хлоридов, а также 3-алкил-4-хлортetraгидропиранов образуются преимущественно 5,6-дигидро-2Н-пираны (отщепление идет по правилу Зайцева).



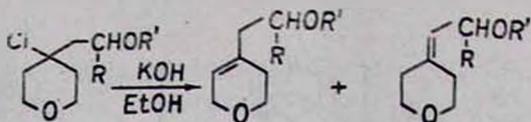
Надо отметить, что в результате реакции всегда образуется смесь 3,6- и 5,6-дигидро-2Н-пиранов [141, 156, 158—162]. Например, Волинский и сотр. получили смесь изомерных дигидропиранов, соотношение которых сильно зависит от величины алкильного заместителя. Соотношение растет в пользу 3,6-дигидро-2Н-пирана от 1:3 в случае бутильного до 1:9 в случае циклогексильного радикала [158].



Иначе говоря, в любом случае основным направлением дегидрогалогенирования является образование 3,6-дигидро-2Н-пирана. Оно, по мнению авторов, зависит как от конфигурации исходного галогенида, так и стерических препятствий, создаваемых 3-алкильным заместителем. Однако в таких экспериментах следует также учитывать возможность взаимной изомеризации 3,6- и 5,6-дигидропиранов [163]. О преимущественном образовании 3,6-дигидро-2Н-пиранов указывается в работе Геворкяна и сотр. [164].



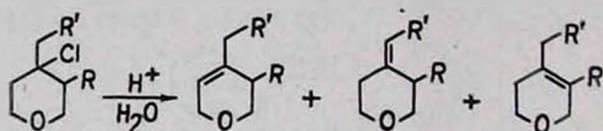
Авторы объясняют преимущественное образование 3,6-дигидро-2Н-пиранов следствием двойного содействия р-электронных центров цикла и боковой цепи.



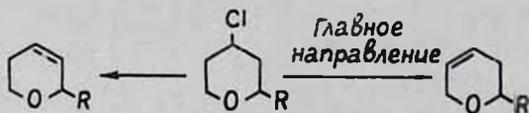
При дегидрохлорировании аддуктов 4-метилтетрагидропирана и γ -хлорэфиров реакция протекает высокорегноселективно с образованием дигидропиранов [165].

В работе [166] дегидрохлорирование этих систем было проведено в присутствии каталитических количеств краун-эфиров и катамина АБ, что позволило существенно увеличить выход олефина.

Интересную реакцию γ -галогентетрагидропиранов описали авторы работы [167]. Они показали, что для таких систем дегидрохлорирование можно провести в присутствии каталитических количеств водных растворов кислот. При этом также образуется смесь всех возможных ди- и тетрагидропиранов с преобладанием производных 3,6-дигидро-2Н-пиранов.



Нам кажется, что наряду с приведенными выше данными Волинского, так же достоверными следует считать результаты, описанные в работе Берти и сотр. [160]. Они показали, что дегидрохлорирование 2-алкил-4-хлортетрагидропирана (едкое кали, диэтиленгликоль, 190°) всегда приводит к смеси 3,6- и 5,6-дигидро-2Н-пиранов. Причем всегда превалирует 3,6-дигидро-2Н-пиран. Например, в случае 2-трет. бутил-4-хлортетрагидропирана доля этого изомера достигает 80%.

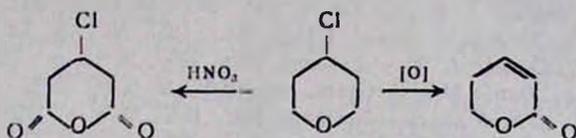


Только один продукт—3-бром-2-этокси-5,6-дигидро-2Н-пиран получается при дегидробромировании 3,4-дибром-2-эокситетрагидропирана амидом натрия [60].

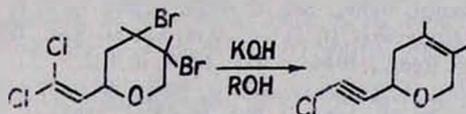
Особым случаем дегидрогалогенирования, сопровождающегося замещением, является описанная выше реакция галогенметилтетрагидропиранов [149] со вторичными аминами, когда из 4-метил-4-галоген-3-галогенметилтетрагидропирана образуются только 5,6-дигидро-2Н-пираны.

Как уже указывалось выше, β , γ -дигалогентетрагидропираны подвергаются дегалогенированию натрием, магнием или порошком цинка [45, 138, 139].

Имеется сообщение о том, что 4-хлортетрагидропиран под влиянием радикальных инициаторов реагирует с кислородом с образованием 5,6-дигидропиран-2-она с выходом 28% [168], а при окислении азотной кислотой дает 3-хлорглутаровую кислоту [152] с высоким выходом.



В заключение отметим интересную реакцию дебромирования, которая протекает под влиянием едкого кали [169].



Механизм и общность этого типа реакций отщепления обсуждены в сборнике [170].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kratochvíl M., Jonas J., Bartes O., Gross H. — Chem. Ber., 1966, Б99, № 4, S. 1218.
2. Юрьев Ю. К., Ревенко О. М. — Вестник МГУ, сер. 2, химия, 1960, т. 15, № 4, с. 74.
3. Colonge J., Girantel A. — Bull. Soc. Chim. France, 1962, № 6, p. 1166.
4. Julia M., Jacquet B. — Bull. Soc. Chim. France, 1963, № 3—9, p. 1983.
5. Berti G., Catelani G., Ferreti M., Monti L. — Tetrah., 1974, v. 30, № 22, p. 4013.
6. Paul R. — Compt. Rend., 1934, v. 198, № 13, p. 1246.
7. Пат. 3419555 (1968), США/Jenkins H. — С. А., 1969, v. 71, 3278w.
8. Escalona H. J., Dominiques J. N. — Rev. Latinoam. Quim., 1981, v. 12, № 3—4, p. 138.
9. Brandon R. C., Derfer J. M., Boord C. E. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 5, p. 2120.
10. Riobe O., Gouin L., Herault V. — Bull. Soc. Sci. Bretagne, 1966, v. 41, № 3—4, p. 149.
11. Арбузов Б. А., Климовицкий Е. Н., Юлдашева Л. К., Ремизов А. Б., Лыгин А. В. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 2, с. 377.
12. Арбузов Б. А., Климовицкий Е. Н., Юлдашева Л. К., Ремизов А. Б. — Вопросы стереохимии. Респ. межвед. науч. сб., 1976, вып. 5, с. 37.—РЖХ, 1976, 19 Ж14.
13. Cousseau J., Gouin L. — Compt. Rend. Ser. C. 1969, v. 269, № 22, p. 1419.
14. Gouesnard J. P., Martin G. J. — Bull. Soc. Chim. France, 1969, № 12, p. 4452.
15. Jacobson M. — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 4, p. 1489.
16. Paul R., Riobe O., Мауру М. — Org. Synth., 1973, v. 53, p. 179.
17. Gouin L. — Ann. chim., 1960, v. 5, № 5—6, p. 529.
18. Riobe O. — Ann. chim., 1949, [12], v. 4, p. 593.
19. Julia M., Goffic F. — Bull. Soc. Chim. France, 1964, № 5, p. 1129.
20. Normant H. — Compt. Rend., 1955, v. 240, № 10, p. 1111.
21. Fictnt J. — Bull. Soc. Chim. France, 1956, № 1, p. 119.
22. Riobe O. — Compt. Rend., 1953, v. 236, № 20, p. 2073.
23. Jezo J. — Chem. Zvesti, 1975, v. 29, № 5, p. 714.

24. *Crombie L., Dardaganlar S. H., Simpson K. B.* — J. Chem. Soc., 1955, № 2, p. 1023.
25. *Riobe O.* — Compt. Rend., 1950, v. 231, № 23, p. 1312.
26. *Riobe O.* — Compt. Rend., 1948, v. 226, № 20, p. 1023.
27. *Paul R., Tchelitcheff S.* — Bull. Soc. Chim. Fr., 1948, № 11—12, p. 1199.
28. *Paul R., Riobe O.* — Compt. Rend., 1947, v. 221, № 7, p. 474.
29. *Crombie L., Harper S. H.* — J. Chem. Soc., 1950, № 10, p. 2685.
30. *Ansell M. F., Thomas D. A.* — J. Chem. Soc., 1957, № 7, p. 3302.
31. *Ansell M. F., Ducker J. W.* — J. Chem. Soc., 1961, № 12, p. 2219.
32. *Collins R. F., Davis M.* — J. Chem. Soc., 1961, № 5, p. 1863.
33. *Ansell M. F., Selleck M. E.* — J. Chem. Soc., 1956, № 4, p. 1238.
34. *Ansell M. F., Selleck M. E.* — J. Chem. Soc., 1958, № 3, p. 1167.
35. *Crombie L., Harper S. H.* — J. Chem. Soc., 1950, № 6, p. 1707.
36. *Crombie L., Gold J., Harper S. H., Stokes B. J.* — J. Chem. Soc., 1956, № 1, p. 136.
37. *Delaunay J.* — Compt. Rend., Ser. C, 1976, v. 282, № 8, p. 391.
38. *Parham W. E., Holmquist H. E.* — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 4, p. 1173.
39. *Paul R.* — Compt. Rend., 1944, v. 218, № 3, p. 122.
40. *Delaunay J., Lehouc A., Riobe O.* — Org. Magn. Reson., 1979, v. 12, № 5, p. 278.
41. *Riobe O.* — Compt. Rend., 1953, v. 236, № 22, p. 2152.
42. *Eccalona H. J., Dominiques J. N.* — Rev. Latinoam. Quim., 1981, v. 12, № 3—4, p. 136.
43. *Bestmann H. J., Koschätzky K. H., Schaetzke W., Suess J., Wostrowsky O.* — Liebigs Ann. Chem., 1981, № 9, p. 1705.
44. *Berti G., Catelani G., Monti L., Ventresca G.* — Tetrah., 1986, v. 42, № 14, p. 3973.
45. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И.* — ХГС, 1986, № 4, с. 465.
46. *Ansell M. F., Brown S. S.* — J. Chem. Soc., 1957, № 4, p. 1788.
47. *Normant H., Montalgne J. C.* — Compt. Rend., 1952, v. 235, № 25, p. 1676.
48. *Montalgne J. C.* — Ann. Chem., 1954, v. 9, № 3, p. 310.
49. *Menicagli R., Malanga C., Lardicci L., Tinucci L., Vecchiant S.* — Tetrah., 1982, v. 23, № 18, p. 1937.
50. *Menicagli R., Vecchiant S., Malanga C., Lardicci L.* — J. Org. Chem., 1984, v. 49, № 2, p. 313.
51. *Gouin L., Faroux M. C., Riobe O.* — Bull. Soc. Chim. France, 1966, № 7, p. 2320.
52. *Zelinski R., Louvar J.* — J. Org. Chem., 1958, v. 23, № 6, p. 807.
53. *Riobe O., Gouin L.* — Compt. Rend., 1961, v. 252, № 9, p. 1330.
54. *Woodyard J. D., Corbin D. H.* — Heterocycl. Chem., 1976, v. 13, № 3, p. 617.
55. *Riobe O.* — Compt. Rend., 1955, v. 240, № 16, p. 1648.
56. *Zelinski R., Yorka K.* — J. Org. Chem., 1958, v. 23, № 4, p. 640.
57. *Riobe O.* — Compt. Rend., 1971, v. 272, № 11, p. 1045.
58. *Godefroi E. F., Meek J. S., Clopton J. R.* — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 76, № 22, p. 5788.
59. Пат. 1322911 (1963). Фр. *Achard R., Morel J.* — С. А., 1963, v. 59, 11262c.
60. *Srivastava R. M., Brown R. K.* — Gazz. Chim. Ital., 1980, v. 110, № 9—10, p. 483.
61. *Bohlmann F., Kap-herr W.* — Chem. Ber., 1966, B 99, № 1, S. 148.
62. Пат. 367367 (1961). Япония *Hirukawa C.* — С. А., 1963, v. 58, 13919.
63. *Santucci L., Gilman H.* — J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 17, p. 4537.
64. *Korte F., Billox A., Helz R.* — Tetrah., 1962, v. 18, № 6, p. 657.
65. *Woods G. F., Sanders H.* — J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 12, p. 2483.
66. *Riobe O.* — Bull. Soc. Chim. France, 1951, № 11—12, p. 829.
67. *Лихошерстов В. М., Коньцова Л. П.* — Тр. Краснодар. политехн. инст. 1973, вып. 49, с. 48.
68. *Srivastava R. M., Brown R. K.* — Gazz. Chim. Ital., 1981, v. 110, № 9—10, p. 483.
69. *Crombie L., Harper S. H., Thompson D.* — J. Chem. Soc., 1951, № 11, p. 2906.
70. *Crombie L., Harper S. H., Newman F. C.* — J. Chem. Soc., 1956, № 10, p. 3963.

71. *Quennehen F., Normant H.* — *Compt. Rend.*, 1949, v. 228, № 15, p. 1301.
72. Пат. 176325 (1979), ЧССР/*Kahousova J., Sorm F., Romanuk M., Slama K.* — С. А., 1979, v. 91, P56820p.
73. Пат. 176663 (1979), ЧССР/*Kahousova J., Sorm F., Romanuk M., Slama K.* — С. А., 1979, v. 91, P56819n.
74. Пат. 2949971 (1980), ФРГ/*Manghtst E., Cascio G., Fregnan G. B., Ferni G.* — С. А., 1980, v. 93, 220843n.
75. *Ricart G., Barbry D., Glacet C., Couturier D.* — *Compt. Rend., Ser. c*, 1981, v. 292, № 3, p. 311.
76. Пат. 117677 (1983), Канада/*Sanemitsu Y., Mizutani M., Sumida S., Katoh H., Oshio H., Hashimoto S.* — С. А., 1984, v. 101, 23508q.
77. Пат. 2110823 (1972), Фр./*Plante-feve F., Descotes G.* — ИЗР, 1972, вып. 15, № 12, с. 137.
78. *Газизов М. Б., Разумов А. И., Гизатулина И. Х.* — ЖОХ, 1980, т. 50, вып. 6, с. 1421.
79. *Арбузов Б. А., Луговкин Б. П.* — ЖОХ, 1952, т. 22, вып. 7, с. 1193.
80. *Albonico S. M., Pizzorno M. T.* — *An. Asoc. Quim. Argent.*, 1982, v. 70, № 2, p. 271.
81. *Thiem J., Paulsen H. S.* — *Phosphorus*, 1975, v. 6, № 1, p. 51.
82. *Thiem J., Gunther M., Paulsen H.* — *Chem. Ber.*, 1975, B108, № 7, S. 2279.
83. *Тарнопольский Ю. И., Тарнопольская М. М., Белов В. Н.* — ЖОРХ, 1965, т. 1, вып. 5, с. 938.
84. *Тарнопольская М. М., Карелина Л. М.* — ХГС, рукопись деп. в ВИНТИ 17 ноября 1981 г., № 5268—81.
85. *Тарнопольская М. М., Карелина Л. М.* — *Изв. Высш. Учебн. Завед.*, 1984, т. 27, № 12, с. 1396.
86. *Тарнопольский Ю. И., Лапина Г. П., Наделяева А. К.* — ХГС, 1970, № 7, с. 871.
87. Пат. 76523 (1970), ГДР/*Muehlstaedt M., Duschek C.* — С. А., 1971, v. 75, 48907.
88. *Hurd C. D., Kimbrough R. D.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, v. 83, № 2, p. 236.
89. *Hurd C. D., Richardson A. J.* — *J. Org. Chem.*, 1967, v. 32, № 11, p. 3516.
90. *Hurd C. D., Kimbrough R. D.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, № 5, p. 1373.
91. *Sakurai H., Sakata Y., Hosomi A.* — *Chem. Lett.*, 1983, № 3, p. 409.
92. *Reetz M. T., Mueller-Starke H.* — *Liebigs Ann. Chem.*, 1983, № 10, S. 1726.
93. *Смит В. А., Смолякова И. П.* — *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1985, № 2, с. 485.
94. *Bates H. A., Deng Ping Nan* — *J. Org. Chem.*, 1983, v. 48, № 24, p. 4479.
95. *Ansell M. F., Thomas D. A.* — *J. Chem. Soc.*, 1958, № 3, p. 1163.
96. *Hurd C. D., Jenkins H.* — *Carbohydrate Res.*, 1966, v. 2, № 3, p. 240.
97. *Dimroth K., Klinzbech W., Soyka M.* — *Chem. Ber.*, 1966, B99, № 7, S. 2351.
98. *Hurd C. D., Moffat J., Rosnatt L.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, № 10, p. 2793.
99. *Sarel S., Rivlin J.* — *Tetrah. Lett.*, 1965, № 13, p. 821.
100. *Скворцова Г. Г., Козырев В. Г., Запунная К. В., Ким Д. Г.* — ХГС, 1970, № 4, с. 437.
101. *Поконова Ю. В.* — *Галондэфиры. М.—Л., Химия*, 1966, гл. 1.
102. *Tiers G. V. D.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, № 18, p. 4837.
103. Пат. 6614911 (1967), США/*A. H. Robins Co, Inc* — С. А., 1968, v. 68, P59559w.
104. *Вартанян С. А., Жамагорцян В. Н., Григорян Л. Г.* — *Изв. АН АрмССР, ХН*, 1964, т. 17, № 6, с. 682.
105. *Лихошерстов В. М.* — *Тр. Краснодар. политехн. ин-та*, 1979, № 97, с. 99.
106. *Ajullera R., Descotes G.* — *Bull. Soc. Chim. France*, 1966, № 10, p. 3323.
107. *Descotes G., Sinou D.* — *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, № 4, p. 1624.
108. *Gerecs A., Somogyi L.* — *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1960, t. 24, № 1, p. 73.
109. *Charlesworth E. H., Glesinger A.* — *Can. J. Chem.*, 1956, v. 34, № 3, p. 376.
110. *Gagnaire D.* — *Bull. Soc. Chim. France*, 1960, № 10, p. 1813.
111. *Decor J. P., Descotes D.* — *Bull. Soc. Chim. France*, 1970, № 8—9, p. 3112.
112. *Yasuda S., Ogasawara T., Kawabata S., Iwataki J., Matsumoto T.* — *Tetrah. Lett.*, 1969, № 47, p. 3969.

113. *Bakassian G., Descotes G., Slinou D.* — Bull. Soc. Chim. France, 1970, № 3, p. 1084.
114. Пат. 556646 (1974), Швейцария/*Demole E. P.* — РЖХ, 1975, 15Р117П.
115. *Геваза Ю. И., Купчик Н. П., Корнилов М. Ю., Станинец В. И.* — Укр. хим. ж., 1982, т. 48, № 1, с. 72.
116. *Srivastava R. M., Broun R. K.* — Can. J. Chem., 1970, v. 48, № 15, p. 2334.
117. *Ting P. C., Bartlett P. A.* — J. Am. Chem. Soc., 1984, v. 106, № 9, p. 2668.
118. *Макин С. М., Райфельд Ю. Е., Федоровская М. А., Зефирова Н. С.* — ЖОрХ, 1974, т. 10, вып. 3, с. 621.
119. *Поршнев Ю. Н., Терещенко Е. М., Мочалин В. Б., Титов В. В.* — ЖОрХ, 1974, т. 10, вып. 4, с. 853.
120. *Кругликова Р. И., Кралинина Л. Н.* — ХГС, 1972, № 7, с. 875.
121. *Макин С. М., Райфельд Ю. Е., Федоровская М. А., Зефирова Н. С.* — ХГС, 1974, № 12, с. 1613.
122. *Поршнев Ю. Н., Терещенко Е. М., Мочалин В. Б.* — ХГС, 1974, № 10, с. 1329.
123. *Макин С. М., Лихошерстов В. М., Шелемина М. И.* — ЖОХ, 1964, т. 34, вып. 6, с. 1809.
124. *Макин С. М., Лихошерстов В. М.* — ЖОрХ, 1965, т. 1, вып. 5, с. 832.
125. *Шаврыгина О. А., Макин С. М.* — Хим. фарм. ж., 1970, т. 4, № 3, с. 24.
126. *Sahu M., Aguilera R., Descotes G.* — Compt. Rend., Ser. C, 1966, v. 262, № 9, p. 766.
127. *Rlobe O., Martin J. P.* — Compt. Rend., Ser. C, 1969, v. 268, № 16, p. 1463.
128. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И.* — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 431.
129. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В.* — ХГС, 1986, № 11, с. 1457.
130. *Rlobe O.* — Compt. Rend., 1947, v. 225, № 6, p. 334.
131. *Bestmann H. J., Koschatzky K. H., Plenchette A., Sub J., Vostrowsky O., Liebig's Ann. Chem., 1982, № 3, S. 536.*
132. *Rlobe O.* — Bull. Soc. Chim. France, 1952, № 3-4, p. 305.
133. *Ansell M. F., Gadsby B.* — J. Chem. Soc., 1958, № 10, p. 3388.
134. *Voaden D. J., Schwurs M., Waters R. M., Jacobson M., Kelsner J.* — J. Agric. Food Chem., 1984, v. 32, № 4, p. 769.
135. *Voaden D. J.* — Synth. Commun., 1984, v. 14, № 1, p. 53.
136. *Hussan M. A.* — J. Chem. Soc. Pak., 1983, v. 5, № 2, p. 103.
137. *Cronbie L., Wyeill R. D.* — J. Chem. Soc. Chem. Com., 1984, № 16, p. 1056.
138. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В., Пиносян Г. А.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 24.
139. *Казарян П. И., Авакян О. В., Авакян С. В., Геворкян А. А.* — ХГС, 1985, № 9, с. 1189.
140. *Kivits G. A. A., Hira J.* — J. Heterocycl. Chem., 1975, v. 12, № 3, p. 577.
141. *Волинский Н. П., Щербакова Л. П., Гальперн Г. Д.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, № 10, с. 2299.
142. *Starr P. K., Weinberg D. S.* — J. Org. Chem., 1969, v. 34, № 11, p. 3592.
143. *Геворкян А. А., Баданян Ш. О., Казарян П. И., Манукян А. А.* — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 5, с. 426.
144. Пат. 3527770 (1970), США/*Starr P. R.* — С. А., 1970, v. 73, P10982.
145. *Вартамян С. А., Абеарян Э. А., Баданян Ш. О.* — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 8, с. 748.
146. *Куроян Р. А., Минасян С. А., Вартамян С. А.* — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 7, с. 559.
147. *Куроян Р. А., Саакова К. А., Вартамян С. А.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 9, с. 717.
148. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Хизанцян Н. М., Аракелян А. С., Пиносян Г. А.* — ХГС, 1981, № 8, с. 1025.
149. *Геворкян А. А., Баданян Ш. О., Казарян П. И.* — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 8, с. 671.

110. *Yamamoto K., Kimura G.*—Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 1967, v. 25, № 4, p. 317—С. А., 1967, v. 67, 11390m.
151. *Klages F., Jung H. A.*—Chem. Ber., 1965, B98, № 11, S. 3757.
152. *Stapp P. R., Drake C. A.*—J. Org. Chem., 1971, v. 36, № 4, p. 522.
153. *Геворкян А. А., Бадиян Ш. О., Манукян А. А.*—Арм. хим. ж., 1971, т. 25, № 8, с. 718.
154. *Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А.*—ХГС, 1986, № 9, с. 1286.
155. *Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А.*—ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 11, с. 2323.
156. *Hanschke E.*—Chem. Ber., 1955, B88, № 7, S. 1053.
157. *Colonge J., Bolsde P.*—Bull. Soc. Chim. France, 1956, № 5, p. 824.
158. Авт. свид. 513037 (1976), СССР/*Вольнский Н. П., Щербакова Л. П., Галперн Г. Д.*—Бюлл. изобр. № 17 (1976).
159. Пат. 423304 (1967), Япония/*Kimura G., Yamamoto K., Ito S.*—С. А., 1967, v. 67, P90672f.
160. *Anselmi C., Bertl G., Catelani G., Lecce L., Nontl L.*—Tetrah., 1977, v. 33, № 17, p. 2271.
161. *Stapp P. R.*—J. Org. Chem., 1970, v. 35, № 7, p. 2419.
162. Пат. 3681471 (1972), США/*Stapp P. R.*—С. А., 1972, v. 77, P125926c.
163. *Delaunay J., Lebois A., Riobe O.*—Bull. Soc. Chim. France, 1979, № 9—10, Pt 2, p. 547.
164. *Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А.*—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 44.
165. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И.*—Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 5, с. 296.
166. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Ахназарян А. А., Арау-маниян М. Г.*—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 104.
167. *Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А.*—ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 6, с. 1311.
168. Пат. 3931236 (1976), США/*Holtz H. D., Mahan J. E.*—С. А., 1976, v. 84, P105394.
169. *Levas M.*—Compt. Rend., 1964, v. 258, № 16, p. 4888.
170. *Черкасова В. А.*—Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л., ЛГУ, 1971, с. 127.

Армянский химический журнал, т. 42, № 9, стр. 591—595 (1989 г.)

УДК 542.951.4;547.424.23

СИНТЕЗ ДИАЛЛИЛОВЫХ И ДИПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ГЛИКОЛЕЙ

Э. С. АГАВЕЛЯН, О. С. ЩЕТИНСКАЯ и К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «РЕАХРОМ», Ереван

Поступило 29. VI. 1988

Проведены исследования по разработке удобных способов синтеза ряда аллиловых и пропаргиловых эфиров на базе ненасыщенных 1,4-гликолей в условиях межфазного катализа.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

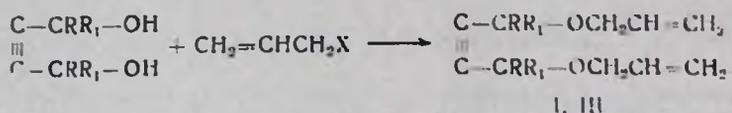
Известно, что моно-, диаллиловые и пропаргиловые эфиры находят широкое применение в различных областях народного хозяйства.

В литературе имеются данные по их синтезу алкилированием как спиртов, гликолей, фенолов аллильными и пропаргильными галогенидами, так и аллилата натрия дигалоидолефинами [1, 2].

Принимая во внимание возросший в настоящее время интерес к указанным эфирам, нами были проведены исследования по разработке удобных способов синтеза ряда аллиловых и пропаргильных эфиров на базе ненасыщенных 1,4-гликолей.

Из литературных данных было известно [3], что аллилирование бутандиола аллилбромидом в присутствии порошкообразной щелочи и каталитических количеств триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) приводит к продукту моноаллилирования с 50% выходом.

Наши исследования показали, что взаимодействие бутандиола с аллилбромидом в присутствии 35% водного раствора гидроксида натрия и каталитических количеств катамина АБ или ТЭБАХ приводит к исключительному образованию диаллилированного продукта I с высоким выходом.

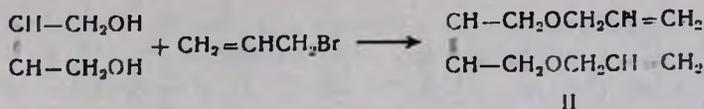


Как и следовало ожидать, реакция с аллилхлоридом протекает медленнее. Например, по данным ГЖХ анализа, в реакционной массе после 25 мин перемешивания содержание соединения I составляло 87% и лишь после 4 ч достигло 97%, тогда как в случае аллилбромида уже после окончания прикапывания содержание эфира I составляло 98%.

В отличие от бутандиола, в случае тетраметилбутиндиола и бутендиола в аналогичных условиях реакции, наряду с продуктами диаллилирования II, III, были выделены и продукты моноаллилирования, причем содержание последних в продуктах реакции в сильной степени зависит как от концентрации используемой щелочи, так и продолжительности реакции. Так, если при аллилировании тетраметилбутиндиола с использованием 35% водного гидроксида натрия моно- и диаллилированные продукты получают в соотношении 1,3:1, то при использовании 50% раствора это соотношение составляет 1:16, а KOH—1:9.

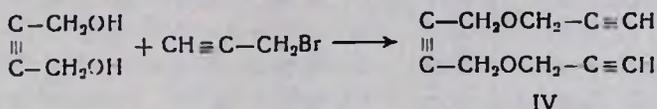
Сопоставляя данные, полученные по алкилированию бутандиола и тетраметилбутиндиола, можно предположить, что моноаллиловый эфир бутандиола реакционноспособнее моноэфира стерически затрудненного тетраметилбутиндиола.

Продукт моноаллилирования в очень незначительных количествах был выделен также и в реакции бутендиола с аллилбромидом. После 2-часового нагревания реакционной смеси соотношение продуктов моно- и диаллилирования составляло 1:22, и не менялось при более длительном нагревании.



Попытки проведения аллилирования в более мягких условиях оказались малоуспешными. Как показали опыты, взаимодействие бутиндиола с аллилбромидом в ацетоне в присутствии K_2CO_3 приводит к образованию моно- и диэфиров в соотношении 1,6:1 лишь с 30% выходом. Тетраметилбутиндиол в этих условиях вовсе не вступает в реакцию.

Нами осуществлено также пропаргилирование бутиндиола в условиях МФК, приведшее с 92% выходом к соответствующему дипропаргильовому эфиру IV, который зарекомендовал себя в качестве хорошего поглотителя в ряде газовыделяющих процессов.



Таким образом, нами разработаны удобные способы получения диаллиловых и дипропаргильовых эфиров ненасыщенных гликолей в условиях межфазного катализа.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе UR-20 в виде раздавленной капли между пластинками КВг. Чистота синтезированных веществ проверена хроматографированием на приборе ЛХМ-72, ДТП, колонка $150 \times 0,4$ см с 5% SE-30 на целите 545, с 3% OV-17 на хроматоне N-super, термостатирование $130-180^\circ$, газ-носитель — He, $40-60$ мл/мин.

1,4-Диаллилокси-2-бутин (I). К нагретой до $65-70^\circ$ смеси 35% раствора едкого натра (20 г NaOH и 40 мл H_2O), 5 г катамина AB и 8,6 г (0,1 моля) 2-бутин-1,4-диола при перемешивании в течение 20 мин прикапывают 48,4 г (0,4 моля) бромистого аллила. После окончания прикапывания реакционную массу перемешивают 1,5—2 ч при $65-70^\circ$. Затем охлаждают смесь до комнатной температуры, отделяют органический слой, водный экстрагируют 2×100 мл эфира. Вытяжки соединяют, промывают водой до нейтральной реакции и сушат над CaCl_2 . Получают 13,7 г (82%) соединения I, т. кип. $78-79^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,4660, d_4^{20} 0,9507. Найдено, %: С 72,38; Н 8,40. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 72,26; Н 8,49. ИК спектр, ν , см^{-1} : 930, 993, 1654, 3023, 3090 ($\text{C}=\text{C}$), 1060, 1130 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Здесь и в остальных опытах остаток после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Константы синтезированных соединений I—IV приведены в таблице.

1,4-Диаллилокси-2-бутен (II). Аналогичным образом из смеси 35% раствора NaOH, 5 г катамина, 8,8 г (0,1 моля) 2-бутен-1,4-диола

Характеристики соединений I-IV

Таблица

Соединение	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., С.м.м	$\frac{n_D^{20}}{d_4^{20}}$	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, ν , см ⁻¹	ПМР спектр, δ , м. д. (J, Гц)
					С	Н	С	Н		
I	C ₁₀ H ₁₁ O ₂	82	78-79.3	$\frac{1,4669}{0,9507}$	72,38	8,40	72,26	8,49	930, 993, 1654, 3023, 3090 (C-C), 1060, 1130 (C-O-C)	3,95 д. т. (4H, OCH ₂ CH ₂), J _{III} ¹ = 5,5 Гц, J _{III} ² = 1,5 Гц, 4,12 с (4H, OCH ₂), 5-5,4 м (4H, CH ₂ -), 5,6-6 м (2H, CH)
II	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	77	78-80.3	$\frac{1,4575}{0,9330}$	71,35	9,60	71,39	9,51	925, 996, 1656, 3025, 3085 (C-C), 1063, 1145 (C-O-C)	3,7-4 м [8H, -CH ₂ -OCH ₂], 4,9-5,4 м [4H, CH ₂ -], 5,6-6,1 м [4H, CH-]
III	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	70	72-73.3	$\frac{1,4470}{0,8816}$	75,50	10,15	75,61	9,97	920, 995, 1652, 3020, 3090 (C-C), 1055, 1153 (C-O-C)	1,4 с (12H, C(CH ₃) ₂), 3,95 д. т. (4H, OCH ₂), J _{III} ¹ = 5,5 Гц, J _{III} ² = 1,5 Гц, 4,5-5,3 м (4H, =CH ₂), 5,6-6,0 м (2H, CH)
IV	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	92	86-87.1	$\frac{1,4810}{0,9507}$	74,37	6,33	74,05	6,21	2125, 3300 (C≡C), 1065, 1135 (C-O-C)	1,66 т (2H, -C≡CH, J _{III} = 2,5 Гц), 4,18 д (4H, OCH ₂), J _{III} = 2,5 Гц, 4,22 с (4H, OCH ₂ -C≡C-CH ₂ -O)

и 48,4 г (0,4 моля) бромистого аллила в течение 2 ч при 67—70° получают 13 г (77%) соединения II, т. кип. 78—80°/3 мм; n_D^{20} 1,4575, d_4^{20} 0,9350. Найдено, %: С 71,35; Н 9,60. $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено, %: С 71,39, Н 9,59. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 925, 996, 1656, 3025, 3085 (C=C), 1063, 1145 (C—O—C).

В аналогичных условиях из 12,5 г (0,1 моля) 1,4-дихлор-2-бутена и 23,2 г (0,4 моля) аллилового спирта в течение 3 ч при 50—52° получают 14 г (83%) соединения II.

2,5-Диаллилокси-2,5-диметилгексин-3 (III). К смеси 50% раствора едкого натра (40 г NaOH и 40 мл H_2O), 5 г катамина АБ и 14,2 г (0,1 моля) 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола при перемешивании в течение 2 ч прикапывают 48,4 г (0,4 моля) бромистого аллила при 78—80°. Смесь перемешивают 4 ч при 80°. Получают 15,5 г (70%) эфира III, т. кип. 72—73°/3 мм, n_D^{20} 1,4470, d_4^{20} 0,8816. Найдено, %: С 75,50; Н 10,15. $C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено, %: С 75,63; Н 9,97. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 920, 995, 1652, 3020, 3090 (C=C), 1065, 1153 (C—O—C).

Из смеси, обогащенной продуктом моноалкилирования, при помощи препаративного ГЖХ выделяют моноаллиловый эфир тетраметилбутиндиола-1,4, элементный анализ которого подтверждает его индивидуальность. Найдено, %: С 72,38; Н 10,02. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено, %: С 72,49; Н 9,95.

1,4-Дипропаргилокси-2-бутин (IV). К смеси 35% раствора NaOH, 6 г катамина АБ и 8,6 г (0,1 моля) 2-бутин-1,4-диола при 70° в течение 25 мин прикапывают 47,6 г (0,4 моля) пропаргилбромида. Затем реакционную смесь перемешивают 2 ч при 75°. Получают 15 г (92%) эфира IV, n_D^{20} 1,4840, d_4^{20} 0,9507. Найдено, %: С 74,37; Н 6,33. $C_{10}H_{10}O_2$. Вычислено, %: С 74,05; Н 6,21. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300, 2125 (C≡C); 1065, 1135 (C—O—C).

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ԴԻԱԼԻԼ- և ԴԻՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Է. Ս. ԱՂԱՎԵԼՅԱՆ, Օ. Ս. ՇԶԵՏԻՆՍԿԱՅԱ և Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՅԱՆ

Կատարված են շահագեցած 1,4-գլիկոլներից ալիլային և պրոպարգիլային շարքի եթերների սինթեզի ճատչելի եղանակի մշակման հետազոտություններ միջֆազային կատալիզի պայմաններում:

SYNTHESIS OF DIALLYL AND DIPROPARGYL ETHERS OF UNSATURATED GLYCOLS

E. S. AGHAVELIAN, O. S. SHCHETINSKAYA and K. A. KURGHINIAN

A new method of preparation of diallyl and dipropargyl ethers of unsaturated 1,4-glycols under conditions of interface catalysis has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Воронина Т. А., Фомина Н. Б. — ЖПХ, 1982, № 5, с. 1135.
2. Караев С. Ф., Гараева Ш. В. — Усп. хим., 1980, № 9, с. 1774.
3. Кузнецов Н. В., Красавцев И. И. — Укр. хим. ж., 1979, № 2, с. 158.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОКСАМИНА С-60, ИНИЦИИРОВАННОЙ ДИНИТРИЛОМ АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

А. С. АСЛНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН и Н. М. БЕПЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 IV 1988

Изучены закономерности полимеризации метилметакрилата в водных растворах *N*-октадецил-*N,N*-ди(полнооксипэтиленгликоль) амина, иницированной динитрилом азоизомасляной кислоты. Показано, что по сравнению с гомогенной при эмульсионной полимеризации скорость иницирования меньше, а энергия активации больше. Установлена симбатность между структурными изменениями мицелл и кинетикой полимеризации метилметакрилата. Рассмотрены закономерности изменения размеров полимерно-мономерных частиц в зависимости от концентрации ингредиентов и глубины превращения мономера.

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

В работе [1] нами были изучены кинетические закономерности эмульсионной полимеризации (ЭП) метилметакрилата (ММА) с применением в качестве эмульгатора *N*-октадецил-*N,N*-ди(полнооксипэтиленгликоль) амина [оксамина С-60; ОКА] среднего состава $C_{238}H_{479}NO_{110}$, а в качестве инициатора — персульфата калия (ПК). Как показано в работах [1, 2], на кинетику ЭП влияют как структурные изменения, происходящие в водных растворах ОКА, так и увеличение скорости распада ПК вследствие его взаимодействия с ОКА (как третичного амина).

В данной работе в качестве инициатора применялся динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), который непосредственно не реагирует с третичными аминами [3]. Это дает возможность изучить в целом влияние структурных изменений раствора ОКА на кинетику ЭП, исключив непосредственное взаимодействие ОКА с инициатором.

Методы исследования и очистки компонентов описаны в работах [1, 3, 4]. Измерения проводились при $60 \pm 0,1^\circ$. В качестве ингибитора применялся маслорастворимый стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-бензил-пиперидин-1-оксид. Соотношение фаз мономер:вода-1:3.

Для доказательства отсутствия взаимодействия между ДАК и ОКА нами было изучено влияние ОКА на акт иницирования. Исследования показали, что существует строгая линейная зависимость между индукционными периодами и концентрациями ингибитора (рис. 1); она не зависит от концентрации ОКА, которая изменялась в интервале 0,2—6,0% от массы водной фазы. Эти данные показывают, что ДАК не взаимодействует как непосредственно с ОКА, так и с его мицеллами, следовательно, ОКА практически не влияет на скорость иницирования. Как

при гомогенной, так и при эмульсионной полимеризации скорость иницирования зависит от концентрации ДАК в первой степени:

$$W_i = K_i [\text{ДАК}], \quad (1)$$

причем значение W_i гомогенной полимеризации ММА примерно в 1,7 раза больше, чем при его эмульсионной полимеризации. Энергия активации иницирования (E_i) в эмульсиях равна ~ 144 кДж/моль, что значительно больше, чем E_i в массе (~ 126 кДж/моль) [5]. Аналогичные данные получены и в [4] при изучении полимеризации стирола в массе и в водных эмульсиях, также иницированной ДАК.

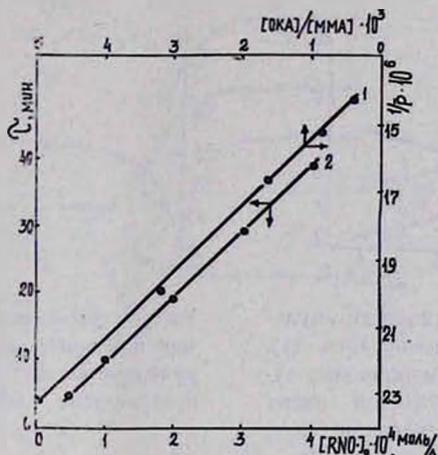


Рис. 1. Зависимости степени полимеризации от соотношений концентрации (моль/л) ОКА:ММА (1) и индукционных периодов от концентрации ингибитора (2): ДАК = 0,3%; ОКА = 2%; $t = 60^\circ$; конв. — 50%.

Исследования показали, что на кривых рис. 2 при концентрации ОКА $\sim 1\%$ наблюдается излом, причем характер зависимости скорости от концентраций ОКА до и после излома не меняется. На основании данных таблицы получается, что $W_n \sim [\text{ДАК}]^{0,22}$. Следовательно, зависимость скорости ЭП от концентрации ОКА и ДАК можно выразить уравнением:

$$W_n = K[\text{ОКА}][\text{ДАК}]^{0,22}, \quad (2)$$

где значения K в интервале концентрации ОКА до излома больше, чем после излома. Энергия активации реакции иницирования (144 кДж/моль) и полимеризации (77 кДж/моль), определенная на основании данных таблицы, в интервалах концентраций ОКА до и после излома одинакова. Таким образом, изменение константы скорости эмульсионной полимеризации ММА обусловлено изменением её энтропийного фактора.

Сопоставление данных, приведенных в работах [1, 2] и иллюстрированных на рис. 2, приводит к заключению, что независимо от природы мономера (метилметакрилат или стирол) и инициатора (ПК или ДАК) зависимость скорости ЭП и размеров полимерно-мономерных

частиц от концентрации ОКА аналогичны и при концентрации ОКА $\sim 1\%$ (от массы водной фазы) наблюдается излом на кривых, изображающих указанные зависимости. Примерно при этой же концентрации ОКА на кривых зависимости поверхностного натяжения, вязкости, плотности, pH системы и электропроводности от концентрации ОКА также наблюдается излом, являющийся следствием структурных изменений мицелл [2]. А как известно [6—8], от этих параметров зависит скорость ЭП. Таким образом, кинетика ЭП изученных мономеров в основном зависит от структурных изменений, происходящих в водных растворах ОКА.

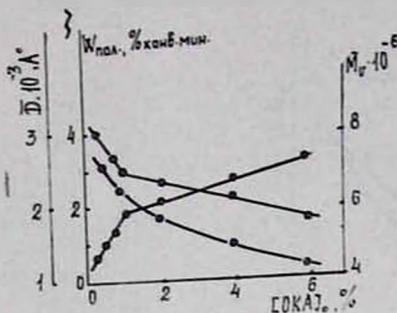


Рис. 2. Зависимости скорости эмульсионной полимеризации ММА (1), размеров полимерно-мономерных частиц (2) и молекулярной массы ПММА (3) от концентрации ОКА: ДАК = 0,3%; $t = 60^\circ$; конв. — 50%.

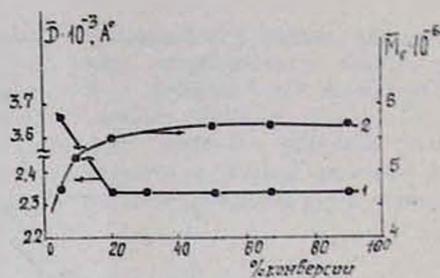


Рис. 3. Зависимости размеров полимерно-мономерных частиц (1) и молекулярной массы ПММА (2) от глубины превращения ММА: ДАК = 0,3%; ОКА = 2%; $t = 60^\circ$.

С ростом концентрации ОКА и ДАК молекулярная масса полиметакрилата (ПММА) уменьшается (рис. 2, табл.). Если в случае ДАК это связано с актом иницирования, то в случае ОКА есть основание предположить, что он участвует и в акте передачи цепи, что наблюдается также в присутствии третичных аминов [9]. На основании данных рис. 1 по формуле (3) [10] определялась константа передачи цепи через ОКА (C_s):

$$1/P = 1/P_0 + C_s [S]/[M] \quad (3)$$

Оказалось, что при 60° C_s равна $1,9 \cdot 10^{-3}$.

Таблица

Влияние концентрации ДАК и температуры на скорости иницирования и ЭП метилметакрилата на среднюю молекулярную массу (M) ПММА и размеры полимерно-мономерных частиц: $[ОКА] = 2\%$;
 $[RNO] = 2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $t = 60^\circ$; конв. — 50%

[ДАК], %	$W_{п.}$, % конв. · мин ⁻¹	$D \cdot 10^{-3}$, Å	$M \cdot 10^{-6}$	t , °C	τ , мин	$W_i \cdot 10^4$, моль/л · мин	$W_{п.}$, % конв. · мин ⁻¹
0,6	2,5	2,25	4,3	70	5	0,534	4,78
0,3	2,2	2,34	5,7	60	27	0,039	2,2
0,15	1,85	2,40	7,2	55	58	0,046	1,6
0,06	1,52	2,45	8,1	50	120	0,022	0,97

В случае неионогенных эмульгаторов размеры полимерно-мономерных частиц мало зависят от степени превращения мономера [6]. Наши исследования показали, что при применении в качестве инициатора ДАК и эмульгатора ОКА размеры полимерно-мономерных частиц и молекулярная масса ПММА, начиная примерно с 20% конверсии, практически не меняются (рис. 3). При низких конверсиях (до 20%) размеры полимерно-мономерных частиц уменьшаются (рис. 3), что, по-видимому, обусловлено дроблением капелек эмульсии, возможно, связанным с изменением плотности и вязкости мономерной фазы [7, 8].

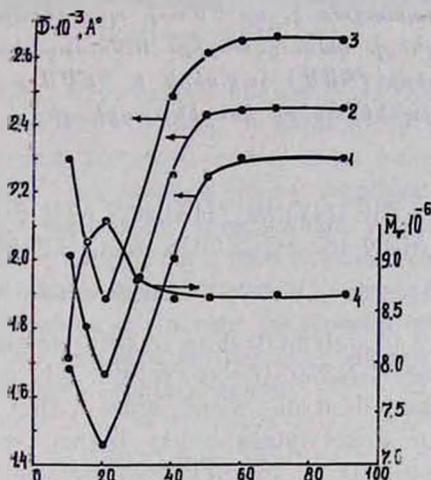


Рис. 4. Зависимости размеров полимерно-мономерных частиц (1—3) и молекулярной массы ПММА (4) от глубины превращения: ОКА = 2%/г; $t = 60^\circ$; ПК = $2,5 \cdot 10^{-3}$ (1), $5,0 \cdot 10^{-3}$ (2, 4), $10 \cdot 10^{-3}$ (3) моль/л.

В случае персульфата калия при низких конверсиях (до 20%) также происходит уменьшение размеров полимерно-мономерных частиц, однако при дальнейшей полимеризации их размеры начинают увеличиваться, а начиная с 60% превращения мономера они практически не изменяются (рис. 4), что, по-видимому, связано с взаимодействием персульфата калия с ОКА. Известно [11], что при взаимодействии персульфата калия с оксигетилированными цепями последние разрываются с образованием формальдегида (в преобладающем количестве) и ацетальдегида (в меньшем количестве). Продукты взаимодействия ПК с ОКА менее поверхностно-активны, чем ОКА, и с ростом их концентрации размеры полимерно-мономерных частиц увеличиваются, что также подтверждается экспериментально (рис. 4). Необходимо учитывать изменение и структурно-механических свойств адсорбционных слоев полимерно-мономерных частиц, что тоже может привести к укрупнению последних.

При ЭП на молекулярную массу влияют также размеры полимерно-мономерных частиц. При сопоставлении экспериментальных данных (рис. 3, 4) можно сделать вывод, что уменьшение размеров полимерно-мономерных частиц приводит к уменьшению скорости обрыва цепи, а следовательно, и к увеличению молекулярной массы ПММА.

ԱԶՈՒԶՈՎԱՐԱԳԱԹՔՎԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԶԱՐՈՒՑՎԱԾ ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ
ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՕՔՍԱՄԻՆ-60-Ի
ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՆԵՑԻՈՒՄ

Ա. Ս. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ի. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ԱԻԿԴ-ով չարուցված ՄՄԱ-ի պոլիմերման օրինա-
չափովթյունները N-օկտադեցիլ-N,N-դի(պոլիօքսիէթիլենգլիկոլ)ամինի (օքսա-
մին C-60) (ՕՔԱ) ջրային լուծույթում:

Ցույց է տրված, որ համեմատած հոմոգեն պայմանների հետ էմուլսիոն
պոլիմերման (էՊ) չարուցման արագությունը փոքր է, իսկ ակտիվացման
էներգիան՝ մեծ: Հաստատված է, որ ՄՄԱ-ի պոլիմերման կինետիկան կախ-
ված է ՕՔԱ-ի միցելների կառուցվածքից: Ուսումնասիրված է պոլիմեր-մո-
նոմերային մասնիկների (ՊՄՄ) չափսերի և ՊՄՄԱ-ի մոլեկուլային զանգ-
վածի կախումը կոմպոնենտների կոնցենտրացիայից և մոնոմերի փոխարկ-
ման աստիճանից:

THE KINETICS OF METHYLMETHACRYLATE POLYMERIZATION-
INITIATED WITH AIBN IN AQUEOUS SOLUTIONS OF OXAMINE-60

A. S. ASLANIAN, I. S. HAROUTYUNIAN and N. M. BEYLERIAN

The regularities of polymerization of methylmethacrylate in aqueous
solutions of N-octadecyl-N,N-di(polyoxyethylenglycol)amine, initiated by
AIBN have been studied. It has been shown, that emulsion polymeri-
zation proceeds with lower rate and has higher activation energy than
homogeneous polymerization. Interrelations between structural changes
of micelles and the kinetics of methylmethacrylate polymerization have
been established. The dependences of polymer-monomer particles' size
variations on concentrations of ingredients and on monomer conversion
degree have been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Асланян А. С., Арутюнян Р. С., Акопян Г. Д., Бейлерян Н. М. — ВМС, Б, 1985, т. 27, № 6, с. 470.
2. Акопян Г. Д. — Зависимость кинетики некоторых химических реакций и эмульсионной полимеризации стирола от структуры мицелл N-октадецил-N,N-ди(полиоксизтиленгликоль)амина. Автореферат дисс. на соискание уч. степени, канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1981, с. 127.
3. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Авакян А. К. — Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), 1970, вып. 3, с. 72.
4. Арутюнян Р. С., Налбандян Дж. М., Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 5, с. 1055.
5. Бейлерян Н. М., Погосян Ж. А. — Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), 1974, № 2, с. 118.
6. Елисеева В. И. — Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980.
7. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 408.
8. Seymour R. V., Owen D. R., Tinnerman M. N., Losada C. J. — Amer. Chem. Soc. Polym. Repr., 1975, v. 16, № 1, p. 261.
9. Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 10, с. 842.
10. Оудиан Дж. — Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, с. 195.
11. Геворкян М. Г., Погосян С. П., Пирумян Г. П., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 6, с. 434.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.284

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ КАК МЕРА АГРЕГИРОВАННОСТИ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗОЛЕЙ

Л. И. АРУТЮНЯН, Н. П. ТУМАНЯН и Г. Г. БАЛАЯН

Армянский филиал ВНИИ «Реахром», Ереван

Поступило 17 IX 1987

Одними из важных параметров кремнезольей, определяющих их целевое назначение, являются размер и пористость частиц, распределение частиц по размерам, наличие агрегатов из индивидуальных частиц [1]. Выявление этих параметров часто требует использования специальных методик, в частности, электронной микроскопии.

Настоящая работа проведена с целью выявления возможности использования характеристической вязкости кремнезольей как меры оценки степени агрегированности частиц дисперсионной фазы.

Известно [2], что характеристическая вязкость растворов ($[\eta]$) определяется следующим соотношением:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}, \quad (1)$$

где η и η_0 — вязкость раствора и растворителя, соответственно; c — концентрация раствора, выраженная в г/см³. Отсюда $[\eta]$ имеет размерность, выраженную в см³/г.

Для растворов, содержащих твердые частицы

$$[\eta] = v \frac{v}{M}, \quad (2)$$

где v — объем частицы, M — масса одной частицы, v — коэффициент, зависящий от формы частиц.

Для сферических частиц $v = 2,5$. При отклонении формы частиц от сферической v растет.

Характеристическая вязкость коллоидных растворов является мерой потерь энергии, вызванных вращением частиц в среде растворителя. Именно поэтому $[\eta]$ должна быть чувствительна к процессу агрегации частиц в коллоидных системах. Известно [1], что дисперсная фаза в кремнезольях представляет собой достаточно жесткие частицы сферической формы. При их агрегации должно наблюдаться увеличение $[\eta]$ кремнезольей вследствие того, что, во-первых, агрегаты по форме могут сильно отличаться от сферической, во-вторых, при вращательном движении агрегатов вместе с ними увлекается и часть растворителя, масса которого в уравнениях (1) и (2) не учитывается; следовательно, потери энергии на вращательное движение растут. Та-

ким образом, используя экспериментальные значения $[\eta]$ и уравнение (2), может быть оценена плотность частиц дисперсной фазы. Сравнивая ее с теоретической плотностью, можно получить информацию об агрегированности частиц коллоидной системы. При этом следует иметь в виду, что оцениваемая по уравнению (2) плотность является кажущейся.

Высказанные предположения были экспериментально проверены на зарубежных монодисперсных кремнезольях с плотными индивидуальными частицами и кремнезольях, синтезированных нами в условиях, обеспечивающих наличие плотных сферических частиц с различной степенью агрегирования. Синтез проводили способом, описанным в работе [3]. При этом, поддерживая постоянными параметры синтеза — температуру (близкую к 100°), скорость подпитки, концентрацию растворов поликремневой кислоты (ПКК) по диоксиду кремния (4,0 масс.%) и т. д. — варьировали лишь временем старения растворов ПКК, используемых на стадии роста частиц кремнезольей. Старение растворов ПКК происходило при комнатной температуре.

Кроме характеристической вязкости кремнезольей, определяемой при 25° с помощью капиллярного вискозиметра типа Уббелюде, контролировали также величину pH кремнезольей и удельную поверхность частиц ($S_{уд.}$) по методике, изложенной в работе [4].

Полученные результаты представлены в таблице. Здесь же приведена рассчитанная на основе измерений $[\eta]$ плотность частиц (агрегатов) различных кремнезольей (d).

Таблица

Некоторые параметры, характеризующие кремнезольи

Время старения ПКК	$S_{уд.}, м^2/г$	pH	$[\eta], см^3/г$	$d, г/см^3$
Свежеприготовл.	260	8,4	1,5	1,7
24 ч	350	7,8	3,3	0,8
72 ч	485	7,0	8,5	0,3
Золь марки „Ludox LS“	250	8,4	1,4	1,8

Следует отметить, что рассчитанная плотность ряда других зарубежных кремнезольей с плотными сферическими частицами оказалась в интервале $1,7 \div 2,0 г/см^3$. Некоторое отличие рассчитанной плотности частиц SiO_2 от теоретической ($2,2 г/см^3$) связано, видимо, с наличием на поверхности коллоидных частиц так называемого геля-слоя и с некоторой агрегированностью частиц.

Данные таблицы показывают, что $[\eta]$ очень чувствительна к наличию агрегатов в коллоидной системе. Наименьшее ее значение обнаруживается в кремнезольях, полученных на основе свежеприготовленных растворов ПКК (в условиях образования плотных индивидуальных частиц). Старение ПКК приводит к получению кремнезольей с мелкими частицами, сильно склонными к агрегированию, что и

проявляется измерениями $[\eta]$. При этом падает и величина рН кремнезоль.

Для выявления возможного влияния величины рН кремнезоль на $[\eta]$ все образцы были приведены деионизацией на катионите КУ-2-8 в H^+ -форме к рН 2,7. При этом измеренные величины $[\eta]$ не изменились. Отсюда можно заключить, что частицы в агрегатах достаточно прочно связаны друг с другом, а агрегаты образуются, скорее всего, в процессе синтеза кремнезоль.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования характеристической вязкости как меры оценки агрегированности частиц кремнезоль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. — Химия кремнезема. М., Мир, 1982, ч. 2, 712 с.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. — Структура макромолекул в растворах. М., Наука, 1964, 720 с.
3. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Лескин В. В., Павлов А. И. — Колл. ж., 1976, т. 38, с. 1205.
Sears G. W. — *Analyt. Chem.*, 1956, v. 28, № 12, p. 1981.

Армянский химический журнал, т. 42, № 9, стр. 603—605 (1989 г.)

УДК 546.73+546.56+546.72+546.71+546.47

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С НЕКОТОРЫМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

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

Ереванский государственный университет

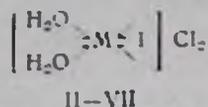
Поступило 23 VII 1986

Настоящая работа посвящена получению и изучению комплексных соединений $Cu(II)$, $Mn(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ и $Cd(II)$ с 4-хлор-7-фенил- β -морфолилпропиофеноном — $C_{11}H_{20}O_2NCl$ (I). Полученные соединения представляют мелкокристаллические, устойчивые на воздухе длительное время порошки с характерным для каждого металла цветом.

Структура этих комплексов следует из полученных экспериментальных данных (табл.). Так, на основании изучения молярной электропроводности водных растворов комплексов установлено, что они являются электролитами. Измерение электропроводности растворов показало, что комплексы в воде практически полностью диссоциированы на ионы.

В ИК спектрах частоты колебаний двойной связи $C=O$ смещены на 50—70, связи $C-N$ — на 35—50 cm^{-1} при переходе от свободного

лиганда I к комплексам. Исходя из вышензложенного можно предложить следующее строение комплексов:



где II. M=Cu; III. M=Mn; IV. M=Ni; V. M=Zn; VI. M=Cd; VII. M=Co.

При этом характер координации зависит от природы центрального атома, его координационного числа, прочности связи с данным атомом лиганда, расположения донорных атомов в молекуле лиганда.

Как видно из данных таблицы, эффективный магнитный момент выделенного комплекса меди находится в пределах нормальных значений для системы $S\frac{1}{2}$. Следовательно, в процессе комплексообразования степень окисления меди (II) сохраняется.

Комплекс марганца (II) оказался с магнитным моментом, близким к чисто спиновому значению. У никеля (II) восемь 3d электронов распределяются между пятью 3d орбиталями таким образом, что два электрона остаются неспаренными, и комплекс должен иметь магнитный момент порядка 2,82—2,83 МБ, что полностью согласуется с полученными экспериментальными данными (табл.). Полученные комплексы, кроме соединений V и VI, парамагнитны и их можно рассматривать как высокоспиновые соединения.

Таблица

Некоторые константы полученных комплексов

Соединение	Плотность, г/см ³	Мол. объем, см ³	рН водного раствора	Электропроводность Ом ⁻¹ ·см ² · ·моль ⁻¹	ИК спектр, см ⁻¹		M _{эфф.} МБ
					ν _{C=O}	ν _{C-N}	
I	0,973	338,61	—	—	1710	1209	—
II	2,359	211,95	6,6	315	1640	1150	1,870
III	2,317	212,12	6,6	335	1665	1160	5,611
IV	2,354	210,36	6,7	330	1660	1155	2,871
V	2,205	227,60	6,8	340	1650	1165	—
VI	2,300	238,65	6,6	320	1645	1155	—
VII	2,277	217,56	6,7	330	1650	1150	4,711

Изучение термического разложения полученных комплексов показало, что их термолитз осуществляется, как правило, в три стадии. Первая стадия соответствует дегидратации комплексов в интервале температур 90—100°, вторая—разложению органического лиганда (210—250°) и третья—превращению безводной соли в оксид соответствующего металла (570—600°).

Экспериментальная часть

К теплому этанольному раствору хлоридов соответствующих металлов при непрерывном перемешивании по каплям прибавляют этанольный раствор лиганда (молярное отношение 1 : 1). Выпавший осадок фильтруют, промывают этанолом, эфиром, сушат и анализируют [1—4]. Для доказательства индивидуальности полученных соединений II—VII применили рентгенофазовый анализ [5, 6] и данные ИК спектроскопии [7, 8]. Изучено термическое разложение полученных соединений, а также измерена их молярная электропроводность и pH водных растворов [9]. Проверена зависимость магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля при комнатной температуре [10]. Все соединения разлагаются при плавлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамян А. А.* — Совместное количественное микроопределение элементов в органических соединениях. Ереван, АН АрмССР, 1974, с. 136.
2. *Абрамян А. А., Саркисян Р. С.* — Количественный микроэлементарный анализ органических соединений. Ереван, Айпетрат, 1963, с. 85, 176.
3. *Абрамян А. А., Погосян Л. Е.* — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 3, с. 188.
4. *Погосян Л. Е., Абрамян А. А.* — Молодой научный работник, 1977, ЕГУ, № 26, с. 145.
5. *Линсон Г., Стилл Г.* — Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., 1972, с. 210.
6. *Божий Г. Б., Порай-Кошиц М. А.* — Рентгеноструктурный анализ. М., МГУ, 1964, т. 1, с. 489.
7. *Кросс А.* — Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., ИЛ, 1961, с. 110.
8. *Накомато К.* — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 401.
9. *Паулик Р., Паулик Я., Эрдей Л.* — Новый комплексный термоаналитический метод. Будапешт, 1958, с. 124.
10. *Селвуд С.* — Магнетохимия. М., 1958, с. 21.

Армянский химический журнал, т. 42, № 9, стр. 605—608 (1989 г.)

УДК 547.333/4+620.197.3:

СИНТЕЗ НОВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

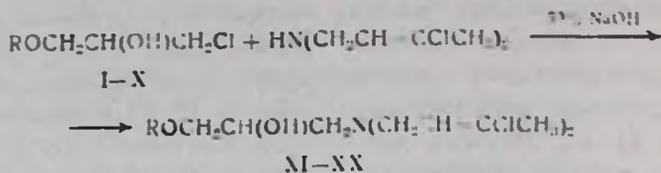
Т. Р. МЕЛИКЯН, Д. Г. РАФАЕЛЯН, Н. В. ГАНДЖАЛЯН,
А. Р. МИКАЕЛЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 9 IX 1988

Из литературы известно, что эффективность органических ингибиторов кислотной коррозии в основном обусловлена наличием в составе молекул функциональных групп, способных адсорбироваться на поверхности металла [1, 2]. С этой целью нами синтезирован ряд новых

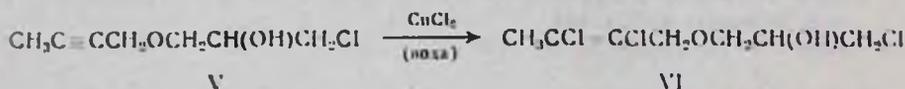
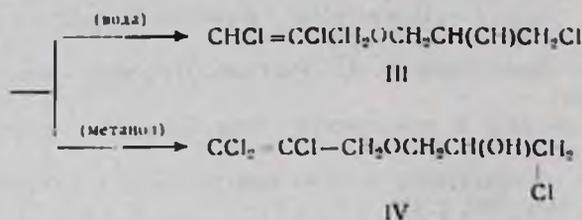
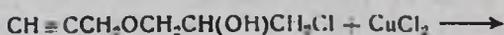
азотсодержащих ингибиторов, одновременно включающих в себе несколько адсорбционных центров. Синтез их осуществлен взаимодействием хлоргидринов с *N,N*-ди-3-хлор-2-бутиламинном.



XI. R—CH₂C≡CH; XII. C(CH₃)₂C≡CH; XIII. CH₂CCl=CHCl;
 XIV. CH₂CCl=CCl₂; XV. CH₂C≡CCH₃; XVI. CH₂CCl=CClCH₃;
 XVII. C(CH₃)₂C≡CCH=CH₂; XVIII. C₇H₁₅; XIX. C₈H₁₇; XX. C₆H₅.

Оксиаминоэфиры XI—XX получают с высокими выходами.

Исходные хлоргидрины синтезированы взаимодействием соответствующих спиртов с эпихлоргидрином [3]. Необходимо отметить, что хлоргидрины III, IV и VI получают селективным хлорированием хлорной медью соединений I и V.



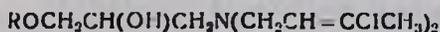
Гравиметрическим методом исследованы ингибирующие свойства оксиаминоэфиров XI—XX. Испытания проводились на стали марки Ст. 3 в 14% соляной кислоте при 100°, концентрации ингибитора 1% (табл. 1).

Данные табл. 1 показывают, что все синтезированные оксиаминоэфиры XI—XX являются эффективными ингибиторами кислотной коррозии. Как и следовало ожидать, большей активностью обладает соединение XI благодаря высокой адсорбционной способности концевой ацетиленовой группы. При замене двух атомов водорода в метиленовой группе на метильные (соед. XII) защитные свойства понижаются, что, по-видимому, объясняется уменьшением электронного взаимодействия тройной связи с поверхностью металла вследствие стерических затруднений, создаваемых метильными группами. Соединения XV и XVII, содержащие внутреннюю ацетиленовую связь, своими ингибирующими свойствами несколько уступают соединению XI. Селективное хлорирование ацетиленовой группы, приводящее к получению

хлорзамещенной двойной связи (XIII, XIV, XVI), заметно ухудшает ингибирующую активность. Соединения XVIII, XIX, XX, содержащие гептильную, циклогексильную и фенильную группы, соответственно, обладают сравнительно низкими защитными свойствами.

Таблица 1

Результаты гравиметрических исследований соединений



Соединение	Скорость коррозии, г/м ² ч	Ингибиторный эффект	Степень защиты, %
Без ингибитора	2084		
XI	8	260,5	99,62
XII	16	130,2	99,23
XIII	45	46,3	97,84
XIV	60	34,7	97,12
XV	21	99,2	98,99
XVI	32	65,1	98,46
XVII	18	116,8	99,13
XVIII	44	47,3	97,89
XIX	69	30,2	96,69
XX	35	59,5	98,32

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20.

1-(1',2'-Дихлорэтинил)метокси-3-хлорпропан-2-ол (III). Смесь 14,8 г (0,1 моля) 1-этинилметокси-3-хлорпропан-2-ола, 43 г (0,25 моля) дигидрата хлорной меди и 20 мл 5% соляной кислоты при 80° перемешивают 6 ч. Смесь разбавляют водой, масляный слой экстрагируют эфиром и сушат над MgSO₄. После отгона эфира остаток перегоняют под вакуумом. Получают 17,5 г (80,3%) 1-(1',2'-дихлорэтинил)метокси-3-хлорпропан-2-ола с т. кип. 102°/1 мм, n_D^{20} 1,4989. Найдено, %: С 32,69; Cl 48,52. C₆H₉O₂Cl₃. Вычислено, %: С 32,80; Cl 48,35.

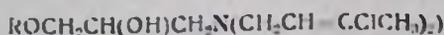
1-(2',3'-Дихлор-2-пропенил)метокси-3-хлорпропан-2-ол (VI). Аналогично из 17,6 г (0,1 моля) 1-[2'-пропенил]метокси-3-хлорпропан-2-ола, 43 г (0,25 моля) дигидрата хлорной меди и 20 мл 5% соляной кислоты получают 21,1 г (85,5%) 1-(2',3'-дихлор-2-пропенил)метокси-3-хлорпропан-2-ола с т. кип. 145°/3 мм, n_D^{20} 1,5190. Найдено, %: С 35,88; Cl 45,42. C₇H₁₁O₂Cl₃. Вычислено, %: С 35,97; Cl 45,60.

1-(1',1',2'-Трихлорэтинил)метоксипропан-2-ол (IV). Смесь 14,8 г (0,1 моля) 1-этинилметокси-3-хлорпропан-2-ола, 77 г (0,45 моля) безводной хлорной меди и 30 мл метилового спирта при 50° перемешивают 5 ч. После отгонки метилового спирта смесь разбавляют водой, масляный слой экстрагируют эфиром и сушат над MgSO₄. Фракцио-

нированием смеси выделяют 5 г (23%) 1-(1',2'-дихлорэтил)метокси-3-хлорпропан-2-ола с т. кип. 102°/1 мм и 16,6 г (65,5%) 1-(1',1',2'-трихлорэтил)метокси-3-хлорпропан-2-ола с т. кип. 120°/1 мм, n_D^{20} 1,5040. Найдено, %: С 28,02; Cl 55,40. $C_6H_9O_2Cl_4$. Вычислено, %: С 28,34; Cl 55,90.

$ROCH_2CH(OH)CH_2N(CH_2CH=CClCH_3)_2$ (XI—XX). Смесь 0,1 моля соответствующего хлоргидрина, 0,1 моля *N,N*-ди-3-хлор-2-бутениламина и 0,15 моля NaOH в виде 50% водного раствора при интенсивном перемешивании нагревают на водяной бане 5 ч. Эфиром экстрагируют масляный слой и сушат над $MgSO_4$. После отгонки эфира реакционную смесь перегоняют под вакуумом. Данные относительно этих соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2



Соединение	Т. кип., С. мм	n_D^{20}	N, %		ИК спектр, см ⁻¹
			найде- но	вычис- лено	
XI	168,3	1,5005	4,48	4,57	1070 (OC), 1630 (C=C), 3280 (C≡C), 3400 (OH)
XII	172,1	1,4885	4,05	4,19	1100 (OC), 1620 (C=C), 3250 (C=C), 3380 (OH)
XIII	185,2	1,5115	3,58	3,71	1080 (OC), 1630 (C=C), 3050 (C=CH), 3170 (OH)
XIV	207,2	1,5125	3,28	3,40	1975 (OC), 1635 (C=C), 3370 (OH)
XV	186,4	1,5055	1,26	4,37	1060 (OC), 1630 (C=C), 2200 (C≡C), 3400 (OH)
XVI	210,1	1,4885	3,51	3,63	1060 (OC), 1630 (C=C), 3100 (OH)
XVII	193,2	1,5005	3,72	3,89	150 (OC), 1620, 3090 (C=C), 2200 (C≡C), 3400 (OH)
XVIII	215,2	1,4801	3,64	3,82	1080 (OC), 1640 (C=C), 3400 (OH)
XIX	204,2	1,4950	3,85	4,00	1080 (OC), 1640 (C=C), 3400 (OH)
XX	199,2	1,5230	3,92	1,06	1080 (OC), 1580, 3200 (C ₆ H ₅), 1640 (C=C), 3400 (OH)

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л. И., Погребова И. С. — Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М., ВИНТИ, 1973, т. 2, с. 27.
2. Иванов Е. С. — Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М., Металлургия, 1986, с. 30.
3. Акопян Л. А., Геворкян С. Б., Мацюян С. Г. — Арм. хим. ж., 1970, т. 28, № 8, с. 716.