

Издается с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Ր Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաթայան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դովլադյան,
Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Սանբաթյան, Ս. Գ. Մաքոյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. քարտուղար),
Ի. Ս. Վարդանյան, Ա. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

ԸՆԳՅԱՑՈՒՄ և ՖԻԳՒԿԱԿԱՑ ՔԻՄԻԱ

Մուսայելյան Մ. Վ., Սարգսյան Վ. Ա., Թավադյան Լ. Ա. — Երրորդային բուսաբույսի պարզաբանության ռազմականության ռեակցիոնականությունը առաջնային և երկրորդային ալիֆատիկ ամինների նկատմամբ 73

Բեռնարդյան Ա. Գ., Նիսիյան Ս. Մ., Մանթալյան Ա. Լ. — Մթմրաչրածնի անջատումը ցինկի սուլֆիդի կոնցենտրատի ծծմբազրկման ժամանակ զբաղաջման ռեակցիայի պայմաններում 81

Սիմոնյան Գ. Ս., Սողոմոնյան Բ. Մ., Նալբանդյան Զ. Մ., Բյուրյան Ն. Մ. — Ամինասպիրտների թորման մնացորդները՝ կուսուրի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի ինհիբիտորներ 84

ԱՆՈՐՈՒՄԱԿԱՆ և ԿՈՆՍԻՍԿՐԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Գյուլզադյան Ա. Ա., Մարտիրոսյան Վ. Լ., Ալիխանյան Ռ. Գ., Ազիզյան Մ. Ա. — Սվաբաբույսի հանքավայրի (Հայկ. ՄՍՀ) մազնետիա-օլիվինիտային հանքի կոնցենտրատի միներալային թթուներով մշակման պրոցեսի ուսումնասիրությունը: Մ1. Մշակումը ազոտական թթվով 88

Մարտիրոսյան Գ. Գ., Հովսեփյան Է. Բ., Անակյան Է. Բ., Մանուկյան Լ. Գ., Ջուլյուսյան Ն. Լ. — Ազոտրեզնտի ստացումը Որոտանի հանքավայրի զիստոմիտի հիման վրա 93

Աբաջյան Վ. Կ. — Ապակու ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների պաշտպանումը, նրա մակերեսն ենթարկելով մշակման անոթով սիլիցիում-օրգանական միացություններով 99

Մուսայելյան Արդիլ Յուսուբյան, Հովսեփյան Ե. Ն., Խաչատրյան Լ. Գ. — Ուղանի միկրոբանալների էքստրակցիոն-ֆլյուորալափական որոշումը 101

ՕՐԳԱՆՈՒՄԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Մինասյան Լ. Գ., Մանուկյան Գ. Ա., Աղաջանյան Ս. Է., Զաչյան Ա. Ա., Ղարիբջանյան Բ. Տ. — Պոլիէդրիկ միացությունների սինթեզ և փոխարկումներ, XI, 3,7-Գիպոլա- և 1,3,7-արիպոլաթիոլի(3,3,1)նոնանների նոր ատանցյալների սինթեզը և հակաուսուցչային ակտիվությունը 107

Գասյան Ա. Ս., Ներսիսյան Ս. Ա., Խաչատրյան Վ. Է., Խամակյան Լ. Վ., Մելիք-Օհանջանյան Ռ. Գ. — Տեղակալիչի ազդեցությունը 2-անգակաված օ-ալիլ-Ց-հիդրօքսի-4-մեթիլպիրիմիդինների ցիկլիզացիայի ռեակցիայի վրա 113

Գրիգորյան Գ. Ս., Մարտիրոսյան Ն. Գ., Մկրտչյան Ա. Ա., Մկրչյան Գ. Գ., Հակոբյան Ա. Կ., Մալխասյան Ա. Ս. — 1-Քլոր-2,3-բուտանոլիների ցածր շերտաստիճանային շրջանումը բենոլային լուծիչներում 116

Ջուլյուսյան Ն. Ս., Կոբրյանցի Վ. Մ., Նսիսապետյան Ս. Օ., Մառնիշյան Լ. Ա. — Պոլիպենոլիների օքսիդացման առանձնահատկությունները 123

ԿԱՐՑ ԽԱՂԱՐԱՎՈՒՄՆԵՐ

Գյուլզադյան Ա. Ա., Մանուկյան Ս. Ա., Մարգարյան Ն. Լ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: ՀՀԿԿ, 2,3-Գիբրոմալիլի խումը պարունակող ամոնիումային աղերի սինթեզը 129

Սարգսյան Մ. Ա., Պետրոսյան Կ. Լ., Գեորգյան Ա. Ա. — 4-Բրոմմեթիլ-Ց-զիհիդրո-2H-պիրանի սինթեզը և նրա որոշ փոխարկումները 133

ԿԱՐՑ ԽԱՂԱՐԱՎՈՒՄՆԵՐ

Քոչարյան Ա. Տ., Օհանջանյան Ս. Մ., Զուրկինա Ն. Պ., Ոսկանյան Ո. Ս., Ուոլինա Ս. Լ., Բաբայան Ա. Թ. — Հիդրիդային տեղաշարժ մեթոքսիկարբոնիլմեթիլ-(պենտեն-2-ին-2-իլ)դիէթիլամոնիումբրոմիդի ստիվենայան վերախմբավորման ժամանակ 139

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Мусаевян М. В., Мардобян В. А., Тавадян Л. А.</i> — Реакционная способность трет-бутилпероксильного радикала к первичным и вторичным алифатическим аминам	75
<i>Бернитосян А. Г., Ниазян О. М., Манташян А. А.</i> — Выделение сероводорода при десульфуризации цинкового сульфидного концентрата под воздействием реакции окисления водорода	81
<i>Симонян Г. С., Согомонян Б. М., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М.</i> — Кубовые остатки аминоспиртов — слабые ингибиторы цепной реакции окисления кумола	84

Неорганическая химия

<i>Гюльзадян А. А., Мартиросян В. А., Алиханян Р. Г., Ашикян М. А.</i> — Изучение процесса выщелачивания концентрата магнетит-оливинитовой руды Сваранцского месторождения (АрмССР) минеральными кислотами. III. Изучение процесса выщелачивания азотной кислотой	88
<i>Мартиросян Г. Г., Овсепян Э. Б., Анакчян Э. Х., Манукян А. Г., Зулумян Н. О.</i> — Получение адсорбента на основе диатомита Воротанского месторождения	93
<i>Абаджян В. К.</i> — Физико-химическая защита упрочненного стекла путем обработки его поверхности аэрозолями кремнийорганических полимеров	99
<i>Мунайр Абдель Фаттах, Овсепян Е. Н., Хачатрян А. Г.</i> — Экстракционно-флуориметрическое определение микрограммовых количеств урана	104

Органическая химия

<i>Минасян Г. Г., Саакян Г. С., Агаджанян Ц. Е., Чачоян А. А., Гарибджанян Б. Т.</i> — Синтез и превращения полиэдрических соединений. XI. Синтез и противоопухолевая активность новых производных 3,7-днза- и 1,3,7-трнзабнцнкло(3,3,1)-нонанов	107
<i>Гапоян А. С., Нерсисян С. А., Хачатрян В. Э., Хажакян Л. В., Мелик-Оганджян Р. Г.</i> — О влиянии заместителя на циклизацию 2-замещенных 5-аллил-6-гидрокси-4-метилпиримидинов	113
<i>Григорян Г. С., Мартиросян Н. Г., Мкртчян А. М., Мкрян Г. Г., Акопян С. К., Малхисян А. Ц.</i> — Низкотемпературное хлорирование 1-хлор-1,3-бутадиена в полярных растворителях	116
<i>Зурабян Н. Ж., Кобрянский В. В., Нагапетян Т. О., Матнищян А. А.</i> — Особенности окисления полиацетилена	123

Краткие сообщения

<i>Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССIV. Синтез аммониевых солей, содержащих 2,3-днбромалкнльную группу	129
<i>Саргсян М. С., Петросян К. А., Геворкян А. А.</i> — Синтез и некоторые реакции 4-бромметил-5,6-днгндро-2Н-пнрана	132

Письма в редакцию

<i>Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Чуркина Н. П., Восканян В. С., Разика Т. Л., Бабаян А. Т.</i> — Гндрндное смещенне при Стпвенсовской перегруппнровке метокснкарбоннлметнл(пентен-4-нн-2-нл)днэнтламмоннйбромнда	136
---	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Musaellan M. V., Mardoyan V. A., Tavadian L. A.* — Reactivity of *tert*-butylperoxy Radical Relative to Primary and Secondary Amines 75
- Bernatossian A. G., Niazian O. M., Mantashian A. A.* — Evolution of Hydrogen Sulfide at Desulfurization of Zinc Sulfide Under the Conditions of Hydrogen Oxidation Reaction 91
- Simonian G. S., Soghomonlan B. M., Nalbandian J. M., Beilerian N. M.* — Stillage Residues of Aminoalcohols as Inhibitors for Cumene Chain Oxidation Reaction 94

Inorganic Chemistry

- Gyulzadian A. A., Martrossian V. H., Alkhanian R. G., Ashikian M. A.* — Investigation of Alkalinization out Process of Magnetic Olivinite Ore Concentrate from Svarants' Deposit (Armenian SSR) by Mineral Acids. III. Investigation of Alkalinization out Process by Nitric Acid 93
- Martrossian G. G., Hovseplan E. B., Anakchian E. K., Manoukian H. G., Zoulumian N. H.* — Preparation of Adsorbent on the Base of Diatomite from Vorotan Deposit 93
- Abajian V. K.* — Physico-Chemical Protection of Strengthened Glass by Surface Treatment with Aerosol of Organosilicon Polymers 99
- Mouneir Abdel Fattah, Hovseplan E. N., Khachatryan H. G.* — The Extraction-Fluorometric Determination of Uranium Microquantities 104

Organic Chemistry

- Minassian H. G., Sahakian G. S., Aghajanian Ts. Ye., Chachoyan A. A., Garibjanian B. T.* — Synthesis and Reactions of Polyhedral Compounds. XI. Synthesis and Antitumor Activity of the Derivatives of 3,7-Diazadiazole and 1,3,7-Triazabicyclo[3,3,1]Nonanes 107
- Gapoyan A. S., Nersessian S. A., Khachatryan V. E., Khazhakian L. V., Melik-Oganjanian R. G.* — The Influence of Substituent on the Reaction of Cyclization of 2-Substituted 5-allyl-6-hydroxy-4-methylpyrimidines 113
- Grigorian G. S., Martrossian N. G., Mkrtechian A. M., Mkrtchyan G. G., Hakopian S. K., Malkhassian A. Ts.* — Low Temperature Chlorination of 1-Chloro-1,3-butadiene in Polar Solvents 116
- Zourabian N. Zh., Kobryanskii V. M., Nahapetian T. O., Matnshian H. A.* — Regularities of Polyacetylene Oxidation 123

Short Communications

- Gyulnazarian A. Kh., Sahakian T. A., Markarian N. O., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCIV. The Synthesis of Ammonium Salts Containing 2,3-Dibromoalkyl Groups 129
- Sargsian M. S., Petrossian K. H., Guevorkian A. A.* — Synthesis and Some Reactions of 4-Bromomethyl-5,6-dihydro-2H-pyran 132

Letters of Editor

- Kocharian S. T., Ohanjanian S. M., Churkina N. P., Voskanian V. S., Razina T. L., Babayan A. T.* — Hydride Displacement Under the Conditions of Stevens' Rearrangement in Methoxycarbonylmethyl (penten-4-yl-2-yl)diethylammonium Bromide 136

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+541.127

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ТРЕТБУТИЛПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА К ПЕРВИЧНЫМ
И ВТОРИЧНЫМ АЛИФАТИЧЕСКИМ АМИНАМ

М. В. МУСАЕЛЯН, В. А. МАРДОЯН и Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 VII 1988

С помощью кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов в температурном интервале 220—263 К определены значения констант скорости реакций третбутилпероксильных радикалов с некоторыми первичными и вторичными алифатическими аминами в среде гептана.

Найдена корреляция между значениями констант скорости отрыва атома водорода от аминов пероксильным радикалом и потенциалами ионизаций данных аминов.

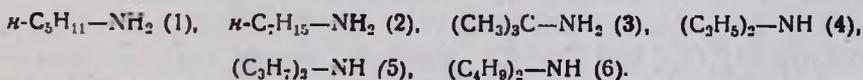
Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 15.

В связи с широким применением алифатических аминов в химии и химической технологии вопрос их реакционной способности к радикалам, в том числе к пероксильным радикалам, представляет большой интерес. Считается доказанным, что в реакции амина с пероксильным радикалом последний отрывает атом водорода от С—Н связи, находящейся по соседству с атомом азота в молекуле амина [1]. Имеющиеся в литературе немногочисленные данные по константам скорости этой реакции в основном получены исследованием кинетических закономерностей реакций окисления аминов [2] или их соокисления с углеводородами [3—5].

В настоящей работе определены значения констант скорости реакции третбутилпероксильных радикалов (RO_2) с некоторыми первичными и вторичными алифатическими аминами ($AмH$) с помощью прямого метода—кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов [6, 7].

Экспериментальная часть

В среде гептана исследованы кинетические закономерности взаимодействия третбутилпероксильных радикалов со следующими аминами:



Амины и гептан очищали методами, описанными в работах [8, 9]. В качестве источника радикалов RO_2 использовался третбутилгидропероксид с содержанием основного продукта свыше 97%. Реакции изучали в температурном интервале 220—263 К. Расчеты кон-

стант скорости реакций проводились на «ЭВМ-ДЗ-28» с использованием стандартных программ обработки экспериментальных данных, методом наименьших квадратов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные линейные анаморфозы кинетических кривых реакций радикалов RO_2 с AmH , в частности, с *n*-пентиламином при различных значениях концентрации амина. Скорость расщепления радикалов RO_2 в присутствии изученных аминов пропорциональна концентрациям компонентов реакций (рис. 2) и описывается уравнением второго порядка:

$$d[\text{RO}_2]/dt = -K_{\text{эфф}} \cdot [\text{RO}_2] \cdot [\text{AmH}] \quad (1)$$

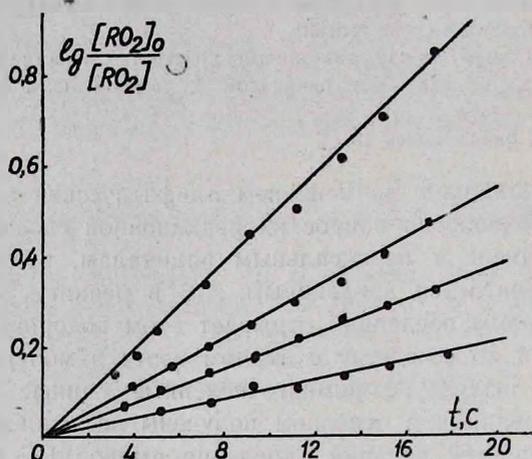


Рис. 1. Линейные анаморфозы кинетических кривых реакций третбутилпероксильных радикалов с пентиламином при $T = 241$ К. моль/л:

- а) $[\text{ПА}] = 2,31 \cdot 10^{-1}$, б) $[\text{ПА}] = 1,730 \cdot 10^{-1}$,
 в) $[\text{ПА}] = 1,15 \cdot 10^{-1}$, г) $[\text{ПА}] = 0,58 \cdot 10^{-1}$.

Псевдопервый порядок изменения концентрации радикалов (рис. 2) обусловлен большим избытком аминов по отношению к радикалам: $[\text{AmH}]/[\text{RO}_2] \approx 10^4$. На рис. 3 приведена зависимость $\lg K_{\text{эфф}}$ скорости реакции $\text{RO}_2 + \text{ПА}$ от обратных температур.

Известно, что как в водных, так и в органических растворах возможно образование комплексов между амином и гидропероксидом, составы которых зависят от концентраций компонентов [10]. В условиях проводимых экспериментов концентрации гидропероксида ($[\text{ROOH}] = 2,12 \times 10^{-3}$ моль/л) намного меньше, чем концентрации аминов (для первичных аминов $[\text{AmH}] = 5,77 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $[\text{AmH}] = 1,44 \cdot 10^{-2}$ моль/л — для вторичных аминов). Следовательно, количество связанного в комплекс амина незначительно по сравнению со свободным амином. Это значит, что комплексообразование в данном случае не оказывает существенного влияния на значение $K_{\text{эфф}}$ [2].

В условиях экспериментов на величину $K_{эфф}$ не влияет также самоассоциация аминов, поскольку амины являются слабоассоциированными жидкостями [2, 11]. Например, количество димеризованного триэтиламина в инертном растворителе—циклогексане не превышает 4,3 мол. %.

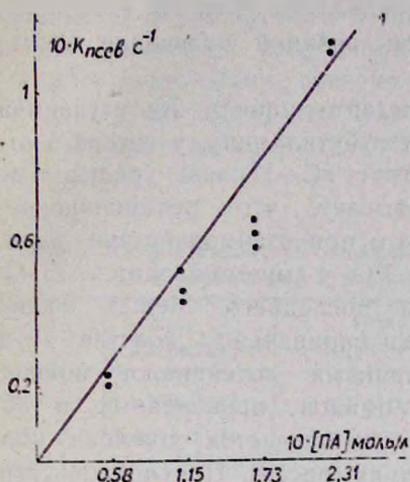


Рис. 2. Зависимость $K_{псев}$ скорости реакции $\dot{R}O_2 + PA$ от начальной концентрации ПА при $T = 241 \text{ K}$.

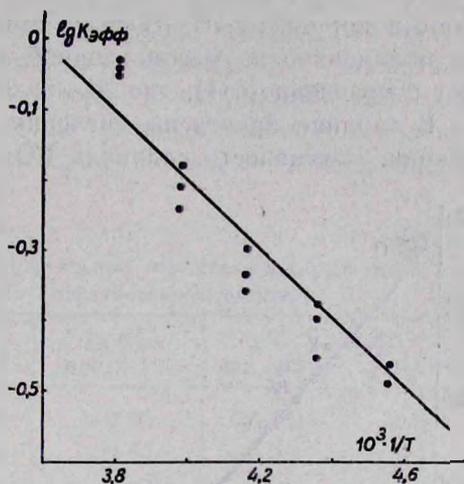
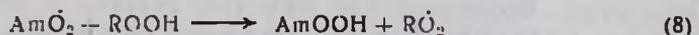
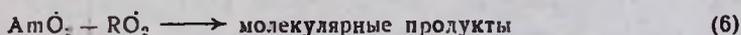
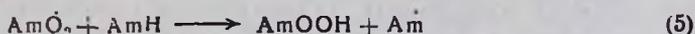
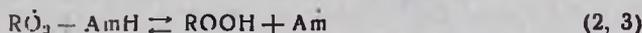


Рис. 3. Зависимость $\lg K_{эфф}$ скорости реакции $\dot{R}O_2 + PA$ от обратных температур.

Таким образом, определенные нами значения $K_{эфф}$ относятся к реакциям радикалов RO_2 с мономерными аминами.

При взаимодействии радикалов RO_2 с алифатическими аминами в условиях эксперимента возможны следующие реакции:



Известно, что реакция (4) протекает быстро и в диффузионной области [2]. Тогда реакцию (3) в приведенной схеме можно опустить, поскольку в условиях эксперимента соблюдается соотношение $K_4 [Am] [O_2] \gg K_3 [Am] [ROOH]$, т. к. $K_4 \gg K_3$ и $[ROOH] \simeq [O_2] \simeq 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$. Реакция (5) не влияет на кинетику расходования радикалов RO_2 , т. к. образованный в ней радикал Am по реакции (4) трансформируется в радикал $Am\dot{O}_2$, регенерируя тем самым исходный радикал $Am\dot{O}_2$. Реакции (7, 8) также не играют существенной роли, поскольку соблюдается условие $K_5 [ROOH] \ll K_6 [RO_2] \gg K_7 [Am\dot{O}_2]$ при $[RO_2] = 10^{-5}$, $[Am\dot{O}_2] \leq 10^{-7} \text{ моль/л}$ и $K_6 \simeq K_7$. Пос-

леднее условие связано с предположением, что константы скорости реакций радикалов RO_2 различного строения близки к константе скорости наиболее активного из них [12]. Таким образом, кинетику гибели радикалов в условиях данных экспериментов определяют реакции (2) и (6), причем лимитирующей является реакция (2) — отрыв атома водорода от $\alpha C-H$ связи амина радикалом RO_2 . В этом случае полученное из рассмотренной схемы реакций уравнение совпадает с уравнением (1), где $K_{эфф} = 2K_2$.

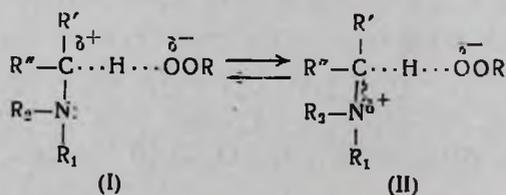
В таблице приведены значения констант скорости K_n изучаемой реакции. Пассивность радикала RO_2 к третбутиламину, у которого отсутствует $\alpha C-H$ связь, убедительно доказывает, что реакционноспособным при взаимодействии радикала RO_2 с амином является $\alpha C-H$ связь последнего. Между значениями парциальных констант K_n и значениями потенциалов ионизаций аминов, приведенных в таблице, наблюдается хорошая корреляция (рис. 4). Полученное уравнение имеет следующий вид:

$$K_n = (4,46 \pm 0,33) \cdot (-0,62 \pm 0,04) I; \\ r = 0,99, \quad S = 0,03,$$

где r — коэффициент корреляции, S — стандартное отклонение.

Из экстраполированных (к 303 К) значений констант скорости K_2 (табл.) видно, что реакционная способность $\alpha C-H$ связей в алифатических аминах к радикалам RO_2 на несколько порядков выше, чем реакционная способность углеводородов, имеющих близкое значение энергий разрываемых $C-H$ связей [12]. Наблюдаемая корреляция указывает, в первую очередь, на то, что высокая реакционная способность аминов обусловлена их низкими значениями потенциалов ионизаций.

Последнее, как известно, связано с наличием неподеленной пары электронов у атома азота в молекуле амина. Из вышесказанного следует, что неподеленная пара электронов азота способствует отрыву атома водорода пероксильным радикалом от соседней ему $C-H$ связи в молекуле амина. Динамику разрыхления разрываемой $C-H$ связи в элементарном акте отрыва атома водорода можно прокомментировать следующим образом. В предреакционном состоянии образуется дипольное переходное состояние:



Такое предположение является общепринятым для реакций радикалов RO_2 с органическими соединениями [7, 14, 15]. В данном случае в реакции (2) значительную роль играет (II), поскольку неподеленная пара электронов атома азота способна стабилизировать заряд, образованный в (I). Данным обстоятельством можно объяснить наблюдаемые низкие значения энергии активации (табл.). Аномально низкие значения полученных предэкспоненциальных множителей (табл.), по-видимому, связаны с тем, что структура тила (II) значительно стабильнее, чем это присуще активированному комплексу, и её образованию сопутствуют значительные потери энтропии реакционной системы.

Таблица

Кинетические параметры реакций третбутильных пероксильных радикалов с первичными и вторичными алифатическими аминами

Амин	$E_{\text{акт}}$ [кДж/моль]	$\lg K_0$ [л/моль·с]	$\lg K_n^*$ при 241 К	$\lg K_n$ при 303 К	П. 1).** [э. в.] [13]
1	$11,47 \pm 0,83$	$1,91 \pm 0,20$	-0,93	-0,071	8,65
2	$15,00 \pm 1,04$	$2,73 \pm 0,23$	-0,85	-0,15	8,55
3	—	—	<-2,64	—	8,64
4	$11,05 \pm 0,96$	$2,53 \pm 0,21$	-0,51	0,63	8,00
5	$11,85 \pm 1,05$	$2,76 \pm 0,23$	-0,37	0,72	7,84
6	$14,11 \pm 0,88$	$3,34 \pm 0,19$	-0,36	0,91	7,69

* $K_n = K_2^m$, где m — число $\alpha\text{-C}-\text{H}$ связей в амине.

** Значения потенциалов ионизаций *n*-пентил- и *n*-гептиламинов были оценены исходя из того, что значения потенциалов ионизаций в ряду $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \div \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ изменяются незначительно: $8,68 \div 8,63$ э. в.

Таким образом, образование структуры (II) с участием неподеленной пары атома азота естественным образом объясняет наблюдаемые относительно высокие значения констант скорости реакции отрыва атома водорода от аминов пероксидрадикалом и относительно низкие значения арренусовских параметров констант скорости этой реакции.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ
ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ
ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎԱՏՄԱՄԲ

Մ. Վ. ՄՈՒՍԱՅԵԼՅԱՆ, Վ. Ա. ՄԱՐԿՈՅԱՆ և Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Ռեազենտների իմպուլսային ներարկման կինետիկական էՊՌ մեթոդով 220—263K ջերմաստիճանային տիրույթում որոշված են երրորդային բուտիլպերօքսիդային ռադիկալների որոշ առաջնային և երկրորդային ալիֆատիկ ամինների հետ ռեակցիաների արագության հաստատունները հետաքննելի միջավայրում:

Գտնվել է կորելյացիա պերօքսիդային ռադիկալներով ամիններից ջրածնի ատոմի պոկման ռեակցիաների արագության հաստատունների և տվյալ ամինների իոնիզացման պոտենցիալների միջև:

REACTIVITY OF *tert*-BUTYLPEROXYL RADICAL RELATIVE TO PRIMARY AND SECONDARY AMINES

M. V. MUSAEIAN, V. A. MARDOYAN and L. A. TAVADIAN

By kinetic ESR method with impulse introduction of reagents over 220–263 K temperature range rate constants of the title reactions in heptane medium have been determined.

The correlation between rate constant of hydrogen break-off from amines by peroxy radical and ionization potentials of the amines has been found.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карножицкий В. — Усп. хим., 1977, т. 46, вып. 2, с. 239.
2. Александров А. Л. — Отрицательный катализ в радикально-цепных процессах окисления азот- и кислородсодержащих веществ. Автореферат диссертации на соиск. уч. степени доктора хим. наук. Черногловка, ОИХФ АН СССР, 1982.
3. Кучер Р. В., Тимохин В. И., Кравчук Н. А. — ДАН СССР, 1987, т. 294, № 6, с. 1411.
4. Беляков В. А., Налбандян М. Дж., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 436.
5. Howard J. A., Yamada I. — J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 7102.
6. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 259, № 5, с. 1143.
7. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, № 3, с. 1107.
8. Саматов У. Я., Александров А. Л., Ахунов И. Р. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 10, с. 2254.
9. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976.
10. Григорян С. К. — Усп. хим., 1983, т. 52, вып. 6, с. 936.
11. Царевский Н. А., Царевская М. Н. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 8, с. 1967.
12. Solly R. K., Venson S. W. — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1592
13. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потанов В. К., Ходеев Ю. С. — Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Наука, 1974, с. 247.
14. Russel G. A. — Free Radicals, 1973, v. 1, p. 275.
15. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, № 7, с. 945.

ВЫДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ПРИ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ЦИНКОВОГО СУЛЬФИДНОГО КОНЦЕНТРАТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А. Г. БЕРНАТОСЯН, О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 XI 1987

Показано, что под воздействием цепной газофазной реакции окисления водорода твердофазное неорганическое соединение сфалерит подвергается химическим превращениям. Изучены закономерности накопления H_2S в проточных условиях проведения процесса при $T=853-903$ К для различных фракций.

Установлено, что наибольший выход сероводорода достигается для средней фракции.

Рис. 3, библиограф. ссылки 8.

Показано [1—3], что газофазная реакция, в ходе которой возникают высокие концентрации свободных радикалов и атомов, являясь активной химической средой, может вызвать превращения твердофазных неорганических соединений при контактировании с ними.

Сульфиды металлов в условиях цепных процессов окисления углеводородов и водорода подвергаются превращениям с образованием сероводорода [4—6].

Извлечение серы из сульфидов металлов в виде сероводорода обычно осуществляют путем воздействия молекулярным водородом при температурах 1200 К и выше [7, 8]. Между тем, как было показано в [1, 4, 6], при воздействии цепной реакцией на халькопирит и молибденит процесс десульфуризации с образованием сероводорода начинается при существенно пониженных температурах—800—1000 К. Десульфуризацию сульфида цинка молекулярным водородом осуществляют при $T > 1000$ К [8].

В настоящей работе такой подход применен для установления возможности осуществления десульфуризации сульфида цинка в условиях воздействия цепной реакцией окисления водорода.

Как и в работе [2], процесс проводился в проточных условиях при различных температурах. Принципиальная схема установки дана на рис. 1. Смесь водорода и воздуха в соотношении 3:1 пропусклась через цилиндрический кварцевый реактор (1) ($d=20$ мм, $V=25$ см³), в который была помещена кварцевая лодочка (2) с тонкоизмельченным образцом—цинковым концентратом. Изучались различные фракции в пределах размеров частиц от 0,05 до 0,3 мм. Опыты проводились при атмосферном давлении. Потоки газов регулировались с помощью реометров (3). Газы сперва поступали в смеситель, затем в реактор. Реактор был помещен в терморегулируемую трубчатую печь (4). После выхода из реакционной зоны газовый поток проходил через систему поглотителей, залитых насыщенными водными раствора-

ми $KMnO_4$ и $CuCl_2$ для улавливания сернистых соединений. Непоглощенные газы выбрасывались в атмосферу. По ходу опыта через определенные интервалы времени производился анализ газовой фазы. Для этого каждый раз из центра реактора через капилляр (5) отбиралась часть реагирующих газов объемом $0,5 \text{ см}^3$ и проводился ее хроматографический анализ.

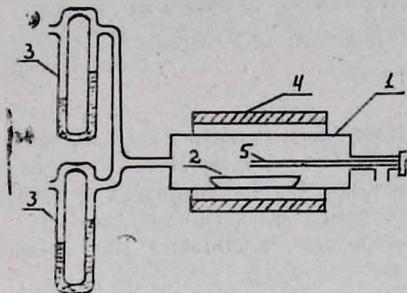


Рис. 1. Схема установки: 1 — реактор, 2 — лодочка, 3 — реометры, 4 — электрическая печь, 5 — капилляр.

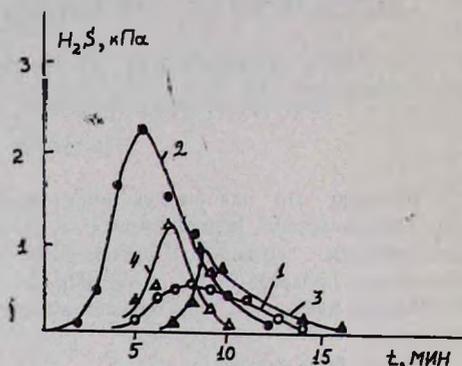


Рис. 2. Выделение H_2S при разных фракциях концентрата, $T = 873 \text{ K}$. 1 — $0,05 < m_x < 0,063$, 2 — $0,08 < m_x < 0,125$, 3 — $0,125 < m_x < 0,2$, 4 — $0,2 < m_x < 0,3$.

Разделение сероводорода проводилось на колонке, заполненной полисорбом. Детектирование осуществлялось с помощью катарометра. Время контакта, т. е. скорость струи газовой смеси, поддерживалось постоянным и составляло 20 с.

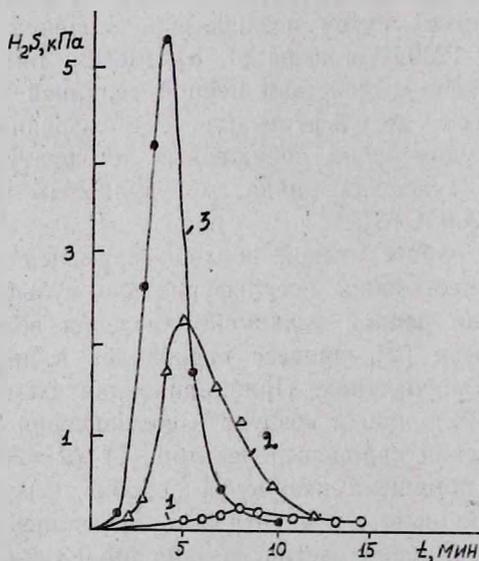


Рис. 3. Выделение H_2S при разных температурах, К: 1 — 853, 2 — 873, 3 — 903.

На рис. 2 представлены кинетические кривые выделения сероводорода при $T = 873 \text{ K}$ для разных фракций концентрата. Из этих данных видно, что наибольший выход сероводорода достигается в случае

фракции $0,08 < \text{фр} < 0,125$ мл. Время выделения сероводорода для всех фракций длится примерно 15 мин. Из кинетических кривых следует, что наибольший выход сероводорода достигается для средней фракции.

Подробно изучалась также зависимость выделения сероводорода от температуры при фракции концентрата $0,08 < \text{фр} < 0,125$ мл навески 0,5 г (рис. 3).

Экспериментальные данные, полученные при различных температурах в реакторе (853, 873, 903 К), показали, что с повышением температуры максимальная концентрация сероводорода увеличивается.

Из температурной зависимости по максимальным концентрациям сероводорода и по общему количеству этого продукта, выделившегося за все время процесса, оценивалось примерное значение эффективной энергии активации. Оно колеблется в пределах 180—200 кДж/моль. Примерно такая же величина $E = 183$ кДж/моль была получена в работе [4] при малых временах контакта ($\tau = 8$ с) в процессе превращения халькопирита под воздействием реакции окисления природного газа.

Таким образом, полученные данные показывают, что под воздействием цепной газофазной реакции окисления водорода протекает интенсивный процесс превращения сульфида цинка с образованием сероводорода при более низких температурах по сравнению с известными способами.

ԾԾՄԲԱԶՐԱԾՆԻ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ ՅԻՆԿԻ ՍՈՒՎՅԻԴԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻ
ԾԾՄԲԱԶՐԿՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԶՐԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆԵՐՈՒՄ

Ա. Գ. ԲԵՆԱՏՈՍԻԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶԻԱՆ Լ Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՇԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ջրածնի շղթայական գազաֆազ օքսիդացման ռեակցիայի միջավայրում պինդ անօրգանական միացությունն սֆալերիտը ենթարկվում է քիմիական փոխարկման: Ուսումնասիրված է ծծումբ պարունակող գազաֆազ վերջանյութի՝ H_2S կուտակման օրինաչափությունները, որոնք ստացվել են շիթային սարքավորման վրա ($T = 853 - 903 K$) մասնիկների տարբեր շափսերի մեծության դեպքում:

Ցույց է տրված, որ ծծմբաջրածնի ամենամեծ ելքը ստացվում է միջին ֆրակցիայի դեպքում:

EVOLUTION OF HYDROGEN SULFIDE AT DESULFURIZATION
OF ZINC SULFIDE UNDER THE CONDITIONS OF HYDROGEN
OXIDATION REACTION

A. G. BERNATOSSIAN, O. M. NIAZIAN and A. A. MANTASHIAN

It has been shown that under the conditions of chain gas-phase reaction of hydrogen oxidation the solid phase inorganic compound-sfalerite undergoes the chemical transformations. The regularities of H_2S formation in a steady-flow reactor at 853—903 K for various fractions have been studied. It has been shown that the highest output of H_2S is observed for middle size fraction.

1. Мантшиян А. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 523.
2. Багдасарян В. Р., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Кип. и кат., 1986, т. 27, № 1, с. 16.
3. Мартirosян В. А., Мантшиян А. А., Гюльзадян А. А., Арсентьев С. Д. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 76.
4. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 3; 1984, т. 37, № 2, с. 73.
5. Багдасарян В. Р., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 553.
6. Косоян А. Ж., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Мантшиян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 208.
7. Чижиков Д. М., Румянцев Ю. В., Гольштейн Т. Б., Павлюченко Н. М., Данильченко В. А. — ДАН СССР, 1974, т. 215, № 2, с. 406.
8. Jovanovic Snezana, Purko Vcattmir, Sinadinovic Dragan — Tehnica (SFERS), 1986, v. 41, № 12, p. 1247.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 84—88 (1990 г.)

УДК 541.035:535.379

КУБОВЫЕ ОСТАТКИ АМИНОСПИРТОВ—СЛАБЫЕ ИНГИБИТОРЫ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

Г. С. СИМОНЯН, Б. М. СОГОМОНЯН, Дж. М. НАЛБАНДЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН
Ереванский государственный университет

Поступило 17 VI 1987

Исследовано ингибирующее действие аминспиртов и их кубовых остатков на реакцию окисления кумола в растворе хлорбензола. Установлено, что они являются хорошими антиоксидантами. Показано, что ингибирующий эффект вышеиспользованных добавок зависит от характера среды.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 8.

В работе [1] отмечается, что полимеризация винилацетата, инициированная системой пероксид бензоила (ПБ)—триэтанолламин (ТЭола), идет с самоторможением, а при полимеризации акрилонитрила (АН) в работе [2] зафиксирован кинетический порядок по инициатору более 0,5.

$$W_{\text{пл}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{0,7} [\text{ТЭола}]^{0,7} [\text{АН}]. \quad (1)$$

Логично предположить, что либо в аминспирте имеются примеси, либо при окислении амина пероксидом образуются вещества, обрывающие полимерные цепи по линейному механизму.

ТЭола—высококипящая вязкая жидкость (при $P = 155 \text{ торр}$, $T = 550 \text{ К}$). Даже неоднократная перегонка под вакуумом не всегда обеспечивает надежную чистоту. Кроме того, при перегонке не исключается возможность окисления ТЭола.

Отсюда возникает необходимость изучения влияния кубового остатка ТЭола (*), т. к. неустановленная примесь в незначительном

количестве, а также продукты окисления ТЭола (***) могут переходить в дистиллят и таким путем оказаться в полимеризующей системе.

Ранее изучалось ингибирующее влияние аминов и аминок спиртов на радикально-цепную реакцию окисления кумола и этил- и изопропилбензолов [3—6]. В этих работах показано, что K_2 реакции $ROO\cdot + AmH \rightarrow ROOH + Am\cdot \sim 10^2 M^{-1} c^{-1}$.

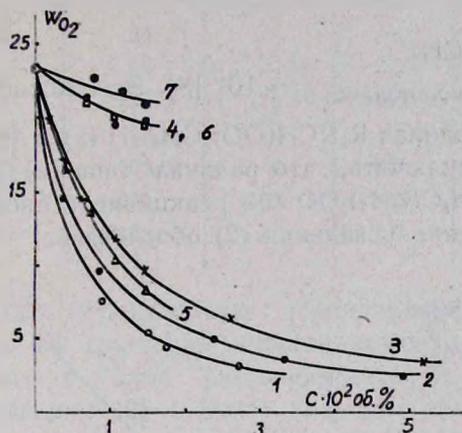


Рис. 1. Зависимость скорости поглощения кислорода при окислении кумола от концентрации амина. [Кумол]=2,8 М, ХБ, 60°: 1—ТЭола, 2—ТЭола*, 3—Тэола**, 4—ДЭола, 5—ДЭола*, 6—МЭола, 7—МЭола*.

Нами изучено ингибирующее влияние моно-, ди- и триэтанол аминов, их кубовых остатков и продукта окисления ТЭола** на классическую реакцию окисления кумола, инициированную α, α -азобисбутиронитрилом (АИБН) в растворе хлорбензола (ХЛ). Кинетические данные, приведенные на рис. 1, обработаны в координатах ранее выведенного для аналогичных систем уравнения [7]:

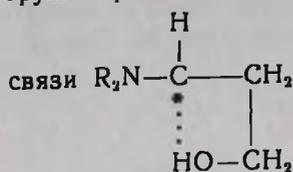
$$\frac{W_{O_2}^0}{W_{O_2}} - \frac{W_{O_2}}{W_{O_2}^0} = 2 \frac{K_7}{W_{NH} K_0} \quad (2)$$

и представлены на рис. 2, где K_0 относится к реакции $RO_2 + RO_2 \rightarrow$ — молек. продукты, K_7 — реакции $RO_2 + AmH \rightarrow ROOH + Am\cdot$.

Нами не учтена возможность параллельного окисления аминок спирта и участия пероксидного радикала аминок спирта (AM_2O_2) в стадии продолжения цепи окисления кумола по следующим соображениям. Во-первых, согласно работам [3—5], при концентрациях 10^{-3} — 10^{-2} М можно пренебречь скоростью окисления (поглощения кислорода) аминок спиртов. В наших опытах $[AmH] \leq 10^{-2}$ М, а $[Кумол]=2,8$ М, причем окисление не доводилось до глубоких степеней. Дело в том, что если даже при $[AmH]=10^{-2}$ М параллельно с реакцией $ROO\cdot + Кумол$ идет реакция $ROO\cdot + AmH$, то

$$\frac{W_{ROO\cdot+RH}}{W_{ROO\cdot+AmH}} = \frac{K_2 [ROO\cdot] [RH]}{K_2 [ROO\cdot] [AmH]} = \frac{10^2 \cdot 2,8}{10^2 \cdot 10^{-2}} = 280.$$

Во-вторых, нами использованы аминоспирты, отличающиеся от алкилфатических аминов тем, что аминоспиртовый радикал значительно менее реакционноспособен, чем соответствующий, не содержащий OH-группы радикал, благодаря образованию внутримолекулярной Н-



связи $R_2N-CH_2-CH_2-OH$ ($K_{R_2NCH_2CH_2OH+O_2}/K_{R_2NCH_2CH_2OH+O_2} \sim 10$) [8]. Это можно распространить и на пероксидный радикал $R_2NCH(OO\cdot)CH_2OH$ (а) и $R_2NCH(OO\cdot)CH_2OR$. Отсюда можно заключать, что радикал типа (а) значительно уступает радикалу $C_6H_5C(CH_3)_2OO\cdot$ по реакционной способности. По этим причинам применение уравнения (2) обосновано.

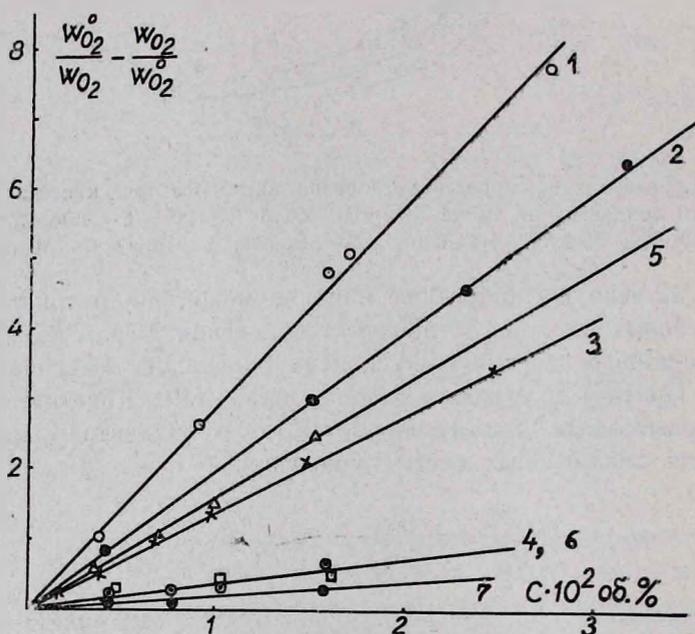


Рис. 2. Зависимость анаморфозы скорости поглощения кислорода от концентрации амина в координатах уравнения (2). $[Kумол]=2,8$ М, ХБ, 60° ; 1—ТЭола, 2—ТЭола*, 3—ТЭола**, 4—ДЭола, 5—ДЭола*, 6—МЭола, 7—МЭола*.

Поскольку, пока неизвестна химическая природа использованных веществ (более точно: кубовый остаток, по всей вероятности, является не индивидуальным веществом, а смесью) и определение концентрации невозможно, концентрация на оси абсцисс приведена в объемных %. Тангенс угла наклона прямых дает величину, пропорциональную K_7 в условных единицах.

Из таблицы следует, что: а). с точки зрения ингибирующего действия ДЭола, МЭола и кубовый остаток в данном случае не представляют интереса; б). наибольшим ингибирующим эффектом обла-

дает ТЭола. Кубовые остатки ТЭола и ДЭола оказались слабее. Но если учесть, что это отходы, которые выбрасываются в канализацию, то брать их можно в больших количествах.

Таблица

Добавка	K_7 об. $\%^{-1} \text{ c}^{-1}$			
	100% ХБ С%ТБ	91% ХБ 9% ТБ	87% ХБ 13% ТБ	50% ХБ 50% ТБ
МЭола	30	—	—	—
ДЭола	30	—	—	—
ТЭола	280	120	130	125
МЭола*	20	—	—	—
ДЭола*	160	—	160	150
ТЭола*	200	120	120	130
ТЭола**	130	—	120	120

Следует отметить ограниченную растворимость аминоспиртов и их производных в ХБ (растворы опалесцируют). Во избежание осложнений, связанных с малой растворимостью, и с целью проверки применимости уравнения (2) в более широком интервале концентраций использованных добавок последующие измерения проводили в ХБ, содержащем разные количеств трет-бутанола (ТБ).

Как следует из таблицы, ингибирующая способность ТЭола и его кубового остатка заметно снижается в присутствии 9% ТБ. Последующее увеличение его количества больше не оказывает воздействия.

Из полученных данных следует, что ингибирующий эффект вышеупомянутых добавок зависит от характера среды, а использование их как ингибиторов радикально-цепного процесса окисления кумола в присутствии спирта нецелесообразно.

ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԹՈՐՄԱՆ ՄԵԱՑՈՐԴՆԵՐԸ ԿՈՒՄՈՒԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ
ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԻՆՀԻԲԻՏՈՐՆԵՐ

Վ. Մ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ, Զ. Մ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տրիէթանոլամինի թորման մնացորդը քլորբենզոլի միջավայրում ինհիբիցնում է կումոլի օքսիդացման շղթայական ռեակցիան: Նրա ինհիբիցնող էֆեկտը հավասարազոր է մաքուր տրիէթանոլամինի էֆեկտին:

STILLAGE RESIDUES OF AMINOALCOHOLS AS INHIBITORS
FOR CUMENE CHAIN OXIDATION REACTION

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

It has been shown that a stillage residue from triethanolamine distillation intibits of cumene chain-radical oxidation reaction. The same effect has been observed in the case of pure ethanolamine.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлерян Н. М., Мхитарян С. Л., Чалтыкян О. А. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 7, с. 568.
2. Согомонян Б. М., Симонян Г. С. — Межвуз. сб. науч. трудов, Химия и химич. технология, Ереван, ЕГУ, 1983, вып. 2, с. 50.
3. Беляков В. А., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М. — Нефтехимия, 1982, т. 22, № 4, с. 494.
4. Беляков В. А., Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 436.
5. Налбандян Дж. М., Бейлерян Н. М., Беляков В. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 403.
6. Николаевский А. Н., Кучеренко В. Н., Енальев В. Д., Копейкин В. Д. — Кин. и кат., 1986, т. 27, вып. 5, с. 1241.
7. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, с. 17.
8. Бейлерян Н. М., Меликсетян Р. П., Чалтыкян О. А. — ДАН АрмССР, 1972, т. 54, с. 224.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 88—93 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546:72:66.021.97546.881:661.888

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КОНЦЕНТРАТА МАГНЕТИТ-ОЛИВИНИТОВОЙ РУДЫ СВАРАНЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (АрмССР) МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

III. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

А. А. ГЮЛЬЗАДЯН, В. А. МАРТИРОСЯН, Р. Г. АЛИХАНЯН и М. А. АШИКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 VI 1988

Исследован процесс выщелачивания концентрата, полученного после 3-кратной мокрой магнитной сепарации магнетит-оливинитовой руды Сваранцского месторождения (55% Fe) азотной кислотой в температурном интервале 293—371 К с целью дальнейшего повышения в нем содержания железа. Показана возможность химического обогащения с селективным удалением из состава концентрата основной массы оливина путем растворения в азотной кислоте и получения нового концентрата с содержанием железа ~ 65—67%.

Табл. 6, библиограф. ссылки 3.

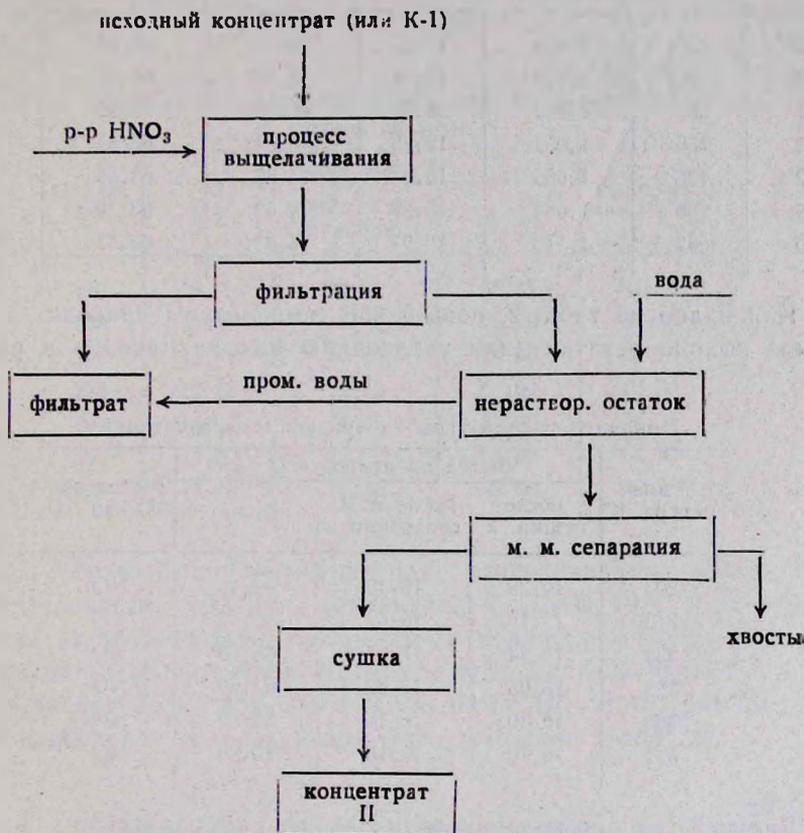
В предыдущих работах предварительными термодинамическими расчетами, проведенными для реакций Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 , входящих в состав концентрата, с минеральными кислотами была показана принципиальная возможность отделения магнетита от силикатов железа и магния в температурном интервале 298—373 К [1].

Сравнение этих данных показало преимущество разложения азотной кислотой по сравнению с HCl и H_2SO_4 . В случае разложения азотной кислотой заметно подчеркивалась разность между значениями ΔG_T° для реакций разложения Fe_3O_4 (+180—200 кДж/моль) и $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$, т. е. Fe_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 (—120——150 кДж/моль). Эта

дает возможность предположить более полное отделение магнетита от пустой породы в случае разложения азотной кислотой.

В данной работе исследован процесс выщелачивания силикатов железа и магния (оливина) разбавленной азотной кислотой в зависимости от концентрации и количества азотной кислоты, температуры процесса и продолжительности опыта.

Опыты по выщелачиванию проводились на установке, описанной в работах [2] и [3]. Исследования проводились с навеской 20 г и эквивалентным количеством азотной кислоты с учетом перехода в раствор $(Mg, Fe)_2SiO_4$ по следующей схеме:



Во избежание многочисленных анализов определяли только выход концентрата II по указанной схеме, а также содержание в нем железа. Выделение оксида азота (IV) фиксировалось визуально.

В первой серии опытов изучалось влияние концентрации азотной кислоты на процесс выщелачивания оливина. Исходя из термодинамических расчетов для этой цели использовали сравнительно разбавленные растворы HNO_3 ($< 20\%$). Опыты проводились с навеской 20 г при концентрациях 2, 5, 10, 12, 15 и 20% (при одинаковых количествах HNO_3), при продолжительности опытов 120 мин и температуре 371 К (табл. 1).

Из таблицы видно, что увеличение концентрации HNO_3 выше 10% нецелесообразно, т. к. это приводит к уменьшению веса концен-

трата II, и содержание железа в нем почти не изменяется. Одновременно начинается выделение NO_2 . Это, по-видимому, связано с ускорением разложения магнетита с выделением NO_2 . Максимальное извлечение железа имеет место при концентрации 10% HNO_3 . Дальнейшие опыты проводились с этой концентрацией HNO_3 .

Таблица 1

Влияние концентрации азотной кислоты на процесс выщелачивания оливина

Содержание HNO_3 , %	Объем раствора HNO_3 , мл	d , г/мл полученного раствора, HNO_3	Вес осадка		Содержание Fe, % в осадке высушенном при 387 К	Выделение NO или NO_2
			в г	после м. м. сепарации, г		
2	750	1,011	17,13	16,05	60,09	NO
5	300	1,028	16,91	15,80	62,28	NO
7	200	1,037	16,57	15,69	62,38	NO
10	150	1,054	16,26	15,37	63,87	NO
12	125	1,065	16,03	14,86	63,85	NO_2
15	100	1,084	15,57	14,39	63,40	NO_2
20	67,5	1,115	15,97	14,03	63,87	NO_2

Как видно из табл. 2, повышение температуры приводит к уменьшению выхода остатка (или увеличению выхода оливина в раствор).

Таблица 2

Влияние температуры на процесс выщелачивания

Температура, К	Выход концентрата II			Выделение NO или NO_2
	после сушки, г	после м. м. сепарации, г	в %	
293	19,39	18,49	92,45	NO
313	19,19	18,42	92,42	NO
333	18,44	17,63	88,15	NO
353	18,05	17,52	87,60	NO
363	16,30	16,16	80,80	NO
371	16,70	16,15	80,80	NO

Дальнейшие опыты проводились в температурном интервале $363 \div 371$ К.

Таблица 3

Зависимость глубины выщелачивания от продолжительности опыта

Продолжительность опытов, с	Выход остатка			Содержание Fe, %
	после сушки, г	после м. м. сепарации, г	в %	
60	16,52	15,63	78,15	61,12
120	15,73	14,63	73,15	62,87
150	15,53	14,28	71,40	62,28
180	15,46	13,72	63,50	66,36
240	15,00	12,35	61,30	66,01

Из данных табл. 3 видно, что с увеличением продолжительности опыта глубина выщелачивания увеличивается и при продолжительности 180 мин достигает максимального содержания железа—66,36%. Дальнейшее увеличение времени не приводит к увеличению содержания железа.

Данные табл. 4 показывают, что с увеличением количества азотной кислоты увеличивается глубина выщелачивания и достигает максимального значения при 2-кратном количестве от теоретически необходимого. Дальнейшее увеличение количества HNO_3 приводит к снижению содержания железа, что, по-видимому, связано с растворением магнетита (что крайне нежелательно).

Таблица 4

Зависимость глубины выщелачивания от количества азотной кислоты

Объем, мл	Выход конц. II			Содержание Fe, %
	в г	после м. м. сепарации, г	в %	
119	16,90	16,09	80,45	61,70
150	16,30	15,04	75,20	61,70
200	15,81	14,98	74,90	61,70
250	15,06	12,72	63,60	66,36
300	15,01	13,58	67,90	64,04
350	14,20	12,97	64,80	62,87
400	13,70	12,52	62,60	62,28

Таким образом, при температурах выщелачивания 363 ÷ 371 К, продолжительности 180 мин, концентрации HNO_3 10% и 2-кратном количестве от теоретически необходимого количества HNO_3 получается концентрат с содержанием железа ~ 66%. Степень извлечения при этом составляет 76% при выходе 63—64%. По этому режиму был получен концентрат со следующим хим. составом (табл. 5).

Таблица 5

Химический состав полученного концентрата II

Оксиды	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	SiO ₂	MnO	V ₂ O ₅
содержание, % конц. II (а)	28,30	62,90	0,85	2,04	0,35	2,73	2,21	0,23	0,43

Для выяснения фазового состава исходный концентрат (концентрат I) и концентрат, полученный после кислотной обработки (концентрат II), подвергались рентгенометрическому исследованию. Исследование проведено методом порошка с помощью аппарата УРС-70 К1 при медном излучении. Полученные результаты приведены в табл. 6.

Согласно дифрактограммам, исходный материал в основном представлен магнетитом. Имеются фактически все характерные отражения

минерала. Наблюдается также менее интенсивное отражение оливина, что говорит о малом количестве последнего в концентрате.

Таблица 6

Рентгенографические данные

Концентрат I ($Fe_{общ} = 55\%$)			Концентрат II ($Fe_{общ} = 66\%$)		
J/J_0	$d/n, \text{Å}$	минерал	J/J_0	$d/n, \text{Å}$	минерал
1	2	3	4	5	6
6	2,950	магнетит	10	2,508	магнетит
2	2,760	оливин	3	2,43	магнетит
10	2,501	магнетит	1	2,321	магнетит
8	2,078	магнетит (оливин незнач. к-во)	3	2,092	магнетит
5	1,642	магнетит	6	1,614	магнетит
4	1,609	магнетит	5	1,488	магнетит
5	1,475	оливин	3	1,326	магнетит
4	1,412	магнетит	2	1,232	магнетит
3	1,144	магнетит			
4	1,066	магнетит			
3	1,02	магнетит			
2	0,986	магнетит			
2	0,95	магнетит			

После кислотной обработки наблюдается только отражение магнетита. Отражение оливина полностью отсутствует. Данные химического и рентгеноструктурного анализов показывают, что концентрат II с содержанием 66% железа представляет собой на 90 ÷ 91% магнетит.

Таким образом, экспериментально показана возможность химического обогащения с селективным удалением из состава концентрата оливина и увеличением тем самым содержания железа до 66%.

ՍՎԱՐԱՆՅԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ (ՀԱՅԿ. ԽՍՀ) ՄԱԳՆԵՏԻՏ-ՕԼԻՎԻՆԻՏԱՅԻՆ ՀԱՆՔԻ ՆՈՒՅՆՏՐԱՐՍԻ ՄԻՆԵՐԱԼԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ՄՇԱԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

III. ՄՇԱԿՈՒՄԸ ԱՋՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎՈՎ

Ա. Ա. ԳՅՈՒԼՁԱԴՅԱՆ, Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՅԱՆ, Ռ. Գ. ԱԻԽԱՆՅԱՆ և Մ. Ա. ԱՇԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Սվարանցի մագնետիտ-օլիվինիտային հանքի թաց մագնիսական սեպարացիայից ստացված կոնցենտրատի մշակման եղանակը ազոտական թթվով 293—371K շերմաստիճանային տիրույթում, նրանում երկաթի պարունակությունը ավելի բարձրացնելու նպատակով:

Ցույց է տրված, որ քիմիական մշակումով կոնցենտրատից կարելի է ապահովել անջատել օլիվինիտ և ստանալ նոր կոնցենտրատ 65—67% երկաթի պարունակությամբ:

INVESTIGATION OF ALKALIZATION OUT PROCESS OF MAGNETIC-OLIVENITE ORE CONCENTRATE FROM SVARANTS' DEPOSIT (ARMENIAN SSR) BY MINERAL ACIDS

III. INVESTIGATION OF ALKALIZATION OUT PROCESS BY NITRIC ACID

A. A. GYULZADIAN, V. H. MARTIROSSIAN, R. G. ALIKHANIAN
and M. A. ASHIKIAN

The alkalization out process of concentrate obtained from threefold wet magnetic separation of magnetic-olivenite ore from Svarants deposit (55% Fe) by nitric acid over 293—371 K temperature range has been studied in order to further iron enrichment. It has been shown a possibility of implementing of chemical enrichment with selective withdrawal of the main part of olivenite by dissolving of the concentrate in nitric acid and, thus, increasing iron content up to 65—67 per cent.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Гюльзадян, В. А. Мартиросян — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 355.
2. А. А. Гюльзадян, В. А. Мартиросян, Н. А. Киракосян, Р. Г. Алиханян, М. А. Ашикян — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 360.
3. А. А. Алчуджян, А. А. Гюльзадян, Б. О. Будагян, Е. Г. Месропян, М. А. Ашикян — Изв. АН АрмССР, ХН, 1964, т. 17, с. 5.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 93—99 (1990 г.)

УДК 661.183.45:66.067

ПОЛУЧЕНИЕ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА ВОРОТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Изучены изменения химического и фазового состава, удельной поверхности и пористой структуры продуктов модифицирования диатомитов Воротанского месторождения известковым молоком в зависимости от условий модифицирования. Выявлены оптимальные условия активации, позволяющие повысить удельную поверхность и объем пор продукта от 60 до 180 м²/г и от 0,104 до 0,487 см³/г, соответственно. Показано эффективное отбеливающее свойство полученного адсорбента в процессе очистки хлопкового масла.

Рис. 5, табл. 2, библиографический список 8.

Разработка метода и простой технологической схемы производства дешевых эффективных адсорбентов и фильтрующих материалов на основе природного сырья представляет определенный научный и практический интерес. Таким сырьем является диатомит. Однако сравнительно низкая величина удельной поверхности и слабые адсорбционная и отбеливающая способности обусловили ограниченное использование диатомитов в сорбционных процессах.

С целью увеличения удельной поверхности, адсорбционной и отбеливающей способности природных минеральных сорбентов их подвергают модифицированию. Известны различные способы модифицирования диатомитов: термический [1], термохимический [2], щелочной [1], кислотный [1, 3], известковый [1, 3, 4], комбинированный (известковая активация с последующей кислотной обработкой) [1, 5, 6].

Важным преимуществом метода известкования являются возможность получения адсорбента с высокими сорбционными способностями и отсутствие сточных вод. Отметим, что в вышеперечисленных работах известкованию подвергались лишь высококачественные диатомиты (Джрадзорского, Кисатибского месторождений), а в качестве модифицирующего агента применяли известь или его насыщенный раствор [6].

Возможность известковой активации низкокачественных диатомитов расширяет сырьевую базу для синтеза эффективных адсорбентов и наполнителей. С учетом того, что месторождения диатомитов представлены в основном из его низкокачественных разновидностей, получение адсорбентов и наполнителей на основе диатомитов этих месторождений, запасы которых практически неисчерпаемы, представляет значительный практический и экономический интерес.

Цель данной работы—исследование процесса взаимодействия известкового молока с диатомитом Воротанского месторождения, выявление оптимальных параметров известковой активации, изучение сорбционных характеристик полученных адсорбентов и наполнителей.

Известковую активацию диатомитов проводили в реакторе, снабженном нагревателем и пропеллерной мешалкой. После достижения заданной температуры исходной смеси через определенный промежуток времени отбирались пробы и после фильтрации и сушки отобранных проб определялись их удельные поверхности и другие физико-химические показатели.

Предварительные опыты показали, что варьирование соотношением Ж:Т в реакционной смеси от 5:1 до 10:1 мало влияет на удельную поверхность готового продукта, а оптимальным является Ж:Т = 7:1, которое обеспечивает хорошее перемешивание.

Для выяснения влияния температуры и продолжительности на сорбционную способность готового адсорбента было исследовано изменение удельной поверхности в зависимости от температуры в интервале 70—95° при продолжительности процесса 3 и 6 ч для соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,4$ (рис. 1).

Как видно из рисунка, продолжительность и температура процесса активации положительно влияют на удельную поверхность полученного продукта, кроме того, увеличивается скорость фильтрации пульпы. Оптимальными являются $t = 95^\circ$ и $\tau = 6$ ч.

Более высокие температуры приводят к усложнению аппаратуры. Продолжительность 3 ч достаточна для усвоения диатомитом извести, а для обеспечения оптимальной удельной поверхности и адсорбционной способности необходимо увеличить продолжительность процесса до 6 ч. Более длительная экспозиция мало влияет на величину

удельной поверхности. При подобранных оптимальных условиях было исследовано влияние соотношения CaO/SiO_2 в исходной смеси на сорбционно-структурные характеристики, а также на другие параметры полученных продуктов.

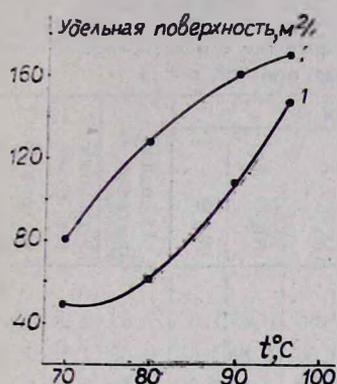


Рис. 1. Изменение удельной поверхности модифицированного диатомита в зависимости от температуры процесса. Продолжительность процесса: 1—3 ч, 2—6 ч.

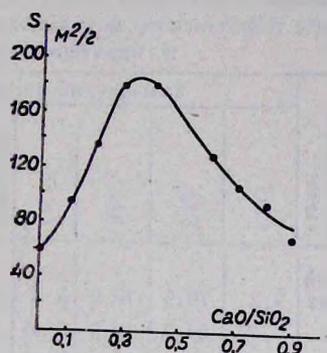


Рис. 2. Изменение удельной поверхности диатомита при модифицировании в зависимости от молярного соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$.

Данные табл. 1 показывают изменение химического состава, pH водной вытяжки, удельной и объемной массы полученных образцов в зависимости от соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$. Как видно из табл. 1, до соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,69$ известь полностью усваивается диатомитом. При этом pH водной вытяжки возрастает до 10,4. При дальнейшем увеличении соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в осадке появляется непрореагировавшая гидроокись кальция с соответствующим скачкообразным ростом pH водной вытяжки.

Для выяснения механизма известковой активации диатомитов проведены рентгенографические, термоаналитические и ИК спектроскопические исследования полученных продуктов. Исследования показали, что в процессе известковой активации происходит образование гидросиликатов кальция серии $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ (I), что фиксируется на дифрактограмме образца интенсивным рефлексом при $d/n = 3,037 \text{ \AA}$ и экзотермическим эффектом превращения гидросиликата кальция в воластонит при $900-950^\circ$ на термограммах. Известковое молоко связывается со свободным кремнеземом диатомитов, вследствие чего на поверхности частиц последнего образуется гидротетрагидросиликат кальция. При высоких соотношениях гидроокись кальция входит во взаимодействие также с алюмосиликатными примесными минералами, о чем свидетельствует резкое уменьшение полос поглощения $535, 430 \text{ см}^{-1}$, исчезновение полосы 3620 см^{-1} , характерных для монтмориллонита, и увеличение интенсивности полосы поглощения 975 см^{-1} , характерной для гидросиликата кальция. Образование гидросиликатов кальция приводит к диспергированию образца и образованию рыхлого и пористого порошка. Удельная поверхность полученных продук-

тов с ростом $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ увеличивается от 60 до 180 $\text{м}^2/\text{г}$ при $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,41$. С дальнейшим увеличением этого соотношения наблюдается снижение удельной поверхности (рис. 2).

Таблица 7

Изменение химического состава и адсорбционно-структурные характеристики диатомита Воротанского месторождения при обработке его известковым молоком в гидротермальных условиях при 95°, 6 ч

Молярное соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в исходной смеси	Химический состав продукта, %									рН водной вытяжки	Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	Объемный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO свободный	CaO	H ₂ O	Na ₂ O + K ₂ O	MgO				
Исходный диатомит	2,2	70,0	13,0	5,5	0,0	0,3	7,06	0,87	1,0	7,62	2,2	0,45	0,104
0,11	6,82	62,2	12,9	5,45	0,0	1,25	9,56	0,85	0,63	9,35	2,13	0,38	0,176
0,20	10,99	58,0	12,8	5,30	0,0	1,50	9,70	0,83	0,80	9,56	2,10	0,23	0,206
0,32	16,50	54,3	12,68	4,70	0,0	1,60	8,52	0,80	0,90	9,80	2,30	0,19	0,456
0,41	19,0	49,3	12,30	4,10	0,0	2,20	11,21	0,79	1,00	9,81	2,35	0,16	0,487
0,49	22,40	48,5	10,70	4,00	0,0	1,77	11,00	0,77	0,30	10,24	2,23	0,22	0,442
0,69	28,18	43,74	9,67	3,66	0,0	1,80	11,50	0,76	0,67	10,40	2,23	0,23	0,391
0,77	30,60	42,3	8,10	3,50	0,5	2,10	11,80	0,75	0,80	11,5	2,25	0,24	0,293
0,90	33,60	39,80	8,00	3,20	3,7	2,90	11,50	0,70	0,85	12,7	2,25	0,24	0,240

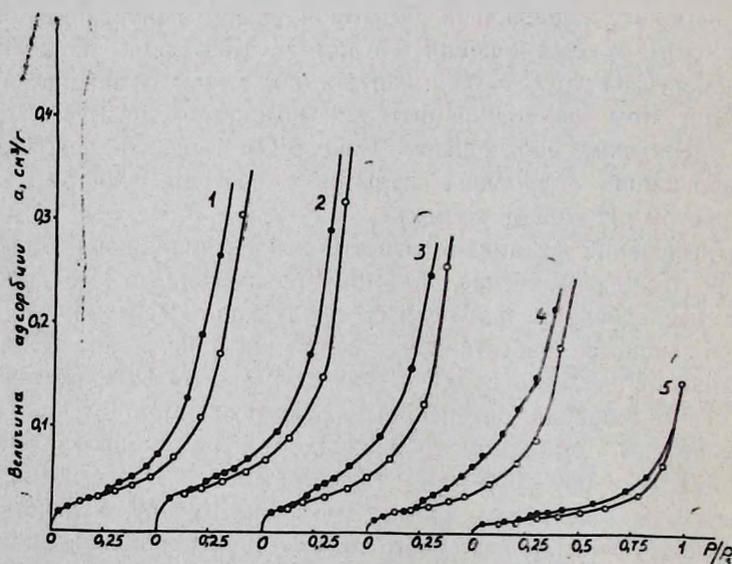


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров бензола на модифицированных диатомитах с молярным соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2$: 1—0,49, 2—0,41; 3—0,32; 4—0,2; 5—0,11.

Изучены адсорбционно-структурные характеристики полученных продуктов на основе изотерм адсорбции паров воды и бензола. С увеличением соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ в продукте изотермы принимают вид, характерный для гидросиликатов кальция серии С—S—Н (I) [8]. Появляется характерный для гидросиликатов кальция скачок на

десорбционной ветви кривых в интервале P/P_s от 0,2 до 0,25 для паров бензола (рис. 3) и от 0,25 до 0,3 для паров воды (рис. 4), обусловленный адсорбцией этих паров в межслоевом пространстве гидросиликатов кальция. Общий объем пор для модифицированных образцов резко увеличивается, достигая максимального значения $0,49 \text{ см}^3/\text{г}$ при $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,41$.

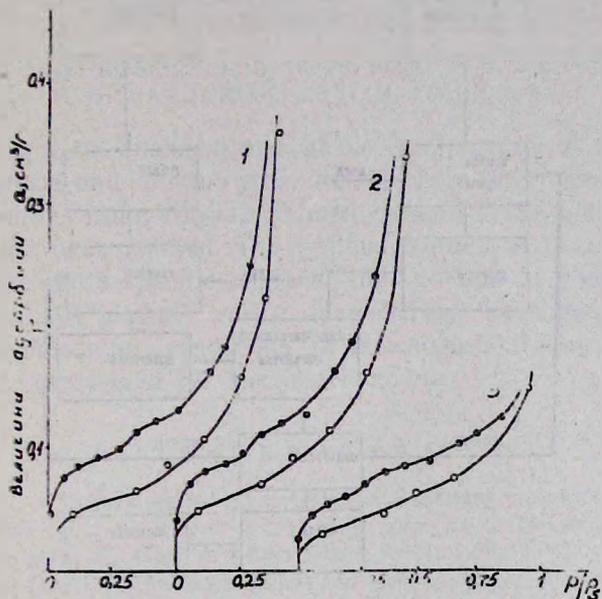


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров воды на модифицированных диатомитах с молярным соотношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2$; 1 — 0,41; 2 — 0,32, 3 — 0,11.

Опыты, проведенные по очистке минеральных и растительных масел, показали, что лучший эффект как по степени очистки, так и по скорости фильтрации, наблюдается при применении модифицированного диатомита с молярным соотношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,3—0,4$.

Таблица 2

Показатели по адсорбционной очистке масел

Адсорбент	Тип масла								время фильтрации суспензии, мин
	гафтеноевое белое НМР-12				хлопковое				
	светопропускание по ФЭК—М, %		цветное число по КНС	время фильтрации суспензии, мин	цветное число		красные	желтые	
	до очистки	после очистки			до очистки	после очистки			
„Асканит“	41	81	6	40	25	35	16	35	45
Активированный диатомит ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,41$)	41	88	5	30	25	35	10	35	30

В табл. 2 приведены некоторые показатели по очистке нефтеноевого белого (минерального) и хлопкового масел. Видно, что синте-

зированный нами адсорбент превосходит дорогостоящий традиционный «Асканит» как по технологическим, так и по качественным показателям. Кроме того, очищенное хлопковое масло не имеет неприятного запаха, что характерно при применении «Асканита».

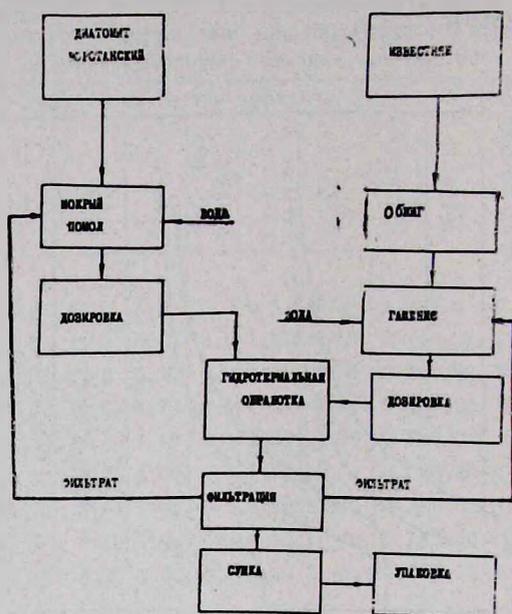


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема известковой активации диатомита.

На основе проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема получения отбеливающего адсорбента на основе диатомита с высоким содержанием алюминия и железа (рис. 5). Испытания модифицированного диатомита, проведенные на Ереванском масложировом комбинате, подтвердили эффективность и целесообразность применения данного адсорбента в производстве масел.

ԱՆՍՈՐԲԵՆՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՈՐՈՏԱՆԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԴԻԱՏՈՄԻՏԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Է. Ք. ԱՆԱԿՉՅԱՆ, Հ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Ն. Հ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է Որոտանի հանքավայրի դիատոմիտի քիմիական և ֆազային բաղադրության, տեսակարար մակերեսի և ծակոտկեն կառուցվածքի փոփոխությունը կախված կրակաթով նրան մշակելու պայմաններից:

Ի հայտ են բերվել մշակման օպտիմալ պայմաններ, որոնք թույլ են տալիս դիատոմիտի տեսակարար մակերեսը 60-ից ավելացնելու մինչև 180մ²/գ, իսկ ծակոտիների տեսակարար ծավալը՝ 0,104-ից հասցնելու 0,487 սմ²/գ:

Ցույց է տրվել, որ ակտիվացված ադսորբենտը օժտված է բամբակի լուղը կողմնակի խառնուրդներից մաքրելու և գունազրկելու էֆեկտիվ հատկությամբ, ապահովելով միաժամանակ ֆիլտրացման պրոցեսի բարձր արագություն:

PREPARATION OF ADSORBENT ON THE BASE OF DIATOMITE FROM VOROTAN DEPOSIT

G. G. MARTIROSSIAN, E. B. HOVSEPIAN, E. K. ANAKCHIAN,
H. G. MANOUKIAN and N. H. ZOULUMIAN

The changes of chemical and phase composition as well as those of specific surface and porous structure by lime milk modification products of diatomites from Vorotan deposit relative to the conditions of the modification has been studied. The optimal conditions of treatment enabling to increase both specific surface and volume of pores from 60 to 180 m^2/g and 0,104 to 0,487 cm^3/g , respectively, have been found.

Effective bleaching properties of the adsorbent thus produced for purification of cotton-seed oil has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тивадзе А. А. — Адсорбционно-структурное исследование кисатибского диатомита. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Тбилиси, 1954, 10 с.
2. Pleš Z., Nowak H., Michalek A. — Zesz. Nauk AGH, 1976, v. 65, p. 481.
3. Мдивнишвили О. М. — Кристаллохимические основы регулирования свойств пористых сорбентов. Тбилиси, Мецнереба, 1983.
4. Дмитриев П. П. — Известковая активация природных минеральных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент, ФАН, 1975.
5. Авт. свид. 947044 (1980). СССР/Мдивнишвили О. М., Уридия Л. Я., Тивадзе А. А. — Бюлл. изобр. 1982, № 28.
6. Бабаян К. А., Арутюнян А. А., Бабаян С. Г. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 1001.
7. Авт. свид. 1060567 (1983). СССР/Мартirosян Г. Г., Григорян С. Е., Овсепян Э. Б., Казинян, Надоян Э. М., Аванесян Г. Ж. — Бюлл. изобр. 1983, № 46.
8. Кресильников К. Г. — ДАН СССР, 1963, т. 149, № 4, с. 891.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 99—103 (1990 г.)

УДК 666.172:056

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА УПРОЧНЕННОГО СТЕКЛА ПУТЕМ ОБРАБОТКИ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ АЭРОЗОЛЯМИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В. К. АБАДЖЯН

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

Поступило 2 I 1988

Приведены зависимости коэффициента упрочнения от концентрации пленкообразующих кремнийорганических полимеров, а также предела прочности от гидрофобности его поверхности после обработки кремнийорганическими полимерами. Ус-

тановлено, что увеличение коэффициента упрочнения зависит не только от концентрации раствора кремнийорганического соединения, но и от степени полимеризации, т. е. от длины цепочки полимера. Показано, что увеличение гидрофобности приводит к повышению эксплуатационной надежности стекла, росту его прочности.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Стекло в настоящее время приобретает все более важное значение как конструкционный и технический материал самого разнообразного применения в машиностроении, приборостроении, транспорте, строительстве и химической промышленности и в ряде других отраслей народного хозяйства. Однако низкая механическая прочность стекла и специфический характер его разрушения при механических и термических воздействиях в значительной мере ограничивают область его применения. Сопоставление теоретической прочности стекол с их реальной технической прочностью показывает, что они отличаются друг от друга на 5—10 порядков. Особенно низки, по сравнению с теоретической, реальные прочности на растяжение. По известной теории прочности Гриффитса, эти расхождения объясняются наличием на поверхности большого числа микродефектов, которые являются сильными концентраторами напряжений.

Ряд работ, посвященных проблеме упрочнения стекла, рекомендуют получить высокопрочное стекло путем создания в поверхностном слое сжимающих напряжений, препятствующих напряжениям растяжения [1—4]. Поверхность такого стекла надо защищать, иначе под влиянием абразивного воздействия частичек пыли, стекла или песка стекло теряет приобретенную прочность—резко снижается эффективность упрочнения. Ведутся поиски таких защитных покрытий, которые не окрашивают бы стекло, не изменяли его светопропускание, не растрескивались и не разрушались со временем, а также противостояли абразивному воздействию и действию влаги.

Для физико-химической защиты поверхности стекла применяются кремнийорганические соединения, повышающие его гидрофобность и химическую стойкость. Покрытия частично «залечивают» поверхностные дефекты, а главное, предохраняют поверхность стекла от воздействия окружающей среды и механических повреждений [5, 6]. Они также обладают комплексом таких свойств, которые обуславливают их рациональное использование для улучшения поверхности свойств неорганического стекла.

В данной работе, с целью повышения эксплуатационной надежности высокопрочного стекла, поверхность стеклоизделия обрабатывалась аэрозолями кремнийорганических полимеров линейно-циклического строения.

При проведении работ в качестве объекта исследования были использованы промышленные разновидности силикатных и боросиликатных стекол: обычное листовое ВВ—пластины 40×40 мм, толщиной 2 мм, а также дрововое стекло горизонтального вытягивания в виде штабиков диаметром 4—4,5 мм.

Кремнийорганические полимеры наносились на нагретую до 180—200° поверхность упрочненного стекла системой форсунок пневмати-

ческого действия, стационарно установленных на расстоянии 300 мм от исследуемого образца. Конструкция форсунок и вариации технологических параметров подаваемого воздуха позволяют изменять дисперсность и действие факела аэрозоля, кремнийорганического соединения (при соотношении жидкость/воздух 0,5/5 л/м³), что положительно сказывается на термомеханических свойствах стеклоизделий. Значения механической прочности были определены на разрывной машине «РМ=500».

Стекло в результате своеобразия структурно-химического состояния его поверхности отличается повышенной свободной поверхностной энергией. Кроме того, на поверхности стекла в результате гидролитического разрушения образуются силанольные группы (—SiOH), стимулирующие с кремнийорганическими соединениями.

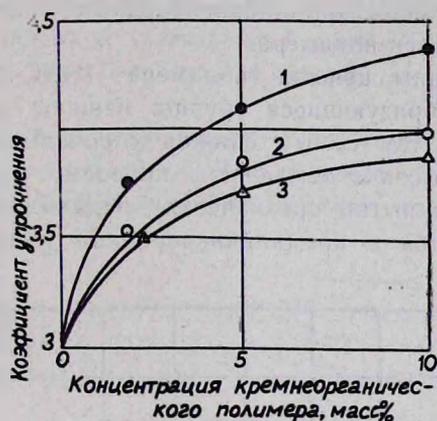


Рис. 1. Зависимость коэффициента упрочнения от концентрации пленкообразующих кремнийорганических полимеров: 1 — ПЭС-4; 2 — ПЭС-5; 3 — ГКЖ-94.

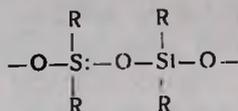
На рис. 1 представлена зависимость коэффициента упрочнения от концентрации пленкообразующего полимера. Видно, что увеличение коэффициента упрочнения зависит не только от концентрации раствора кремнийорганического соединения, но и от степени полимеризации, т. е. от длины цепочки полимера. Наиболее высокие прочностные характеристики получаются у стекол, покрытых полимером ПЭС-4, со степенью полимеризации, равной пяти. Физико-химические свойства использованных соединений приведены в таблице.

Таблица

Физико-химические свойства кремнийорганических полимеров

Гомологический ряд жидкостей	Принятое обозначение	Степень полимеров	Молекулярный вес	Т. кип., °С	Плотность, г/см ³
[(C ₂ H ₅) ₂ SiO] _n	ПЭС-4	5	518	185—250	0,968
	ПЭС-5	15	1447	250	1,000
C ₂ H ₅ — $\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O} \end{matrix}$	ГКЖ-94	7—10	750—1000	150	—

Полиорганосилоксаны отличаются от органических полимеров строением цепей молекул, которое подобно структуре молекул кварца:



(где R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅ и т. д.)

Механизм «консервации» упрочненной поверхности стеклоизделий путем нанесения защитных кремнийорганических покрытий состоит в следующем. При взаимодействии поверхности стекла с кремнийорганическими соединениями, имеющими химическое сродство со стеклом, происходит ориентация радикалов углеводородов, в результате чего образуется полиорганосилоксановая гидрофобная пленка, закрепленная при помощи общих кремнийкислородных связей стекла и кремнийорганических связей полимера.

Увеличение длины цепочки полимера (ПЭС-5, ГКЖ-94) приводит к тому, что образующиеся группы мешают поперечному связыванию микроцепей, тем самым снижая упрочняющий эффект покрытия. Воздействие высоких температур приводит к удалению из кремнийорганических покрытий органических радикалов, в результате чего они превращаются в кремнийкислородные [SiO₂]_n.

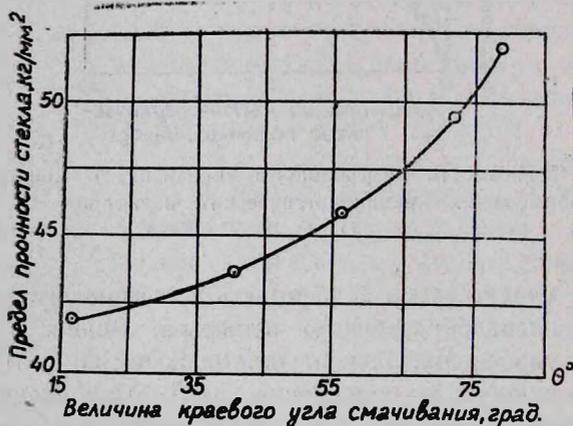


Рис. 2. Зависимость предела прочности стекла от гидрофобности его поверхности после обработки кремнийорганическими полимерами.

Данные электронной микроскопии подтверждают образование на поверхности стекла равномерной и однородной пленки, что является одним из главных факторов повышения гидрофобности и прочности материала.

Большое влияние на прочностные свойства стекла оказывает гидрофобизация его поверхности. На рис. 2. представлена зависимость предела прочности стекла от величины краевого угла смачивания после обработки кремнийорганическими полимерами. Увеличение гидрофобности приводит к повышению эксплуатационной надежности стекла, росту его прочности, т. к. краевой угол смачивания характе-

ризует структуру покрытия и степень заполнения микротрещин поверхности.

ԱՊՍԿՈՒ ՖԻԶԻԿՈՒ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՊԱՇՏՊԱՆՈՒՄԸ, ՆՐԱՄԱԿԵՐԵՍՆ ԵՆԹԱՐԿԵԼՈՎ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱՅՐՈՋՈՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ-ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ

Վ. Կ. ԱՐԱՋՅԱՆ

Ապակու մակերեսի շերմային մշակումը, գծային կամ ցիկլիկ կառուցվածք ունեցող սիլիցիում-օրգանական միացությունների առկայությամբ բերում է ապակու մեխանիկական ամրության, քիմիական կայունության և մակերեսային հիդրոֆոբ հատկության բարձրացման:

Ջերմային մշակման ժամանակ ապակու մակերեսին առաջացած սիլիցիում-օրգանական պոլիմերային թաղանթը մասնակիորեն «բուժում է» մակերեսային թերություններն և հիմնականում պահպանում է ապակու մակերեսը մեխանիկական վնասվածքներից և միջավայրի քիմիական ազդեցությունից:

Հոդվածում բերված են ամրակայունության գործակցի կախվածությունը թաղանթ առաջացնող սիլիցիում-օրգանական պոլիմերների կոնցենտրացիայից և ապակու սահմանային ամրության արժեքի կախումը նրա հիդրոֆոբ հատկությունից:

PHYSICO-CHEMICAL PROTECTION OF STRENGTHENED GLASS BY SURFACE TREATMENT WITH AEROSOL OF ORGANOSILICON POLYMERS

V. K. ABAJIAN

It has been shown that treatment of glass by spraying of aerosol of organosilicon polymer over the surface leads to strengthening of glass to some extent as well as to the increase of both hydrophobic properties and chemical stability of the surface.

The organosilicon polymer film, thus formed, partially „cures“ the surface defects and protects a glass from atmospheric influences and mechanical damages.

The strengthening coefficient dependences on concentration of the polymer as well as hydrophobic properties development of glasses have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мазурин О. В., Белоусов Ю. Л. — Отжиг и закалка стекла. М., 1984.
2. Пат. 2115401 (1983,) Великобр./Malcolm J. R., Peter Ward — Изобретения в СССР и за рубежом, вып. 53, № 5, 1984.
3. Пат. 2115402А [(1983), Великобр./Malcolm J. R., Peter Ward — Изобретения в СССР и за рубежом, вып. 53, № 5, 1984.
4. Абаджян В. К. — М., Экспрестехинформация, № 4, 1987.
5. Денисенко О. Н. — Современные методы упрочнения стекла. М., Техническая информация, 1971.
6. Сильвестровиц С. И., Оганесова М. И., Карягин А. В. — ДАН СССР, 1968, т. 178, № 1, с. 156.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ УРАНА

МУНЕИР АБДЕЛЬ ФАТТАХ, Е. Н. ОВСЕПЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 IV 1989

Изучено взаимодействие основного красителя акридинового ряда акрифлавина с уранилбензоатным ацидокомплексом. Определены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата, образующегося в системе. В качестве экстрагента предложен дихлорэтан. Разработан метод экстракционно-флуориметрического определения микроколичеств урана в фосфатных рудах.

Рис. 2, библиографические ссылки 4.

Акридиновые красители являются хорошими реагентами для флуориметрического определения микроколичеств различных элементов [1—4]. Для флуориметрического определения урана акридиновые красители до настоящего времени не применялись.

Настоящая работа посвящена разработке экстракционно-флуориметрического метода определения малых количеств урана основным красителем акридинового ряда акрифлавином.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Растворы акридинового красителя акрифлавина и бензоата натрия готовили путем растворения точных навесок препаратов квалификации «ч.д.а.» в дистиллированной воде, растворы урана (VI)—растворением уранилнитрата производства «Johnson Matthey» (США).

Равновесные значения рН водных фаз контролировали рН-метром—милливольтметром рН-121 со стеклянным электродом. Спектры и интенсивность флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре «MPF-43» фирмы «Перкин-Эльмер».

С целью выбора подходящего реагента были испробованы различные органические растворители: бензол и его гомологи, алкилацетаты, хлорзамещенные углеводороды и их смеси. Наиболее эффективным экстрагентом, обеспечивающим максимальные значения дифференциальной интенсивности флуоресценции экстрактов уранилбензоата акрифлавина и минимальные значения фоновой флуоресценции, оказался дихлорэтан. Соотношение объемов водной и органической фаз от 3:1 до 1:1.

Максимумы на спектрах возбуждения и флуоресценции дихлорэтановых экстрактов соединения, представляющего ионный ассоциат, наблюдаются при 460 и 490 нм, соответственно (рис. 1).

Изучена зависимость интенсивности флуоресценции органических экстрактов от кислотности водной фазы в интервале рН 2,0—7,0. При более высокой кислотности водной фазы флуоресценция экстрактов не наблюдается. В интервале рН 5,3—5,8 обеспечиваются максималь-

ные и постоянные значения интенсивности флуоресценции; в области рН выше 5,8 замечается уменьшение интенсивности флуоресценции дихлорэтановых экстрактов (рис. 2).

Для образования и экстракции, а также для обеспечения максимальных значений флуоресценции экстрактов уранилбензоата акрифлавина оптимальными являются концентрация бензоата натрия в интервале $(4,9-6,3) \cdot 10^{-3}$ М и концентрация акрифлавина $(1,1-2,2) \cdot 10^{-4}$ М. При более высоких концентрациях красителя наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции.

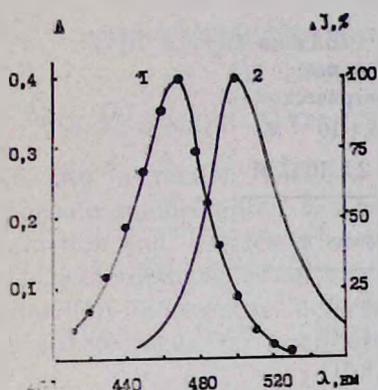


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) дихлорэтановых экстрактов уранилбензоата акрифлавина.

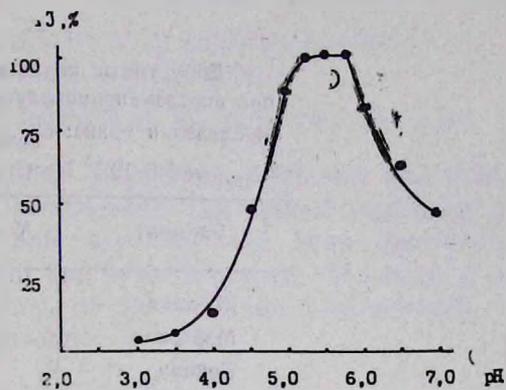


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции дихлорэтановых экстрактов уранилбензоата акрифлавина от кислотности водной фазы: $C_{\text{урана}} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{АФ}} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

При оптимальных условиях экстракции и образования уранилбензоата акрифлавина изучена зависимость интенсивности флуоресценции дихлорэтановых экстрактов от концентрации урана в водной фазе. Линейная зависимость наблюдается в интервале концентраций урана 0,08 ($s_r = 0,11$)—1,2 мкг/мл ($s_r = 0,06$). В области концентраций урана выше 1,2 мкг/мл наблюдается концентрационное тушение флуоресценции.

Изучено также влияние посторонних ионов на экстракцию ионно-го ассоциата уранилбензоата акрифлавина дихлорэтаном (табл. 1).

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-флуориметрического определения урана в фосфатных рудах.

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченной фосфатной руды массой 0,5 г переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, смачивают дистиллированной водой, добавляют 10 мл конц. азотной кислоты, 2 мл конц. соляной кислоты и нагревают на водяной бане почти досуха, добавляют 10 мл воды и вновь выпаривают. Указанную операцию повторяют дважды. В последний раз выпаривают почти досуха, прибавляют дистиллированной воды и после полного растворения солей переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Аликвотную часть раствора (3,0 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 2 мл 0,01 N серной кислоты, 2 мл 0,2% раствора бензоата натрия, 0,5 мл 0,05% раствора акрифлавина, добавляют 5 мл дихлорэтана, встряхивают в течение 2 мин и отделяют органическую фазу. Интенсивность флуоресценции дихлорэтановых экстрактов измеряют на спектрофлуориметре при длине волны 490 нм. «Холостой» экстракт получают при соответствующей обработке образца фосфатной руды, не содержащей урана. Содержание урана в анализируемом образце фосфатной руды рассчитывают по градуировочному графику или по методу добавок.

Таблица 1

Допустимые количества ионов при экстракционно-флуориметрическом определении урана: $C_{\text{урана}} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{бенз.}} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{АФ}} = 2,2 \cdot 10^{-4}$ М

Элемент	$K = C_{\text{элемент}}/C_{\text{урана}}$
Кобальт	$1,8 \cdot 10^4$
Марганец	$7,4 \cdot 10^3$
Свинец	$2,8 \cdot 10^3$
Кадмий	$2,2 \cdot 10^3$
Цинк	$4,6 \cdot 10^3$
Железо	$6,0 \cdot 10^4$
Никель	$3,5 \cdot 10^4$
Церий	$1,0 \cdot 10^3$
Нитраты	$1,1 \cdot 10^4$
Ацетаты	$1,1 \cdot 10^4$

Таблица 2

Проверка правильности результатов, получаемых по предлагаемой методике

Стандартный образец	Содержание урана, %	Навеска пробы, г	n	$Sr, \%$	$C \pm \delta$ ($P = 0,95$)
USGS № 120-а Национального бюро стандартов США	$4,8 \cdot 10^{-3}$	0,5	6	0,06	$(4,80 \pm 0,29) \cdot 10^{-3}$

Проверка правильности разработанной методики экстракционно-флуориметрического определения урана проведена на стандартной фосфатной урансодержащей руде (стандарт USGS 120-а Национального бюро стандартов США), с содержанием урана $4,8 \cdot 10^{-3}$ масс.%. Результаты приведены в табл. 2 и демонстрируют достаточную надежность разработанной методики.

Ուսումնասիրվել է ալրիդինային շարքի ներկանյութ՝ ալրիֆլավինի փոխազդեցությունը ուրանիլըննդոտային ացիդոկոմպլեքսի հետ: Հաստատվել են համակարգում գոյացող իոնական ասոցիատի գոյացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները: Որպես լուծահանիչ առաջարկվել է դիթրոէթանը: Մշակվել է ֆոսֆատային հանքերում ուրանի միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆլյուորաչափական եղանակ:

THE EXTRACTION-FLUOROMETRIC DETERMINATION OF URANIUM MICROQUANTITIES

MOUNEIR ABDEL FATTAH, E. N. HOVSEPIAN and H. G. KHACHATRIAN

An interaction between acridinic basic dye acriflavine and uranyl benzoate acidocomplex has been investigated. The optimal conditions for formation and extraction of the ionic associate have been determined. 1,2-Dichloroethane as an extractant has been proposed. The method for extraction-fluorometric determination of the uranium microamounts in phosphate rocks has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Тараян В. М. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 545.
2. Микаелян Дж. А., Григорян Л. А., Тараян В. М. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 11, с. 697.
3. Микаелян Дж. А., Хачатрян А. Г. — Уч. зап. ЕГУ, 1987, № 3, с. 157.
4. Микаелян Дж. А., Григорян Л. А., Овсепян Е. Н. — Зав. лаб., 1987, т. 53, № 3, с. 14.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 107—112 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.853.5.07

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

XI. СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗА- и 1,3,7-ТРИАЗАБИЦИКЛО/3.3.1/-НОНАНОВ

Г. Г. МИНАСЯН, Г. С. СААКЯН, Ц. Е. АГАДЖАНЯН,
А. А. ЧАЧОЯН и Б. Т. ГАРИБДЖАНЯН

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

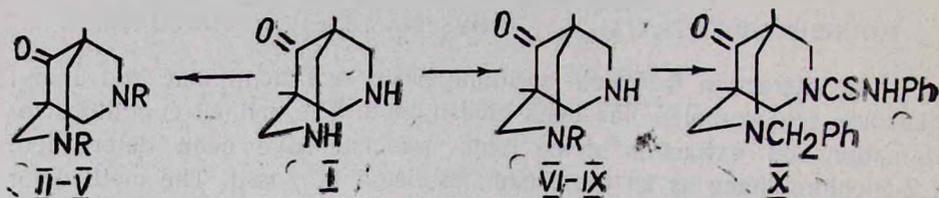
Поступило 19 VII 1988

С целью изучения противоопухолевых свойств синтезирован ряд новых производных 3,7-диаза- и 1,3,7-триазабицикло/3.3.1/-нонанов, содержащих как одинаковые, так и разные заместители в положениях 3 и 7.

Табл. 1, библиографические ссылки 6.

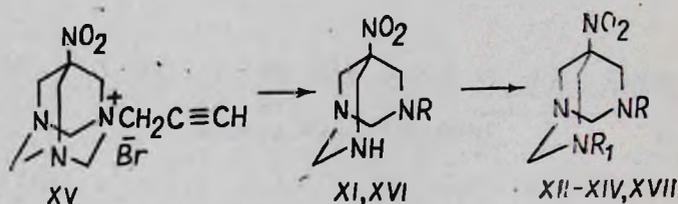
В продолжение ранее начатой работы [1—3] в настоящем сообщении приводятся данные о получении и противоопухолевых свойствах новых производных 3,7-диаза- и 1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонанов, содержащих как одинаковые, так и разные заместители в положениях 3 и 7.

Производные диазабициклонона II—V получены взаимодействием 1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабицикло/3.3.1/нонана (I) с эпихлоргидрином, 3-фенокси-1,2-эпоксипропаном, фенилизотиоцианатом или хлорацетонитрилом в соотношении 1:2. Взаимодействие же соединения I с аллилизотиоцианатом, малеиновым или янтарным ангидридами, а также 3-бензил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабицикло/3.3.1/нонана (IX) с фенилизотиоцианатом в соотношении 1:1 приводит к диазабициклононам VI—VIII, X.



II. $R = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$; III. $R = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$; IV. $R = \text{CSNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$;
 V. $R = \text{CH}_2\text{CN}$; VI. $R = \text{CSNHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; VII. $R = \text{COCH}=\text{CHCOOH}$;
 VIII. $R = \text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; IX. $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Производные триазабициклонона XII—XIV, XVII получены взаимодействием 3-бензил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана (XI) с пропаргилбромидом, хлористым ацетилом или фенилизотиоцианатом, а также 5-нитро-3-пропаргил-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонана (XVI), полученного раскрытием соответствующей четвертичной соли XV водной щелочью, с фенилизотиоцианатом в соотношении 1:1.



XI. $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; XVI. $R = \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; XII. $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $R_1 = \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$;
 XIII. $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $R_1 = \text{COCH}_3$; XIV. $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $R_1 = \text{CSNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$;
 XVII. $R = \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $R_1 = \text{CSNHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Острая токсичность 3,7-диаза-(II—VIII, X) и 1,3,7-триазабициклононанов (XII—XIV, XVI, XVII) на беспородных мышах при однократном внутривенном введении колеблется в широких пределах. Высокой количественной токсичностью обладают соединения II, V, III (ЛД₁₀₀ соответственно 2,5, 70, 200 мг/кг). ЛД₁₀₀ соединений VI, XII, XVI составляет 600 мг/кг, а соединений XIII и XVII—2000 мг/кг. Остальные соединения практически лишены токсичности (ЛД₁₀₀ > 5000 мг/кг). Противоопухолевая активность соединений определена

на прививаемых опухолях беспородных крыс и мышей (саркома 45, лейкоз Швеца, асцитная карцинома Эрлиха, саркома 180) при внутривенном введении в дозах, соответствующих 1/20 и 1/10 их ЛД₁₀₀. Производные 3,7-диаза- и 1,3,7-триазабициклононанов проявляют примерно одинаковую противоопухолевую активность, оказывая слабое угнетающее действие (Т% 32—45) на саркому 45 и лейкоз Швеца, или неэффективны. Асцитная карцинома Эрлиха оказалась резистентной к действию испытанных соединений, кроме XII. Последнее в виде дигидрохлорида достоверно продлевает жизнь подопытных мышей на 36% по сравнению с контролем. Испытание на саркоме 180 выявило его заметную активность (Т% = 67).

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометрах «UR-20» и «Specord» в вазелиновом масле, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, масс-спектры—на приборе «MX-1320». ТСХ проводилась на пластинках «Silufol UV-254» в системах: *n*-пропанол-вода, 7:3 (А); *n*-бутанол-уксусная кислота-вода, 5:4:1 (Б); бензол-спирт, 15:1 (В); ацетон-гексан, 2:3 (Г); ацетон-гексан, 1:2 (Д). Проявитель—пары йода или нингидрин. Характеристики и выходы соединений представлены в таблице.

3,7-Дизамещенные-3,7-диазабицикло/3.3.1/нонаны (II—V). Кипятят раствор 1,68 г (0,01 моля) соединения I [4] с 0,02 моля эпихлоргидрина или 3-фенокси-1,2-эпоксипропана в 30—40 мл этанола в течение 5 ч или фенилизотиоцианата или хлорацетонитрила (в присутствии 0,02 моля триэтиламина) в 50 мл бензола в течение 2—5 ч. Растворитель удаляют в вакууме, остаток после кристаллизации гексаном перекристаллизовывают из воды (II) или пентана (III), или же реакционную смесь охлаждают, осадок фильтруют и перекристаллизовывают из этанола (IV), либо фильтруют, маточный раствор упаривают и остаток перекристаллизовывают из этанола (V). ИК спектр, ν , см⁻¹: II—1720 (C=O), 3200—3400 (OH); III—1605 (аром.), 1720 (C=O), 3450—3470 (OH); IV—1470, 1520 (CSN), 1585, 1600 (аром.), 1720 (C=O), 3190—3240 (NH); V—1710 (C=O), 2200 (C≡N). ПМР спектр, ν (CDCl₃), δ , м. д.: 1,1 с (6H, 2CH₃), 2,63 д (4H, 4NCHN ах, J = 12 Гц), 3,2 д (4H, 4NCHN ех, J = 12 Гц), 3,6 с (4H, 2CH₂CN).

3-Аллилтиокарбамоил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабицикло/3.3.1/нонан (VI). К кипящему раствору 1,68 г (0,01 моля) соединения I в 150 мл ТГФ прибавляют по каплям в течение 4 ч 20 мл диоксанового раствора 1 г (0,01 моля) аллилизотиоцианата. Растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из гексана. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1470, 1535 (CSN), 1645 (C=C), 1710 (C=O), 3200—3400 (NH).

3-Карбоксиацил-1,5-диметил-9-оксо-3,7-диазабицикло/3.3.1/нонаны (VII, VIII). К раствору 1,68 г (0,01 моля) соединения I в 25 мл диоксана прибавляют 0,01 моля малеинового или янтарного ангидрида в 25 мл диоксана и перемешивают 10 мин при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ди-

оксана. ИК спектр, ν , см^{-1} : VII—1605 (COO^-), 1630 (амид.), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 1710 (кетон), 3170 (NH_2^+); VIII—1610 (COO^-), 1640 (амид), 1710 (кетон), 3110 (NH_2^+). M^+ 266 (VIII).

3-Бензил-1,5-диметил-9-оксо-7-фенилтиокарбамойл-3,7-дизабицикло/3.3.1/нонан (X). К раствору 3,4 г (0,013 моля) соединения IX [5] в 150 мл сухого бензола прибавляют 1,8 г (0,013 моля) фенилизотиоцианата в 5 мл бензола, смесь перемешивают при комнатной температуре 15 ч. Осадок отфильтровывают, промывают сухим бензолом и перекристаллизовывают из этанола. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1455, 1520 (CSN), 1595 (аром.), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 3300 (NH), M^+ 393.

3-Бензил-5-нитро-7-пропаргил-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонан (XII). К раствору 5,2 г (0,02 моля) соединения XI [6] в 150 мл диоксана при 80° и перемешивании прибавляют 2,4 г (0,02 моля) пропаргилбромид в течение 1 ч, одновременно нейтрализуя реакционную среду 2 г (0,02 моля) триэтиламина. Затем нагревают еще 3 ч и фильтруют. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в 150 мл этилацетата. Этилацетатный раствор промывают водой, сушат сульфатом магния и упаривают. Полученное маслообразное вещество растирают в гексане, последний декантируют и остаток сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием. Получают 4,9 г (81,4%) соединения XII, вязкое масло, R_f 0,72 (A). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1540 (NO_2), 1600 (аром.), 2140, 3290 ($\text{CH}\equiv\text{C}$). ПМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 2,0—2,25 м (1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$), 2,5—4,0 м (14H, 7CH_2), 7,27 с (5H, C_6H_5). M^+ 300. В сухой бензольный раствор соединения XII пропускают ток сухого хлористого водорода, осадок фильтруют и полученный дигидрохлорид промывают сухим бензолом (табл.).

3-Ацетил-7-бензил-5-нитро-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонан (XIII). К раствору 2,5 г (0,01 моля) соединения XI в 100 мл сухого бензола при перемешивании прибавляют по каплям 0,8 г (0,01 моля) хлористого ацетила, одновременно нейтрализуя реакционную среду 1 г (0,01 моля) триэтиламина. Перемешивают еще 1 ч и фильтруют. Фильтрат промывают 30 мл воды, бензольный раствор сушат сульфатом магния и упаривают, остаток перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1535 (NO_2), 1610 (аром.), 1670 (амид). M^+ 304.

3-Алкил-5-нитро-7-фенилтиокарбамойл-1,3,7-триазабицикло/3.3.1/нонаны (XIV, XVII). К раствору 0,01 моля триазабициклонона XI или XVI в 70 мл сухого бензола при комнатной температуре прибавляют 1,35 г (0,01 моля) фенилизотиоцианата в 10 мл сухого бензола. Перемешивают 30 мин, осадок отфильтровывают, промывают 10 мл сухого бензола и перекристаллизовывают из этанола. ИК спектр, ν , см^{-1} : XIV—1450, 1520 (CSN), 1540 (NO_2), 1595 (аром.), 3330 (NH); XVII—1450, 1520 (CSN), 1540 (NO_2), 1600 (аром.), 2140, 3290 ($\text{CH}\equiv\text{C}$), 3300 (NH).

Бромид 7-нитро-1,3-диаза-5-пропаргилазониаадамантиана (XV). К кипящему раствору 18,4 г (0,1 моля) 7-нитро-1,3,5-триазаадамантиана в 600 мл хлороформа прибавляют 12 г (0,1 моля) пропаргилбромид и кипятят 8 ч. Осадок отфильтровывают, промывают 100 мл горя-

Таблица

3,7-Диаза- и 1,3,7-триазабицикло(3,3,1)нонаны (II-VIII, X, XII-XIV, XVI, XVII)

Соедине- ние	Выход, %	Т. пл., °C	R _f (система)	Найдено, %					Вычислено, %				
				C	H	N	Cl	S	C	H	N	Cl	S
II	73,6	261-262	0,76 (B)	51,07	7,40	7,96	19,96		50,99	7,37	7,93	20,11	
III	68,4	68-69	0,61 (Б)	69,00	7,72	5,60			69,23	7,69	5,98		
IV	66,0	258-260	0,30 (A)	65,35	5,18	12,11		13,40	65,19	5,52	11,80		13,51
V	86,9	140-111	0,66 (A)	64,46	8,00	20,38			64,07	7,76	20,70		
VI	89,8	131-132	0,68 (A)	58,47	8,09	16,02		12,00	58,39	7,91	15,71		11,99
VII	78,9	235-237	0,75 (A)	58,90	6,94	10,38			58,61	6,81	10,52		
VIII	78,3	197-199	0,29 (A)	57,87	7,70	10,72			58,19	7,51	10,44		
X	86,5	149-150	0,54 (Г)	69,90	7,40	10,76		7,90	70,19	6,91	10,68		8,15
XII HCl	95,0	125-126	0,58 (A)	51,95	6,00	15,27	18,58		51,48	5,97	15,00	18,99	
XIII	84,3	120-121	0,33 (Д)	59,50	6,28	18,50			59,13	6,60	18,48		
XIV	98,2	134-135	0,52 (Г)	60,65	5,88	17,51		7,88	60,43	5,83	17,61		8,12
XVI	75,8	75-76	0,44 (A)	51,05	6,41	26,90			51,42	6,71	26,65		
XVII	95,6	141-142	0,49 (Г)	55,81	6,00	19,82		9,60	55,64	5,53	20,28		9,28

чего хлороформа и сушат в эксикаторе над хлористым кальцием. Получают 22,5 г (74,3%) бромида XV, т. пл. 227—230° (с разл., абс. этанол), R_f 0,24 (A). Найдено, %: С 40,00; Н 4,92; N 18,73; Br 26,51. $C_{10}H_{15}N_4BrO_2$. Вычислено, %: С 39,60; Н 5,00; N 18,48; Br 26,35.

5-Нитро-3-пропаргил-1,3,7-триазабифицикло[3.3.1]нонан (XVI). К раствору 20 г (0,066 моля) бромида XV в 100 мл воды при охлаждении проточной водой прибавляют при перемешивании 11 г (0,2 моля) гидроокиси калия и оставляют на 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до pH 8—8,5 и перекристаллизовывают из воды. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1540 (NO_2), 2100, 3270 ($CH\equiv C$); 3310 (NH). M^+ 210.

ՊՈԼԻԳՐԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XI. 3,7-ԳԻԱԶԱ- ԵՎ 1,3,7-ՏՐԻԱԶԱԲԻՑԻԿԼՈ[3.3.1]ՆՈՆԱՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱՄԱՆՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱՌԻՌՈՒՑՔԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Գ. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Յ. Ե. ԱՂԱՋԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ԳԱՋՈՅԱՆ և Ր. Տ. ՂԱՐԻՐՋԱՆՅԱՆ

Հակառուցքային հատկութիւնների ուսումնասիրման նպատակով սինթեզված են 3,7-դիազա- և 1,3,7-տրիազաբիցիկլո[3.3.1]նոնանների նոր ածանցյալներ, որոնք պարունակում են 3- և 7- դիրքերում ինչպես միանման, այնպես էլ տարբեր տեղակալիչներ:

SYNTHESIS AND REACTIONS OF POLYHEDRIC COMPOUNDS

XI. SYNTHESIS AND ANTITUMOUR ACTIVITY OF THE NEW DERIVATIVES OF 3,7-DIAZA- AND 1,3,7-TRIAZABICYCLO[3.3.1]NONANES

H. G. MINASSIAN, G. S. SAHAKIAN, Ts. Ye. AGHAJANIAN, A. A. CHACHOYAN and B. T. GARIBJANIAN

The new derivatives of 3,7-diaza- and 1,3,7-triazabicyclo[3.3.1]nonanes, containing similar and different substituents in the 3rd and 7th positions, have been synthesized and their antitumour properties have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агаджанян Ц. Е., Арутюнян Г. Л. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 11, с. 963.
2. Агаджанян Ц. Е., Арутюнян Г. Л. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 11, с. 730.
3. Агаджанян Ц. Е., Арутюнян Г. Л., Минасян Г. Г., Мовсисян Р. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 669.
4. Сахакян Г. С., Арутюнян Г. Л., Агаджанян Ц. Е., Пароникян Р. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 242.
5. Минасян Г. Г., Мкртчян М. Б., Агаджанян Ц. Е. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 44.
6. Агаджанян Ц. Е., Минасян Г. Г., Мовсисян Р. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 530.

О ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ЦИКЛИЗАЦИЮ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АЛЛИЛ-6-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛПИРИМИДИНОВ

А. С. ГАПОЯН, С. А. НЕРСЕСЯН, В. Э. ХАЧАТРЯН,
Л. В. ХАЖАКЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

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

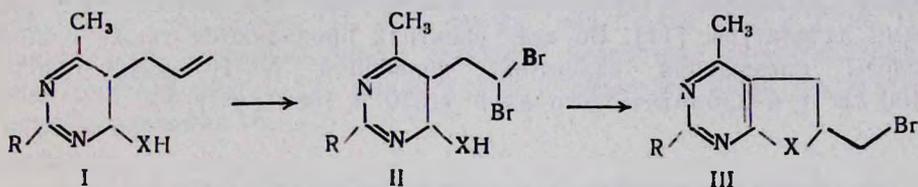
Поступило 2 IX 1988

Методом ИК спектроскопии исследовано влияние заместителя R на таутомерные превращения соединений Ia-d, обуславливающие образование II, III.

Показано, что при R=CH₃, CH₃S, NH₂ соединения Ia-в существуют в оксиформе А, в случае же R=OH и SH (Iг, д)—исключительно в форме Г.

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

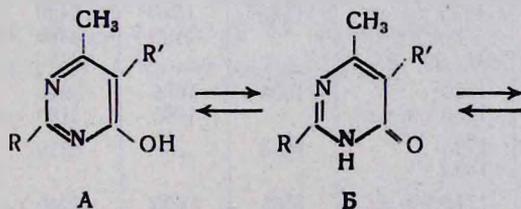
Ранее нами был разработан новый метод синтеза фууро-, тиено- и пирроло/2,3-d/пиримидинов [1—5] бромированием 5-аллилпиримидинов, содержащих в положении 6 заместитель с подвижным атомом водорода.

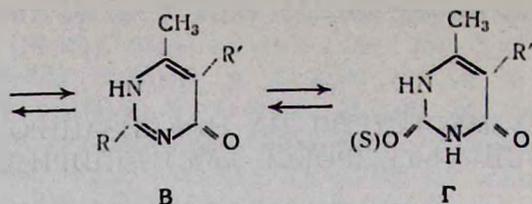


X=O, S, N-Алкил, N=N=CH-Арил
R=ClI₃ (а), CH₃S (б), NH₂ (в), OH (г), SH (д)

В случае 6-гидроксипиримидинов Ia-d было экспериментально установлено, что в зависимости от природы заместителя R бромирование протекает либо с образованием фуоропиримидинов III (для Ia-в), либо дибромпроизводных II (для Iг, д). Такое поведение соединений Ia-d в этой реакции связано, вероятно, с различием в таутомерных превращениях, обусловленных характером заместителя R [5].

Известно, что 6-гидроксипиримидины, подобные Ia-в, не имеющие потенциально таутомерных групп в положении 2, могут существовать в виде форм А-В [6, 7].





Что же касается урацилов и тиюрацилов, к которым относятся соединения Iг, д, то, исходя из данных литературы [6, 8—10], наиболее предпочтительной для них является дикето-форма Г.

С целью изучения таутомерных превращений были исследованы ИК спектры соединений Ia-д в твердой фазе и хлороформном растворе. Из данных таблицы видно, что в спектрах изученных соединений присутствует поглощение как карбонильной, так и гидроксильной групп, что свидетельствует о наличии окси-оксо-таутомерных форм. В спектрах соединений Ia-в в растворах и кристаллическом состоянии, а также в спектрах Iг, д в кристаллическом состоянии $\nu_{C=O}$ проявляется в виде слабого плеча при 1700 см^{-1} на основной полосе $\nu_{C=O}$ и не является доминирующим. Вторая полоса $\nu_{C=O}$ (1750 см^{-1}) в спектре урацила Iг обусловлена наличием второй карбонильной группы. Полосы при 3400 и 3380 см^{-1} в спектре Iв соответствуют аминоформе потенциально таутомерной аминогруппы, что согласуется с данными литературы [11]. Во всех спектрах проявляются также слабые полосы поглощения валентных колебаний N—H связи (3300 — 3100 см^{-1}) и ароматического ядра (1610 и 1580 см^{-1}).

Таблица

ИК спектры соединений Ia-д (ν , см^{-1} ; пл. — плечо, сл. — слабое поглощение)

Соединение	Состояние	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{\text{аром}}$	ν_{NH}	ν_{OH}
Ia	крист.	1700 пл. сл.	1665	1610 1580	3310 сл.	3500—2500
	раствор	1705 пл. сл.	1665	1615 1580	3310 сл.	3500—2600
Iб	крист.	1702 пл. сл.	1663	1608 1565	3220 сл.	3500—2500
	раствор	1700 пл. сл.	1668	1605 1590	3200 сл.	3500—2550
Iв	крист.	1700 пл. сл.	1660	1610 1585	3400 3380 3185	3500—2450
	раствор	1695 пл. сл.	1665	1605 1595	3420 3380 3150	3500—2600
Iг	крист.	1750 1685 пл. сл.	1668	1605 1595	3250 3150 сл.	3300—2800
	раствор	1735 1690	1665	—	3210	3200 сл.
Iд	крист.	1710 пл. сл.	1665	1605 1595	3240 сл. 3150 сл.	3300—2800
	раствор	1690	1664	—	3100	—

В спектрах соединений Ia-в поглощение гидроксильной группы проявляется в виде широкой диффузной полосы от 3500 до 2500 см^{-1} . При разбавлении растворов эта полоса сужается и приобретает вид четкого, узкого пика в области 3250 см^{-1} , что, по всей вероятности, свидетельствует об образовании внутримолекулярной водородной связи за счет аллильной группы.

Наличие поглощений гидроксильной группы, ароматического ядра, слабое поглощение амидной связи и карбонила в спектрах соединений Ia-в свидетельствуют о присутствии значительного количества оксиформы А в кристаллическом состоянии и хлороформном растворе этих веществ.

В спектрах хлороформных растворов соединений Iг, д присутствует сильное поглощение карбонильной группы (1735, 1690 см^{-1} для Iг и 1690 см^{-1} для Id), а также амидной связи (3100—3200 см^{-1}). Практически исчезают поглощения, присущие ароматическому ядру и гидроксильной группе, что указывает на доминирующее количество формы Г.

Таким образом, изучение ИК спектров соединений Ia-д показало, что метил (Ia)-, метилмеркапто (Iб)- и амино (Iв) группы у С 2 пиримидинового ядра в хлороформном растворе (т. е. в условиях реакции бромирования) обуславливают наличие таутомерной оксиформы А, что является необходимым условием для циклизации в соответствующие соединения III, в то время как 2-окси (Iг) и 2-тио (Id) производные в хлороформном растворе, вследствие существования в виде дикетоформы Г, не циклизуются и образуют лишь соответствующие соединения II.

Экспериментальная часть

Соединения Ia-д синтезированы по известной методике [5]. ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в виде таблеток с КВг и в хлороформных растворах.

ՏԵՂԱԿԱԿՈՒՄԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2-ՏԵՂԱԿԱԿՎԱԾ 5-ԱԿՏԻ-6-ՀԻԴՐՕՔՍԻ-4-ՄԵԹԻԼՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼԻԶԱՑԻԱՑԻ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ՎՐԱ

Ա. Ս. ԴԱՊՈՅԱՆ, Ս. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Վ. Է. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ և
Ռ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ

2-Տեղակալված 5-ալիլ-6-հիդրօքսի-4-մեթիլպիրիմիդինների ցիկլիզացիայի ռեակցիայի վրա տեղակալիչի ազդեցության ուսումնասիրման նպատակով հետազոտված են միացությունների իԿ սպեկտրները և արտահայտված է կապը տաուտոմերիայի և նրանց ցիկլիզացիայի հատկության միջև:

THE INFLUENCE OF SUBSTITUENT ON THE REACTION OF CYCLIZATION OF 2-SUBSTITUTED 5-ALLYL-6-HYDROXY-4-METHYLPYRIMIDINES

A. S. GAPOYAN, S. A. NERSESSIAN, V. E. KHACHATRIAN,
L. V. KHAZHAKIAN and R. G. MELIK-OHANJANIAN

For studing the influence of substituent on the reaction of cyclization of 2-substituted 5-allyl-6-hydroxy-4-methylpyrimidines the IR-spectra of these compounds has been investigated and dependence between tautomerism and their ability to cyclization has been discovered.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С., Манукян Ж. С., Папоян С. А. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 12, с. 1020.
2. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1982, № 1, с. 118.
3. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1982, № 12, с. 1686.
4. Мелик-Оганджян Р. Г., Гапоян А. С., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С. — ХГС, 1985, № 5, с. 678.
5. Гапоян А. С., Мирзоян В. С., Хачатрян В. Э., Мелик-Оганджян Р. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 339.
6. Elquero J., Marzin S., Katritzky A. R., Linda P. — The Tautomerism of Heterocycles, Advances in Heterocyclic Chemistry, Supplement 1, Acad. Press, New-York, 1976.
7. Inoue J., Furutachi H., Nakanishi K. — J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 175.
8. Сморгон Н. А., Ивин Б. А. — ХГС, 1975, № 1, с. 98.
9. Angell C. L. — J. Chem. Soc., 1961, p. 504.
10. Stanovnik R., Tisler A. — Arzneim-Forsch., 1964, v. 14, p. 1004.
11. Helene C., Douzon P. — Compt. rend., 1964, v. 259, p. 4387, 4853.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 116—123 (1990 г.)

УДК 547.413+542.944.1

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Г. С. ГРИГОРЯН, Н. Г. МАРТИРОСЯН, А. М. МКРТЧЯН, Г. Г. МКРЯН,
С. К. АКОПЯН и А. Ц. МАЛХАСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 1 III 1989

При низкотемпературном ($-60 \div +10^\circ$) хлорировании 1-хлор-1,3-бутадиена в полярных растворителях (ДМФА, ТГФ, диоксан, вода, перекись водорода) образуются продукты аддитивного и сопряженного хлорирования. Понижение температуры в изученном интервале приводит к возрастанию содержания продуктов сопряженного хлорирования.

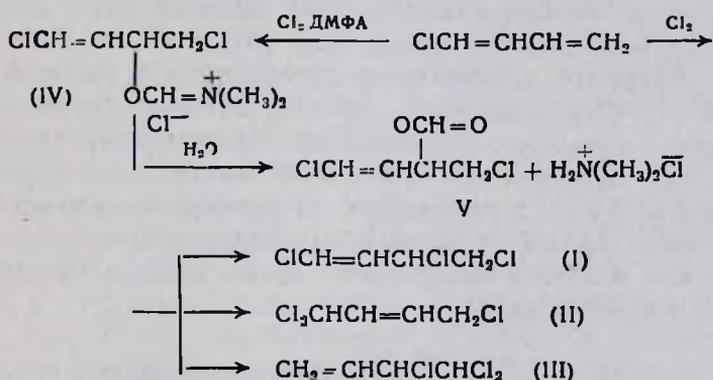
Табл. 2, библиограф. ссылок 8.

1-Хлор-1,3-бутадиен (α -хлоропрен) является многотоннажным побочным продуктом в производстве 2-хлор-1,3-бутадиена (β -хлоропре-

на). До настоящего времени неоднократно предпринимались попытки найти пути его рационального использования [1, 2], однако развить эти работы не удалось. В частности, при низкотемпературном хлорировании α -хлоропрена не обеспечивается селективное получение индивидуальных веществ, т. к. образуется смесь продуктов аддитивного (в 1,2-, 1,4- и 3,4-положения) и заместительного хлорирования [3].

С другой стороны, известно [4], что хлорирование сопряженных диенов (1,3-бутадиен, изопрен, β -хлоропрен, 2,3-дихлор-1,3-бутадиен) протекает более селективно в полярных растворителях (ДМФА, CCl_4 + ДМФА и др.), с образованием, главным образом, продуктов сопряженного хлорирования, которые могут найти широкое применение в органическом синтезе. Поэтому в связи с необходимостью поиска рациональных путей использования α -хлоропрена становится актуальным изучение реакции его хлорирования в полярных растворителях.

Хлорирование α -хлоропрена изучали в температурном интервале от -60 до $+10^\circ$. В качестве растворителя и хлорирующего агента использовали ДМФА, комплекс ДМФА— Cl_2 , а также системы диоксан— Cl_2 — H_2O_2 , диоксан— Cl_2 — H_2O , ТГФ— Cl_2 — H_2O [5]. Установлено, что хлорирование α -хлоропрена в среде ДМФА протекает с образованием 1,3,4-трихлор-1-бутенов (*цис*- и *транс*-1), 1,1,4-трихлор-2-бутенов (*цис*- и *транс*-11), 3,4,4-трихлор-1-бутена (III) и нестабильного продукта сопряженного хлорирования, по-видимому, хлористого *N,N*-диметил-3-(1,4-дихлор-1-бутеноксиметилена) иммония (IV). О строении продукта IV (*цис*- и *транс*-изомеры) судили по продуктам его гидролиза *in situ*, в результате чего получены *цис*- и *транс*-изомеры 1,4-дихлор-2-формокси-3-бутена (V).



Соотношение продуктов реакции зависит от температуры; понижение ее в интервале $0 \div -45^\circ$ приводит к возрастанию выхода продукта сопряженного присоединения (табл. 1).

Максимальный выход продукта у (68,2%) достигается при проведении хлорирования комплексом ДМФА— Cl_2 при $-40 \div -45^\circ$, т. е. при использовании предварительно приготовленного раствора хлора в ДМФА.

Следует отметить, что при хлорировании α -хлоропрена в ДМФА, в отличие от реакции в неполярных условиях [3], выходы продуктов

как заместительного, так и глубокого хлорирования резко снижаются. По-видимому, из-за комплексообразования с ДМФА снижается реакционная способность молекулярного хлора и происходит торможение направления реакций по молекулярному и радикальному механизмам.

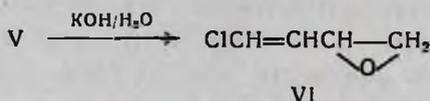
Таблица I

Хлорирование α -хлоропрена в ДМФА
(мольное отношение α -хлоропрен : Cl_2 : ДМФА = 1 : 1 : 4)

№ опыта	Температура, °C	Выход V, мол. %	Выходы трихлорбутенов, мол. %				
			цис-I	транс-I	цис-II	транс-II	III
1	-5 ÷ 0	36,0	10,7	28,1	3,8	14,4	1,2
2	-15 ÷ -10	40,5	11,5	15,3	7,1	12,2	2,9
3	-30 ÷ -25	45,4	14,0	16,7	6,4	5,0	2,1
4	-44 ÷ +40	48,4	13,0	13,9	6,0	4,1	1,7
5 ¹	-45 ÷ -40	68,2	7,5	7,8	2,5	1,3	1,9

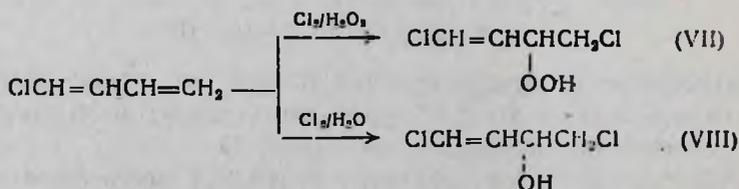
¹ Охлажденный до -5° раствор хлора в ДМФА прикапывали к смеси ДМФА и α -хлоропрена (-50°).

Из выделенного в индивидуальном виде продукта V действием водного раствора KOH при температуре 48—50° получен 1-хлор-3,4-эпокси-1-бутен (VI) (выход 78%).



Полученное эпоксисоединение (VI) представляет определенный интерес как ингредиент полимеризации [6].

При проведении хлорирования α -хлоропрена в растворе 1,4-диоксана или в ТГФ в присутствии перекиси водорода [5] селективность образования продукта сопряженного хлорирования выше, чем в ДМФА. При температурах +10 ÷ -10° выход 1,4-дихлор-3-гидроперокси-1-бутена (VII) в зависимости от условий эксперимента составляет 64—84%. Аналогичным образом хлорирование α -хлоропрена в диоксане или в ТГФ в присутствии воды приводит к образованию 1,4-дихлор-1-бутен-3-ола.



С понижением температуры реакции выходы продуктов сопряженного хлорирования VII и VIII возрастают (табл. 2).

Следует отметить, что увеличение скорости подачи хлора при прочих одинаковых условиях приводит к снижению выхода продукта

сопряженной реакции VII (оп. 4, табл. 2). При изменении методики эксперимента (оп. 5, табл. 2), т. е. при добавлении охлажденного α -хлоропрена к раствору хлора и перекиси водорода в ТГФ при $-50 \div -60^\circ$, также наблюдается снижение выхода пероксида VII, что обусловлено, по-видимому, разложением H_2O_2 под действием хлора.

Соотношение выходов трихлорбутенов I—III в этой серии опытов остается примерно таким же, как и при проведении реакции в ДМФА (табл. 1 и 2).

Таблица 2

Хлорирование α -хлоропрена в диоксане и тетрагидрофуране
(отношение α -хлоропрен : Cl_2 : H_2O_2 (H_2O) = 1 : 1 : 3, 0,1 моля, хлора
пропускали за 3 ч)

№№ опыта	Терминатор сопряженного хлорирования	Растворитель	Температура, $^\circ C$	Выходы продуктов сопряженного присоединения, мол. %		Выходы трихлорбутенов, мол. %		
				VII	VIII	I	II	III
1	H_2O_2	диоксан	$+5 \div +10$	64	4	13	9	2
2	H_2O_2	диоксан	$-5 \div 0$	82	2	6	4	1
3	.	.	$-10 \div -15$	84	2	4	3	0,4
4 ¹	.	.	$-5 \div 0$	72	4	11	9	0,5
5 ²	.	ТГФ	$-50 \div -60$	53	22	5	4	0,5
6	H_2O	диоксан	$-5 \div 0$	—	51	23	19	3
7	.	ТГФ	$-45 \div -60$	—	89	4	3	0,1

¹ 0,1 моля хлора пропускали за 1 ч.

² α -хлоропрен прикапывали к раствору Cl_2 и H_2O_2 в диоксане.

Так как выделение гидропероксида VII, свободного от примесей, не удается из-за его нестабильности, мы попытались идентифицировать его в виде соответствующего хлорспирта. Оказалось, что, действительно, продукт восстановления гидропероксида VII тиосульфатом натрия идентичен хлорспирту VIII.

Обращает на себя внимание тот факт, что при хлорировании α -хлоропрена в водном диоксане (табл. 2, оп. 6) вероятные продукты сопряженного 1,4-(4-хлоркротоновый альдегид) и 1,2-присоединения (4,4-дихлор-1-бутен-3-ол) не образуются. Эти вещества не обнаруживаются и в продуктах восстановления смеси гидропероксида VII и трихлорбутенов I—III, полученной в оп. 3 (табл. 2), так же, как и в продуктах гидролиза смеси соединений I—IV, выделенной из оп. 4 (табл. 1). Торможение сопряженного 1,4-присоединения к α -хлоропрену, очевидно, связано с затруднениями, создаваемыми атомом хлора у атома C_1 в молекуле интермедиата. Подобная региоселективность отличается от наблюдаемой в случае присоединения молекулярного хлора по неполярным механизмам (образуется смесь трихлорбутенов I—III и др. хлорпроизводных [4]) и при сопряженном хлорировании бутадиена, изопрена, β -хлоропрена и 2,3-дихлор-1,3-бутадиена [5]. В этих работах происходит образование продуктов 1,2-, 3,4- и 1,4-сопряженного присоединения хлора и ДМФА.

Отсутствие продуктов 1,2-сопряженного присоединения хлора и ДМФА (H_2O_2 , H_2O) к α -хлоропрену также может быть связано со снижением реакционной способности молекулярного хлора в полярных средах. Для проверки этого предположения соединения V и смесь трихлорбутенов I—III были обработаны хлором в условиях, приведенных в оп. 4, табл. 1. Более глубокое хлорирование в этих условиях не происходит.

Таким образом, основным направлением низкотемпературного хлорирования α -хлоропрена в полярных растворителях является сопряженное присоединение хлора. Высокая региоселективность сопряженного хлорирования α -хлоропрена позволяет использовать этот метод для синтеза разнообразных хлор- и кислородсодержащих соединений на основе побочного продукта производства хлоропрена.

Экспериментальная часть

Чистота исходных и полученных соединений проверена по ГЖХ на приборе «ЛХМ-8» с ДИП, стальные колонки 3000×3 мм, жидкая фаза 10% апиэзон L на хромосорбе W, скорость газа-носителя (гелий) 15 мл/мин, температура 50—220° с программированием 12°/мин, ИК спектры продуктов VII и VIII получены на приборе «UR-20».

ПМР спектры сняты на приборе «Varian T-60», внутренний стандарт—ТМС. Масс-спектры снимали на хромато-масс-спектрометре «Hewlett—Packard 5980».

Хлорирование α -хлоропрена и ДМФА. В раствор 35,4 г (0,4 моля) α -хлоропрена и 116 г (1,6 моля) ДМФА при $-45 \div -40^\circ$ пропускали 28,4 г (0,4 моля) сухого хлора со скоростью 12—12,5 л/ч. Реакционную смесь перемешивали еще 30 мин и обрабатывали охлажденным до -15° сухим эфиром до полного осаждения иммониевой соли IV. Эфирный слой отделяли, промывали водой, сушили CaCl_2 , отгоняли эфир и исходный α -хлоропрен (62—65°/680 мм рт ст). После перегонки под вакуумом получили 28,6 г (38,7%) смеси хлоридов: *цис*-I, *транс*-I, *цис*-II *транс*-II и III, кипящей в интервале 49—67°/9 мм рт ст, в процентном соотношении 33,5:36:16,5:10,5:4,5, соответственно (по ГЖХ).

Трихлориды *цис*-, *транс*-I, *цис*-, *транс*-II и III идентифицировали методом ГЖХ, сравнением с эталонными образцами, полученными по работе [3].

Смесь соли IV обрабатывали холодным ДМФА (150—200 мл), содержащим 15—20 мл воды, доводили температуру смеси до комнатной, затем смесь сливали в воду и образовавшийся органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили CaCl_2 . Отогнали эфир и перегоняли под вакуумом. Получили 37,7 г (48,4%) смеси *цис*- и *транс*-V в соотношении 9:11, кипящей при 81—88°/9 мм рт ст. В ПМР спектре смеси имеются сигналы, δ , м. д.: 3,5—3,6 д (CH_2Cl); 5—5,1 м ($-\text{C}=\text{CH}$); 6,2 д ($=\text{CHCl}$); 7,8 д ($-\text{CH}=\text{O}$). На хроматограмме соединение V выявляется в виде двух близко расположенных пиков. Хромато-масс-спектрометрически установлена идентичность масс-спек-

тров *цис*- и *транс*-изомеров V. M^+ 168, 170, 172; $[M-OCHO]^+$ 123, 125, 127; $[M-Cl]^+$ 133, 135; $[M-CH_2Cl]^+$ 119, 121; $[ClCH=CH]^+$ 61.

Дробной перегонкой в вакууме выделили в индивидуальном виде *транс*-V с т. кип. $84-86^\circ/9$ мм рт ст, n_D^{20} 1,4820, d_4^{20} 1,3348. ПМР спектр, δ , м. д.: 3,5 д (CH_2Cl), 5,6—5,8 м ($-CH-$); 6,2 с ($=CHCl$); 5,2—5,6 м ($=CH-$); 7,8—7,85 с ($-CH=O$). Найдено, %: Cl 41,84. Вычислено, %: Cl 42,0.

Хлорирование 1-хлор-1,3-бутадиена (I) комплексом ДМФА с хлором. В 73 г (1 моль) ДМФА при -40° пропускали 17,7 г (0,25 моля) хлора со скоростью 12—12,5 л/ч. Полученный раствор [7] при помощи охлаждаемой капельной воронки прикапывали при $-45 \div -40^\circ$ в смесь 22 г (0,25 моля) α -хлоропрена и 73 г (1 моль) ДМФА. Обработывали аналогично предыдущему. Получили 28,6 г (68,2%) смеси *цис*- и *транс*-V (по ГЖХ в соотношении 8:13).

Получение 1-хлор-3,4-эпокси-1-бутена (VI). В водный раствор едкого кали (16 г КОН в 80 мл H_2O) при $48 \div 50^\circ$ в течение 15 мин прикапывали 36,8 г (0,2 моля) V. Перемешивали еще 20 мин, органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Объединенные экстракты сушили $CaCl_2$, отгоняли эфир и фракционировали. Выделили 17,8 г (78%) VI с т. кип. $56-56,5^\circ/60$ мм рт ст, n_D^{20} 1,4692; d_4^{20} 1,1022. Найдено, %: Cl 33,9. Вычислено, %: Cl 33,9. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,5 м ($CH-CH_2$); 5,2—5,6 м ($=CH-$); 6,1—6,2 с ($=CHCl$).

Взаимодействие α -хлоропрена с хлором и перекисью водорода в диоксане. В раствор, содержащий 8,9 г (0,1 моля) α -хлоропрена, 30 мл диоксана и 15 мл 80% водного раствора (0,35 моля) H_2O_2 , при непрерывном перемешивании при $-5 \div 0^\circ$ в течение 40 мин барботировали 7,1 г (0,1 моля) хлора. К реакционной смеси добавляли 100 мл охлажденной до 0° воды, органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали охлажденным (-5°) эфиром (2×50 мл), объединенные экстракты промывали 10% раствором соды (2×100 мл), воды (2×100 мл) и сушили над сульфатом магния. После испарения эфира получено 13,6 г остатка, предположительно, гидроперекиси VII, выход которой по иодометрическому титрованию [5, 8] составляет 82%. Аналогично проводили опыты при -10 и $+10^\circ$. Найдено, %: C 28,51; H 3,71; Cl 47,05. $C_4H_6Cl_2O_2$. Вычислено, %: C 30,77; H 3,84; Cl 45,51. Небольшое отклонение элементного состава образца от расчетного связано с присутствием полихлорированных углеводородов, в основном трихлорбутенов I—III. В ИК спектре гидропероксида имеются поглощения при 3400 (OH), 1640 ($-C=C$), 620—900 (C—Cl), 1440, 2600—2980 cm^{-1} (кислота углеводородного скелета молекулы).

В ПМР спектрах имеются сигналы протонов (в CCl_4), δ , м. д.: 3,60 м (2H, CH_2Cl), 4,18 м (1H, $>CHO$), 4,5 уш.с. (1H, OOH), 5,05 м (1H, $=CH$), 6,23 м (1H, $=CHCl$). В масс-спектре образца (прямой ввод пробы в ионизационную камеру) обнаруживаются молекулярный ион M^+ 156, 158 и фрагменты $(M-OH)^+$ 139, 141; $(M-OOH)^+$ 123, 125; $(ClCH=CH)^+$ 61.

Взаимодействие α -хлоропрена с хлором и перекисью водорода в ТГФ при $-55 \div -60^\circ$, 45 мл раствора 100% H_2O_2 в ТГФ (2:1 объемн.) охлаждали до -65° и при перемешивании пропускали 7,1 г (0,1 моля) хлора. Полученный раствор при охлаждении ($-55 \div -60^\circ$) по каплям в течение 30 мин приливали в заранее приготовленную смесь 0,1 моля α -хлоропрена и ТГФ, 1:1. Затем к реакционной смеси добавляли 100 мл охлажденной воды, органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали охлажденным эфиром (2×50 мл). Объединенные эфирные экстракты промывали 10% раствором соды (2×100 мл) и сушили над сульфатом магния. После испарения эфира получено 9,4 г остатка, содержащего 88% VII, выход 53%.

Взаимодействие α -хлоропрена с хлором и водой в диоксане и ТГФ. Опыт проводили по методике [4], используя вместо H_2O_2 раствор воды в диоксане при $-5 \div 0^\circ$ или воды в ТГФ при $-45 \div -50^\circ$. Выходы продукта VIII от 51 до 89%.

Дробной перегонкой в вакууме выделили в индивидуальном виде хлорспирт VIII с т. кип. $73-78/9$ мм рт ст, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 1,3140. ИК спектр, cm^{-1} : 3400 (ОН), 1640 (C=C), 620-900 (C-Cl). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,50 м (2H, CH_2Cl); 4,20 м (1H, $>CHO$); 5,05 м (1H, =CH); 6,23 с (1H, =CHCl); 4,2 уш с. (1H, ОН). Масс-спектр, m/z : M^+ 140, 142; $(M-OH)^+$ 123, 125; $(M-Cl)^+$ 105, 107; $(M-CH_2Cl)^+$ 91, 93. Найдено, %: С 34,03; Н 4,12; Cl 49,12. Вычислено, %: С 34,29; Н 4,29; Cl 50,00.

Восстановление гидропероксида VII. Образец соединения VII весом 0,5 г растворяли в 20 мл водно-спиртового (1:1) 10% раствора $Na_2S_2O_3$ и оставляли на сутки. После исчезновения перекисной связи (йодометрически) растворитель испаряли, остаток экстрагировали эфиром (10×2), эфир испаряли. Получено 0,31 г (66%) продукта, хромато-масс-спектрометрически и по ИК спектру идентичного хлорспирту VIII.

1-ՔԼՈՐ-1,3-ՔՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ԾԱԾՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԲԵՎԵՌԱՅԻՆ ԼՈՒՏԻՉՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ս. ԿՐԻԳՐՅԱՆ, Ն. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Մ. ՄԿՐՏՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԿՐԻԱՆ,
Ս. Կ. ՆԱԿՈՔԻԱՆ և Ա. Յ. ՄԱԼԿԻԱՍՅԱՆ

Բևեռային լուծիչների ներկայությամբ (ԴՄՖԱ, ՏՀՖ, դիօքսան, ջուր, ջրածնի պերօքսիդ) 1-քլոր-1,3-բուտադիենի ցածր ջերմաստիճանային ($-60 + 10^\circ$) քլորացումից առաջանում են ադիտիվ և զուգորդված քլորացման վերջանյութեր: Հետազոտվող միջավայրում ջերմաստիճանի իջեցումը բերում է զուգորդված քլորացման վերջանյութերի պարունակության մեծացման:

LOW TEMPERATURE CHLORINATION OF 1-CHLORO-1,3-BUTADIENE IN POLAR SOLVENTS

G. S. GRIGORIAN, N. G. MARTIROSSIAN, A. M. MKRTCHIAN, G. G. MKRIAN,
S. K. NAKOPIAN and A. Ts. MALKHASSIAN

Additive and conjugated chlorination products have been obtained at low temperature ($-60 + 10^\circ$) chlorination of 1-chloro-1,3-butadiene

in polar solvents (DMFA, THF, dioxane, water, hydrogen peroxide).. The temperature decrease results in the increase of conjugated chlorination product content.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мартirosян Г. Т., Чухаджян Г. А., Гегелян Ж. Г., Галечян А. А. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 4, с. 343.
2. Shinzo K., Hideo T., Kozshi K., Shinzo Y. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1981, v. 54, № 11, p. 3215.
3. Авагян С. П., Айрапетян Р. Х., Капланян Э. Е., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1984, т. 20, № 1, с. 60.
4. Акопян С. К., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 395; 1978, т. 30, № 9, с. 734; 1979, т. 32, № 11, с. 890; 1980, т. 33, 3, с. 218.
5. Schulz M., Rieche A., Kirsche K. — Chem. Ber., 1957, Bd 1, № 2, S. 370.
6. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердов Ю. В. — Эпоксидные полимеры и композиции. М., Химия, 1982, 232 с.
7. Акопян С. К., Петросян В. А., Миракян С. М., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 1, с. 28.
8. Mair R. D., Graupner A. J. — Anal. Chem., 1964, v. 35, A-1, p. 194.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 123—128 (1990 г.)

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Н. Ж. ЗУРАБЯН, В. М. КОБРЯНСКИЙ, Т. О. НАГАПЕТЯН и А. А. МАТНИШЯН

Научно-производственное объединение «Полимерклея». Кировакан

Поступило 1 X 1988

Рассмотрены некоторые особенности окисления при комнатной температуре на воздухе пленок полиацетилена, полученных на каталитической системе $\text{NaBH}_4\text{—Co}(\text{NO}_2)_2$. Показано, что окисление сопровождается появлением в структуре карбонильных групп, несимметричных двойных связей, гидроксильных и гидроперекисных групп и уменьшением концентрации двойных связей. Обнаружена корреляция между накоплением карбонильных, гидроксильных и гидроперекисных групп и уменьшением концентрации двойных связей. Полученные данные подтверждают существование промежуточной стадии комплексобразования на начальном этапе окисления.

Рис. 4, библиографические ссылки 9.

Большой интерес к полиацетилену (ПА) обусловлен тем, что он при допировании электронодонорными или электроноакцепторными соединениями увеличивает свою проводимость от 10^{-9} до 10^{+3} (ом·см) $^{-1}$ [1, 2]. Изучение характеристик ПА показало, что он может найти применение в качестве материала для источников тока, фотопреобразователей, полупроводниковых устройств, а в будущем—и заменителей цветных металлов.

Одним из наиболее важных недостатков ПА является нестабильность к кислороду воздуха. Исследование закономерностей окисления пленок ПА, полученных на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{—Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, показало, что процесс окисления протекает через стадию

образования комплекса с кислородом с последующим его присоединением и образованием в структуре полимера карбонильных, гидроксильных и гидроперекисных групп [3—5], однако особенности этого процесса остались не до конца выясненными.

В настоящей работе рассмотрены некоторые особенности окисления на воздухе пленок ПА, полученных на каталитической системе $\text{NaBH}_4\text{—CO}(\text{NO}_3)_2$.

Экспериментальная часть

Полимеризацию ацетилена осуществляли на каталитической системе $\text{NaBH}_4\text{—Co}(\text{NO}_3)_2$ в растворе этилового спирта при температуре $-70\text{—}(-40^\circ)$, концентрациях компонентов каталитической системы, моль/л: $\text{NaBH}_4\text{—}1,05 \cdot 10^{-2}$, $\text{CO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O—}3,42 \cdot 10^{-3}$ и ацетилена I. Полимеризация при -40° приводит к образованию ПА в виде гелеобразной суспензии. Пленки ПА получали из обработанной ультразвуком суспензии поливом на горизонтальную поверхность подложки или распылением геля в токе инертного газа по методике [6]. Плотность полученных пленок $0,6\text{—}0,7 \text{ г/см}^3$. Закономерности окисления исследовали методом ИК спектроскопии на пленках, нанесенных на стекла KRS толщиной $10\text{—}30 \text{ мкм}$ при 25° . Толщины пленок измеряли на приборе «ВТ-3ОН». ИК спектры снимали на приборе «UR-75» в интервале $4000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$. Все исходные вещества очищали по стандартным методикам. Окисление пленок проводили на воздухе в отсутствие УФ облучения при 25° . Количественную обработку ИК спектров проводили известным в литературе способом [7]. Для уменьшения погрешностей, связанных с трудностями приготовления пленок ПА одинаковой толщины, пользовались внутренним стандартом, в качестве которого была выбрана суммарная оптическая плотность полос поглощения при 740 и 1010 см^{-1} , соответствующих колебаниям *цис*- и *транс*-двойных связей. Использовалось соотношение коэффициентов экстинкции *цис*- и *транс*-изомеров.

$$\varepsilon_{\text{цис}}/\varepsilon_{\text{транс}} = 1,4 \quad (8)$$

$$D_{\text{станд.}} = 1,4D_{\text{цис}}^0 + D_{\text{транс}}^0 = D_{\text{сумм.}}^0$$

где $D_{\text{транс}}^0$ — начальная оптическая плотность полосы поглощения *транс*-изомера при 1010 см^{-1} , $D_{\text{цис}}^0$ — начальная оптическая плотность полосы поглощения *цис*-изомера при 740 см^{-1} .

Содержание в ПА двойных связей, *цис*- и *транс*-изомеров определяли по формулам:

$$a_{\text{дв. св.}} = D_{\text{сумм.}}^* / D_{\text{станд.}}$$

$$a_{\text{цис}} = D_{\text{цис}}^* / D_{\text{сумм.}}^*$$

$$a_{\text{транс}} = D_{\text{транс}}^* / D_{\text{сумм.}}^*$$

где $D_{\text{сумм.}}^* = 1,4D_{\text{цис}}^* + D_{\text{транс}}^*$.

При анализе кинетики окисления по ИК спектрам оптические плотности всех полос относили к $D_{\text{станд.}}$.

Обсуждение результатов

Из ИК спектров пленок ПА (рис. 1) следует, что в исходной пленке присутствуют полосы поглощения 440, 740, 1330 и 1800 см^{-1} , относимые в литературе к деформационным колебаниям С—Н *цис*-конформаций, и полосы 1010 и 3030 см^{-1} , относимые к деформационным колебаниям С—Н *транс*-конформаций [8]. Содержание *транс*-изомера в исходной пленке, выдержанной 1,5–2 ч при 25°, определенное по соотношению полос 740 и 1010 см^{-1} , составляет 15–20 вес. %. Процесс окисления пленок сопровождается появлением в ИК спектрах полос поглощения в области 1300–1800 см^{-1} , которые связаны с образованием в структуре полимера карбонильных групп и несимметричных двойных связей. Поглощение в области 3450 см^{-1} , также характерное для окисленных образцов, обусловлено образованием гидроксильных и гидроперекисных групп. Из данных ИК спектров следует, что окисление сопровождается *цис-транс*-изомеризацией. При этом падают интенсивности полос поглощений, характерных для *цис*-изомера, и растут интенсивности полос поглощения, свойственных для *транс*-изомера.

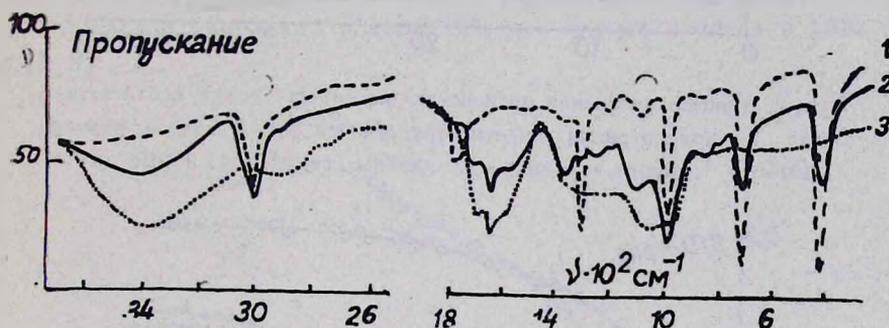


Рис. 1. ИК спектры пленок ПА, $l=1$ мкм : 1 — непосредственно после синтеза, 2 — через 3 суток, 3 — через 10 суток.

Из кривых изменения концентраций *цис*- и *транс*-изомеров и общей концентрации двойных связей от времени хранения (рис. 2) следует, что после быстрого начального участка скорость расхода *цис*-изомера замедляется (кр. 1). На начальном участке кр. 3, описывающей уменьшение общей концентрации *цис*- и *транс*-форм во времени, виден горизонтальный участок, показывающий, что общая концентрация двойных связей за этот промежуток времени практически не меняется. Это позволяет предположить, что протекает *цис-транс*-изомеризация и окисление пленок практически не началось. Далее происходит окисление пленок, что сопровождается уменьшением общей концентрации двойных связей. Наложение двух процессов—окисления и *цис-транс*-изомеризации—приводит к тому, что кривая зависимости концентрации *транс*-изомеров от времени проходит через максимум (рис. 2, кр. 2). Дальнейшее уменьшение концентрации *транс*-изомеров происходит медленнее, что связано с одновременным обогащением *транс*-изомером за счет *цис-транс*-изомеризации.

На рис. 3 приведены также кривые накопления карбонильных, гидроксильных и гидроперекисных групп от времени. Видно, что с увеличением времени выдержки пленок ПА на воздухе концентрация окисленных фрагментов в структуре полимера растет. Зависимость скорости окисления от времени вначале резко возрастает, далее замедляется, все кривые имеют тенденцию к запределиванию и расположены относительно близко друг от друга.

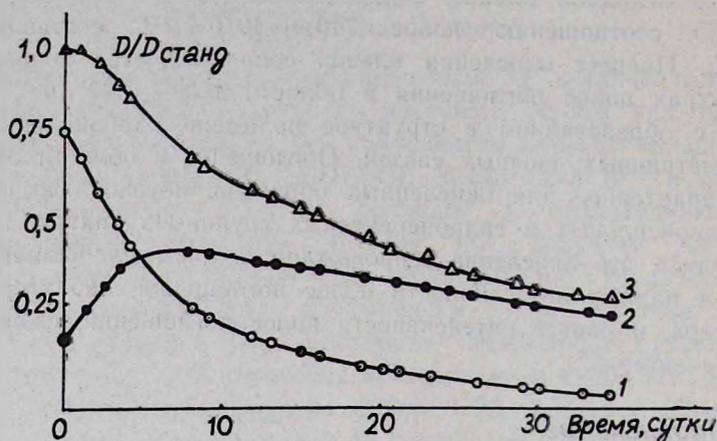


Рис. 2. Кривые изменения оптических плотностей полос, соответствующих: 1 — концентрации *цис*-изомера, 74 см^{-1} ; 2 — *транс*-изомера, 1010 см^{-1} ; общей концентрации двойных связей (74 и 1010 см^{-1}).

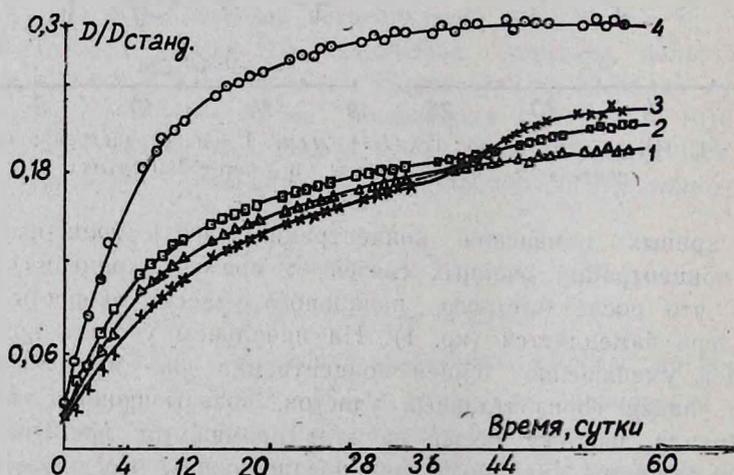


Рис. 3. Кривые накопления карбонильных (1, 2, 4), гидроксильных и гидроперекисных групп (3) от времени. Рассчитано по полосам поглощения, см^{-1} : 1 — 1600, 2 — 1720, 3 — 3450, 4 — 1680.

Анализ вышеприведенных данных показывает, что за процессом окисления в пленках ПА можно следить как по накоплению карбонильных, гидроксильных и гидроперекисных групп, так и по расходу двойных связей. Анализ процесса окисления ПА по уменьшению кон-

центрации двойных связей ранее не применялся и проведен впервые. Была изучена связь между расходом и образованием всех наблюдаемых групп в процессе окисления ПА методом ИК спектроскопии.

В качестве примера на рис. 4 приведена зависимость оптической плотности полосы карбонильной группы 1680 см^{-1} от величины $(1,4 \cdot D_{1010} + D_{740})$, характеризующей общую концентрацию двойных связей. Аналогичная зависимость в этот период наблюдается между накоплением гидроксильных и гидроперекисных групп у исходных пленок ПА. Полученные результаты позволяют предположить, что исходные образцы уже частично окислены. Вероятно, часть двойных связей связана с кислородом в виде комплекса или перекисных или гидроперекисных соединений, которые не наблюдаются в ИК спектрах, за исключением начального поглощения в области 3450 см^{-1} . В начальный период окисления мы наблюдаем образование карбонильных групп без расхода двойных связей, т. е. образование окисленных фрагментов опережает расход двойных связей. Возможным объяснением может быть тот факт, что, по-видимому, в процессе изготовления пленок ПА происходит промежуточное присоединение кислорода с образованием комплекса, а также перекисных соединений на начальной стадии окисления пленок ПА, что предполагается в ряде работ [5, 9].

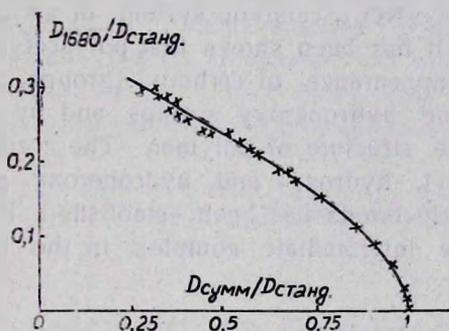


Рис. 4. Зависимость оптической плотности полосы 1680 см^{-1} от суммы оптических плотностей полос 740 и 1010 см^{-1} .

Таким образом, показано, что окисление пленок ПА, полученных на каталитической системе $\text{NaBH}_4\text{-Co}(\text{N}_3)_2$, сопровождается появлением в структуре полимера карбонильных групп, несимметричных двойных связей, гидроксильных и гидроперекисных групп и уменьшением концентрации двойных связей. Исследование зависимости между накоплением карбонильных, гидроксильных и гидроперекисных групп и уменьшением концентрации двойных связей позволяет предположить существование промежуточной стадии комплексообразования на начальном этапе окисления.

Ուսումնասիրված են $\text{NaBH}_4/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ կատալիտիկ սիստեմի վրա ստացված պոլիացետիլենի թաղանթների օդի առկայությամբ սենյակային ջերմաստիճանում օքսիդացման որոշ առանձնահատկությունները: Ցույց է տրված, որ պոլիացետիլենի թաղանթների օքսիդացումը ուղեկցվում է պոլիմերի կառուցվածքում կարբոնիլ խմբերի, ոչ սիմետրիկ կրկնակի կապերի հիդրօքսիլ և հիդրոպերօքսիդային խմբերի առաջացումով և կրկնակի կապերի թվի փոքրացումով: Հետազոտված է կարբոնիլ, հիդրօքսիլ և հիդրոպերօքսիդային խմբերի կուտակման և կրկնակի կապերի ծախսման միջև եղած կապը: Ցույց է տրված կարբոնիլ, հիդրօքսիլ և հիդրոպերօքսիդային խմբերի առաջացման և կրկնակի կապերի ծախսման միջև եղած կախվածությունը: Ստացված տվյալները հաստատում են կոմպլեքսազոլացման միջանկյալ փուլի առկայությունը օքսիդացման սկզբնական էտապում:

REGULARITIES OF POLYACETYLENE OXIDATION

N. Zh. ZOURABIAN, V. M. KOBRYANSKIY, T. O. NAHAPETIAN
and H. A. MATNISHIAN

Some regularities of polyacetylene films oxidation prepared in the presence of $\text{NaBH}_4/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ catalytic system, in air at room temperature have been studied. It has been shown that polyacetylene films oxidation is accompanied by appearance of carbonyl groups, asymmetric double bonds, hydroxy- and hydroperoxy groups and by decrease of double bonds content in the structure of polymer. The correlation between the formation of carbonyl, hydroxy- and hydroperoxy groups and the extinction of the double bonds has been established. Resulting data prove an existence of the intermediate complex in the initial stage of oxidation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Chiang C. K., Gau S. G., Fincher C. R. Jr., Park Y. W., MacDiarmid A. G., Heeger A. J. — Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 188.
2. Shand M. L., Chance R. R., Lepostollic M., Schott M. — Phys. Rev., 1982, B 25, p. 4431.
3. Aldissi M., Rolland M., Schee F. — Phys. stat. solid., 1982, v. 69, № 2, p. 733.
4. Harry W. Gibson, John M. Pochan — Macromolecules, 1982, v. 15, p. 242.
5. Yang X., Chien J. C. W. — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1985, v. 23, p. 859.
6. Мангашян А. А., Кобрянский В. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 465.
7. Дехант И., Данц Р., Киммлер В., Шмольке Р. — Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., Химия, 1976.
8. Chien J. C. W., Kunzhuon Y. — J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 1983, v. 1, № 9, p. 767.
9. Montaner A., Galtier M., Benoit C., Aldissi M. — Solyd. State Commun., 1931, v. 39, № 1, p. 99.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.944.1+547.23/33

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

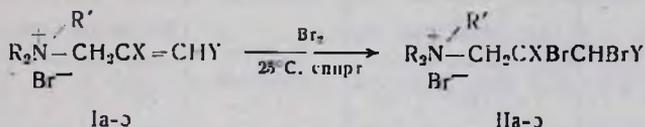
ССIV. СИНТЕЗ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ
2,3-ДИБРОМАЛКИЛЬНУЮ ГРУППУ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН, Н. О. МАРКАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 I 1990

В литературе имеются единичные, часто противоречивые данные об аддитивном бромировании аллиламмониевых систем. Описаны лишь продукты бромирования солей аллилпиридиния [1] и триметилаллиламмония [2, 3]. С учетом вышесказанного и того, что ряд аммониевых солей, содержащих замещенную аллильную группу, при взаимодействии с бромом образуют не продукты присоединения, а молекулярные комплексы [4—6], нами изучено бромирование аммониевых солей, содержащих 2-пропенильную, 2-метил-2-пропенильную и 2-бутенильную группы (Ia-о). Показано, что взаимодействие брома со спиртовыми растворами указанных солей при 20—25° приводит к аммониевым солям, содержащим 2,3-дибромалкильные группы (IIa-о).



R = CH₃ (а, б [2], в, г, м, о), C₂H₅ (д, е), C₃H₇ (ж, з); R₂ = (CH₂)₃ (и, к);
R' = H (а), CH₃ (б, е, з, и, м, о), C₂H₅ (д, к), CH₃C₆H₅ (в), CH₂COC₆H₅ (г, и),

C₃H₇ (ж); R₂NR' =  (л) [1]; X = H (а-л, о), CH₃ (м, н); Y = H (а-н), CH₃ (о)

Строение соединений IIa-о доказано с помощью ИК и ПМР спектроскопии, чистота проверена ТСХ. В ИК спектрах соединений имеются поглощения в области 570—590 см⁻¹, характерные для связи С-Br. В табл. 2 приведены и спектры ПМР синтезированных ранее соединений IIб и IIл, т. к. в работах [1—3] спектральные данные отсутствуют. Физико-химические характеристики впервые синтезированных соединений приведены в табл. 1, спектры ПМР—в табл. 2.

Полученные данные с точки зрения возможности бромирования 2,3-кратных связей в четвертичных аммониевых солях представляют определенный интерес. Если бромирование моноаммониевых солей, содержащих 4-бром- или 1,4-дибром-2-алкенильную группу, и 1,4-бисаммониевых солей, содержащих 2-алкениленовую или 1,3-алкадиениленовую общую группу, т. е. солей с пониженной электронной плотно-

стью двойных связей, приводит не к продуктам присоединения, а к молекулярным комплексам, где образовавшийся комплексный анион Hg_3^- координирован и с кратной связью соли [4—6]. то в случае солей Ia-о происходит гладкое присоединение по кратной связи. Таким образом, можно предположить, что одним из доминирующих факторов для образования комплексов, в первом случае, и продуктов присоединения, во втором, является электронная плотность кратных связей в исходных аммониевых солях.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах «UR-20» и «Specord 751R» в вазелиновом масле и в виде таблеток с КВг. Спектры ПМР снимали на спектрометре «Perkin-Elmer R12B» с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги приведены относительно ГМДС. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей 1-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота, 10:7:4:6. Проявитель—пары йода.

Бромирование аммониевых солей Ia-о. К раствору 0,02 моля солей (Ia-о) в 30 мл этанола при 25° и интенсивном перемешивании добавляли по каплям 0,02 моля брома. После 24-часового стояния в этих условиях растворитель отгоняли под умеренным вакуумом (40—50 мм рт. ст). Осевшую соль промывали абсолютным эфиром и сушили. Данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Физико-химические характеристики аммониевых солей (Ia, в-к, м-о)

№ соли	Выход, %	Т. пл., °C	[R _f	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		M (по титрованию)	
				Br ⁻	N		Br ⁻	N	най-деко	вычис-лено
Ia	92	169—170	0,36	24,52	3,89	C ₅ H ₁₂ Br ₃ N	24,52	4,29	328	326
Iв	91	165—166	0,53	19,00	3,08	C ₁₂ H ₁₈ Br ₃ N	19,23	3,36	417	415
Iг	91	135—136	0,54	18,01	3,50	C ₁₈ H ₁₈ Br ₃ NO	18,02	3,15	443,5	444
Iд	85	120—121	0,55	20,68	3,57	C ₉ H ₂₀ Br ₃ N	20,94	3,66	386	382
Iе	91	107—108	0,45	21,93	3,83	C ₈ H ₁₈ Br ₃ N	21,74	3,80	365	368
Iж	86	вязкое	0,47	19,10	3,51	C ₁₂ H ₂₆ Br ₃ N	18,86	3,30	—*	424
Iз	91	вязкое	0,54	20,59	3,34	C ₁₀ H ₂₂ Br ₃ N	20,20	3,53	—*	396
Iи	82	124—125	0,43	21,20	3,44	C ₈ H ₁₆ Br ₃ N	21,03	3,69	392	380
Iк	89	137—138	0,50	20,61	3,45	C ₁₀ H ₂₀ Br ₃ N	20,30	3,55	390	394
Iл	89	135—136	0,45	22,18	3,73	C ₇ H ₁₆ Br ₃ N	22,60	3,95	358	354
Iм	93	вязкое	0,49	17,09	2,90	C ₁₁ H ₂₀ Br ₃ NO	17,47	3,06	—*	468
Io	86	112—113	0,47	22,06	3,82	C ₇ H ₁₆ Br ₃ N	22,60	3,95	351	354

* Определение мол. веса по титрованию из-за гигроскопичности затруднено.

Спектры ПМР соединений Ша-о

№ соединения	ПМР спектры, δ . м. д. (в D ₂ O или D ₃ COOD); (J, Гц)
1	2
Ша	3,13 с (6H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,50–4,30 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2$ и CH_2Br), 4,80–5,10 м (1H, $CHBr$)
Шб	3,35 с (9H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,85 м (1H, CH_2Br , J 11,0 и 8,6), 4,06 м (1H, CH_2Br , J 11,0 и 4,6), 4,15 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2$), 5,00 м (1H, $CHBr$)
Шв	3,23 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,27 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 2,94 м (1H, CH_2Br , J 11,0 и 8,3), 4,13 м (1H, CH_2Br , J 10,9 и 4,8), 4,20 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2$), 4,75 с (2H, $CH_2C_6H_5$), 5,10 м (1H, $CHBr$), 7,65 с (5H, C_6H_5)
Шг	3,63 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,65 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,95 м (1H, CH_2Br , J 11,0 и 8,35), 4,10 м (1H, CH_2Br , J 11,0 и 4,7), 4,53 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2$), J 4,3), 5,13 м (1H, $CHBr$), 5,57 с (2H, $COCH_3$), 7,6–8,3 м (5H, C_6H_5)
Шд	1,40 т (9H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, J 7,1), 3,59 к (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 4,01 д (2H, CH_2Br , J 4,9), 4,10 м (2H, $\overset{+}{N}CH_2$), 5,07 м (1H, $CHBr$)
Ше	1,45 т (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, J 7,2), 3,65 к (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 3,27 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,8–4,4 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2$ и CH_2Br), 5,00 м (1H, $CHBr$)
Шж	1,02 м (9H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 1,84 м (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 3,05–3,65 м (6H, $\overset{+}{N}CH_2C_2H_5$), 3,90–4,45 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$ и CH_2Br), 5,10 м (1H, $CHBr$)
Шз	1,01 м (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 1,85 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3$), 3,05–3,65 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2C_2H_5$), 3,2 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,8–4,4 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$ и CH_2Br), 5,00 м (1H, $CHBr$)
Ши	1,5–2,1 м (6H, β,γ - CH_2 кольца), 3,29 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$), 3,4–3,7 м (4H, α - CH_2 кольца), 3,89 м (1H, CH_2Br , J 11,3 и 9,2), 4,15 м (1H, CH_2Br , J 11,3 и 4,0), 4,17 д (2H, $\overset{+}{N}CH_2$, J 4,6), 5,00 м (1H, $CHBr$)
Шк	1,5) т (3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$, J 7,2), 1,6–2,2 м (6H, β,γ - CH_2 кольца), 3,4–3,95 м (6H, 4H α - CH_2 кольца и 2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$), 3,95–4,4 м (4H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$ и CH_2Br), 5,00 м (1H, $CHBr$)
Шл	4,04 м (1H, CH_2Br , J 11,6 и 6,6), 4,12 м (1H, CH_2Br , J 11,6 и 4,6), 4,9–5,8 м (3H, $\overset{+}{N}CH_2CHBr$), 8,35 м (2H, β -CH кольца), 8,90 м (1H, γ -CH кольца), 9,32 м (2H, α -CH кольца)

1	2
Пм	2,14 с (3H, C—CH ₃), 3,44 с (9H, N ⁺ CH ₃), 4,12 с (2H, CH ₂ Br), 4,17 с (2H, N ⁺ CH ₂)
Пн	2,17 с (3H, C—CH ₃), 3,61 с (6H, N ⁺ CH ₃), 3,66 с (6H, N ⁺ CH ₂), 4,14 с (2H, CH ₂ Br), 4,26 с (2H, N ⁺ CH ₂), 5,58 с (2H, COCH ₂), 7,6—8,4 м (5H, C ₆ H ₅)
По	1,91 д (3H, CHBrCH ₃ , J 7,5), 3,30 с (9H, N ⁺ CH ₃), 4,05—4,30 м (2H, N ⁺ CH ₂), 4,35—4,80 м (1H, CHBrCH ₃), 4,90—5,20 м (1H, CH ₂ CHBr)

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Macovsky E., Ramonitanu E. — Bull. Soc. stiinte Gluy., 1935, v. 8, p. 272. С. А., 1936, v. 30, p. 3432.
2. Howton D. R. — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 10, p. 2555.
3. Welfs J. — Lieb. Ann., 1982, Bd 268, S. 143.
4. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Гарбузов И. А., Александян В. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 5, с. 297.
5. Хачатрян Н. Г., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 1, с. 53.
6. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Киноян Ф. С., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 403.

Армянский химический журнал, т. 43, № 2, стр. 132—135 (1990 г.)

УДК 547.812+547.223+547.39

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 4-БРОММЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2Н-ПИРАНА

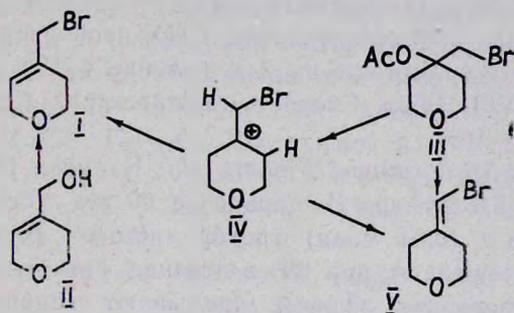
М. С. САРГСЯН, К. А. ПЕТРОСЯН и А. А. ГЕВОРКЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Поступило 15 IX 1988

4-Бромметил-5,6-дигидро-2Н-пиранин (I) был постулирован как промежуточный продукт при синтезе 4-диалкиламинометил-5,6-дигидро-2Н-пиранина из 4-бром-4-бромметилтетрагидропиранина [1]. Однако ни нам, ни другим авторам [2], исследовавшим реакцию указанного дибромида с нуклеофилами, не удавалось выделить бромид I и изучить его химические свойства. Между тем, 4-бромметил-5,6-дигидро-2Н-пиранин (I) может служить удобным синтоном для введения дигидропиранилметильного фрагмента в различные молекулы.

Поскольку 4-бром-4-бромметилтетрагидропиранин не может служить исходным соединением для синтеза бромидов I, мы искали другие ме-

тоды получения последнего исходя из 4-метилентетрагидропирана (МТГП).

В ходе ретросинтетического анализа мы пришли к двум синтезированным нами соединениям, которые в одну стадию могли превратить в бромид I. Одно из них—4-гидроксиметил-5,6-дигидро-2Н-пиран (II) [3], а другое—4-ацетилокси-4-бромметилтетрагидропиран (III) [4]. При взаимодействии спирта II с трехбромистым фосфором с хорошим выходом (67%) образуется бромид I. Несмотря на то, что способ очень простой, ценность его снижается тем обстоятельством, что синтез спирта II из МТГП является многостадийным процессом. Поэтому с целью разработки более простого метода синтеза бромида I исследовали реакцию кислотно-катализируемой фрагментации бром-ацетата III, являющегося продуктом сопряженного бромацетоксилирования МТГП.



По данным ПМР и ГЖХ, в результате деацелирования образуется смесь бромидов I и V в соотношении 5:1, соответственно, с общим выходом 86%.

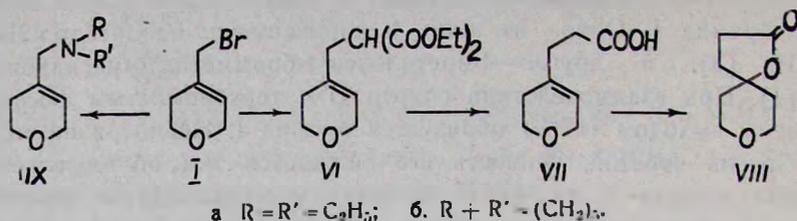
Наблюдаемая региоселективность фрагментации становится понятной, если принять, что реакция идет через промежуточное образование карбокатионидной частицы IV. Характерной особенностью этой частицы является то, что она сходна с моделью карбокатионидной частицы, имеющей разнородные β -заместители. Такие частицы, как известно [5], депротонируются с участием тех из β -атомов водорода, которые испытывают электронодонорное содействие вицинального с ним заместителя.

Именно поэтому, видимо, наблюдается преимущественное образование 4-бромметил-5,6-дигидро-2Н-пирана (I), а не изомерного ему 4-бромметилтетрагидропирана (V).

Далее изучены некоторые превращения бромида I. В частности, показано, что при его взаимодействии с малоновым эфиром с выходом 60% получается монозамещенный продукт VI, гидролиз и декарбонизация которого приводит к карбоновой кислоте VII, содержащей дигидропиранилметильный фрагмент. Кислота VII при нагревании с *n*-толуолсульфокислотой при 90—95°, по данным ПМР, превращается в лактон VIII.

При взаимодействии бромида I со вторичными аминами с хорошими выходами были получены 4-диалкиламинозамещенные-5,6-ди-

гидро-2Н-пираны (IX). Этот факт свидетельствует о том, что взаимодействие 4-бром-4-бромметилтетрагидропирана со вторичными аминами [1] действительно протекает через образование бромида I.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). ИК спектры получены на приборе «UR-20». Анализы ГЖХ проводили на хроматографе «Хром-4» с катарометром на 2 м колонке с 15% «Ariezon L» на «Chromaton N-AW-DMCS». Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин, температура 150—160°.

4-Бромметил-5,6-дигидро-2Н-пиран (I). К смеси 12 г (0,015 моля) 4-гидроксиметил-5,6-дигидро-2Н-пирана и 50 мл абс. эфира при 0° прибавляют 10,8 г (0,04 моля) трехбромистого фосфора. Реакционную смесь перемешивают при 20° в течение 4 ч. Отделяют органический слой, экстрагируют эфиром, промывают эфирные вытяжки водой и сушат сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 12,4 г (67%) бромида I, т. кип. 91—94°/13 мм, n_D^{20} 1,5055, d_4^{20} 1,1546. Найдено, %: С 40,32; Н 4,92; Вг 44,65. C_6H_9BrO . Вычислено, %: С 40,67; Н 5,08; Вг 45,19. ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 2,0—2,35 м (2Н, OCH_2CH_2); 3,75 т (2Н, OCH_2CH_2), 3,87 уш. с. (2Н, CH_2Br), 4,0—4,2 м (2Н, $OCH_2C=$), 5,8—6,05 м (1Н, $CH=$).

Деацилирование 4-ацетилокси-4-бромметилтетрагидропирана (III). Смесь 22 г (0,09 моля) бромацетата III [4] и 1 г *n*-толуолсульфокислоты нагревают при 100—110° с одновременным удалением образовавшейся уксусной кислоты при остаточном давлении 80 мм рт. ст. После прекращения выделения уксусной кислоты остаток перегоняют в вакууме. Получают 14,1 г (86%) смеси соединений I и V, перегнавшейся при 88—100°/13 мм. ПМР спектр, δ , м. д.: 5,7—6,0 м ($CH=$), 6,6—7,3 м ($BrCH=$).

Взаимодействие смеси бромидов I и V с малоновым эфиром. К натриевой соли диэтилового эфира малоновой кислоты, полученной из 3,5 г (0,15 г-ат) натрия, 22,5 г (0,15 моля) малонового эфира в 200 мл абс. этилового спирта при 20° прибавляют 25 г (0,14 моля) смеси бромидов I и V. Затем реакционную смесь нагревают при 60—70° в течение 4 ч. После обычной обработки получают 17,8 г (49,7%, в расчете на смесь I и V) диэтилового эфира 5,6-дигидро-2Н-4-пиранилметилмалоновой кислоты (VI), т. кип. 129—132°/3 мм, n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 1,1630. Найдено, %: С 60,55; Н 7,60, $C_{13}H_{20}O_5$. Вычислено, %:

C 60,94; H 7,81. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1150—1260 (COC), 1650 (C=C), 1730 (C=O).

5,6-Дигидро-2Н-4-пиранилметилуксусная кислота (VII). К 20% водному раствору гидроксида калия (8,4 г, 0,15 моля) при комнатной температуре прибавляют 14 г (0,05 моля) соединения VI и реакционную смесь нагревают при 70—75° в течение 6 ч. Реакционную смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой до pH 3, экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 6,8 г (79,8%) кислоты VII, т. кип. 172—175°/13 мм, т. пл. 74°. Найдено, %: C 61,57; H 7,69. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 61,66; H 7,19. ПМР спектр [в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$], δ , м. д.: 1,9—2,4 м (6H, $-\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 3,65 т (2H, OCH_2CH_2), 3,85—4,1 м (2H, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{}$), 5,3—5,5 м (1H, $\text{CH}=\text{}$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1635 (C=C), 1710 (C=O).

2-Оксо-1,8-диоксаспиро[4,5]декан (VIII). Смесь 3 г (0,019 моля) кислоты VII и 0,1 г *n*-толуолсульфокислоты нагревают на кипящей водяной бане 10 ч. Затем перегонкой выделяют 1,3 г (44%) соединения VIII, т. кип. 139—143°/5 мм, n_D^{20} 1,4862, d_4^{20} 1,1542. Найдено, %: C 61,70; H 7,73. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 61,54; H 7,69. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,7 т (4H, CH_2CCH_2 , $J = 6$ Гц), 2,3 д (2H, $\text{CH}_2\text{C}-\text{O}$, $J = 7,3$ Гц), 2,38 д (2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 3,65 т (4H, CH_2OCH_2). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765 (C=O).

4-Диэтиламинометил-5,6-дигидро-2Н-пиран (IXa). Смесь 3,5 г (0,02 моля) бромиды I и 4 г (0,06 моля) диэтиламина в 50 мл бензола нагревают при 35—40° в течение 15 ч. После обычной обработки получают 2,2 г (65,8%) амина IXa, т. кип. 102—104°/21 мм, n_D^{20} 1,4636 [1].

4-Пиперидилометил-5,6-дигидро-2Н-пиран (IXб). Аналогичным образом из 5 г (0,03 моля) смеси бромидов I и V и 5,1 г (0,06 моля) пиперидина получают 2,8 г (55%) амина IXб, т. кип. 112—114°/3 мм, n_D^{20} 1,4930 [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Геворкян А. А., Казарян П. И., Хизанцян Н. М., Аракелян А. С., Паносян Г. А. — ХГС, 1981, № 8, с. 1025.
2. Ибатуллин У. Г., Сафаров М. С., Сюрин Л. В., Рафиков С. Р. — Изв. АН СССР, 1986, № 2, с. 386.
3. Саргсян М. С., Геворкян А. А., Аракелян А. С., Петросян К. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 3, с. 126.
4. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 431.
5. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Косян С. М. — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 8, с. 1660.

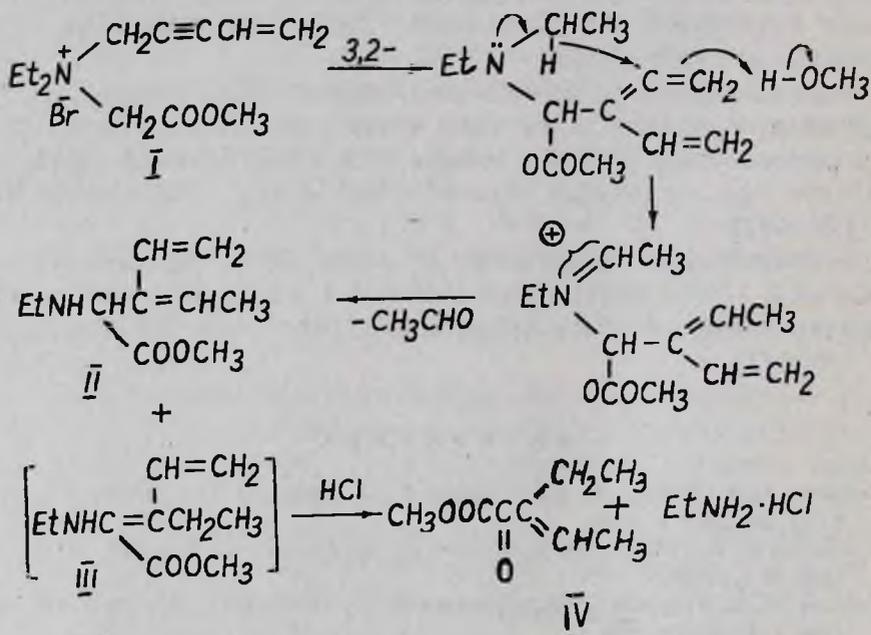
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

NDK 542.921+547.33.34+547.435

ГИДРИДНОЕ СМЕЩЕНИЕ ПРИ СТИВЕНСОВСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКЕ МЕТОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ-(ПЕНТЕН-4-ИН-2-ИЛ) ДИЭТИЛАММОНИЙБРОМИДА

Ранее было показано, что диметилметоксикарбонилметил(пентен-4-ин-2-ил)аммонийбромид под действием эфирной суспензии метилата натрия вступает в 3,2-перегруппировку Стивенса [1]. Оказалось, что аналогичным образом ведет себя и пентаметиленовый аналог этой соли.

Неожиданные результаты получены при перегруппировке метоксикарбонилметил(пентен-4-ин-2-ил)диэтиламмонийбромид (I). В аналогичных условиях из соли I были получены, в основном, гидрированные продукты перегруппировки (II, III; 90% в смеси) с одновременным отщеплением одной этильной группы в виде ацетальдегида.



При кислотной обработке образовавшейся смеси енамины III превращается в соответствующий кетоэфир IV.

Следует отметить, что обнаруженное явление наблюдается и в случае других аммониевых систем подобного строения.

Взаимодействие метоксикарбонилметил(пентен-4-ин-2-ил)диэтиламмонийбромид (I) с метилатом натрия. К 7,2 г соли (I) в 15 мл эфира добавляли метилат натрия, полученный из 1,2 г натрия. После окончания экзотермической реакции смесь кипятили 20 мин, затем добавляли воду и эфир. Органический слой отделяли, сушили суль-

фатом магния и перегоняли. Получили 2,8 г смеси метиловых эфиров 2-этиламино-3-этилиденпентен-4-овой (II) и 2-этиламино-3-этиллентадиен-2,4-овой (III) кислот с процентным соотношением ~60:40, соответственно (ГЖХ). Из эфирного отгона получили гидразон ацетальдегида, т. пл. 163—164° (1) и 145—146° (2).

Из 2,5 г смеси после обработки 5 мл 2,5 н раствора HCl получили 0,6 г [79,5% из расчета на количество аминоксифира (III) в смеси] метилового эфира 2-оксо-3-этилпентен-3-овой кислоты (IV), т. кип. 87—89° (7 мм рт. ст), n_D^{20} 1,4610. ИК спектр, ν , см⁻¹: 820, 1125, 1245, 1635, 1675, 1730, 3060. Спектр ПМР, δ , м. д. (CCl₄): 0,94 т (3H, CH₃CH₂), 1,92 д (3H, CH₃C=), 2,28 к (2H, CH₃CH₂, J 7,8 Гц), 3,77 с (3H, CH₃O), 6,58 к (1H, CH=, J 6,7 Гц). Найдено, %: С 61,38; Н 8,00. М⁺ 156. С₈H₁₂O₃. Вычислено, %: С 61,53; Н 7,70. М 156,20.

Из реакционного остатка после обработки поташем (0—5°) выделили 1,2 г [74% из расчета на количество аминоксифира II в смеси] аминоксифира II, т. кип. 70—72° (3 мм рт. ст), n_D^{20} 1,4800. ИК спектр, ν , см⁻¹: 920, 975, 1080, 1230, 1635, 1735, 3030, 3090, 3340. Спектр ПМР, δ , м. д. (CCl₄): 1,02 т (3H, CH₃CH₂), 1,53 ш (1H, NH), 1,75 д (3H, CH₃C=), 2,50 к (2H, CH₃CH₂, J 7,4 Гц), 3,59 с (3H, CH₃O), 4,30 с (1H, NCH), 4,7—5,4 м ((2H, CH₂=), 5,74 к (1H, CH₃CH=, J 7,3 Гц), 6,10 м (1H, CH=, J_{транс}- 18,0 Гц, J_{цис}- 11,5 Гц). Найдено %; С 64,92; Н 9,35; N 7,95. С₁₀H₁₇NO₂. Вычислено, %: С 65,57; Н 9,24; N 7,65.

Перегруппировка метоксикарбонилметилпентаметилен(пентен-4-ин-2-ил)аммонийбромид. Согласно прописи I из 3,0 г исходной соли получили 1,6 г (73%) метилового эфира 2-(N-пиперидил)-3-винилпентадиен-2,4-овой кислоты. ИК спектры, ν , см⁻¹: 920, 990, 1090, 1240, 1590, 1615, 1730, 3020, 3100. Спектр ПМР, δ , м. д. (CCl₄): 1,3—1,8 м (6H, β , γ CH₂), 2,6—3,0 м (4H, α CH₂), 3,6 с (3H, CH₃O), 5,0—5,5 м (4H, CH₂=), 6,0—6,9 м (2H, CH=, J_{транс}- 18,0 Гц, J_{цис}- 11,5 Гц). Найдено, %: С 70,11; Н 8,52; N 6,11. С₁₃H₁₉NO₂. Вычислено, %: С 70,27; Н 9,01; N 6,31.

Анализ ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД, детектор по теплопроводности, колонка 2400 × 6 мм, фаза—силиконовый эластомер Е-301 5% на «Chromaton N-AW», газ-носитель—гелий. ИК спектры снимали на спектрометре «UR-20» в тонком слое, спектры ПМР на «Perkin—Elmer R-12B» (60 МГц). Внутренний стандарт—ГМДС. Масс-спектр снимали на приборе «MX-1320».

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 409.

С. Т. КОЧАРЯН, С. М. ОГАНДЖАНЫН,
Н. П. ЧУРКИНА, В. С. ВОСКАНЯН,
Т. Л. РАЗИНА, А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 II 1990