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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

© Издательство АН Армянской ССР
Армянский химический журнал, 1990

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

էջ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մարգոյան Վ. Ա., Թավադյան Լ. Ա., Գրիգորյան Գ. Ս., Տամոնա Ա. Ի., Կոստանդյան Վ. Ա., Մալխասյան Ա. Ց., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *1,4-Դիքլոր-2-բուտենի թթվածնով հեղուկաֆազ օքսիդացման կինետիկան* 145

Վարդանյան Ն. Ցա., Օղաբաշյան Բ. Ա., Գրիգորյան Ս. Կ. — *Կումոլի հիդրոպերօքսիդի քայքայման քրոմատոգրաֆիական ուսումնասիրությունը ամիդներում, ամինամիացությունների ներկայությամբ* 151

Բուրիկյով Բ. Գ. — *Ջրային ֆազում թույլ քիմիական փոխազդեցություն ունեցող համակարգերի գոլորշի ֆազի թերմոդինամիկական հաստատունների կոմպլեքսագոյացման որոշումը* 155

Անօրգանական քիմիա

Կոստանյան Ա. Կ., Գրիգորյան Գ. Հ., Ազնաուրյան Ա. Ն. — *Հիդրոթերմալ պայմաններում դաշտային շպատի և կալցիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության վերջանյութերի մասին* 160

Գրիգորյան Գ. Հ., Բասինովա Լ. Գ., Քրիստոստուրյան Բ. Ն. — *Կարբոնաթթուների դանդաղեցնող ազդեցության ուսումնասիրությունը β-մոդիֆիկացիայի կալցիումի սուլֆատի կիսահիդրատի հիդրատացման պրոցեսի վրա* . . . 165

Օրգանական քիմիա

Արզումանյան Մ. Հ., Հախնազարյան Ա. Հ., Ավետիսյան Ա. Ա. — *Չհագեցած դիոլների և դիքլորիդների սինթեզը* 170

Առաքելյան Ն. Ա., Մինասյան Ս. Ա., Մարգարյան Է. Ա. — *Ֆենոլաթթուների ածանցյալներ,* XXX. *Ֆենոլաթթուների ամինաէսթերների գլյուկոզիդային ածանցյալների սինթեզը* 173

Ոսկանյան Ս. Ա., Զոքանյան Ժ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — *Չհագեցած միացությունների ռեակցիաներ,* CLI. *Միրցենոլի և 2,5-դիմեթիլ-2-իզոպրոպիլ-2,3-դիհիդրոֆուրանի* H. Dermestoides L. *ֆերոմոնի սինթեզը* 178

Գրիգորյան Ս. Գ., Ավետիսյան Կ. Գ., Հարությունյան Ա. Վ., Սահինյան Հ. Ա. — *Ալիլային սպիրտի քիմիական փոխարկումները* $HgO—BF_3O(C_2H_5)_2$ *հոմոգեն կատալիտիկ համակարգի ազդեցությամբ* 182

Այվազյան Դ. Բ., Հայրապետյան Ա. Մ., Հակոբյան Լ. Ա. — *Հանքային լցոնների մոդիֆիկացումը իրենց մակերեսի վրա պոլիմերների շերտածածկմամբ* . . 186

Կարճ հաղորդումներ

Սիմոնյան Գ. Ս., Սողոմոնյան Բ. Մ., Պոդոսյոնովա Ժ. Ա., Մարուխանյան Է. Ռ. — *Մոնոմերների ազդեցությունը բենզոիլ պերօքսիդ—ֆենիլդիէթանոլամին համակարգի հարուցման էֆեկտիվության վրա* 202

Քննարկման կարգով

Գևորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ս. — *C-Նուկլեոֆուգերի կապի հետերոլիզի և էլիմինացման ռեգիոսելեկտիվության միջև կախվածության մասին* . . . 204

ԳՆՏԻՀԻ-ում դեպոնացված հոդվածների ռեֆերատներ

Հովհաննիսյան Գ. Բ., Գալստյան Հ. Մ., Գաչ-Բայց Է., Մնացականյան Վ. Հ. — *Օլեանոլաթթուն և ֆլավոնոիդային գլիկոզիդները անջատված* Ziziphora clinopodioides Lam 210

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Мароян В. А., Тачоян Л. А., Григорян Г. С., Тамоева А. И., Костандян В. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Кинетика жидкофазного окисления 1,4-дихлор-2-бутена кислородом 145

Вартанян Е. Я., Оганесян Б. А., Григорян С. К. — Хроматографическое исследование каталитического распада гидропероксида кумола в амидах в присутствии аминосоединений 151

Бурылев Б. П. — Определение термодинамических констант комплексообразования в паровой фазе систем со слабым химическим взаимодействием в жидкой фазе 155

Неорганическая химия

Костанян А. К., Григорян Г. О., Азнаурян А. Н. — О продуктах взаимодействия полевошпатового материала с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях 160

Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Кристостурян Б. Е. — Изучение замедляющего действия карбоновых кислот на процесс гидратации полугидрата сульфата кальция β-модификации 165

Органическая химия

Арзуманян М. Г., Ахназарян А. А., Аветисян А. А. — Синтез ненасыщенных диолов и дихлоридов 170

Аракелян Е. А., Минасян С. А., Маркарян Э. А. — Производные фенолокислот. XXX. Синтез глюкозильных производных аминоэфиров фенолокислот 173

Ворсанян С. А., Чобанян Ж. А., Биданян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. CLI. Синтез 2,5-диметил-2-изопропил-2,3-дигидрофурана — феромона HYLECOETUS DERMESTOIDES L. и мирценола 178

Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Арутюнян А. В., Матнишян А. А. — Превращения аллилового спирта под действием гомогенной каталитической системы $HgO-BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 182

Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Акопян Л. А. — Модификация минеральных наполнителей нанесением полимеров на их поверхность 186

Краткие сообщения

Симонян Г. С., Согомонян Б. М., Погоева Ж. А., Саруханян Э. Р. — Влияние мономеров на эффективность инициирования системы пероксид бензоила — фенилдиэтаноламин 202

В порядке дискуссии

Геворкян А. А., Аракелян А. С. — О зависимости между гетеролизом связи С-нуклеофуг и региоселективностью элиминирования 204

Рефераты статей, депонированных в ВИНИТИ

Оганесян Г. Б., Галстян А. М., Гач-Байтц Э., Мнацаканян В. А. — Олеаноловая кислота и флавоноидные гликозиды ZIZIPHORA CLINOPODIOIDES. I.AM 210

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Mardoyan V. A., Tavadian L. A., Grigorian G. S., Tamoyeva A. I., Kostandian V. A., Malkhassian A. Ts., Martirossian G. T. — The Kinetics of Liquid-Phase Oxidation of 1,4-Dichloro-2-butene by Oxygen 143

Vardanian E. Ya., Odabashian B. A., Grigorian S. K. — Chromatographic Study of the Catalytic Decomposition of Cumene Hydroperoxide in Amides Media in the Presence of Amines 151

Burtlyov B. P. — Determination of Thermodynamical Constants of Complexation in Vapour Phase in the Systems with Weak Chemical Interaction in Liquid Phase 155

Inorganic Chemistry

Kostanian A. K., Grigorian G. H., Aznaurian A. N. — About Interaction Products of Feldspar Material with Calcium Hydroxide Under Hydrothermal Conditions 160

Grigorian G. H., Baginova L. G., Kristosturian B. E. — A Study of Retarding Effect of Carboxyl Acids on the Hydration Process of Calcium Sulfate Semihydrate of β-Modification 165

Organic Chemistry

Arzoumanian M. H., Hakhnazarian A. H., Avetissian A. A. — The Synthesis of Unsaturated Diols and Dichlorides 170

Arakelian E. A., Mianssian S. A., Markarian E. A. — Phenolic Acids' Derivatives. XXX. Synthesis of Glucosylic Derivatives of Phenolic Acids' Amino Esters 173

Vorskanian S. A., Chobanian Zh. A., Badanian Sh. H. — Reactions of Unsaturated Compounds. CLI. The Synthesis of 2,5-Dimethyl-2-isopropyl-2,3-dihydrofuran a Pheromone of H. Dermestoides L. and Myrcenol 178

Grigorian S. G., Avetissian K. G., Haroutyunian A. V., Matnishian H. A. — Transformations of Allyl Alcohol in the Presence of $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ Catalytic System 182

Ayvazian G. B., Hayrapetian S. M., Hakopian L. A. — Modification of the Mineral Fillers by Applying the Polymers on Their Surface 186

Short Communications

Simonian O. S., Saghomonian B. M., Poghossian Zh. A., Saroukhanian E. R. — The Influence of Monomers on the Initiation Efficiency of Benzoyl Peroxide—Phenyldiethanolamine System 202

As a Matter for Discussion

Guevorkian A. A., Arakelian A. S. — About Connection Between Heterolysis of C-Nucleofuge Bond and Regioselectivity of Elimination Reaction 204

Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

Hovhannessian G. B., Galstian H. M., Gacs-Baitz E., Mnatsakanian V. H. — Oleanolic Acid and Flavonoid Glycosides From Ziziphora Clinopodioides Lam 210

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 145—151 (1990 г.)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 531.3.542.943.7:547.313.2

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА КИСЛОРОДОМ

В. А. МАРДОЯН, Л. А. ТАВАДЯН, Г. С. ГРИГОРЯН, А. И. ТАМОЕВА, В. А. КОСТАНДЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 28 I 1988

Изучены кинетические закономерности жидкофазного окисления 1,4-дихлор-2-бутена кислородом в интервале температур 343—403 К. Установлена цепная радикальная природа протекания этой реакции. Определены кинетические параметры для начальной стадии реакции. Предложена схема реакций развития цепей при окислении 1,4-дихлор-2-бутена.

Рис. 5, табл. 2, библ. ссылок 6.

Промышленный способ получения хлоропрена из бутадиена включает в себя стадию изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ), которая сопровождается образованием большого количества побочных продуктов. Одной из причин образования этих продуктов является окисление дихлорбутенов молекулярным кислородом. В предыдущем сообщении приведены данные по жидкофазному окислению 1,4-ДХБ кислородом и идентификации основных продуктов реакции [1]. Было установлено главное направление протекания реакции: эпоксидирование 1,4-ДХБ пероксирадикалом с дальнейшими превращениями 1,4-дихлор-2,3-эпоксибутана. С целью более подробного описания процесса в настоящей работе изучены основные кинетические закономерности жидкофазного окисления 1,4-ДХБ кислородом.

С учетом данных работ [1, 2] было предположено, что окисление 1,4-ДХБ относится к цепным свободно-радикальным реакциям и может быть описано с использованием известных кинетических моделей [3].

Кинетику окисления 1,4-ДХБ изучали на газометрической установке, описанной в работе [3]. Скорость реакции (W_0) определяли по поглощению кислорода (волюмометрически и манометрически), по расходу 1,4-ДХБ или по накоплению продуктов окисления—методом газожидкостной хроматографии [1].

$$W_0 = \frac{\Delta O_2}{V \cdot t} \ (моль/л \cdot с), \qquad (1)$$

где ΔO_2 — количество поглощенного кислорода, *моль*; V — объем реакционной жидкости, *л*; t — время измерения, *с*.

Предварительными опытами при разных скоростях перемешивания жидкости и при разных парциальных давлениях кислорода (P_{O_2})

[3] были найдены условия протекания реакции в кинетической области ($P_{O_2} \geqslant 500$ *торр*, скорость $\geqslant 2000$ *об/мин*).

В качестве растворителя использовали 1,4-дихлорбензол, инертный в условиях окисления и имеющий температуру кипения (447,5 К), близкую к температуре кипения 1,4-ДХБ (428 К). Использование 1,4-дихлорбензола позволяет уменьшить влияние растворителя на P_{O_2} в процессе окисления, наблюдаемое в случае легкокипящих растворителей—бензола и хлорбензола.

Скорость инициирования цепи (W_i) в ходе реакции окисления определяли методом ингибиторов [3], причем ингибитор вводили в начальном периоде уже начавшейся реакции (10—20 *с*), измерение скорости реакции выполняли в течение первых 20 *мин* при небольшой глубине превращения (до 10—15% от взятого 1,4-ДХБ).

Использовались такие концентрации ингибиторов, при которых все образующиеся радикалы погибают на молекулах ингибитора и наблюдается линейная зависимость величины периода индукции реакции (τ) от концентрации ингибитора (InH). Скорость инициирования вычисляли по уравнению (2):

$$W_i = f \frac{[\mathrm{InH}]}{\tau} \quad (моль/л \cdot с), \qquad (2)$$

где f — стехиометрический коэффициент ингибирования, принимаемый в расчетах для фентиазина и гидрохинона $\cong 2$ [3].

Экспериментально установлено, что скорость окисления 1,4-ДХБ возрастает при проведении реакции в присутствии инициаторов радикальных реакций—азобисизобутиронитрила (АИБН), гидропероксида кумола (ГПК) и солей переходных металлов—меди и кобальта (табл. 1).

Таблица 1

Скорость реакции окисления 1,4-ДХБ кислородом
(концентрация 1,4-ДХБ 9,3 *моль/л*, $P_{O_2} = 66$ *торр*, 20 *мин*)

Температура, К	Скорость окисления $\cdot 10^4$ *моль/л*$^{-1} \cdot c^{-1}$				
	без катализатора	Cu_2Cl_2 ($9 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*)	$Co(NO_3)_2$ ($9 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*)	АИБН, $6{,}1 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*	ГПК, $6{,}6 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*
343	$0{,}5 \pm 0{,}03$	$0{,}9 \pm 0{,}04$	$1{,}0 \pm 0{,}05$	$5{,}1 \pm 0{,}03$	$2{,}1 \pm 0{,}1$
363	$2{,}3 \pm 0{,}1$	$2{,}9 \pm 0{,}14$	$3{,}2 \pm 0{,}15$	$6{,}9 \pm 0{,}35$	$5{,}9 \pm 0{,}3$
393	$8{,}8 \pm 0{,}4$	$10{,}1 \pm 0{,}5$	$10{,}7 \pm 0{,}5$	$9{,}8 \pm 0{,}5$	$9{,}8 \pm 0{,}5$

Примечание: при использовании солей железа реакционная смесь осмоляется [4].

При добавлении к 1,4-ДХБ до начала окисления или по ходу реакции ингибиторов радикальных реакций, таких, как трет-бутилпирокатехин и гидрохинон, наблюдалась полная остановка реакции. Отсюда можно прийти к выводу, что реакция окисления 1,4-ДХБ кислородом в жидкой фазе действительно имеет цепную свободнорадикальную природу. Этот вывод дополнительно подтверждается зависимостью скорости окисления от концентрации 1,4-ДХБ в области

0,93—9,3 *моль/л* (рис. 1) и отсутствием такой зависимости от P_{O_2} (в кинетических условиях) [3].

В кинетической области протекания реакции начальная скорость окисления подчиняется аррениусовской зависимости в координатах $\lg W_0$ от $\frac{1}{T}$.

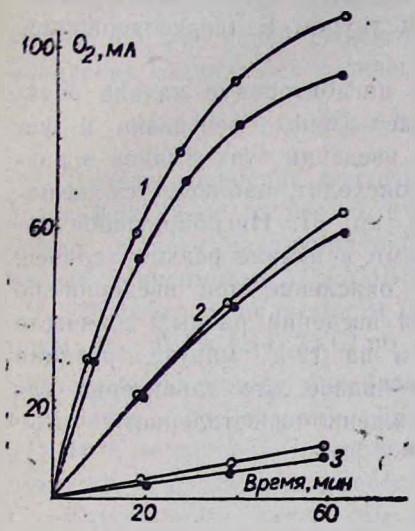


Рис. 1. Кинетические кривые окисления 1,4-ДХБ при различных концентрациях, 393 К (*моль/л*): 1) 9,3; 2) 4,6; 3) 0,9. (○) поглощение кислорода, (●) расход 1,4-ДХБ.

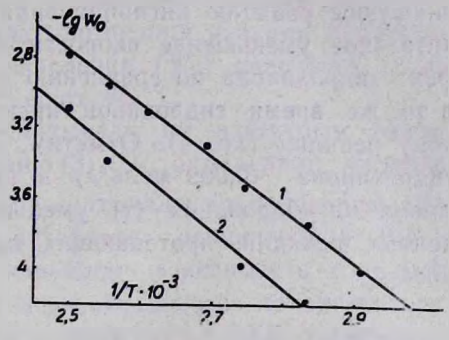


Рис. 2. Зависимость $\lg W$ от $1/T$ (393 К, P_{O_2} = 600 *торр*). [1,4 ДХБ]: 1) 9,3 *моль/л*; 2) 4,6 *моль/л*.

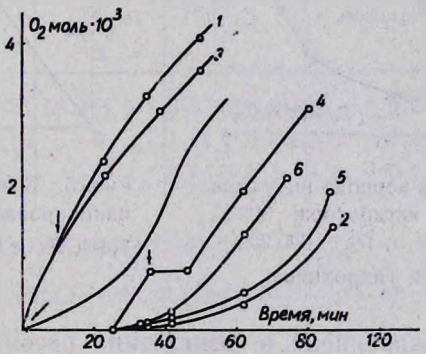


Рис. 3. Влияние ингибиторов на реакцию окисления 1,4-ДХБ кислородом, 393 К. [1,4-ДХБ] = 9,3 *моль/л*, P_{O_2} = 600 *торр*: 1) без ингибитора, 2) [фентиазин] = 0,0058 *моль/л* в начале реакции, 3) [фентиазин] = = 0,0058 *моль/л* на 12 минуте протекания реакции, 4) [гидрохинон] = = 0,009 *моль/л* в начале и на 12 минуте протекания реакции, 5) [фенил-β-нафтиламин] = 0,0053 *моль/л*, 6) [тиурам *E*] = 0,02 *моль/л*.

Из этой зависимости (рис. 2) вычислены значения эффективной энергии активации ($E_{эфф.}$): 58,1 *кДж/моль* для концентрации 1,4-ДХБ

9,3 *моль/л* и 61,9 *кДж/моль* для концентрации 4,6 *моль/л*. Полученные значения величины $E_{эфф.}$ близки к соответствующим значениям как для олефиновых углеводородов, так и хлорвиниловых соединений [4].

Действие ингибиторов различных классов на окисление 1,4-ДХБ имеет свои характерные особенности. Для сравнения взяты ингибиторы фентиазин, фенил-β-нафтиламин (из ряда ароматических аминов), гидрохинон (фенольного типа) и тирам Е (серусодержащее соединение) (рис. 3).

Как видно из рис. 3, при введении ингибиторов в начале реакции наиболее эффективны ароматические амины—фентиазин и фенил-β-нафтиламин (кр. 2,5). Однако при введении этих аминов в развившуюся реакцию ингибирования не происходит, наблюдается незначительное уменьшение скорости (рис. 3, кр. 3). Ингибирующий эффект гидрохинона по сравнению с аминами в начале реакции слабее, в то же время гидрохинон ингибирует окисление при введении по ходу реакции (кр. 4). Отметим, что при введении равных количеств гидрохинона (0,009 *моль/л*) в начале и на 12-й минуте реакции время ингибирования (τ) уменьшается ~ вдвое, что характерно для цепных реакций, протекающих по вырожденно-разветвленному механизму.

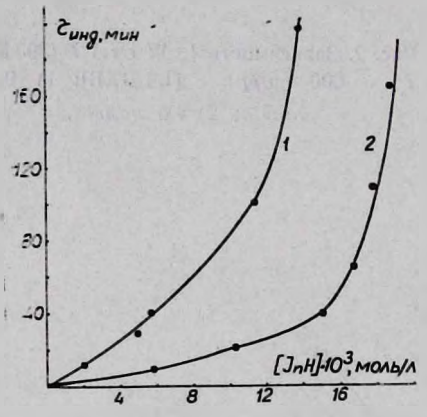


Рис. 4. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора, 393 К, [1,4-ДХБ] = 9,3 *моль/л*, P_{O_2} 610 *торр*, 1) фентиазин, 2) гидрохинон

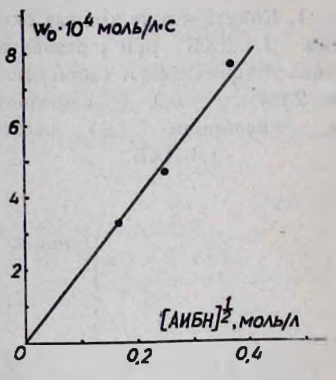


Рис. 5. Зависимость скорости инициированного окисления 1,4-ДХБ от $[АИБН]^{1/2}$ при 343 К, P_{O_2} = 620 *торр*.

На примере гидрохинона и фентиазина рассмотрены зависимости периода торможения от концентрации ингибитора (рис. 4). Как видно из рис. 4, при ингибировании окисления 1,4-ДХБ фентиазином в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* и гидрохиноном от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ с хорошей точностью наблюдается линейная зависимость τ от концентрации ингибитора. Выше верхней границы указанного интервала кривые зависимости τ от [JnH] резко меняются. Так, увеличение концентрации ингибитора на 20% приводит к примерно двукратному росту индукционного периода, т. е. наблюдаются

критические явления, характерные для цепных вырожденно-разветвлённых свободно-радикальных реакций [3], к которым, по-видимому, относится и реакция окисления 1,4-ДХБ кислородом в жидкой фазе.

Были определены также количественные кинетические параметры цепной реакции—скорость инициирования, длина цепи, параметр окисляемости (*a*) и др.

При достаточно высоких значениях длины цепи и при квадратичном обрыве цепей скорость цепной свободно-радикальной реакции окисления подчиняется уравнению:

$$W_0 = a\,[1,4\text{-ДХБ}]\sqrt{W_i} \qquad (3)$$

Данное уравнение подтверждается экспериментальными результатами. Как видно из рис. 5, в условиях протекания реакции в кинетической области начальная скорость окисления (W_0) находится в линейной зависимости от $[АИБН]^{1/2}$, т. е. от W_i.

Параметр окисляемости (*a*) рассчитывали по известным значениям W_0, W_i и [1,4-ДХБ] по уравнению (3). W_i определяли экспериментально по методу ингибиторов и рассчитывали по уравнению (2). Ингибитор (фентиазин) брали в интервале концентраций $(0{,}5—11)\cdot 10^{-3}$, в котором выполняется линейная зависимость τ от InH (рис. 3), т. е. когда все реакционные цепи обрываются на ингибиторе.

Кинетические параметры реакции окисления 1,4-ДХБ кислородом приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры начальной стадии окисления 1.4-ДХБ. Концентрация 9.3 *моль/л* кинетические условия

Температура, К	$[InH]\cdot 10^{3}$, $моль \cdot л^{-1}$	τ, с	$W_0 \cdot 10^4$ $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$	$E_{эфф}$ $кДж \cdot моль^{-1}$	$W_i \cdot 10^8$ $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$	$a \cdot 10^2$ $л \cdot моль \cdot с^{1/2}$	E_a $кДж \cdot моль^{-1}$	Пред-эксп. фактор A_a
343	1,2	5060	0,9 ±0,05	58,1 ± 3,7	0,47 ± 0,03	1,54 ± 0,08	2,34 ± 1,2	57 ± 3,0
363	1,2	1560	2,33 ± 0,15		1,17 ± 0,06	2,39 ± 0,1		
393	5,8	2400	8,8 ± 0,4		4,8 ± 0,3	4,3 ± 0,2		

Из отношения W_0 к W_i длина цепи ≅200.

Величины E_a и A_a определяли из зависимости $\lg a$ от $\frac{1}{T}$.

Развитие цепей окисления 1,4-ДХБ можно представить совокупностью следующих реакций, характерных для жидкофазного окисления олефинов [3]:

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot} \qquad (4)$$

$$RO_2 + 1,4\text{-ДХБ} \longrightarrow RO^{\cdot} + ClCH_2CH\text{—}CHCH_2Cl\ (\text{O}) \qquad (5)$$

$$\searrow RO_2H + R^{\cdot}$$

где $R \equiv ClCH\text{—}CH{=}CHCH_2Cl$ (6)

Реакция пероксильного радикала с 1,4-ДХБ протекает по двум каналам с образованием эпоксида и гидропероксида, наблюдаемых в продуктах реакции [1, 6]. При этом образующийся на стадии (6) гидропероксид, возможно, ответственен за вырожденное разветвление цепей по реакции:

$$RO_2H \longrightarrow RO\cdot + \cdot OH \qquad (7)$$

Радикал RO; образующийся на стадии (5), может участвовать в продолжении цепи путем реакций отрыва атома водорода или β-распада.

$$RO\cdot + 1,4\text{-ДХБ} \longrightarrow ROH + R\cdot \qquad (8)$$

$$RO\cdot \longrightarrow ClCH_2CH{=}CHCHO + Cl\cdot \qquad (9)$$

$$Cl\cdot + 1,4\ ДХБ \longrightarrow HCl + R\cdot \qquad (10)$$

При больших глубинах превращения 1,4-ДХБ образующиеся на стадиях (5)—(9) молекулярные продукты, по-видимому, также вовлекаются в цепную реакцию.

1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ԹԹՎԱԾՆՈՎ ՀԵՂՈՒԿԱՖԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Վ. Ա. ՄԱՐԴՈՅԱՆ, Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՏԱՄՈՅՎԱ, Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԴՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 1,4-դիքլոր-2-բուտենի թթվածնի հեղուկաֆազ օքսիդացման կինետիկական օրինաչափությունները 343—403 Կ ջերմաստիճանների միջակայքում։ Հաստատված է այդ ռեակցիայի ընթացքի շղթայական ռադիկալային բնույթը։ Որոշված են ռեակցիայի սկզբնական փուլի կինետիկական պարամետրերը, առաջարկված է 1,4-դիքլոր-2-բուտենի օքսիդացման շղթաների զարգացման ռեակցիաների սխեման։

THE KINETICS OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE BY OXYGEN

V. A. MARDOYAN, L. A. TAVADIAN, G. S. GRIGORIAN, A. I. TAMOYEVA, V. A. KOSTANDIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The kinetic regularities of liquid-phase oxidation of 1,4-dichloro-2-butene by oxygen over 343—403 K temperature range have been studied. Chain-radical nature of the reaction has been claimed. The kinetic parameters of the initial stage of the reaction has been determined. The kinetic scheme of chains development at 1,4-dichloro-2-butene oxidation has been suggested.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Григорян Г. С., Тамоева А. И., Товмасян В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 1, с. 29.
2. *Brill W. F.* — J. Org. Chem., 1961, v. 26, № 8, p. 2969.
3. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К.* — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, 375 с.

4. *Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Агоян В. З., Смирнов В. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 244.
5. Теория и практика жидкофазного окисления/под ред. Н. М. Эмануэля. М., Наука 1974, с. 86.
6. *Григорян Г. С., Товмасян В. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.*—Тезисы докладов Всесоюзной конференции по молекулярным перегруппировкам, Изд. АН АрмССР. Ереван, 1985, с. 36.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 151—155 (1990 г.)

УДК 547.128+546.55

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА В АМИДАХ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ

Е. Я. ВАРТАНЯН, Б. А. ОДАБАШЯН и С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1988

Методом газожидкостной хроматографии изучена реакция разложения гидропероксида кумола в присутствии аминосоединений в амидах. Установлено, что в присутствии моноэтаноламина при равных концентрациях реагентов можно следить за кинетикой каталитического разложения ГПК и накопления конечного продукта—диметилфенилкарбинола. В случае других использованных аминосоединений имеется возможность количественного определения конечных продуктов, а также открывается перспектива для разработки хроматографического метода анализа гидропероксидов в растворах, в частности, в амидах.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 4.

Применение метода газожидкостной хроматографии перспективно для исследования кинетики разложения органических перекисных соединений. Ранее [1, 2] были изучены некоторые аспекты и возможности исследования разложения ГПК газохроматографическим методом.

Целью настоящей работы является исследование кинетики разложения ГПК в амидах в присутствии аминосоединений газохроматографическим методом.

Исследования проводились на приборе «Хром-4» со стеклянной колонкой 1500×4 *мм*, заполненной 5% SE-30 на хроматоне, расход гелия—газа-носителя 60 *мл/мин*, расход водорода в пламенно-ионизационном детекторе 45 *мл/мин*, расход воздуха 450 *мл/мин*, температуры колонки и дозатора соответственно 70 и 80°. Согласно известному методу [3], введение пробы производилось непосредственно в колонку, где не происходит разложения гидропероксида кумола (ГПК) под воздействием металла дозатора [1], и ГПК, практически не разлагаясь, выходит из колонки.

В качестве модельных реакций были взяты изученные нами ранее [4] реакции каталитического распада ГПК в диметилформамиде (ДМФ) в присутствии моно- и триэтаноламина (МЭолА, ТЭолА), а также пиперидина (ППД) и триэтиламина (ТЭА). Амины осложняют

количественное определение ГПК, поэтому весьма важен подбор условий, при которых становится возможным хроматографическое наблюдение за ходом реакции. В литературе отсутствуют данные по хроматографическому определению ГП в присутствии аминосоединений. Для сравнения параллельно проводился и йодометрический анализ ГПК.

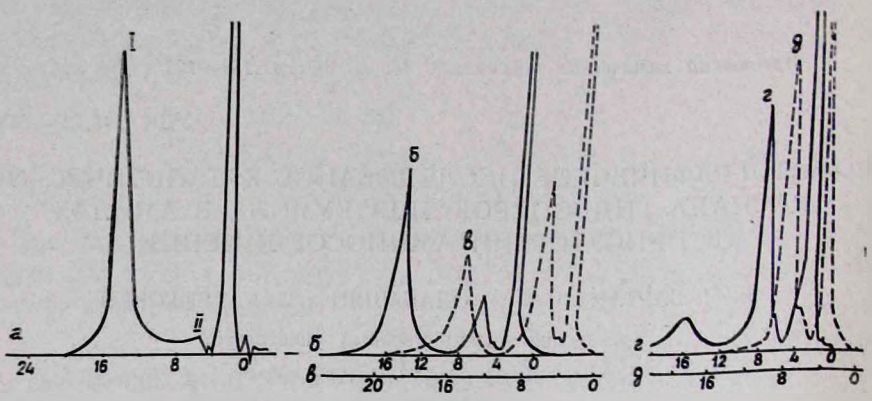


Рис. 1. $[ГПК]_0 = [МЭолА]_0 = 0{,}1$ *моль/л*, $t = 80°$: I — ГПК, II — ДФК. а — хроматограмма раствора ГПК в ДМФ; б, в, г, д — хроматограммы проб реакционной смеси (реакция ГПК + МЭолА в ДМФ) в разные промежутки времени, *мин*: б — 10, в — 40, г — 70, д — 100 от начала реакции. Условия хроматографирования: проба — 1 *мкл*; $0{,}85 K_p A$, 1 : 500 × 1; 16.

Данные по хроматографическому исследованию реакции ГПК+ +МЭола в ДМФ приведены на рис. 1, откуда видно, что в указанных условиях, в частности, при равных концентрациях реагентов, за ходом данной реакции можно следить хроматографически. С помощью полученных хроматограмм составлены кинетические кривые расхода ГПК и накопления диметилфенилкарбинола (ДФК) (рис. 2). В случае значительного избытка МЭолА такое наблюдение вести невозможно, т. к. разложение ГПК в колонке начинает быстро увеличиваться, и имеются расхождения в результатах хроматографического и йодометрического анализов.

Была изучена также реакция между ГПК и ТЭА в тех же условиях, что и в случае МЭолА. В течение определенного времени ГПК практически не разлагается (по данным йодометрии), а в хроматографе наблюдается разложение на 23%, причем процент превращения не изменяется, если соотношение концентраций амин—гидропероксид постоянно.

При изучении кинетики разложения ГПК в присутствии ТЭолА наблюдаются большие расхождения в показаниях хроматографического и йодометрического анализов (табл. 1).

В случае повторного введения пробы в хроматограф, а также в случае избытка амина наблюдается полное 100% превращение ГПК в ДФК.

Полученные результаты говорят о том, что при наличии определенной концентрации ТЭолА ($T_{кип.\ ТЭолА} = 277°$) в колонке хромато-

графа мы не можем следить за убылью гидропероксида, т. к. из-за высокой температуры кипения ТЭолА последний не уносится полностью из колонки вместе с растворителем, что приводит к быстрому разложению ГПК.

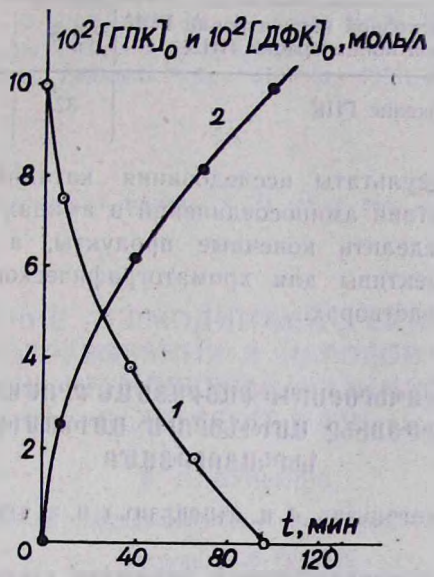


Рис. 2. Кривые расхода ГПК (1) и накопления ДФК (2) (рассчитаны по хроматографическим данным). $[ГПК]_0 = [МЭолА]_0 = 0{,}1$ *моль/л*, $t = 80°$.

При хроматографическом исследовании реакции между ГПК и ППД было замечено, что когда в колонку хроматографа вводятся исходные пробы, в которых ГПК и ППД взяты в различных соотношениях, то при $[ППД]_0/[ГПК]_0 = 0{,}5 \div 2$ превращение ГПК составляет 32%, а при $[ППД]_0/[ГПК] > 2$ процент превращения увеличивается.

Таблица 1

Йодометрическое и хроматографическое определение расхода ГПК в реакции ГПК + ТЭолА в ДМФ $[ГПК]_0 = 0{,}05$ *м/л*, $[ТЭолА]_0 = 0{,}1$ *м/л*, $t = 80°$

t, *мин*	$(P - x)$, *моль/л* йодометр.	$[ГПК]_0$, % йодометр.	$[ГПК]_0$, % хроматогр.
0	0,054	100	44
30	0,047	87	13
90	0,039	72	0
150	0,034	62	0
210	0,028	51	0
270	0,022	40	0

Таким образом, для хроматографического исследования кинетики разложения ГПК в амидах в присутствии аминосоединений нужно вводить пробу непосредственно в колонку хроматографа и учитывать

характеристики используемых аминосоединений и специфику разложения ГП в хроматографе в их присутствии.

Таблица 2

Зависимость превращения ГПК от соотношения $[ППД]_0/[ГПК]_0$

Отношение исходной концентрации ГПК к исходной концентрации ППД	0,5	2	3
% превращения ГПК	32	32	43

Полученные результаты исследования каталитического разложения ГПК в присутствии аминосоединений в амидах дают возможность количественно определить конечные продукты, а также открывают практические перспективы для хроматографического метода анализа гидропероксидов в растворах.

ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻԴՆԵՐՈՒՄ ԱՄԻՆԱՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ե. Յա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Բ. Ա. ՕԴԱԲԱՇՅԱՆ և Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Գազ-հեղուկ քրոմատոգրաֆիական եղանակով ուսումնասիրված են կումոլի հիդրոպերօքսիդի քայքայման ռեակցիաները ամիդներում ամինամիացություններ ների ներկայությամբ։ Հաստատված է, որ մոնոէթանոլի ներկայությամբ՝ ռեագենտների ելային հավասար կոնցենտրացիաների դեպքում կարելի է հետևել հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման և վերջանյութի՝ դիմեթիլֆենիլկարբինոլի կուտակման կինետիկային։ Այլ ամինամիացությունների օգտագործման դեպքում հնարավոր է քանակապես որոշել վերջանյութերը, բացի դրանից նաև գործնական հեռանկարներ են բացվում լուծույթներում, մասնավորապես՝ ամիդներում անալիզի քրոմատոգրաֆիական եղանակ մշակելու համար։

CHROMATOGRAPHIC STUDY OF THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF CUMENE HYDROPEROXIDE IN AMIDES MEDIA IN THE PRESENCE OF AMINES

E. Ya. VARDANIAN, B. A. ODABASHIAN and S. K. GRIGORIAN

Chromatographic study of the catalytic decomposition of cumene hydroperoxide (CHP) in amides media in the presence of amines has been carried out. It has been shown that in the presence of monoethanolamine provided reagents equal contents the kinetics of the catalytic decomposition of CHP and concurrent accumulation of the reaction product—dimethylphenyl alcohol can be studied. Other amines use opens the possibility of quantitative determination of the resulting products as well as the advantage for elaboration of hydroperoxides chromatographic analysis in some solutions, particularly, in amides media.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е. Я. Вартанян, Б. А. Одабашян, С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян* — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 11, с. 741.
2. *С. К. Григорян, Е. Я. Вартанян, Б. А. Одабашян*—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 79.
3. *Д. А. Вяхирев, А. Ф. Шушукова, И. И. Чуев, М. К. Щенникова, Г. Г. Кураевская* — Нефтехимия, 1969, т. 9, № 6, с. 862.
4. *С. К. Григорян, Е. Я. Вартанян* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 8, с. 639.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 155—160 (1990 г.)

УДК 541.12:536.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ СИСТЕМ СО СЛАБЫМ ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Б. П. БУРЫЛЕВ

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступило 20 IV 1988

Разработан метод, позволяющий определять термодинамические свойства комплексного соединения: изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования, а также температурную зависимость константы равновесия химической реакции. Для определения концентрации пяти молекулярных форм совместно решаются пять независимых уравнений.

В работе рассмотрен упрощенный вариант модельного жидкого раствора, подчиняющегося закону Рауля. В качестве примера подобной системы может служить система NaCl—KCl при высоких температурах (более 1200 К). Экспериментальные данные о давлении насыщенного пара описаны уравнением $\lg P = -A/T + B(Па)$. Значения констант димеризации взяты из литературных данных. Расчеты константы комплексообразования при разных температурах позволяют установить термодинамические величины ΔH_T^0, ΔS_T^0, ΔG_T^0.

Табл. 2, библ. ссылок 9.

Сложность экспериментального исследования термодинамических свойств комплексных соединений в паровой фазе вызывает необходимость создания корректных методов расчета состава паровой фазы при разных температурах. Масс-спектрометрический метод исследования для бинарной галогенидной системы MCl—MeCl позволяет установить следующие формы: мономеры MCl и MeCl, димеры M_2Cl_2 и Me_2Cl_2 [1] и комплексное соединение $MMeCl_2$ [2].

Для расчета состава паровой фазы нами разработан метод [3], позволяющий определить термодинамические свойства соединения $MMeCl_2$: изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования и температурную зависимость константы равновесия химической реакции:

$$MCl + MeCl = MMeCl_2,$$

закон действующих масс для которой запишется в виде:

$$K = P_{MMeCl_2} / P_{MCl} P_{MeCl}. \quad (1)$$

Для определения концентраций пяти молекулярных форм решаем пять уравнений:

$$P = P_{MCl} + P_{M_2Cl_2} + P_{MeCl} + P_{Me_2Cl_2} + P_{MMeCl_2}, \quad (2)$$

$$P_{MCl} = P^0_{MCl} \cdot a_{MCl}, \quad (3)$$

$$P_{MeCl} = P^0_{MeCl} \cdot a_{MeCl}, \quad (4)$$

$$K_1 = P_{Me_2Cl_2} / P^2_{MCl}, \quad (5)$$

$$K_2 = P_{Me_2Cl_2} / P^2_{MeCl}, \quad (6)$$

где a_i — термодинамические активности компонентов в жидкой фазе, P^0_i — давление насыщенного пара чистых компонентов, K_1 и K_2 — константы димеризации исходных компонентов.

Как показал последующий анализ расчетов, для многих систем наибольшие сложности возникают при определении активности компонентов при высоких температурах, при которых проводится измерение давления насыщенного пара.

Поэтому в данной работе рассмотрен упрощенный вариант модельного раствора, в жидкой фазе подчиняющегося закону Рауля. В качестве примера подобной системы может служить система NaCl—KCl при высоких температурах (более 1200 К), что подтверждено масс-спектральным и потенциометрическими измерениями [4, 5].

Наши экспериментальные данные [6] о давлении насыщенного пара описаны уравнением:

$$\lg P = B - A/T \ (Па). \quad (7)$$

Для 0; 33,3; 50; 66,7 и 100 мол. % KCl константы равны: $A = 10834$, 9477, 9434, 9215, 8900, а $B = 11{,}445$; 10,629; 10,649; 10,514 и 10,363, соответственно.

Значения констант димеризации реакций:

$$2NaCl_{(г)} = Na_2Cl_{2(г)} \quad и \quad 2KCl_{(г)} = K_2Cl_{2(г)}$$

взяты из литературных данных [7] и составляют соответственно:

$$\lg K_1 = \frac{10470}{T} - 11{,}192 \ (Па^{-1}) \quad (8)$$

$$\lg K_2 = \frac{9400}{T} - 10{,}949 \ (Па^{-1}) \quad (9)$$

Давление пара мономеров и димеров рассчитывали по выражениям:

$$P^0_{MCl} = -\frac{1}{2K_1} + \sqrt{\frac{1}{4K_1^2} + \frac{P^{\Sigma}_{MCl}}{K_1}} \qquad (10)$$

и

$$P^0_{M_2Cl_2} = P^{\Sigma}_{MCl} - P^0_{MCl}, \qquad (11)$$

где P^{Σ}_{MCl} — общее давление MCl, включая мономеры и димеры (получено в экспериментальных измерениях).

Эти выражения получены при совместном решении уравнений:

$$P^{\Sigma} = P_{MCl} + P_{M_2Cl_2} \quad \text{и} \quad K_1 = P_{M_2Cl_2}/P^2_{MCl}.$$

Результаты расчетов по уравнениям (2)—(6) приведены для пяти температур в табл. 1. Для каждого из трех составов жидкости из данных расчетов определены по уравнению (I) константы, а затем и логарифмы константы комплексообразования. Причиной небольшого различия, возможно, является либо погрешность экспериментального измерения давления насыщенного пара над раствором и чистых компонентов, либо необходимость учета небольших отрицательных отклонений от идеальности жидких расплавов системы NaCl—KCl.

Таблица 1

Результаты расчета состава паровой фазы в системе NaCl—KCl при разных температурах и составах жидкой фазы (P, в $Па$, K_1, K_2 и K в $Па^{-1}$)

Температура К / свойство	1200	1250	1300	1350	1400
1	2	3	4	5	6
P^{Σ}_{NaCl}	261,0	599,5	1292	2629	5087
P^{Σ}_{KCl}	883,8	1750,0	3287	5894	10136
$K_1 \cdot 10^4$	34,1193	15,2755	7,2752	3,6606	1,9315
$K_2 \cdot 10^5$	76,6184	37,2392	19,1323	10,3267	5,8848
	$x_{NaCl} = 0{,}333$, $x_{KCl} = 0{,}667$				
$P_{общ.}$	683,65	1386,8	2664,0	4876,1	8547,8
P_{NaCl}	55,434	126,375	270,398	546,807	1051,51
$P_{Na_2Cl_2}$	10,485	24,396	53,193	109,452	213,894
P_{KCl}	402,953	805,169	1525,288	2755,643	4772,031
$P_{K_2Cl_2}$	124,406	241,419	445,116	784,161	1326,449
P_{NaKCl_2}	90,373	189,441	370,005	680,037	1183,916
$-\lg K$	2,393	2,730	3,047	3,346	3,627

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
		$x_{NaCl} = 0{,}5$, $x_{KCl} = 0{,}5$			
$P_{общ.}$	612,82	1264,2	2466,5	4579,8	8136,3
P_{NaCl}	83,234	189,753	406,003	821,031	1578,84
$P_{Na_2Cl_2}$	23,638	55,001	119,923	246,759	482,22
P_{KCl}	302,064	603,575	1143,40	2067,7	3577,24
$P_{K_2Cl_2}$	69,908	135,662	250,128	440,65	745,38
P_{NaKCl_2}	133,97	280,206	547,05	1005,66	1927,61
$-\lg K$	2,273	2,611	2,929	3,227	3,467
		$x_{NaCl} = 0{,}667$, $x_{KCl} = 0{,}333$			
$P_{общ.}$	538,89	1115,3	2182,7	4064,4	7259,6
P_{NaCl}	111,035	253,130	541,608	1095,26	2106,18
$P_{Na_2Cl_2}$	42,065	97,878	213,411	439,122	858,146
P_{KCl}	201,174	401,981	761,501	1375,756	2382,438
$P_{K_2Cl_2}$	31,008	60,174	110,946	195,453	330,619
P_{NaKCl_2}	153,608	303,137	555,234	958,809	1562,217
$-\lg K$	2,163	2,524	2,871	3,196	3,507

Так как стандартное изменение энергии Гиббса определяется соотношениями:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T = -RT\ln K, \qquad (12)$$

то из данных табл. 1 можно рассчитать методом наименьших квадратов температурную зависимость константы комплексообразования (1), а также изменение энтальпии и энтропии реакции:

$$MCl_{(газ)} + MeCl_{(газ)} = MMeCl_{2(газ)}$$

Результаты для трех составов жидкости приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические величины образования комплекса $NaKCl_2$

x_{KCl}	$\lg K = \frac{A \pm \Delta A}{T} + B \pm \Delta B$	ΔH^0_T, *кДж/моль*	ΔS^0_T, *Дж/моль·К*
0,333	$\lg K = \frac{11295 \pm 120}{T} - 11{,}566 \pm 0{,}093$	216,2	125,6
0,5	$\lg K = \frac{10104 \pm 154}{T} - 10{,}697 \pm 0{,}119$	193,4	109,0
0,667	$\lg K = \frac{10366 \pm 60}{T} - 11{,}026 \pm 0{,}047$	198,4	115,2

В качестве проверки гипотезы [8] о возможности расчета давления пара комплексного соединения как среднего геометрического из давлений пара димеров из данных табл. 1, для эквимолярного состава показано, что хорошие результаты получаются по уравнению для широкого диапазона температур

$$P_{NaKCl_2} = 0.8\sqrt{P_{NaCl_2} \cdot P_{KCl_2}}$$

Сравнение расчетных и опытных данных показано ниже:

T, K	1270	1250	1300	1350	1400
$P^{расч}_{NaKCl_2}$, Па	130	276	554	1055	1918
$P^{опыт}_{NaKCl_2}$, Па	131	280	547	1005	1928

Как видно, для условно идеальных систем правило среднего геометрического выполняется удовлетворительно в отличие от сильно взаимодействующих систем [9].

ՋՐԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ ԹՈՒՅԼ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԳՈԼՈՐՇԻ ՖԱԶԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Բ. Պ. ԲՈՒՐԻԼՅՈՎ

Մշակված է մեթոդ կոմպլեքսային միացության թերմոդինամիկական հատկությունների որոշման համար։ Համատեղ որոշված են հինգ անկախ հավասարումներ հինգ մոլեկուլյար ձևերի կոնցետրացիայի որոշման համար։ Քննարկված է պարզեցված տարբերակ Ռաուլի օրենքին ենթարկվող մոդելային հեղուկ լուծույթի համար։ Որպես նմանատիպ համակարգի օրինակ բերված է NaCl—KCl համակարգը բարձր ջերմաստիճաններում (1200K ավելի)։ Հագեցած գոլորշու ճնշման մասին էքսպերիմենտալ տվյալները նկարագրված են $\lg P = -A/T + B$ (Па) հավասարումով։ Դիմերիզացիայի հաստատունների արժեքները վերցված են գրականությունից։ Տարբեր ջերմաստիճաններում կոմպլեքսագոյացման հաստատունների հաշվարկները թույլ են տալիս որոշել թերմոդինամիկական մեծությունները՝ ΔH^0_T, ΔS^0_T, ΔG^0_T.

DETERMINATION OF THERMODYNAMICAL CONSTANTS OF COMPLEXATION IN VAPOUR PHASE IN THE SYSTEMS WITH WEAK GHEMICAL INTERACTION IN LIQUID PHASE

B. P. BURILYOV

The method for determination of thermodynamical properties of complex compounds such as changes of entalpy, entropy and those of Gibbs formation energy as well as temperature dependences of equilibrium constants of chemical reaction has been developed. Five independent equations are to be solved simultaneously for determination of the five molecular forms.

In this paper the simplified variant of model liquid solution obeying Raul's law has been discussed. As an example of such system NaCl—KCl system at high temperatures (above 1200 K) could serve. The experimental data for saturated vapour pressure have been described by $\lg P = -A/T + B(Pa)$ equation. Dimerization constants have been taken from literature. Calculation of complex constants at various temperatures allow to estimate thermodynamical values of ΔH_T^0, ΔS_T^0, ΔG_T^0.

ЛИТЕРАТУРА

1. *McPhail D. S., Hocking M. G., Jeffes J. H. E.* — Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Processes., 1984. v. 59, p. 261.
2. *Binnewies M., Schäfer H.* — Z. anorg. allg. Chem., 1973, B. 395, S. 77.
3. *Бурылев Б. П.* — Материалы Всесоюзного семинара в области теории и эксперимента бинарных и многокомпонентных смесей. Краснодар, 1976, 100 с.
4. *Itoh M., Sasamoto T., Satoa T.* — Bull. chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, № 11, p. 3391.
5. *Thulin L. U., Waerner O., Ostvold T.* — Acta Chem. Scand., 1976, v. A30, p. 731.
6. *Бурылев Б. П., Миронов В. Л.* — Рукопись депонирована в ВИНИТИ 5 марта 1974, № 506-74 Деп.
7. *Austin R., Matsushima T., Scheider A.* — Z. anorg. allgem. Chem., 1970, Bd. 373, № 2, s. 133.
8. *Ярым-Агаев Н. Л.* — Ионные расплавы. Киев, Вып. 1, 1974, с. 42.
9. *Бурылев Б. П.* — Изв. СКНЦ ВШ, естеств. науки, 1985, № 1, с. 52.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 160—165 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.36:546.41—31

О ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛЕВОШПАТОВОГО МАТЕРИАЛА С ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

А. К. КОСТАНЯН, Г. О. ГРИГОРЯН и А. Н. АЗНАУРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 II 1989

Изучены продукты гидротермального взаимодействия полевошпатового материала (ГОСТ 7030-75) с $Ca(OH)_2$ при 220° в течение двух часов. Обнаружено, что при молярном соотношении CaO/SiO_2 0,5 в продуктах взаимодействия присутствует калиевый натролит, а при соотношении CaO/SiO_2, близком к 1, образуется гидросиликат кальция—тоберморит 11 Å. Установлены количество щелочных компонентов, переходящих в раствор при выщелачивании продуктов, и характер выщелачивания в зависимости от соотношения CaO/SiO_2.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 5.

Изучение гидротермального взаимодействия кремнеземсодержащего минерального сырья АрмССР с гидроксидом кальция показало [1, 2], что при этом образуется смесь различных гидросиликатов кальция с малой объемной массой. Указывалось [2], что при исполь-

зовании релитодацитового туфа, богатого K_2O, гидросиликаты представлены тоберморитом 11 Å, гиллебрандитом и ксонотлитом, а полученная смесь была рекомендована в качестве медленно растворимого калий-кальциевого удобрения, т. к. оксиды щелочных металлов относительно легко выщелачиваются водой из смеси.

Настоящая работа посвящена изучению продуктов взаимодействия полевошпатового материала (ГОСТ 7030-75) с гидроксидом кальция в гидротермальных условиях, а также исследованию процесса выщелачивания щелочного компонента из продуктов синтеза.

Полевошпатовый материал представлен в основном следующими минералами: полевой шпат 85—90%, кварц 10—15%. Встречаются также редкие зерна амфибола, граната, пироксена, пиррита и др.

Гидротермальное взаимодействие вели в автоклаве емкостью 25 *л* с электрическим подогревом и мешалкой (4 об/сек). Полевошпатовая порода предварительно измельчалась в шаровой мельнице. Измельченный материал имел следующий гранулометрический состав:

Номер сита	0,1	008	0063	005
Содержание материала во фракции, %	1	92	4	3

В автоклав загружались измельченная порода и известковое молоко концентрации 220—240 *г/л* CaO и добавлялась вода до соотношения Ж : Т = 10 : 1. Взаимодействие проводили при различном молярном соотношении вводимого CaO к SiO_2 в полевошпатовом материале при 220° в течение 2 *ч*. Предварительными опытами было установлено, что в этих условиях происходит полное связывание оксида кальция, что контролировалось определением в продуктах взаимодействия свободного оксида кальция этиленглицератным методом [3]. Пульпу после автоклавной обработки фильтровали на нутч-фильтре под вакуумом, твердую фазу высушивали при 105° и анализировали.

Таблица

Химический состав полевошпатового материала и продуктов его взаимодействия с $Ca(OH)_2$ при 220° и времени взаимодействия 2 *ч*

№№ п/п	Анализ твердой фазы, масс. %							Молян. CaO/SiO_2	Анализ фильтратов, *г/л*			Насыпная масса, *г/см³*
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	п. п. п.		CaO	Na_2O	K_2O	
1*	71,4	15,2	0,4	2,6	3,1	6,8	0,15	0,045	—	—	—	1,03
2	59,4	12,8	2,3	13,3	1,3	3,9	8,4	0,26	0,01	0,35	0,35	0,22
3	49,9	11,4	2,1	21,0	1,1	3,45	10,0	0,46	0,01	0,37	0,47	0,17
4	43,0	9,7	0,3	29,4	0,95	2,6	12,7	0,76	0,02	1,1	0,93	0,11
5	35,6	8,4	2,9	35,1	0,6	2,2	14,0	1,05	0,06	1,21	1,4	0,13

* Химический состав полевошпатового материала.

Результаты опытов приведены в таблице, из которой видно, что увеличение молярного соотношения CaO/SiO_2 от 0,26 до 1,05 приводит

к увеличению выхода оксида щелочного металла в фильтрат примерно в 4 раза, а насыпная масса продуктов взаимодействия уменьшается от 0,22 до 0,11—0,13 *г/см*³.

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза показывает, что при малых соотношениях CaO/SiO_2 (0,26 : 1 и 0,46 : 1), несмотря на отсутствие свободного CaO, в продутах синтеза не обнаруживаются характерные линии гидросиликатов кальция. Рентгенограммы сняты на установке „ДРОН-3" (излучение CuK_α, фильтр Ni, режим трубки 30 *kv*, 20 *μV*). На рентгенограммах (рис. 1, кр. 1, 2) сохранены характерные линии исходного кварца (*d/n* = 3,34; 2,46; 2,28; 2,13; 1,68; 1,54; 1,18 Å), в то время как характерные линии полевого шпата исчезают. Этот факт, по нашему мнению, свидетельствует о большей реакционной способности полевого шпата по отношению к $Ca(OH)_2$, чем кварца в условиях эксперимента. Гидросиликаты идентифицировать не удалось, хотя ряд линий (*d/n* = 11,63; 5,44; 3,08; 2,98; 2,79; 2,09; 1,85 Å) близок к линиям тоберморита 11 Å.

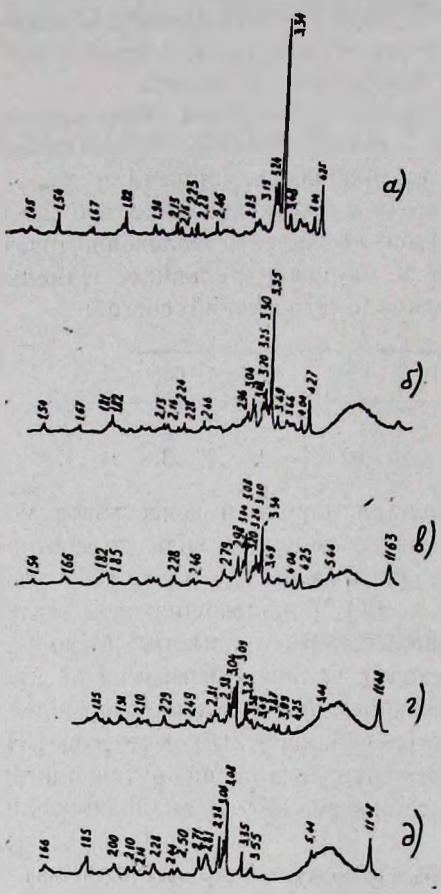


Рис. 1. Рентгенограммы: а — полевошпатового материала; б. в, г, д — продуктов при CaO/SiO_2, равном 0,26; 0,46; 0,73; 1,05, соответственно.

При соотношении CaO/SiO_2 = = 0,73 (кр. 3) характерные линии кварца почти полностью исчезают, и наряду с линиями, присущими тоберморите 11 Å, обнаруживаются некоторые характерные линии ксонотлита (*d/n* = 3,99; 3,25; 3,09; 1,98 Å). На рентгенограмме продукта, синтезированного при мольном соотношении CaO/SiO_2 = 1,05, почти все характерные линии можно отнести к тоберморите 11 Å.

В литературе [4] имеются указания на то, что в условиях гидротермального синтеза на основе ортоклаза и $Ca(OH)_2$ возможно образование калиевого анальцима по уравнению:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2Ca(OH)_2 + 3H_2O \longrightarrow K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + 2(CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O)$$

или же калиевого натролита—$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$. В наших образцах рентгенографически не обнаруживаются характерные линии калиевого анальцима, однако присутствуют линии, характерные для калиевого натролита (*d/n* = 4,27; 3,29; 2,97; 2,16; 1,85 Å), которые исчезают с увеличением в образцах соотношения CaO/SiO_2. Это

можно объяснить, вероятно, тем, что при соотношениях CaO/SiO_2, близких к 1, почти весь SiO_2 связывается в низкоосновные гидросиликаты. Таким образом, в указанных условиях при соотношениях CaO/SiO_2, близких к 1, синтезируется гидросиликат кальция—тоберморит 11 Å, а при соотношениях $CaO/SiO_2 < 0,5$ в продуктах взаимодействия присутствует калиевый натролит.

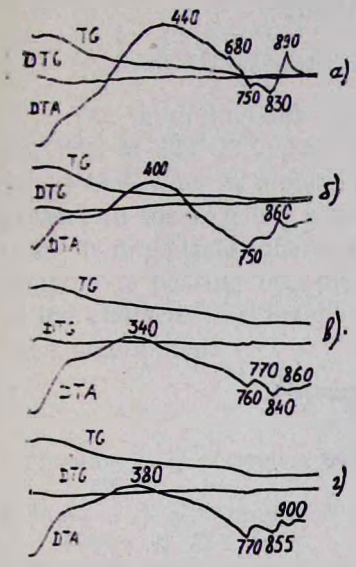


Рис. 2. Дериватограммы продуктов при CaO/SiO_2, равном: а — 0,26; б — 0 46; в — 0,73; г — 1,05.

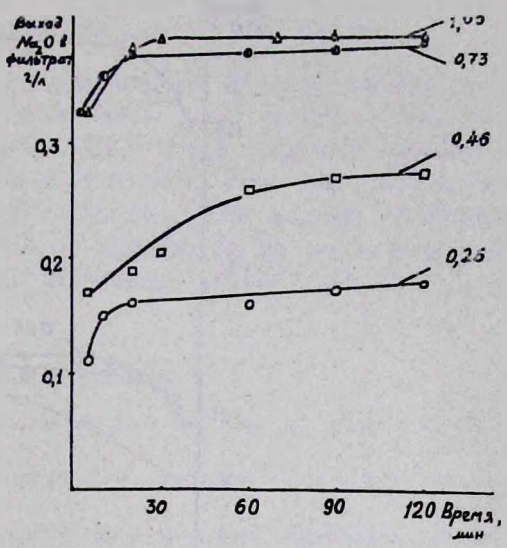


Рис. 3. Выход Na_2O в фильтрат при выщелачивании продуктов.

На дериватограммах образцов (рис. 2) отмечается растянутый экзоэффект в температурном интервале 340—440°, характерный для процессов кристаллизации щелочных алюмосиликатных новообразований. Дериватограммы снимались в режиме: чувствительность ДТА—100 μV, скорость нагрева 10 град./мин. Эндоэффект при 750—770° относится к дегидратации гидросиликатов кальция, дальнейшая кристаллизация которых в волластонит происходит при 860—900°. Несколько более высокая температура кристаллизации объясняется наличием в образцах ощутимого количества алюминия (от 8,4—12,8%), который, как известно [5], входя в структуру гидросиликатов, повышает температуру их кристаллизации. Кроме того, при соотношении CaO/SiO_2, равном 1,05, повышенная температура кристаллизации возможна также вследствие частичного присутствия в образцах более высокоосновных гидросиликатов. Наличие эндоэффектов при 830—855°, по нашему мнению, можно отнести к кристаллизации волластонита из ксонотлита.

Как отмечалось в работе [2], из гидросиликатов, полученных на основе дацитового туфа, оксиды щелочных металлов относительно легко выщелачиваются водой. Нами изучалось выщелачивание щелочного компонента водой из синтезированных продуктов на основе по-

левошпатового материала. Высушенный при 105° продукт смешивали с водой в соотношении 1 : 10 и перемешивали в термостатированной при 25° колбе. Периодически отбирали пробы пульпы, фильтровали и в фильтрате определяли содержание K_2O и Na_2O. Данные опытов по выщелачиванию представлены на рис. 3 и 4. Выход щелочного компонента увеличивается с возрастанием соотношения CaO/SiO_2.

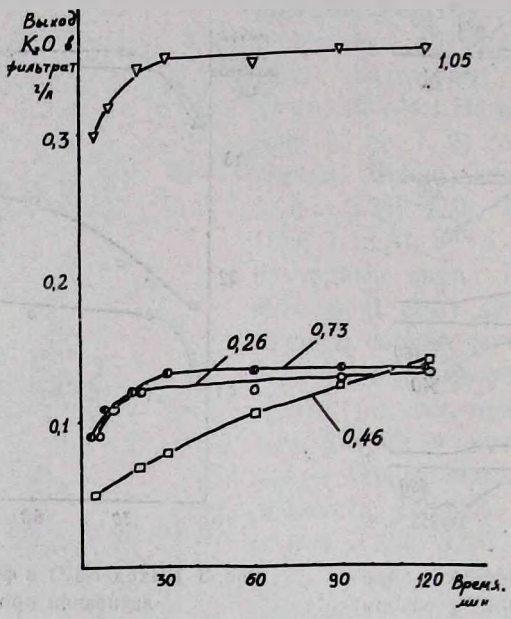


Рис. 4. Выход K_2O в фильтрат при выщелачивании продуктов.

Основное количество щелочи переходит в раствор в начальный период выщелачивания, однако при малых соотношениях CaO/SiO_2 выход в раствор происходит более плавно, чем при соотношении, близком к 1. Поэтому в тех случаях, когда такие породы перерабатываются с целью получения медленнорастворимых калийных удобрений, гидротермальную обработку породы целесообразно проводить при молярном соотношении CaO/SiO_2 не более 0,5 с целью, во-первых, сохранить высокое содержание K_2O в продукте в процессе гидротермальной обработки, и, во-вторых, обеспечить растянутый переход K_2O в раствор.

ՀԻԴՐՈԹԵՐՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԴԱՇՏԱՅԻՆ ՇՊԱՏԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐՋԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Ն. ԱԶՆԱՈՒՐՅԱՆ

Կատարված է դաշտային շպատի (ГОСТ 7030-75) *և* $Ca(OH)_2$*-ի հիդրոթերմալ փոխազդեցության (220°, 2 ժամ) վերջանյութերի ուսումնասիրությունը։*

Գտնված է, որ CaO/SiO_2*-ի 0,5 մոլյար հարաբերության դեպքում վերջանյութում առաջանում է կալիումական նատրոլիտ, իսկ երբ* $CaO/SiO_2=1$*-ի, առաջանում է կալցիումի հիդրոսիլիկատ՝ տոբերմորիտ 11* Å.

Որոշված է հիմնային այն կոմպոնենտների քանակությունը, որոնք անցել են լուծույթ վերջանյութերի արտալուծման ժամանակ, ինչպես նաև արտալուծման բնութագիրը կախված CaO/SiO_2 *հարաբերությունից։*

ABOUT INTERACTION PRODUCTS OF FELDSPAR MATERIAL WITH CALCIUM HYDROXIDE UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

A. K. KOSTANIAN, G. H. GRIGORIAN and A. N. AZNAURIAN

The hydrothermal interaction products of feldspar material with $Ca(OH)_2$ at 220°C in two hours time have been studied. It has been found that when a molar ratio of CaO/SiO_2 is 0,5 potassium natrolite is present in the reaction products, as to CaO/SiO_2 molar ratio near I, calcium hydrosilicate-tobermorite 11 Å is formed. The amount of alkaline compounds passing into the solution on leaching of the products as well as the character of leaching itself depending on CaO/SiO_2 ratio have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 7, с. 597.
2. *Мурадян А. Б., Григорян О. В., Григорян К. Г., Григорян Г. О.* — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 220.
3. *Бутт Ю. М., Тимашев В. В.* — Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973 с. 80.
4. *Боженов П. И.* — Технология автоклавных материалов. Л., Стройиздат, 1978, с. 76.
5. *Куатбаев К. К., Близнюк В. И.* — Синтез и свойства модифицированного тоберморита. Тезисы докладов Всесоюзн. семинара «Гидросиликаты кальция и их применение», Каунас, 1980, с. 72.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 165—170 (1990 г.)

УДК 542.934:661.842.532

ИЗУЧЕНИЕ ЗАМЕДЛЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ГИДРАТАЦИИ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ β-МОДИФИКАЦИИ

Г. О. ГРИГОРЯН, Л. Г. БАГИНОВА и Б. Е. КРИСТОСТУРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 II 1989

Изучен процесс гидратации β-полугидрата при добавке карбоновых кислот (уксусной, щавелевой, малеиновой, яблочной, лимонной).

Установлено, что с увеличением числа карбоксильных групп в карбоновых кислотах уменьшается скорость гидратации полугидрата. Положительный эффект получен также при применении гидроксида кальция. Установлено увеличение прочности гранул при использовании вышеуказанных добавок в процессе грануляции фосфогипса.

Табл. 2, библ. ссылок 4.

Полугидрат β-модификации, полученный обжигом фосфогипса—быстросхватывающееся вяжущее с короткими сроками схватывания. Однако в ряде случаев при использовании в промышленности строительной индустрии требуется нормально твердеющее вяжущее с началом схватывания не ранее 6 *мин* и концом схватывания не позднее 30 *мин*.

В ИОНХ разработана технология, согласно которой, полугидрат β-модификации используется в качестве вяжущего в смеси с влажным фосфогипсом при его грануляции. Работа внедрена на Гомельском химическом заводе. Удлинение сроков схватывания и гидратации β-полугидрата в начальные сроки твердения (до 30 *мин*) будет способствовать упрочнению гранул, а также совершенствованию существующей технологии грануляции фосфогипса.

Из литературы известно о применении добавок лимонной кислоты и ее солей к штукатурному и формовочному гипсу в качестве замедлителя схватывания [1, 2]. Однако нет систематизированных исследований, касающихся добавок—замедлителей.

В данной работе приведены результаты изучения процесса гидратации β-полугидрата с добавками ряда органических кислот с различным числом карбоксильных групп. Работа проводилась с целью выявления добавок, удлиняющих сроки схватывания и замедляющих гидратацию в начальные сроки твердения полугидрата (до 30—40 *мин*).

В опытах использовали полугидрат сульфата кальция β-модификации, полученный из фосфогипса Гомельского химического завода. Готовилась нейтрализованная до pH 7,0—7,5 пульпа фосфогипса при соотношении Ж:Т 3:1. После 25-минутного перемешивания пульпа фильтровалась и обжигалась при 200—250° (в слое 120—130°) в течение 60—90 *мин*.

Фосфогипс имел следующий химический состав (масс. %): $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — 97%; $P_2O_{5общ.}$ — 0,65; $P_2O_{5в. р.}$ —0,2; F — 0,39; нераст. ост. — 0,8.

Изучение процесса гидратации проводилось согласно методике, описанной в работе [3] .

Для равномерного распределения добавки в гипсе она вводилась в воду в количестве 0,05 ÷ 0,2% от массы полугидрата, затем этой водой затворялся β-полугидрат при водогипсовом соотношении 0,9—0,75. Результаты исследований сведены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что наиболее оптимальными замедлителями из исследованного ряда кислот являются яблочная и лимонная. Добавка их к полугидрату (0,2%) удлиняет сроки начала и конца схватывания с 3—6 до 15—32 и 19—50 *мин*. Одновременно снижается степень гидратации в начальные сроки твердения до 32% (за 10 *мин*), 38—35% (15 *мин*) и 49—38% (20 *мин*).

Добавка щавелевой кислоты оказывает несколько меньшее влияние на гидратацию полугидрата, задерживая ее в первые 20 *мин* до 59%.

Таким образом, в результате исследований установлено, что карбоновые кислоты воздействуют на процесс гидратации полугидрата,

а определяющим фактором скорости гидратации является число карбоксильных групп, присутствующих в добавках. Как видно из табл. 1, степень гидратации снижается с увеличением числа карбоксильных групп в молекуле кислоты.

Таблица 1

Зависимость степени гидратации β-полугидрата от добавок

Наименование добавок, %		Сроки схват., *мин*		Кристаллизационная влага, % (*мин*)						
		нач.	конец	исх.	5	10	15	20	60	сутки
Без добавок		3	6	32.5	56 5	79,1	9.,2	98,4	98,4	100
Уксусная кислота	0.05	4	6	31,7	64,4	81,5	88,8	94.4	97,4	98,5
	0,1	3	5	28,3	58,6	85,3	90,1	94,8	95,3	98,2
	0,2	4	8	30.4	53,9	82,2	87.4	93,2	95,3	98,6
Малеиновая кислота	0,05	4	8	39,1	54,2	79,6	87,5	94,0	98,6	98.7
	0,1	5	10	28,8	38,2	67,5	70,7	81,7	96,9	96,9
	0,2	5	10	30,4	36,1	64.9	74,9	85.9	97,9	9.,3
Щавелевая кислота	0.05	8	16	30,9	40.0	73,4	86,2	88,3	96,1	98,7
	0,1	10	20	28,3	28,8	47,6	65,4	86,9	96 9	98,9
	0,2	10	20	30,4	32,9	37,2	51,3	59,2	98.9	98.4
Яблочная кислота	0,1	7	20	29,5	31,7	53.9	67,5	83,2	93,4	9.,6
	0,2	15	32	30,4	31,5	32.9	38,9	49.8	89,2	9.,0
Лимонная кислота	0,05	6	14	28,6	48,9	67.9	88,2	90,5	94,8	96,3
	0,1	14	32	31,4	31.9	35,6	40,8	59.7	97,9	97,5
	0,2	19	50	29,8	32,5	32.5	35,6	38,2	93,7	98.4
Цитрат кальция	0,1	19	47	32,4	32,0	36.0	40,0	59,1	96,0	98,0
При нагреве до 60										
Лимонная кислота,	0,2	—	—	29,6	28,6	35.7	43,1	58,2	92,8	95,7
Малеиновая кислота	0.2	—	—	30,2	34.9	52,1	76,0	85.6	94,4	99.1
Гидроксид кальция	1.0	4	8	38,4	44,2	64.6	65,6	73,8	87.9	96,4
(без нагрева)	3.0	5	12	31,8	36,1	62,1	71.6	70,8	83,8	95,6
	5.0	5	13	30,9	32.0	59,3	67,6	66.2	82.4	93,4
Мочевина	0,1	5	12	37,1	66,6	93.2	95.1	96,1	97,1	98.5
	0,2	5	11	56,0	64.0	85,7	95,5	96.8	97,9	99.2

Добавка одноосновной уксусной кислоты почти не изменяет сроки схватывания. Так, к 15—20 минуте степень гидратации мало отличается от полугидрата без добавки (87,4%).

Хотя и малеиновая, и щавелевая кислоты обе двухосновны, однако вторая задерживает гидратацию более интенсивно, чем первая. Так, степень гидратации за 15 *мин* составляет соответственно 51,3 и 74,9%. Разница в степени гидратации объясняется тем, что малеиновая кислота является *цис*-изомером, где близость карбоксильных групп увеличивает их взаимное влияние.

Добавка мочевины (0,1—0,2%) ускоряет гидратацию полугидрата. Степень гидратации за 10 *мин* составляет 93,2 и 85,7% против 79% (без добавки).

Яблочная и лимонная кислоты трехосновны, однако в молекулу лимонной кислоты входит, кроме карбоксильных групп, гидроксильная группа OH^-, что также в определенной степени отражается на гидратационной способности и сроках схватывания β-полугидрата. Так, если добавка яблочной кислоты (0,2%) удлиняет начало и конец схватывания до 15—32 *мин*, то лимонная кислота (0,2%) растягивает сроки схватывания до 20—50 *мин*, и эту разницу во времени следует отнести к влиянию гидроксильной группы.

Изучение гидратации β-полугидрата в присутствии 0,1% цитрата кальция показало, что по влиянию эта добавка аналогична лимонной кислоте. Добавка цитрата кальция в количестве 0,1% задерживает гидратацию до 40% (за 15 *мин*) против 93% (без добавки).

При добавке гидроокиси кальция в количестве 1 и 3% степень гидратации β-полугидрата за 15 *мин* твердения составляла 65 и 71% против 93% (без добавки).

При грануляции фосфогипса в грануляторе температура смеси поднимается до 60°. Поэтому изучена гидратация β-полугидрата в присутствии добавок при этой температуре. Так, добавка лимонной кислоты (0,2%) в этих условиях до 20 *мин* твердения ускоряет гидратацию по сравнению с опытами, проводимыми при нормальной температуре.

Таблица 2

Изменение прочности гранул в зависимости от добавок

Добавка	Масс. %	Прочность гранул, *кг/ок*		
		время испытания		
		час	условия хранения, сутки	
			$\varphi=100\%$	на воздухе
Без добавки	—	3	4	6
Лимонная кислота	0,2	7	8	18
Гидроксид кальция	2,0	3	6	12
" "	5,0	5	10	17

Способ грануляции, предложенный ИОНХ АН АрмССР, заключается в следующем: влажный фосфогипс ($W_{общ}$ —41—43%) смешивается в смесителе с β-полугидратом до оптимальной влажности ($W_{общ.}$—32—34%), затем смесь окатывается в грануляторе. При окатывании влага, содержащаяся в гранулах, выдавливается на поверхность; гранулы затем опудриваются β-полугидратом. β-Полугидрат в процессе выполняет роль связующего в гранулах, а при опудривании, гидратируясь, подсушивает гранулу.

Для снижения расхода полугидрата и получения прочных гранул необходимо, чтобы время гидратации β-полугидрата в гранулах было

значительно больше, чем время смешения полугидрата с влажным фосфогипсом и образования гранул в грануляторе.

Прочность гранул, полученных при грануляции с добавками—замедлителями и без добавки, приведена в табл. 2. Как следует из приведенных данных, добавка 0,2% лимонной кислоты и 3—5% гидроксида кальция улучшает качество гранул с повышением их прочности и водостойкости соответственно в 3 и 2 раза.

Ранее [4] нами было показано, что активность гипсов α- и β-модификаций зависит от положения молекул воды в решетке. В решетке β-полугидрата молекула воды имеет более свободную ориентацию, чем у α-гипса, и он является термодинамически неустойчивым соединением. Поэтому гидратация β-полугидрата происходит активнее. Если исходить из предположения, что вода в молекуле полуводного гипса входит в координационную сферу атомов кальция, приводя к увеличению координационного числа до 9, то в этом случае молекула β-полугидрата становится активной к гидратации и за 20 *мин* практически полностью образуется двугидрат сульфата кальция. При добавке растворенной в воде кислоты на активных центрах β-полугидрата образуются комплексы—соли кислот, препятствующие гидратации полугидрата. По мере увеличения числа карбоксильных групп в кислотах и уменьшения их взаимного влияния кислоты легче присоединяются к цепочке—Ca—SO_4—Ca—SO_4—, уменьшают активность атомов кальция, снижая их гидратационную способность в начальные сроки твердения (до 30—60 *мин*).

ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԴԱՆԴԱՂԵՑՆՈՂ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ β–ՄՈԴԻՖԻԿԱՑԻԱՅԻ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԿԻՍԱՀԻԴՐԱՏԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ և Բ. Ե. ՔՐԻՍՏՈՍՈՒՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է β-կիսահիդրատի հիդրատացման պրոցեսը կարբոնաթթուների (քացախաթթու, թրթնջկաթթու, մալեինաթթու, խնձորաթթու, կիտրոնաթթու) ներկայությամբ։

Որոշված է, որ կարբոնաթթուներում կարբոքսիլային խմբերի թվի մեծացումով փոքրանում է կիսահիդրատի հիդրատացման արագությունը։

Դրական էֆեկտ է ստացվել նաև կալցիումի հիդրօքսիդի օգտագործումից։ Նկատված է հատիկների ամրության մեծացում ֆոսֆոգիպսի հատիկավորման ժամանակ, նշված նյութերի ավելացնելուց։

A STUDY OF RETARDING EFFECT OF CARBOXYL ACIDS ON THE HYDRATION PROCESS OF CALCIUM SULFATE SEMIHYDRATE OF β-MODIFICATION

G. H GRIGORIAN, L. G. BAGINOVA and B. E. KRISTOSTURIAN

The hydration process of the title compound has been studied in the presence of carboxylic acids (acetic, oxalic, maleic, malic and citric) additives.

It has been established, that the rate of the hydration decreases on the increase of carboxyl groups number in acids. The positive effect has been also achieved when calcium hydroxide was used.

It has been shown the increase of the granules strength on employing of the mentioned additives during the granulation of phosphogypsum.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Schmidt P.* — TIZ-Fachber, Rohst-Eng, 1981. v. 105, № 1, p. 27.
2. Пат. 100451 (1973), ГДР/*Fietsch Gunter* — РЖХ, 1975, 24М193П.
3. *Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Захарова А. П., Паронян Г. А.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 542.
4. *Абрамян Р. М., Григорян Г. О., Гиргорян О. В., Копцев А. В.* — ЖНХ, 1977, т. 22, № 3, с. 622.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 170—173 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.427+547.413

СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИОЛОВ И ДИХЛОРИДОВ

М. Г. АРЗУМАНЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 IV 1989

Восстановлением 2,7-диалкил-4-октен-1,8--диовых кислот, а также их 4-хлор- и 4,5-дихлорзамещенных алюмогидридом лития получены соответствующие диолы. Взаимодействием с хлористым тионилом диолы превращены в соответствующие дихлоралкены. Изучена биологическая активность синтезированных диолов.

Табл. 2, библ. ссылок 6.

Диолы с различной длиной углеродной цепи находят широкое применение как в тяжелом, так и в тонком органическом синтезе. Так, они нашли применение в производстве полимерных материалов, низкотемпературных смазок [1], циклических систем [2—4], синтезе некоторых феромонов [5] и др.

С этой точки зрения представлял определенный интерес синтез непредельных диолов, содержащих этиленовый фрагмент в молекуле, а также наличие разного числа атомов хлора при нем.

Восстановлением ранее синтезированных 2,7-диалкил-4-октен-, 2,7-диалкил-4-хлор-4-октен- и 2,7-диалкил-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовых кислот [6] алюмогидридом лития получены целевые диолы:

$$HOOCCHRCH_2ZCH_2CHRCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} HOCH_2CHRCH_2ZCH_2CHRCH_2OH$$

R=алкил; Z= -CH=CH-, -CH=CCl-; -CCl=CCl-.

Нагревание 2,7-диалкил-4-хлор-1,8-диокси- и 2,7-диалкил-1,8-диокси-4-октенов с хлористым тионилом в мольном соотношении 1 : 3 привело к

образованию соответственно 2,7-диалкил-1,4,8-трихлор- и 2,7-диалкил-1,8-дихлор-4-октенов.

$$HOCH_2CHRCH_2ZCH_2CHRCH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} ClCH_2CHRCH_2ZCH_2CHRCH_2Cl$$

VIII – XI

R – алкил Z = -CH=CH-; -CH=CCl-.

Строение полученных соединений доказано данными ИК и ПМР спектроскопии. Чистота проверена ТСХ.

Изучение биологической активности 2,7-дипропил-1,8-диокси-4-октена показало наличие слабо выраженной противогрибковой активности, 2,7-дибутил-4,5-дихлор-1,8-диокси-4-октен проявляет слабо выраженную антистафилакокковую, а 2,7-дипропил-4-хлор-1,8-диокси-4-октен и 2,7-дибутил-4-хлор-1,8-диокси-4-октен—резкую гипотензивную активность.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20», спектры ПМР—в четыреххлористом углероде на спектрометре «Tesla BS 497» с рабочей частотой 100 *МГц* (внутренний стандарт—ГМДС). ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах этанол : хлороформ, 1 . 2 (А), бензол : ацетон, 3 : 1 (Б). Проявитель—пары йода.

2,7-Диалкил-4,5-дихлорзамещенные (или незамещенные)-1,8-диокси-4-октены (I—VII). В реакционную колбу помещают 3,8 *г* (0,1 моля) алюмогидрида лития, растворенного в 50 *мл* абс. эфира, и при постоянном перемешивании медленно прибавляют раствор 0,062 моля 2,7-диалкил-4-октен-, 2,7-диалкил-4-хлор-4-октен- или 2,7-ди- (0,1 моля) алюмогидрила лития, растворенного в 50 *мл* абс. эфира, Смесь нагревают на водяной бане 3 *ч*, охлаждают ледяной водой и прибавляют по каплям ледяную воду до прекращения выделения водорода. Для полного растворения осадка гидроокиси алюминия приливают 220 *мл* 10% серной кислоты. Выделившийся эфирный слой отделяют от водного, последний экстрагируют эфиром. Органический слой промывают насыщенным раствором поваренной соли, высушивают сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток фракционируют. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3500—3200 (OH), 1650 (—CH=CCl—), 1050 (C—O). Физико-химические характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 1.

2,7-Диалкил-1,8-дихлор- и 2,7-диалкил-1,4,8-трихлор-4-октены (VIII—XI). В колбу помещают 0,1 моля 2,7-диалкил-4-хлор-1,8-диокси- или 2,7-диалкил-1,8-диокси-4-октена, растворенного в 30 *мл* абс. бензола, и прибавляют 35,7 *г* (0,3 моля) хлористого тионила. Реакционную смесь нагревают 4 *ч*. После отгонки бензола и избытка хлористого тионила остаток подвергают фракционированию. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 680 (C—Cl), 1640—1630 (C=C). ПМР спектр соединения VIII, δ, *м. д.*: 0,9 иск. т. (3H, CH_3), 1,2—1,5 н. м. (4H, $2CH_2$), 1,75 н. м. (1H, CH), 2,1 уш. т. (2H, CH_2), 3,5 д (4H, $2CH_2Cl$), 5,4 м ($2H_2$, CH=). Константы синтезированных соединений приведены в табл. 2.

№	R	Z	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}
I	C_3H_7	CH=CH	81	162—165/3	0,9156
II	C_4H_9	CH=CH	78	158—160/1	0,9097
III	C_2H_5	CH=CCl	80	168—170/2	1,0360
IV	C_3H_7	CH=CCl	81	170—172/2	1,0094
V	C_4H_9	CH=CCl	83	195—197/2	0,9920
VI	C_4H_9	CCl=CCl	79	175—178/1	1,0574
VII	C_5H_{11}	CCl=CCl	77	205—208/3	1,0404

№	R	Z	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}
VIII	C_3H_7	CH=CH	78	125—127/3	0,9807
IX	C_2H_5	CH=CCl	81	112—115/2	1,0812
X	C_3H_7	CH=CCl	79	155—158/2	1,0544
XI	C_4H_9	CH=CCl	79	165—166/2	1,0341

Таблица 1

Диолы I—VII

n_D^{20}	MR_D		Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			R_f (А)
	найдено	вычислено	C	H	Cl		C	H	Cl	
1,4 50	70,11	69, 6	73,12	11,2	—	$C_{11}H_{24}O_2$	73,68	12,28	—	0,63
1,4741	79. 9	78,70	74,86	12.01	—	$C_{16}H_{32}O_2$	75,00	12,50	—	0,57
1,4900	65,44	65.09	61.89	9,77	15.08	$C_{12}H_{23}O_2Cl$	61,41	9,81	15,14	0.53
1,4870	74.79	7:.33	64,33	10,10	13,05	$C_{14}H_{27}O_2Cl$	64,10	10,28	13.52	0,56
1,4860	84.07	83,57	66,12	10,14	12,19	$C_{16}H_{31}O_2Cl$	66,09	10,67	12,22	0,57
1,49.0	88,86	88,43	59,49	9,70	22,01	$C_{16}H_{30}O_2Cl_2$	59,:8	9,23	21,85	0.56
1,4885	97,83	97,67	61,28	9,57	20.67	$C_{18}H_{34}C_2Cl_2$	61,19	9 63	20,11	0,48

Таблица 2

Дихлоралкены VIII—XI

n_D^{20}	MR_D		Найдено, %			Брутто-формула	Вычисле о, %			R_f (Б)
	найдено	вычислено	C	H	Cl		C	H	Cl	
1,4770	76,35	76,15	63,97	10,01	27,03	$C_{14}H_{28}Cl_2$	63,39	9,81	26,79	0,51
1,4880	72,35	71,77	53,43	8,00	39,57	$C_{12}H_{21}Cl_3$	53,04	7,73	39,23	0,49
1,4865	80,85	81,01	56,55	8,33	35,63	$C_{14}H_{25}Cl_3$	56,09	8,35	35,56	0,43
1,4850	90,74	90,26	59,00	8,78	32,11	$C_{16}H_{29}Cl_3$	58,63	8,85	32,52	0,57

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԴԻՕԼՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Մ. Հ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Ա. Հ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

2,7-Դիալկիլ-4-օկտեն-1,8-դիթթուների, ինչպես նաև նրանց 4-քլոր- և 4,5-դիքլորածանցյալների վերականգնումից $LiAlH_4$ օգնությամբ ստացված են համապատասխան դիօլները։

Վերջիններս թիոնիլ քլորիդի հետ փոխազդելիս առաջացրել են համապատասխան դիքլորալկեններ։ Հետազոտված է սինթեզված դիօլների կենսաբանական ակտիվությունը։

THE SYNTHESIS OF UNSATURATED DIOLS AND DICHLORIDES

M. H. ARZUMANIAN, A. H. HAKHNAZARIAN and A. A. AVETISSIAN

The reduction of 2,7-dialkyl-4-octene-1,8-dicarboxylic acids, and their 4-chloro- and 4,5-dichloroderivatives by lithium alumohydride results in the formation of corresponding diels.

The latter have been converted into corresponding dichloroalkenes by the reaction with thyonyl chloride. The biological activity of the synthesized compounds has been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 213202 (193), ГДР/*Abel Wulf-Dietrich, Lormenn Priedrich, Ewers Hans-Peter* — РЖХ, 1932, 1П229П.
2. *Ахназарян А. А., Арзуманян М. Г.* — Арм. хим. ж., 1988. т. 41, № 5, с. 268.
3. *Логвинов А. С., Герасимова И. Н., Алескеров М. А.* — РЖХ, 1984, 13Ж214, (Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1984. Рукопись деп. в ВИНИТИ 01 марта 1984 г., № 1191-84 Деп.).
4. *Ikeda Isao, Emura Hirochi, Okahara Mitsuo* — РЖХ, 1934, 11Ж230 („Synthesis" <BPD>, 1934, № 1, 73—74).
5. *Матвеева Е. Д., Курц А. Л., Бундель Ю. Г.* — Усп. хим., 1968, № 7, с. 1198.
6. *Хачатрян Л. А., Ахназарян А. А., Манукян М. А., Данян М. Т.* — ЖОрХ, 1975, т. 2, № 1, с. 35.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 173—178 (1990 г.)

УДК 547.581.2

ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОКИСЛОТ

XXX. СИНТЕЗ ГЛЮКОЗИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОЭФИРОВ ФЕНОЛОКИСЛОТ

Е. А. АРАКЕЛЯН, С. А. МИНАСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

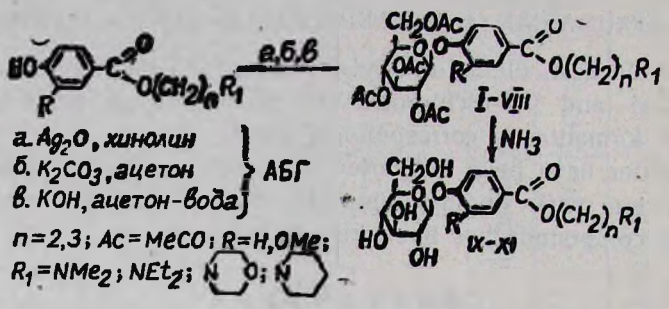
Поступило 11 VII 1989

Взаимодействием аминоалкиловых эфиров 4-гидроксибензойной и 4-гидрокси-3-метоксибензойной кислот с α-ацетобромглюкозой в присутствии различных конденсирующих агентов получены тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозиды соответствующих аминоэфиров. Осуществлено дезацетилирование некоторых из них. Исследована коронарорасширяющая активность синтезированных соединений.

Табл. 1, библ. ссылок 7.

В настоящее время, помимо синтеза новых физиологически активных соединений, большое внимание уделяется разным системам, облегчающим транспорт лекарственных средств в организме. К таким системам можно отнести остатки углеводов, входящих в состав многих природных соединений [1].

Целью наших исследований является введение углеводного остатка в молекулу синтезированных ранее аминоалкиловых эфиров фенолокислот [2, 3]. В качестве агликона были использованы некоторые аминоэфиры 4-гидрокси- и 4-гидрокси-3-метоксибензойных кислот, которые вводились в реакцию с α-ацетобромглюкозой (АБГ) [4] в присутствии различных конденсирующих агентов.



Применение классического варианта реакции Кенигса-Кнорра с использованием окиси серебра в качестве акцептора галоидоводорода [5, 6] оказалось нецелесообразным ввиду низких выходов конечных продуктов (метод а). При использовании в качестве конденсирующих агентов карбоната калия в ацетоне (метод б) и едкого кали в водно-ацетоновом растворе (метод в) [7] выходы продуктов реакции достигают 40—50%.

Для достижения поставленной цели—получения глюкозильных производных аминоэфиров фенолокислот—некоторые из синтезированных ацетилглюкозидов (III, VII, VIII) дезацетилированы пропусканием через их метанольные растворы тока сухого аммиака. Индивидуальность синтезированных соединений проверена хроматографически и спектроскопически. Выходы и некоторые физико-химические константы приведены в таблице.

Исследование действия на коронарное кровообращение показало, что гидрохлориды ацетилглюкозильных производных аминоэфиров в дозе 0,1 *мг/кг* обладают коронарорасширяющим действием от 50 до 65%, что на 25—30% выше, чем у соответствующих исходных аминоэфиров [2, 3], тогда как дезацетилированные аналоги, изученные в виде оснований, активности не проявили.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», ПМР спектры—на «Varian T-60», масс-спектры—на «MX-1320» с прямым вводом образца. ТСХ проведена на силуфоле «UV-254» в системе бутанол—уксусная кислота—вода (5:2:3). Проявление—парами йода.

2-Морфолиноэтиловый эфир 4(2′,3′,4′,6′-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилокси)бензойной кислоты (IV).

б) К раствору 2,5 *г* (10 ммоля) 2-морфолиноэтилового эфира 4-гидроксибензойной кислоты в 50 *мл* сухого ацетона при перемешивании прибавляют 1,66 *г* (12 ммоля) углекислого калия и нагревают на водяной бане 2 *ч*. Затем к реакционной смеси прибавляют раствор 4,93 *г* (12 ммоля) АБГ в 20 *мл* ацетона и кипятят 10 *ч*. По охлаждении осадок отфильтровывают, из фильтрата отгоняют ацетон, к остатку прибавляют 20—30 *мл* воды и тщательно экстрагируют хлороформом. Хлороформный раствор промывают 10% раствором едкого кали, затем водой и сушат хлористым кальцием. После отгона растворителя и перекристаллизации из этилового спирта выход 2,1 *г* (41%), т. пл. 129—131°.

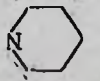
в) К 2,5 *г* (10 ммоля) 2-морфолиноэтилового эфира 4-гидроксибензойной кислоты добавляют 0,56 *г* (10 ммоля) едкого кали в 5 *мл* воды и 4,41 *г* (10 ммоля) АБГ в 10 *мл* ацетона. Смесь оставляют при комнатной температуре на 20 *ч*, затем отгоняют растворитель и дальнейшую обработку проводят аналогично методу «б». Выход 2,9 *г* (50%), т. пл. 129—131°. Мол. вес 581 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1750, 1720 (C=O), 1605, 1510 (—C=C—аром.). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ, *м. д.*: 2,05 ш. с. (12H, 4—CH_3CO—), 2,5—2,8 м (4H, $N(CH_2)_2$ морфолина], 2,73 т (2H, -CH_2—N<), 3,6—3,7 м [4H, $O(CH_2)_2$ морфолина], 3,7—4,3 м (3H, H_5H_6—пиранозы), 4,41 т (2H, —$COOCH_2$—), 5,0—5,4 (4H, H_1, H_2, H_3, H_4—пиранозы), 7,0 и 7,9 м (4H—H аромат.).

Остальные ацетилглюкозильные производные аминоэфиров получены по методу «в».

2-Пиперидиноэтиловый эфир 4(β-D-глюкопиранозилокси)-3-метоксибензойной кислоты (X). Через раствор 3 *г* (5 ммоля) соединения VII в 30 *мл* сухого метанола в течение 1 *ч* при 0° пропускают ток сухого аммиака. Реакционную смесь выдерживают 20 *ч* при 0°, затем отгоняют метанол, к остатку несколько раз прибавляют по 30—40 *мл* абс. метанола и отгоняют до небольшого объема. Продукт реакции кристаллизуется при добавлении к остатку 50—100 *мл* абс. эфира. Образовавшиеся кристаллы фильтруют, промывают на фильтре абс. эфиром, сушат и перекристаллизовывают из 5 *мл* этилового спирта. Выход 1,6 *г* (75%). Мол. вес 441 (масс-спектрометрически). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 3550—3200 (OH), 1715 (C=O), 1610, 1520 (—C=C—аром.). ПМР спектр (CD_3OD), δ, *м. д.*: 1,34—1,84 м [6H, $(CH_2)_3$ пиперидина], 2.55 т [4H, -$N(CH_2)_2$ пиперидина], 2,8 т (2H, -CH_2—N<), 3,40—4,40 м (6H, $H_2H_3H_4H_5H_6$ пиразоны), 3,93 с (3H, OCH_3), 4,44 т (2H, -$COOCH_2$-), 5,09 д (1H, H_1 пиранозы),

Глюкозиды IX, XI получены аналогично (табл.).

Соединения I—XI

№	n	R	R_1	Выход, % методв.	Т. пл., °С	Найдено, %		
						C	H	N
I	2	H	$N(CH_3)_2$	40	139—140	55,86	6,40	2,99
II	2	H	$N(C_2H_5)_2$	48	125—126	56,86	6,52	2,25
III	2	H		51	154—156	58,00	6,51	2,85
IV	2	H		50	129—131	55,68	6,50	2,71
V	3	H	$N(C_2H_5)_2$	43	110—112	58,15	7,08	2,54
VI	2	OCH_3	$N(C_2H_5)_2$	45	145—147	55,99	6,54	2,46
VII	2	OCH_3		40	119—120	56,93	6,20	2,71
VIII	3	OCH_3	$N(C_2H_5)_2$	43	116—117	56,91	6,62	2,41
IX	2	H		67	133—136	57,95	7,40	3,01
X	2	3-OCH_3		75	152—153	57,45	7,51	2,84
XI	2	3-OCH_3	$N(C_2H_5)_2$	71	169—170	55,93	7,28	3,16

Таблица

Брутто-формула	Вычислено, %			R_f	Т. пл. гидрохлорида, °С
	C	H	N		
$C_{25}H_{33}NO_{12}$	55,65	6,12	2,59	0,56	203—205
$C_{27}H_{37}NO_{12}$	57,13	6,57	2,46	0,63	172—173
$C_{28}H_{37}NO_{13}$	58,02	6,44	2,42	0,61	208—210
$C_{27}H_{35}NO_{13}$	55,76	6,16	2,40	0,56	193—195
$C_{29}H_{39}NO_{12}$	57,82	6,70	2,40	0,54	167—168
$C_{28}H_{39}NO_{12}$	56,27	6,58	2,34	0,69	163—165
$C_{29}H_{39}NO_{13}$	57,14	6,44	2,30	0,65	155—156
$C_{29}H_{41}NO_{13}$	56,96	6,75	2,29	0,62	185—187
$C_{20}H_{29}NO_8$	58,38	7,10	3,40	0,30	—
$C_{21}H_{31}NO_9$	57,13	7,08	3,17	0,32	—
$C_{20}H_{31}NO_9$	55,29	7,00	3,38	0,31	—

ՖԵՆՈԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXX. ՖԵՆՈԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՄԻՆԱԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԳԼՅՈՒԿՈԶԻԼԱՑՄԱՆ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ե. Ա. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

4-Հիդրօքսիբենզոյական և 4-հիդրօքսի-3-մեթօքսիբենզոյական թթուների ամինոալկիլէսթերների և α-ացետոբրոմգլյուկոզայի փոխազդեցությունից տարբեր կոնդենսացնող ագենտների ներկայությամբ ստացվել են համապատասխան ամինաէսթերների տետրա-O-ացետիլ-գլյուկոպիրանոզիդները: Իրականացվել է նրանցից մի քանիսի դեզացետիլացումը: Ուսումնասիրվել է սինթեզված միացությունների պաակաձև անոթների լայնացնելու հատկությունը:

PHENOLIC ACIDS' DERIVATIVES

XXX. SYHTHESIS OF GLUCOSYLIC DERIVATIVES OF PHENOLIC ACIDS' AMINO ESTERS

E. A. ARAKELIAN, S. A. MINASSIAN and E. A. MARKARIAN

By the interaction of the aminoalkyl esters of 4-hydroxybenzoic and 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acids with α-acetobromoglucose in the presence of various condensing agents, tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranosides of the corresponding amino esters have been prepared and several of those compounds have been deacetylated.

Coronary dilating activity of the synthesized compounds has been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кочетков Н. К., Бочков А. Ф., Дмитриев В. Н., Усов А. И., Чижов О. С., Шибаев В. Н.* — Химия углеводов. М., Химия, 1967, 205 с.
2. *Маркарян Э. А., Хоренян Г. А., Аракелян Е. А., Алексанян Р. А.* — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 1, с. 49.
3. *Минасян С. А., Аракелян Е. А., Марашян Э. А., Маркарян Э. А.* — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 4, с. 294.
4. *Уистлер Р. А., Вольфром М. П.* — Методы химии углеводов. М., Мир, 1967, 123 с.
5. *Wagner G.* — Arch. Pharm., 1958, v. 291, p. 278.
6. *Кочетков Н. К., Бочков А. Ф., Дмитриев В. А., Усов А. И., Чижов О. С., Шибаев В. Н.* — Химия углеводов М., Химия, 1967, 217 с.
7. *Wagner G.* — Arch. Pharm., 1956, v. 289, p. 488.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 178—182 (1990 г.)

УДК 547.36+547.33+547.9

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLI. СИНТЕЗ 2,5-ДИМЕТИЛ-2-ИЗОПРОПИЛ-2,3-ДИГИДРОФУРАНА—ФЕРОМОНА HYLECOETUS DERMESTOIDES L И МИРЦЕНОЛА

С. А. ВОРСКАНЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

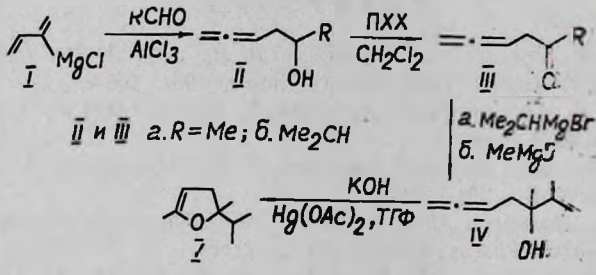
Институт органической химии АН Армянской ССР. Ереван

Поступило 27 VI 1989

Предложена принципиально новая схема синтеза феромона кожистокрылого корабельщика, включающая получение и циклизацию β-алленового спирта в присутствии порошкообразного едкого кали или ацетата ртути в тетрагидрофуране. Осуществлен синтез природного монопренового спирта—мирценола.

Библ. ссылок 5.

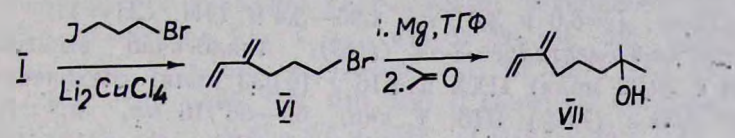
Известно, что реакция 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида с альдегидами в присутствии хлористого алюминия протекает региоселективно с образованием алленовых спиртов [1]. Оказалось, что взаимодействие реактива Гриньяра I с ацетальдегидом и изомасляным альдегидом также приводит к образованию β-алленовых спиртов IIа, б, которые, как было показано, гладко окисляются пиридинийхлорохроматом (ПХХ) в среде хлористого метилена с образованием β-кетоалленов IIIа, б, соответственно. Затем кетон IIIа был вовлечен в реакцию с изопропилмагнийбромидом, а IIIб—с метилмагнийиодидом. В обоих случаях продуктом реакций оказался гомоалленовый спирт IV.



Далее мы попытались перевести β-алленовый спирт IV в дигидрофуран V в присутствии каталитического количества едкого кали [2]. Оказалось, что в этом случае в отличие от [2] циклизация имеет место в сравнительно более жестких условиях, при нагревании карбинола IV в запаянной ампуле в присутствии едкого кали при 110—120° в течение 15—20 *мин* (контроль хроматографический).

Выяснилось, что циклизация β-алленового спирта IV протекает также в присутствии ацетата ртути в тетрагидрофуране с последующим восстановлением промежуточного ртутьорганического соединения боргидридом натрия с образованием дигидрофурана V—полового феромона женских особей жучка H. dermestoides L.

Отметим, что нами разработан также метод синтеза природного монотерпенового спирта—мирценола, включающий взаимодействие реактива Гриньяра I с 1-йод-3-бромпропаном в присутствии дилитий-тетрахлорокупрата с образованием диенового бромида VI. Последний путем превращения в реактив Гриньяра и действием ацетона превращен в мирценол VII.



Таким образом, осуществлен простой синтез природного дигидрофурана и мирценола на основе диеновых реактивов Гриньяра.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *МГц* (внутренний стандарт ГМДС), ИК спектры—на спектрофотометрах «UR-20» и «Specord-75» в тонком слое. ГЖХ проведена на приборе «ЛХМ-80», колонки 1 *м*×3 *мм*, заполненные хроматоном N-AW-DMCS (0,2—0,25 *мм*), пропитанным 5% XE-60 и 2 *м*×3 *мм* хроматоном N-AW-DMCS (0,16—0,2 *мм*), пропитанным 5% SE-30. Газ-носитель—гелий (скорость 40—50 *мл/мин*) при 80—120°.

4,5-Гексадиен-2-ол (IIа). К реактиву Гриньяра, полученному из 8,85 *г* (0,1 моля) хлоропрена и 2,4 *г* (0,1 моля) магния по [3] при —25÷30° порциями прибавляют 4,0 *г* (0,03 моля) хлористого алюминия, после чего оставляют до комнатной температуры, затем кипятят 30 *мин*. Охлаждают до —10÷15° и прикапывают 4,4 *г* (0,1 моля) ацетальдегида. При 20—25° продолжают перемешивание в течение 2 *ч*, охлаждают до —5° и гидролизуют 10% раствором соляной кислоты, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя выделяют 3,2 *г* (33%) соединения IIа. Т. кип. 55—56°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4700. Найдено, %: C 73,29; H 10,34. $C_6H_{10}O$. Вычислено, %: C 73,74; H 10,20. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3250—3420 (OH), 1965, 860 (CH_2=C=CH). ПМР спектр (CCl_4), δ. *м. д.*: 1,15 д (3H, CH_3, J=6,4 *Гц*), 1,92 м (2H, CH_2), 3,58 с (OH), 3,54—4,0 м (1H, CHOH), 6,6 д. т (2H, CH_2=, J=6,0 и 2,9 *Гц*), 4,9—5,5 м (1H, =CH).

2-Метил-5,6-гептадиен-3-ол (IIб). Аналогично предыдущему из 0,1 моля I и 7,2 *г* (0,1 моля) изомасляного альдегида получают 4,79 *г* (38%) IIб. Т. кип. 72—73°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4705. Найдено, %: C 76,06; H 11,20. $C_8H_{14}O$. Вычислено, %: C 76,19; H 11,11. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3270—3530 (OH), 1960, 855 (CH_2=C=C). ПМР спектр (CCl^4, δ, *м. д.*: 0,9 д (6H, $2CH_3$, J=6,6 *Гц*), 1,34—1,82 м (1H, CH(CH_3), 1,82—2,25 м (2H, CH_2), 2,66 с (OH), 3,2—3,52 д. т (CHOH), J=7,0 и 4,7 *Гц*), 4,7 д. т (2H, CH_2=, J=6,4 и 3,0 *Гц*), 4,87—5,3 м (1H, =CH).

4,5-Гексадиен-2-он (IIIа). К 16,2 *г* (0,075 моля) ПХХ в 50 *мл* сухого хлористого метилена при 20—25° прибавляют 4,9 *г* (0,5 моля)

соединения IIа. Реакция протекает экзотермично. Через 2,5—3 *ч* (хроматографический контроль) реакционную смесь фильтруют, растворитель удаляют, остаток перегоняют. Получают 3,46 *г* (72%) соединении IIIа. Т. кип. 51—52°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4605. Найдено, %: С 74,83; Н 8,57. C_6H_8O. Вычислено, %: С 75,00; Н 8,33. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$ 1705 (С=О), 1965, 860 (CH_2=С=СН). ПМР спектр (CCl_4), δ, *м. д.*: 2,1 с (3Н, CH_3), 3,04 д. т (2Н,$COCH_2$, J=7,2 и 3,0 *Гц*), 4,71 д. т (2Н, CH_2=, J=6,0 и 3,0 *Гц*), 4,95—5,4 м (1Н, СН=).

2-Метил-5,6-гептадиен-3-он (IIIб). Аналогично вышеописанному из 10,8 *г* (0,05 моля) ПХХ и 4,16 *г* (0,033 моля) соединении IIб выделяют 3,03 *г* (74%) IIIб. Т. кип. 65—66°/16 *мм*, n_D^{20} 1,4612. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1715 (С=О), 1970, 860 (CH_2=С=СН). ПМР спектр (CCl_4), δ, *м. д.*: 1,07 д (3Н, $2CH_3$, J=6,8 *Гц*), 2,64 септед (1Н, СН), 3,12 д.т (2Н, CH_2, J=7,1 и 3,0 *Гц*), 4,7 д.т (2Н, CH_2=, J=6,0 и 3,0 *Гц*), 5,02—5,5 м (1Н, СН=).

2,3-Диметил-5,6-гептадиен-3-ол (IV). *а*). К реактиву Гриньяра, полученному из 2,5 *г* (0,02 моля) изопропилбромида и 0,5 *г* (0,02 моля) магния в эфире, в инертной атмосфере при —10 ÷ 15° прибавляют по каплям 1,92 *г* (0,02 моля) соединения IIIа. Оставляют до комнатной температуры и продолжают перемешивание ещё 2 *ч*. Гидролизуют насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают над сульфатом магния. После удаления растворителя выделяют 1,85 *г* (66%) соединения IV. Т. кип. 77—78°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4722. Найдено, %: С 77,09; Н 11,42. $C_9H_{16}O$. Вычислено, %: С 77,14; Н 11,42. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3320—3560 (ОН), 3070, 1960, 855 (CH_2=С=СН). ПМР спектр, (CCl_4), δ. *м. д.*: 0,87 д (3Н, $CHCH_3$, J=7,0 *Гц*), 0,9 д (3Н, $CHCH_3$, J=7,0 *Гц*), 1,04 с (3Н, CCH_3), 1,35—1,84 м (1Н, СН), 1,75 с (ОН), 2,22 д. т (2Н, CH_2, J=8,0 и 2,9 *Гц*), 4,65 д. т (2Н, CH_2=, J=6,8 и 2,9 *Гц*), 5,16 м (1Н, СН=).

б). К реактиву Гриньяра, полученному из 0,48 *г* (0,02 моля) магния и 2,84 *г* (0,02 моля) метилйодида, аналогично предыдущему добавляют 2,48 *г* (0,02 моля) IIIб и получают 1,7 *г* (61%), соединения IV. Т. кип. 76—77°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4720.

2,5-Диметил-2-изопропил-2,3-дигидрофуран (V). *а*). 1,0 *г* β-алленового спирта IV нагревают в запаянной ампуле в присутствии каталитического количества порошкообразного едкого кали в течение 15—20 *мин*, после чего перегоняют. Получают 0,71 *г* (71%) дигидрофурана V. Т. кип. 53—54°/25 *мм*, n_D^{20} 1,4422. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3090, 1675, 1100, 1040. ПМР спектр (CCl_4), δ, *м. д.*: 0,85 д (3Н, $CHCH_3$, J=7,0 *Гц*). 0,87 д (3Н, $CHCH_3$, J=7,0 *Гц*), 1,17 с (3Н, CH_3), 1,65 м (3Н, $=CCH_3$), 1,57—2,17 м (3Н, CH_2, СН), 4,28 уш. с. (1Н, =СН).

б.) К 3,2 *г* (0,01 моля) ацетата ртути в 15 *мл* тетрагидрофурана прибавляют 1,4 *г* (0,01 моля) алленового спирта IV. Перемешивают 1 *ч* при 20—25°, после чего восстанавливают 0,5 *г* порошкообразного боргидрида натрия. После обычной обработки выделяют 0,85 *г* (61%) V.

1-Бром-4-метилен-5-гексен (VI). К смеси 12,5 *г* (0,05 моля) 1-йод-3-бромпропана и 1,1 *г* дилитийтетрахлорокупрата в 15 *мл* тетрагидрофурана при 20—25° в токе аргона по каплям прибавляют 0,05 моля реактива Гриньяра I. Перемешивают при этой температуре 3 ч. охлаждают до —5÷10° и гидролизуют 15 *мл* 10% раствора соляной кислоты, экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают сульфатом магния. После удаления растворителя перегоняют. Получают 6,13 *г* (70%) соединения VI. Т. кип. 61—62°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4940. Найдено, %: Br 45,92. $C_7H_{11}Br$. Вычислено, %: Br 45,71. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3095, 3015, 1630, 1595, 995, 910, 860 (CH_2=CH—C=CH_2). ПМР спектр (CCl_4), δ, *м. д.*: 1,65—2,5 м (4H, $2CH_2$), 3,45 т (2H, CH_2Br, J=6,0 *Гц*), 4,92—5,35 м (4H, $2CH_2$=), 6,28 д. д (1H, CH_2=C<u>H</u>, J=17,2 и 10,2 *Гц*).

2-Метил-6-метилен-7-октен-2-ол (VII). К реактиву Гриньяра, полученному из 1,5 *г* (0,06 моля) магния и 7,0 *г* (0,04 моля) 4-метилен-5-гексенилбромида (VI) в 20 *мл* ТГФ (инициируют дибромэтаном), при —10÷15° прибавляют по каплям 2,3 *г* (0,04 моля) ацетона. После обычной обработки получают 3,5 *г* (57%) соединения VII. Т. кип. 87—88°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4700. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 3250—3530 (OH), 3090, 1630, 1590, 990, 895 (сопр. диен.). ПМР спектр (CCl_4), δ, *м.д.*: 1,12 с (6H, $2CH_3$), 1,3—2,5 м (7H, $3CH_2$ и OH), 4,9—5,3 м (4H, $2CH_2$=), 6,37 д. д (1H, =CH, J=18,0 и 10,8 *Гц*). Лит. данные [5].

ՉՀԱԳԵՑՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CLI. ՄԻՐՑԵՆՈԼԻ ԵՎ 2,5-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ԻԶՈՊՐՈՊԻԼ-2-3-ԴԻՀԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆԻ՝ H. DERMESTOIDES L. ՖԵՐՈՄՈՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Ա. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ, Ե. Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Առաջարկվել է H. dermestoides L. *ֆերոմոնի սինթեզի սկզբունքային նոր սխեմա՝ β-ալենային սպիրտի ստացմամբ և ցիկլացմամբ փոշի կալիումի հիդրօքսիդի կամ սնդիկի ացետատի ներկայությամբ տետրահիդրոֆուրանում։ Իրականացվել է մոնոտերպենային սպիրտի՝ միրցենոլի սինթեզը։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CLI. THE SYNTHESIS OF 2,5-DIMETHYL-2-ISOPROPYL-2,3-DIHYDROFURAN A PHEROMONE OF H. DERMESTOIDES L. AND MYRCENOL

S. A. VORSKANIAN, Zh. A. CHOBANIAN and Sh. H. BADANIAN

A novel scheme of H. dermestoides L. pheromon synthesis, including preparation and cyclization of β-allenic alcohol in the presence of potassium hydroxide or mercury acetate in THF solution has been elaborated. Natural monoterpenol—myrcenol hes been synthesized.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nunomoto S., Yamashita Y.* — J. Org. Chem., 1979, v. 44, № 26, p. 4788.
2. *Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 424.

3. *Паиаян А. А., Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 133.
4. *Mori K., Ebata T., Takachi S.* — Tetrah., 1984, v. 40, № 10, p. 1671.
5. *Vig O. P., Bhagat R., Urmil R., Jatinder K.* — J. Inol. Chem. Soc., 1973, v. 50, № 5, p. 329.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 182—186 (1990 г.)

УДК 547.841

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

С. Г. ГРИГОРЯН, К. Г. АВЕТИСЯН, А. В. АРУТЮНЯН и А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 11 X 1988

Взаимодействием аллилового спирта с пропаргиловым спиртом в присутствии гомогенной каталитической системы $HgO\text{-}BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ получен циклический кеталь—2,5-диметил-2,5-бис(2-пропенилокси)-1,4-диоксан. В отсутствие пропаргилового спирта образуется исключительно диаллиловый эфир, а в присутствии насыщенных спиртов наряду с диаллиловым—смешанные аллиловые эфиры.

Табл. 1, библ. ссылок 5.

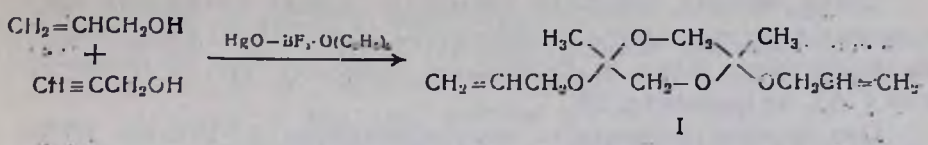
Ранее было показано, что пропаргиловый спирт в присутствии гомогенной каталитической системы $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образует производное 1,4-диоксана и полисопряженный полимер [1].

В отличие от ацетиленовых спиртов, в случае которых преимущественным направлением реакции является присоединение спиртовых групп к тройной связи [2], превращение аллилового спирта под действием вышеуказанной каталитической системы приводит преимущественно к диаллиловому эфиру. Показано, что окись ртути при нагревании с аллиловым спиртом образует органическое соединение ртути сложного состава, содержащее 50% ртути. Последнее растворяется в аллиловом спирте и проявляет высокую каталитическую активность в реакции образования диаллилового эфира.

Образование эфиров насыщенных спиртов имеет место в присутствии гомогенных комплексов ртути. Так, этанол и пропанол в присутствии $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образуют эфиры с очень низким выходом, что связано с гетерогенным протеканием реакции. Использование гомогенной системы на основе бисфенилацетиленида ртути приводит к повышению выхода в 10 раз (табл.).

При взаимодействии аллилового спирта с насыщенными спиртами в присутствии $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образуются симметричные и несимметричные эфиры, причем доминирующим продуктом реакции, по данным ГЖХ, является диаллиловый эфир.

Аллиловый спирт с пропаргиловым спиртом в присутствии $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ образует производное 1,4-диоксана—2,5-диметил-2,5-бис(2-пропенилокси)-1,4-диоксан (I).



I

В продуктах реакции не обнаружен диаллиловый эфир, что объясняется преимущественным протеканием реакции через оксипропаргилид ртути по механизму, предложенному нами ранее [1].

Таблица

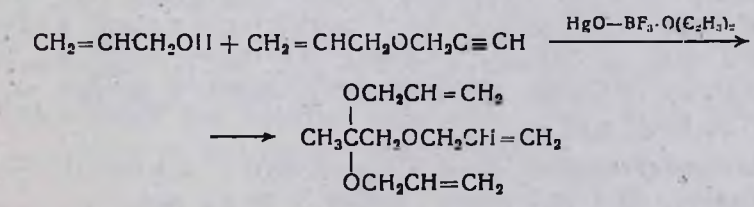
Синтез эфиров в присутствии комплексных катализаторов ртути

Аллиловый спирт, *моль*	Этиловый спирт, *моль*	Окись ртути, *моль*	Бисфенилацетиленид ртути, *моль*	Эфират BF_3, *моль*	Выход эфиров, %		
					диэтилового	диаллилового	аллилэтилового
1,02	—	0,009	—	0,007	—	57	—
1,00	—	—	—	0,008	—	5	—
—	0,2	0,0023	—	0,0016	3	—	—
—	0,5	—	0,005	6,007	30,5	—	—
0,20	0,20	0,0023	–	0,0016	7	30	20

В ИК спектре полученного соединения присутствуют полосы поглощения, характерные для диоксанового кольца в областях 1020, 1045, 1080, 1140, 1180 $см^{-1}$, и концевой двойной связи в областях 910, 1630, 3080 $см^{-1}$, отсутствуют полосы поглощения, характерные концевой тройной связи в областях 3300, 2120 $см^{-1}$.

Структура синтезированного соединения подтверждается данными спектров ПМР, в которых присутствуют сигналы аксиальных и экваториальных протонов (H_a, H_e) CH_2-группы 1,4-диоксанового кольца в виде АВ системы в областях 4,08—4,13 *м. д.* В спектре одновременно присутствуют слабые сигналы, идентичные сигналам протонов 1,2,2-трис(2-пропенилокси)-пропана (II) в областях: 1,36 (с., 3Н, CH_3), 3,40 (с., 2Н, $—CH_2O$), 4,00 (м., 6Н, $3—OCH_2$), 4,90—5,50 (м., 6Н, $3CH_2$), 5,60—5,30 *м. д.* (м., 3Н, 3CH).

Осуществлен встречный синтез соединения II из аллилового спирта и аллилпропаргилового эфира в условиях ртутного катализа. Аллилпропаргиловый эфир был получен из пропаргилового спирта и аллилбромида в условиях межфазного катализа.



II

Структура соединения II установлена на основании ИК и ПМР спектров.

Таким образом, основным продуктом реакции аллилового спирта с пропаргиловым спиртом в присутствии $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ является циклический кеталь I. Содержание линейного кеталя II, по данным ГЖХ, не превышает 2%.

При попытке осуществить переэтерификацию 2,5-диметил 2,5-бис-(2-пропинилокси)-1,4-диоксана [1] аллиловым спиртом образуется равновесная смесь ненасыщенных циклических кеталей, содержащая 75% I. В продуктах реакции наряду с пропаргиловым спиртом обнаружен также оксиацетон [3].

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных образцов снимались на спектрометре «UR-20» непосредственно после получения в тонком слое, ПМР спектры—на приборе «Varian 60A» с рабочей частотой 60 *МГц* в $CDCl_3$ с ГМДС в качестве внутреннего стандарта. ГЖХ анализ выполнен на приборе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности, колонка 2000×6,4 *мм*, 5% Apiezon L на Chromosorb W-AW, газ-носитель—гелий, 60—80 *мл/мин*, температура колонки 100°, испарителя—160°.

Использовали свежеперегнанные аллиловый спирт с т. кип. 96,6° и n_D^{20} 1,4135, а также пропаргиловый спирт с т. кип. 112—114°, n_D^{20} 1,4320.

Диаллиловый эфир. Смесь 59,8 *г* (1,07 моля) аллилового спирта, 2 *г* (0,009 моля) окиси ртути, 1 *мл* (0,007 моля) эфирата BF_3 кипятят 4 *ч*. После охлаждения бесцветный раствор отделяют от восстановившейся ртути, промывают 250 *мл* воды, сушат над $CaCl_2$. Перегонкой получают 28,8 *г* (57%) диаллилового эфира с т. кип. 92—94°, d_4^{20} 0,8100, n_D^{20} 1,4180 [5].

2,5-Диметил-2,5-бис(2-пропенилокси)-1,4-диоксан. Смесь 28,0 *г* (0,5 моля) пропаргилового спирта, 0,1 *г* (0,0005 моля) HgO, 0,5 *мл* (0,004 моля) эфирата BF_3 перемешивают при комнатной температуре 48 *ч*, затем обрабатывают реакционную смесь 5 *г* поташа и перегоняют из колбы с дефлегматором. Собирают фракцию с т. кип. 101—102°/3 *мм рт ст*. Выход 36,8 *г* (64,5%), d_4^{20} 1,0263, n_D^{20} 1,4530, MR_D найд. 60,12, выч. 60,70. R_f 0,53 в системе бензол—эфир (4:1) на «Silufol UV-254». Хорошо растворяется в хлороформе, диоксане, ацетоне. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1020, 1045, 1080, 1140, 1180 (1,4-диоксановый цикл и группа C—O—C—O—C), 910, 1630, 3080 ($—CH=CH_2$). ПМР спектр, δ, *м. д.*: 1,15 с (6H, $2CH_3$), 3,32, 3,50 м ($2H_a$, $2H_e$ CH_2 цикла, J=11,3 *Гц*), 3,90 д. т. (4H, $2OCH_2$, J_g=5,0 *Гц*, $J_т$=1,5 *Гц*), 5,0—5,40 м. (4H, 2—CH=CH_2), 5,80 м. (2H, =CH, $J_{транс}$=17,0 *Гц*, $J_{цис}$=10,0 *Гц*). Найдено, %: C 62,85: H 8,60. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено, %: C 63,13; H 8,83.

Аллилпропаргиловый эфир. К смеси 28,0 *г* (0,5 моля) пропаргилового спирта, 28 *г* (0,7 моля) NaOH в 70 *мл* воды, 4 *г* катамина АБ добавляют 60,5 *г* (0,5 моля) аллила бромистого. Реакционную смесь перемешивают при 50—60° 5 *ч*, экстрагируют 100 *мл* эфира,

промывают 150 *мл* водой до нейтральной реакции, сушат над $CaCl_2$. Перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракцию с т. кип. 102—105°/690 *мм рт ст.* Выход 27,7 *г* (57%), n_D^{20} 1,4310 (по лит. данным, n_D^{20} 1,4342, т. кип. 105—106°/760 *мм рт ст)* [6].

1,2,2-Трис(2-пропенилокси)пропан. К смеси 13,2 *г* (0,14 моля) аллилпропаргилового эфира, 0,3 *г* (0,0014 моля) HgO, 0,14 *мл* (0,00112 моля) эфирата BF_3 прибавляют 24,0 *г* (0,4 моля) аллилового спирта при 20°. После 24 *ч* стояния при указанной температуре обрабатывают 2 *г* поташа, перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракцию с т. кип. 68—69°/1 *мм рт ст.* Выход 11,5 *г* (36%). d_4^{20} 0,9315, n_D^{20} 1,4475. MR_D найд. 60,94, выч. 60,78. R_f 0,90 в системе бензол—эфир (4 : 1) на «Silufol UV-254». ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 910, 1640, 3080 ($CH=CH_2$), 1020, 1100, 1180 (группа С—О—С). ПМР спектр, δ, *м. д.*: 1,36 с (3Н, CH_3), 3,40 с (2Н, CH_2—О), 4,00 д (6Н, 3—OCH_2, J=4,7 *Гц*), 4,91—5,50 м (6Н, $3CH_2=$), 5,60—6,30 м (3Н, 3CH=). Найдено, %: С 67,37; Н 9,40. $C_{12}H_{20}O_3$. Вычислено, %: 67,89; Н 9,49.

Переэтерификация. Смесь 15,2 *г* (0,067 моля) 2,5-диметил-2,5-бис (2-пропинилокси)-1,4-диоксана [1], 37,9 *г* (0,67 моля) аллилового спирта и 0,2 *мл* (0,0016 моля) эфирата BF_3 выдерживают при 45—50° 10 *ч*, затем обрабатывают 2 *г* поташа, перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракцию с т. кип. 80—95°/12 *мм рт ст*, представляющую собой смесь 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропенилокси)-1,4-диоксана и 2,5-диметил-2,5-бис(2-пропинилокси)1,4-диоксана в соотношении 3 : 1 (ГЖХ). В продуктах реакции обнаружен оксиацетон (ГЖХ) [4].

Продукт взаимодействия аллилового спирта с HgO. Смесь 6 *г* (0,107 моля) аллилового спирта и 0,25 *г* (0,001 моля) HgO нагревают при 60° 35 *ч*, затем реакционную смесь отфильтровывают, отгоняют непрореагировавший аллиловый спирт в вакууме водоструйного насоса (20 *мм рт ст*) при 20°. Остаток—светло-желтую вязкую массу сушат от летучих при 40°/1 *мм рт ст.* Выход 0,8 *г*. Найдено, %: С 33,19; Н 5,35; Hg 49,43.

ԱԼԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄՆԵՐԸ $HgO—BF_3O(C_2H_5)_2$ ՀՈՄՈԳԵՆ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Գ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Ալիլային և պրոպարգիլային սպիրտների փոխազդեցությունից ստացվել է ցիկլիկ կետալ՝ 2,5-դիմեթիլ-2,5-բիս-(2-պրոպենիլօքսի)-1,4-դիօքսան $HgO—BF_3.O(C_2H_5)_2$ հոմոգեն կատալիտիկ համակարգի ներկայությամբ։ Պրոպարգիլ սպիրտի բացակայության ժամանակ առաջանում է բացարձակապես դիալիլ եթեր, իսկ հագեցած սպիրտների հետ դիալիլ եթերի հետ միասին առաջանում են նաև խառը ալիլալին եթերներ։

TRANSFORMATIONS OF ALLYL ALCOHOL IN THE PRESENCE OF $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ CATALYTIC SYSTEM

S. G. GRIGORIAN, K. G. AVETISSIAN, A. V. HAROUTYUNIAN and H. A. MATNISHIAN

By interaction between allyl alcohol and propargyl alcohol in the presence of $HgO—BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ catalytic system a cyclic ketal—2,5-dimethyl-2,5-*bis*(2-propenyloxy)-1,4-dioxane has been obtained. In the absence of propargyl alcohol diallyl ether is the single reaction product, as to the mixtures with saturated alcohols besides diallyl ether miscellaneous allyl ethers are formed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Матнишян А. А., Григорян С. Г., Мкртчян А. А., Арутюнян А. В., Давтян М. М., Никогосов В. А., Мардоян М. К.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 233.
2. *Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Матнишян А. А.*—ЖОрХ, 1986, т. 22, № 8, с. 1587.
3. *Reppe W.* — Lieb. Ann., 1955, B. 596, S. 61.
4. *Хейлброк И., Бенбери Г. М.* — Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 630.
5. *Guermont J. P.* — Bull. Soc. chim. France, 1953, v. 20, p. 386.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 186—201 (1990 г.)

УДК 678.046.3

МОДИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НАНЕСЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ПОВЕРХНОСТЬ

Г. Б. АЙВАЗЯН, С. М. АЙРАПЕТЯН и Л. А. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 V 1989

Свойства наполненных полимеров определяются целым комплексом факторов: размер и форма частиц наполнителя, характер распределения наполнителя в полимерной матрице, адгезия полимера к наполнителю и др. [1]. Большинство минеральных дисперсных наполнителей гидрофильны и вследствие этого несовместимы с полимером, агломерируются в процессе хранения, при переработке композита. Все это отрицательно сказывается на качестве выпускаемых материалов. Задача зачастую сводится к улучшению термодинамической совместимости минеральной и органической компонент. Возможны различные пути решения проблемы усиления взаимодействия на границе раздела полимер—наполнитель [2]: 1. синтез полимеров, способных к интенсивному взаимодействию с поверхностью наполнителя; 2. модификация поверхности наполнителя соединениями, улучшающими ее адгезию к полимерной матрице—т. н. «полимерофилизация» [3] наполнителя; 3. одновременная модификация полимера и минерального наполнителя.

Предпочтительным представляется второй метод, поскольку первый и третий связаны с изменением химической природы синтезируемых полимеров, что технологически нецелесообразно. Именно этот метод и нашел наибольшее практическое применение в отличие от двух остальных.

Поверхностная обработка минерального наполнителя приводит к его удорожанию. Однако возможность значительного повышения его содержания в композиции без изменения её свойств может способствовать удешевлению материала в целом.

Анализ научно-технической литературы позволяет многочисленные способы поверхностной обработки наполнителей объединить в два класса.

1. *Модификация наполнителей низкомолекулярными соединениями.* Этот способ начал применяться ранее всех. Предпочтение отдается тем модификаторам (аппретам), которые способны к необратимому химическому взаимодействию с реакционноспособными центрами поверхности минерального порошка. Во всяком случае, низкомолекулярный аппрет, как правило, содержит активную функциональную группу в своей молекуле. Такими веществами являются высшие жирные кислоты, высшие спирты и гликоли, элементсодержащие органические соединения и др. Аппретирование приводит к улучшению диспергируемости наполнителя в полимерной матрице, способствует лучшей перерабатываемости, повышает ряд физико-механических и других свойств композитов. В литературе известен ряд попыток обобщения данных о поверхностной модификации наполнителей низкомолекулярными аппретами [4—7].

2. *Обработка поверхности минеральных наполнителей полимерами.* Модификация минеральных наполнителей низкомолекулярными соединениями приводит к органофилизации (гидрофобизации) минеральной компоненты. Однако гидрофобизация не означает еще, что новая поверхность обеспечит совместимость такого наполнителя с данной полимерной матрицей. Чем ближе по своей химической природе модификатор к используемому полимеру, тем большей совместимости в композите следует ожидать. Поэтому применение полимерных модификаторов представляется более перспективным.

Необходимо отметить основные направления создания полимерного покрытия на поверхности частиц дисперсного наполнителя.

а) Модификация, осуществляемая в процессе полимеризации мономера в присутствии наполнителя. Она может осуществляться в разных вариантах, отличающихся друг от друга способом проведения полимеризации (модификация из паровой фазы, из раствора, в системе эмульсионной полимеризации, при полимеризации в суспензии, в массе); способом инициирования полимеризации (ионное, радикальное, радиационное, механохимическое и др.); характером связи полимер—наполнитель (химически привитые и непривитые покрытия); известны также случаи осуществления поликонденсации на поверхности минеральных порошков.

б) Модификация, осуществляемая посредством нанесения на поверхность минеральной компоненты готовых полимеров, что можно осуществить, адсорбируя полимер из раствора; при смешении или совместном измельчении наполнителя и полимера; гетероадагуляцией модификатора из полимерного латекса при смешении водной суспензии минеральной компоненты с латексом.

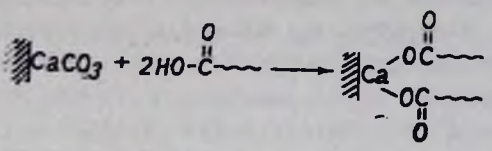
Адсорбция полимеров из растворов в суспензии обрабатываемого наполнителя

Научные основы процессов адсорбции полимеров из растворов разработаны и изложены в монографиях Ю. С. Липатова [8, 9]. Детальные исследования закономерностей модификации, осуществляемой из полимерных растворов, пигментов и наполнителей лакокрасочных материалов были проведены С. Н. Толстой и сотр. и обобщены в книге [3].

Нанесение полимерных покрытий из растворов осуществляют смешением дисперсии наполнителя с полимерным раствором. При этом наблюдается адсорбция или при наличии активных функциональных групп химическая прививка высокомолекулярного модификатора к поверхности дисперсной фазы. Закрепление полимерной оболочки на наполнителе положительно сказывается на дальнейшей перерабатываемости и физико-механических свойствах полимерных композитов, предотвращая «сползание» полимерной оболочки под действием сдвиговых напряжений, развивающихся в материале на перерабатывающем оборудовании.

После нанесения полимера на минеральное ядро возникает необходимость в разделении дисперсионной среды и модифицированного наполнителя. Это осуществляется различными способами, например, фильтрованием суспензии с дальнейшей сушкой порошка и регенерацией растворителя [10]. Иногда растворитель из суспензии отгоняется до полного осушения дисперсной фазы [11], очевидно, что этот метод целесообразен лишь в случае высококонцентрированных суспензий. Отгонку дисперсионной жидкости можно осуществлять и после добавления к суспензии в органическом растворителе воды, которая образует азеотроп с растворителем [12]. Нередко к суспензии модифицированного наполнителя добавляется осадитель полимера [13, 14], после чего дисперсную фазу отделяют фильтрованием, а смесь растворителей регенерируют. Возможны также напыление раствора полимера на наполнитель и дальнейшая сушка, осуществляемая в распылительных сушилках [10]. Указанные приемы разделения суспензий (кроме фильтрования после процесса модификации в органическом растворителе) обеспечивают полноту осаждения полимера на наполнителе. Нанесение высокомолекулярных соединений без активных функциональных групп (например, полистирола из 1—30% раствора на мел, сажу, каолин и др. наполнители [12]) менее эффективно по указанным выше причинам, и поэтому применяется реже, чем модификация с закреплением полимерной оболочки на поверхности минерального порошка. Закрепление полимера возможно при сшивании материала оболочки

[10, 15, 16] или в случае химической прививки модификатора к наполнителю за счет активных функциональных групп. При модификации часто в качестве таковых выступают карбоксильные группы, прививка осуществляется, например, за счет реакции



Наличие карбоксильных групп в макромолекулах модификаторов обеспечивается при сополимеризации с α, β-ненасыщенными моно- или дикарбоновыми кислотами [17—19]. Кроме таких сополимеров, применяются также гомополимерные кислоты или их соли, или сополимеры двух и более ненасыщенных кислот [20—22]. Подобная модификация приводит к существенно лучшей диспергируемости наполнителя (мела) и устойчивости его водных суспензий, что позволяет применять такую модификацию при получении водно-дисперсионных красок, клеевых композиций и т. п. [23]. При этом полученные дисперсии обладают не только повышенной устойчивостью при хранении, но и лучшей укрывистостью, что является одной из важнейших характеристик лакокрасочных материалов. Примечательно, что значительное улучшение качества достигается при малом содержании модификатора (0,3—0,9% от наполнителя) [24].

Наполнители и пигменты, обладающие дифильными свойствами и пригодные для получения как водных, так и неводных суспензий (краски, клеи и т. п.), можно получить, обрабатывая поверхность минерального порошка водными растворами полиметакриловой кислоты и поливинилового спирта [25, 26] в соотношении 1 : 1 ÷ 1 : 9. После обработки полученные микрокапсулированные наполнители сушат в кипящем слое и подвергают термическому воздействию при 95—105°, при этом используется известное свойство указанных полимеров образовывать друг с другом прочные комплексы за счет водородных связей [27]. Аналогичного эффекта достигают при совместной обработке наполнителей бумаги водным раствором поливинилового спирта и водной коллоидной дисперсией меламино-формальдегидной смолы [28].

Химическая прививка модификатора к наполнителю достигается также при использовании графт-сополимеров полиметилметакрилата с поли-12-оксистеариновой кислотой [29]. За счет гидроксильных групп поверхности наполнителя осуществлена химическая прививка гомо- или сополимеров, получаемых реакцией полимера с «живущим» концом с полигалогенидом элемента IV группы [30].

При наличии в макромолекуле модифицирующего полимера групп высокой полярности адсорбционное взаимодействие полимер-наполнитель настолько велико, что обеспечивает достаточно прочное закрепление макромолекулярной оболочки на минеральном ядре. Такими модификаторами являются поликарбонаты [31], наносимые из растворов на поверхность твердой фазы. Особенно эффективно примене-

ние таких наполнителей в композициях на основе поликарбонатов и некоторых полиэфирных смол.

Полярные группы, обеспечивающие прочность связи полимер-наполнитель, могут создаваться в полимере в процессе его окисления до или после нанесения на поверхность минерального порошка [32]. Окисление после нанесения на минеральную компоненту, по-видимому, создает возможность совмещения двух технологических операций в одну—взаимодействие с кислородом можно осуществлять одновременно с сушкой наполнителя в токе воздуха.

Известно также применение полимерных модификаторов, содержащих одновременно функциональные группы, способные к химическому взаимодействию с наполнителем, и полярные группы. Особенно эффективно применение таких модификаторов для композиций, полимерная матрица которых способна вступать во взаимодействие с полярными группами модификатора. Композиции с обработанным таким образом наполнителем обладают повышенным модулем упругости при растяжении [33].

Несомненным достоинством модификации минеральных дисперсных наполнителей из растворов полимеров является достижение полноты и равномерности покрытия поверхности частиц. Однако в большинстве случаев необходимо использование органических растворителей, что предполагает обеспечение пожарной безопасности, осуществление дополнительных затрат на регенерацию растворителя, велика опасность загрязнения окружающей среды. Зачастую наблюдается слипание частиц порошка и есть необходимость в дополнительной энергоемкой операции измельчения минерального наполнителя.

Модификация путем смешения полимера с дисперсным наполнителем

Модификацию осуществляют на различного рода смесительном оборудовании, обычно применяемом при производстве полимерных композитов. Так, процесс можно проводить в смесителе Бенбери при температуре плавления модификатора [34]. При этом осуществляется равномерное покрытие частиц наполнителя. По окончании гомогенизации, после охлаждения масса застывает и перед использованием её тщательно измельчают. Комообразования в значительной степени удается избежать при смешении модификатора с наполнителем в псевдоожиженном слое [35], при этом наблюдается саморазогрев до 120—170°, способствующий оплавлению полимера (использованы α-олефиновые полимеры), при дальнейшем охлаждении смесителя до 70° получается порошок микрокапсулированного наполнителя.

Часто процессы нанесения полимерной оболочки на минеральные наполнители совмещают с измельчением последних. При этом достигается механохимическая прививка модификатора к поверхности частиц порошка. Авторы работы [36] при измельчении мела одновременно с ним вводили в аппарат полибутилен с молекулярной массой ~ 500 при 100°. Обработанный полибутиленом наполнитель превосходит немодифицированный мел по гидрофобности более, чем

в 2 раза при содержании модификатора 1,0% от массы наполнителя. С целью достижения наибольшей равномерности полимерной оболочки микрокапсулированного минерального порошка в измельчительные аппараты одновременно с наполнителем загружается раствор полимера [37, 38].

Измельчение наполнителей, осуществляемое одновременно с прививкой полимерной оболочки к неорганическому ядру, может осуществляться и в присутствии ненасыщенных карбоновых кислот в совокупности с радикальными инициаторами. Ненасыщенные карбоновые кислоты (малеиновая [39—41]) обеспечивают химическое взаимодействие с поверхностью наполнителей, а наличие радикальных инициаторов способствует прививке ненасыщенной кислоты к модифицирующему полимеру. Основное достоинство этого метода—осуществление процесса в одну операцию.

Химическая прививка может осуществляться одновременно измельчением и при наличии карбоксильных групп в полимерном модификаторе при использовании в качестве такового, например, сополимера бутадиена с малеиновой кислотой [42]. Характерно, что в этой работе указывается на возможность совмещения не только измельчения и модификации, но и одновременного осуществления смешения наполнителя с полимерной матрицей и модификации минеральной компоненты. В последнем случае порошок наполнителя совмещают со смесью полимеров—карбоксилсодержащего (модификатор) и без карбоксильных групп (матрица). Ряд аналогичных работ анализируется в обзорной статье [7], посвященной модификации наполнителей поливинилхлоридных композиций.

Гетероадагуляция латексных частиц полимерного модификатора на наполнителе

Обработка поверхности минеральных наполнителей путем нанесения на них полимерного покрытия из латексов значительно менее разработана и освещена в литературе по сравнению с полимеризационной модификацией или нанесением полимеров из растворов и механическим смешением ингредиентов. Тем не менее, анализ литературных источников позволяет сделать определенные выводы относительно рассматриваемого способа модификации наполнителей.

Нанесение полимерного покрытия на минеральные дисперсные наполнители может осуществляться в различных вариантах, отличающихся, главным образом, способом разделения модифицированного наполнителя и дисперсионной среды. Последнее достигается часто при упаривании наполненной латексной смеси с последующей сушкой и дроблением полученного модифицированного наполнителя [43—49]. Недостатки такой технологии обработки дисперсного наполнителя очевидны. Обычно модификация осуществляется в 10—20% суспензиях разбавленными латексами, что вызывает необходимость удаления большого количества влаги. Наблюдается также сильное укрупнение частиц, даже образование кома обработанного наполнителя, что требует дальнейшего измельчения; это особенно затруднительно при осуществлении модификации эластомерами.

Так, в работе [43] описано нанесение эластомеров (натуральный, бутадиен-стирольный, бутадиен-нитрильный и др. каучуки) из латексов указанным способом на наполнитель с предельным размером частиц ~ 1 *мкм*. Готовый продукт представляет из себя гранулы обработанного наполнителя размером 3—10 *мм* (после измельчения). При этом процесс проводится в весьма разбавленных системах: концентрация водной дисперсии исходного наполнителя 1—10 масс.%, степень модификации—0,2 ÷ 7,5 масс.% полимера.

Авторам работы [44], не прибегая к измельчению полученного модифицированного наполнителя, удалось получить композиции полистирола, отличающиеся от материалов с немодифицированным мелом лучшей перерабатываемостью, повышенной механической прочностью, меньшей усадкой. В качестве модификатора был использован 20% латекс бутадиен-стирольного каучука (соотношение бутадиен : стирол = 70 : 30). После смешения мела с латексом смесь высушивали при 100° до полного удаления влаги и добавляли к полистиролу, осуществляя гомогенизацию и грануляцию в двухшнековом смесительном экструдере.

Несколько модифицируя изложенный выше способ получения композиционного материала, авторы работы [45] предлагают гомогенизацию смеси модифицированного мела и гранул полистирола осуществлять в высокоскоростной мешалке при 20°, гранулируя затем эту смесь в экструдере-грануляторе.

Тем же способом модифицированные мел и окись цинка использовались в качестве наполнителя полипропилена [46]. При этом для приготовления композиции удалось избежать использования вальцев или полимерных смесителей, смешение осуществлялось в высокоскоростной мешалке при 20°. Полученные материалы обладают высокими физико-механическими свойствами и весьма технологичны для дальнейшей переработки.

С целью достижения наибольшего эффекта повышения прочностных характеристик композитов осуществляют модификацию поверхности минеральных наполнителей латексами полимеров, способных к химическому взаимодействию с поверхностью минеральной компоненты. Обычно это достигается при применении в качестве модификаторов латексов карбоксилсодержащих полимеров [47—49].

Несмотря на неоспоримые достоинства, заключающиеся в улучшенных свойствах композиций, отмеченных выше, такой прием модификации порошка наполнителя полимерными латексами неудачен. В первую очередь это связано с необходимостью удаления большого количества влаги выпариванием, что требует значительной затраты энергии. Наиболее оправдан указанный подход при получении композиционных материалов или изделий из латексов. Этим способом удобно получать наполненные губчатые материалы с улучшенными свойствами [47] или наполненные пленки, отливаемые из латексов [50].

Несколько удачнее способ нанесения латексного полимера в распылительных сушилках [51—53], причем в сушилку могут пода-

ваться как наполненный латекс [51, 52], так и наполнитель и латекс модификатора раздельно [53]. Эффективность распылительных сушилок несомненно выше, чем осуществление сушки обычным выпариванием воды, кроме того, в определенной степени решается вопрос получения порошкообразного модифицированного наполнителя. Однако использование распылительных агрегатов или сушилок с псевдоожиженным слоем [53] не снимает всех проблем экономичного получения микрокапсулированного минерального наполнителя. В основном это связано с необходимостью удаления большого количества влаги. Применение сушилок распылительного типа или с использованием псевдоожиженного слоя лишь увеличивает эффективность использования расходуемой энергии, к. п. д. повышается за счет значительного увеличения поверхности испарения и включения конвективной составляющей в процессы тепло- и массопереноса. Очевидно, что более целесообразно предварительное разделение дисперсной фазы (модифицированный наполнитель) от дисперсионной среды (вода), содержание которой, как отмечалось выше, при латексной модификации весьма велико. Такое разделение возможно осуществить путем декантации, центрифугирования или фильтрования. Однако для реализации таких приемов разделения необходима полная коагуляция латекса полимерного модификатора на поверхности минеральной компоненты.

Чаще всего применяют коагуляцию латексов в присутствии наполнителей растворами электролитов—коагулянтов. Технология такого процесса достаточно разработана и применяется, в основном, для получения саженаполненных каучуков [54—60]. Однако известно применение такого подхода и для получения каучуков, включающих наполнители минерального происхождения [61, 62], а также легкодиспергируемых пигментов и наполнителей с обработанной поверхностью [63, 64]. Необходимо отметить удачное решение вопроса совмещения технологических операций модификации наполнителя и смешения с матричным полимером при получении композиционного материала, предлагаемое авторами американского патента [61]. Здесь коагуляцию латекса ведут в две стадии. На первой осуществляется модификация поверхности минеральной компоненты, затем вводят в систему различные ингредиенты резиновой смеси (мягчители, канифоль и др.) и лишь затем коагулируют остальную часть каучука. Процесс осуществлен при наполнении каучуков сажей, лигнином, силикатом кальция, каолином, белой сажей, окисью цинка, мелом, карбонатом магния. Двухстадийная коагуляция при промежуточном введении иных ингредиентов резиновой смеси позволяет более эффективно использовать эти добавки, поскольку эти наполнители способны адсорбировать на своей поверхности значительное количество вводимых веществ, снижая тем самым их содержание в полимерной матрице, одновременно локализуя их на границе раздела полимер—наполнитель, что весьма нежелательно.

При наполнении полимеров различной природы (поливинилхлорид, АБС—сополимеры, поливинилацетат, каучуки и др.) силикатами

двух- или трехвалентных металлов или кремневой кислотой авторы [65] нашли оригинальный подход. К предварительно приготовленной смеси щелочно-металлической соли кремневой кислоты (жидкое стекло) и полимерного латекса добавляется осадитель—раствор $BaCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$, H_2SO_4 или H_2CO_3. В результате достигается одновременное образование наполнителя и коагуляция полимера, что обеспечивает наилучшее распределение наполнителя в полимерной матрице.

Коагуляция полимерных латексов в присутствии наполнителей с использованием коагулирующих агентов, имеющая целью модификацию наполнителей или получение композиционного материала, имеет несомненные достоинства—простоту осуществления и малые энергетические затраты. Однако столь же несомненен и недостаток этого метода—необходимость тщательной отмывки полученного материала от коагулирующего агента.

Отмеченный недостаток возможно преодолеть в тех случаях, когда сам наполнитель способен служить коагулирующим агентом латекса модифицирующего агента. Такой подход к проблеме модификации дисперсных наполнителей полимерами разрабатывается в последние годы [66—79], хотя сам процесс гетерокоагуляции (гетероадагуляции) латексов известен достаточно давно [80—82].

Гетерокоагуляция полимерных латексов нашла наибольшее практическое применение при использовании в качестве наполнителя—коагулянта хризотилового асбеста [66]. Первоначально предполагалось, что за коагуляцию латексов в присутствии этого наполнителя ответственны содержащиеся в асбесте растворимые соли магния и кальция [82]. Однако дальнейшее детальное исследование Л. Н. Ерковой [67] показало, что это не так. Во-первых, содержание солей в водных 8—10% суспензиях хризотилового асбеста, которые обычно применяются в производственных условиях, не превышает 0,5 *г/л*, что не может вызвать наблюдаемую коагуляцию. Во-вторых, было осуществлено нефелометрическое исследование кинетики коагуляции латексов в присутствии растворимых солей хризотил-асбеста и самого асбестового волокна, однозначно доказывающее, что основное коагулирующее действие оказывают поливалентные ионы на поверхности волокон хризотил-асбеста, связанные с его кристаллической решеткой. Наблюдается резкое изменение характера коагуляции в присутствии волокна хризотил-асбеста по сравнению с коагуляцией под действием растворимых солей асбеста. В присутствии наполнителя наблюдается резкое падение мутности латексов, что характерно для гетероадагуляции.

Исследованию устойчивости латексов к коагулирующему влиянию асбестового волокна в зависимости от химической природы полимера и типа эмульгатора посвящена работа [71]. Объектами исследований здесь служили хризотил-асбест и латексы: бутадиен-стирольный (СКС-С), пиперилен-стирольный (ПС-50), бутадиен-нитрильный (БН-30К-2), содержащий 2% метакриловой кислоты, и наирит Л-С.

Введение хризотил-асбеста в латексы вызывает быстрое падение их мутности (особенно в первые 5 *мин*), что говорит о протекании коагуляции на поверхности минеральной компоненты—гетероадагуляции. Латексы по скорости их коагуляции в присутствии хризотил-асбеста располагаются в следующий ряд: БН-3ОК-2>наирит Л-С> СКС-С>ПС-50. При дополнительном введении в латексы неионогенных ПАВ, например эмульгатора ОП-10, удается снизить скорость коагуляции (рис. 1), что создает возможности более равномерного покрытия волокон асбеста латексными частицами. Причина снижения скорости коагуляции латексов при дополнительном введении в них неионогенного ПАВ заключается в следующем. Хемосорбция анионных ПАВ, входящих в состав эмульгатора, на высокоразвитой активной поверхности хризотил-асбеста приводит к нарушению агрегативной устойчивости латексов, что вызывает коагуляцию полимера. В то же время неионогенные ПАВ не способны (в сравнении с анионными) адсорбироваться на поверхности наполнителя, следовательно, при введении в такой латекс хризотил-асбеста нарушение агрегативной устойчивости будет меньшим, скорость коагуляции упадет.

Основываясь на том, что в случае полимеров, имеющих полярные функциональные группы (наирит Л-С и БН-3ОК-2), скорость коагуляции на хризотил-асбесте с введением эмульгатора ОП-10 вначале падает, а затем при дальнейшем увеличении концентрации неионогенного ПАВ остается практически неизменной, авторы работы [71] делают вывод о возможности взаимодействия функциональных групп макромолекул полимеров, способных проникать через слой эмульгатора, с поливалентными катионами Ca^{++} и Mg^{++} на поверхности хризотил-асбеста. Действительно, возможность проникновения сегментов макромолекул, несущих гидрофильные группы, в водную фазу не исключена и в ряде случаев подтверждена современными методами исследования [83]. Однако, по нашему мнению, оснований для приведенного выше вывода недостаточно. Во-первых, в случае полимера, не имеющего активных функциональных групп (латекс СКСС), также характерна практическая неизменность скорости коагуляции в зависимости от концентрации неионогенного эмульгатора ОП-10 (рис. 1, кр. 1). Во-вторых, известно, что наличие полярных группировок в макромолекулах полимеров может решительным образом влиять на размеры латексных частиц [84], что обязательно сказывается на скорости коагуляции латексов [85]. Однако авторами [71] наблюдаемые эффекты в этом аспекте не обсуждаются.

В наших исследованиях гетерокоагуляции латексов сополимеров стирола с метакриловой кислотой (МАК) [75, 76] было обнаружено, что максимальное количество осевшего на наполнитель (мел) полимера находится в обратной зависимости от содержания карбоксильных групп в сополимере, причем наблюдавшаяся зависимость коррелирует с изменением размеров латексных частиц сополимеров, отличающихся содержанием МАК. С увеличением доли последней в сополимере радиусы латексных частиц уменьшаются. Частицы полимера, оседая на мелe, экранируют его поверхность, препятствуя тем самым

коагуляции новых порций латекса. Естественно, что в случае более мелких частиц «насыщение» поверхности мела и связанное с этим прекращение коагуляции наступает при меньшем массовом соотношении модификатор : мел, что согласуется с экспериментальными данными.

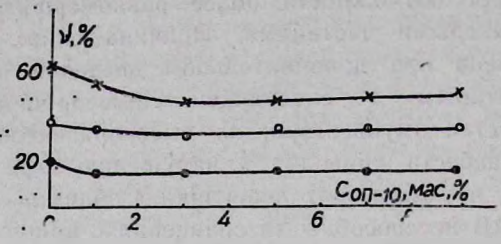


Рис. 1. Зависимость скорости коагуляции (v) латексов СКС—С (1), наирита Л-С (2), БН—ЗОК-2 (3) от содержания эмульгатора ОП-10.

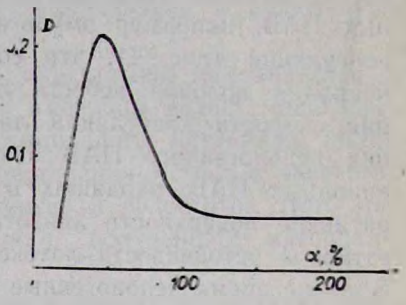


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (D) бензольных экстрактов окрашенного полистирола от степени насыщенности (α) исходных латексов.

При использовании в качестве модификаторов латексов сополимеров метилметакрилата с МАК [79] имеет место кажущаяся несогласованность с вышеизложенным—с увеличением содержания МАК максимальная степень модификации увеличивается. Однако противоречие здесь только внешнее, введение в макромолекулу звеньев МАК в этом случае приводит к увеличению диаметров латексных частиц, т. е., как и в предыдущем случае, чем мельче частицы, тем меньшей степени модификации удается достичь.

В отмеченных выше работах [74—79] описано и обсуждается [75, 76] изменение дисперсного состава порошка мела при модификации его полимерными латексами. В случае высокоэластичного полихлоропрена наблюдается сильное укрупнение частиц наполнителя [74], поливинилацетат, имеющий относительно низкую температуру стеклования (28°), уже способствует некоторой дезагрегации мела, образуя на кривой распределения частиц по размерам широкую моду с максимумом, смещенным в сторону меньших размеров. Такие полимеры, как полистирол [75, 76] и ПММА [79] способствуют сильной дезагрегации частиц мела, при этом распределение по размерам неоднородно—полимодально. Что касается бимодальности в случае сополимеров стирола, то в работе [75] выдвигается гипотеза, объясняющая это явление. Тримодальность при модификации полимерами ПММА в рамках этой гипотезы не может быть объяснена и требует дополнительных исследований.

Агломерация или дезагрегация частиц мела при модификации их полимерными латексами может быть связана как с полярностью используемых полимеров, так и с физическим состоянием макромолекул модификатора. Последнее представляется более обоснованным, поскольку ПММА и ПВА полярны, но по-разному влияют на дисперсность

мела. В пользу этого говорят и результаты электронно-микроскопического исследования морфологии полимерных покрытий на мелe [78, 79]. В первом случае латексные частицы соединены с поверхностью мела «точечными» контактами и практически не деформированы как и при модификации полистиролом [75], во-втором—полимерное покрытие имеет вид прерывистой пленки, латексные частицы сильно деформировались и коалесцировали, это говорит о хорошей смачиваемости мела полимером за счет большей сегментальной подвижности макромолекул ПВА в сравнении с ПММА.

Модификацию наполнителя полимерными латексами, которая приводит к дезагрегации частиц минеральной компоненты, удобно сочетать с полимеризационным наполнением с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя [77]. При этом достигается равномерное распределение частиц минерального порошка в полимерной матрице, что не достижимо при механическом смешении компонент композита.

При нанесении полимерного модификатора на поверхность наполнителя из латекса первой стадией процесса является хемосорбция части поверхностно-активного вещества на дисперсных частицах минерального порошка. Из этого следует, что если используемый эмульгатор не способен хемосорбироваться на наполнителе, то коагуляция латекса не будет наблюдаться, несмотря на наличие активных функциональных групп в макромолекулах. Способность же к хемосорбированию зависит от химической природы эмульгатора и наполнителя [3], а также от условий проведения реакции (например, от pH среды).

С целью проверки предположения о механизме коагуляции латексных модификаторов была осуществлена обработка наполнителей различной природы полимерными латексами, отличающимися характером эмульгатора (ионогенный или неионогенный), pH, а также содержащими метакриловую кислоту или без неё [76, 78]. Так, латексы полистирола и поливинилацетата, синтезированные в присутствии поливинилового спирта (неионогенный эмульгатор), не коагулируют на мелe, окислах хрома, алюминия, метасиликате кальция, перлите и туфе независимо от того, содержат полимеры карбоксильные группы или нет. Если в качестве эмульгатора использовать олеат натрия или Е-30, то на таких наполнителях, как мел, окись цинка, метасиликат кальция, на которых возможна хемосорбция анионоактивных ПАВ, коагуляция осуществляется и при наличии карбоксильных групп в полимере и в отсутствие их. Однако при проведении процесса в щелочной среде осаждения полимера не наблюдается, вероятно, из-за подавления обменной реакции между ПАВ и наполнителем. На окислах хрома, алюминия, перлите и туфе коагуляция не происходит в любом случае.

О десорбции эмульгатора с латексных частиц при контакте с твердой поверхностью и её определяющей роли в коллоидно-химическом взаимодействии полимерных латексов с минеральным порошком говорится и в одной из ранних работ по исследованию гетерокоагуляции полистирольного латекса на двуокиси титана [86]. Была ис-

следована зависимость количества адсорбированного полимера от степени адсорбционной насыщенности латексных частиц олеатом натрия. Наибольшая адсорбция наблюдалась при 30—40% насыщенности латекса эмульгатором. Увеличение содержания мыла в латексе способствует уменьшению адсорбции полимера на окиси титана, адсорбируется преимущественно олеат натрия, оставшийся в латексе эмульгатор достаточен для его стабилизации. В пользу этого говорит также и тот факт, что при использовании латексов со степенью насыщенности ~ 100% адсорбция полимера не зависит от неё и имеет минимальное значение (рис. 2). О величине адсорбции авторы судили по оптической плотности растворов окрашенного полистирола, полученных в результате экстракции с поверхности модифицированного наполнителя в аппарате Сокслетта.

Наиболее существенный вывод, вытекающий из полученных в [86] результатов, заключается в том, что характер модификации поверхности двуокиси титана в результате адсорбционного взаимодействия с латексом зависит от содержания в латексе ПАВ, показана избирательная адсорбция полимерных частиц или олеата натрия в зависимости от концентрации последнего.

В ряде работ [69, 72] изучено влияние модифицирования частиц мела карбоксилсодержащими сополимерами винилхлорида с акриловой кислотой на перерабатываемость и физико-механические свойства получаемых на основе модифицированного наполнителя композиционных материалов. В отличие от работы [71] авторами работы [69] обсуждается взаимосвязь размеров латексных частиц и максимальной степени модификации наполнителя. С уменьшением среднего диаметра частиц наблюдается снижение прироста массы наполнителя (т. е. степени модификации). Параллельно с модификацией из латексов авторами этой работы осуществлена обработка мела растворами тех же сополимеров в тетрагидрофуране. Электронно-микроскопические снимки поверхности различными способами модифицированных наполнителей показали, что при модификации из латексов полимерное покрытие имеет «бородавчатую» струкуту, в то время как при обработке мела раствором сополимера в тетрагидрофуране полимерное покрытие имеет вид гладкой сплошной пленки. Изменение содержания акриловой кислоты в обоих случаях не отражается на структуре полимерного покрытия. Исследование физико-механических свойств композиций на основе модифицированного мела показало, что они мало зависят от способа модификации. Это позволяет отдать предпочтение модификации из латекса как более технологичному и экологически целесообразному способу поверхностной обработки минерального дисперсного наполнителя.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что в настоящее время опубликовано значительное число работ, посвященных методам модификации поверхности дисперсных минеральных наполнителей, а также по применению таких наполнителей при создании полимерных композиций. Одним из наиболее перспективных способов модификации является нанесение полимера на поверхность

минеральной компоненты из латексов. Однако этому варианту поверхностной обработки посвящено наименьшее число работ. До сих пор нет единого мнения о механизме взаимодействия латексная частица—наполнитель. В то же время простота осуществления и широкий спектр предоставляемых возможностей модификации наполнителей нанесением полимеров из латексов позволяет надеяться на скорое развитие исследований в этой области и применение модифицированных наполнителей на практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Липатов Ю. С.* — Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977.
2. *Злобина В. А., Барутенок Р. И.* — Модификация наполнителей для термопластов. Обзорная информация. М., НИИТЭХим, 1977, 31 с.
3. *Толстая С. Н., Шабанова С. А.* — Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности. М., Химия, 1976, 176 с.
4. *Ребиндер М. М., Маркина А. Я.* — Пласт. массы, 1972, № 3, с. 68.
5. *Калинская Т. В., Иоффе Л. Н.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1977, № 6, с 21.
6. *Федоров В. Н., Степин С. Н., Яковлев А. Д.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1980, № 3, с. 2.
7. *Киселева Р. Л., Курыжова Л. В., Куликова А. Е.* — Пласт. массы, 1981, № 6, с. 42.
8. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* — Адсорбция полимеров. Киев, Наукова думка, 1972, 175 с.
9. *Липатов Ю. С.* — Коллоидная химия полимеров. Киев, Наукова думка, 1984, 344 с.
10. Пат. 3198647 (1965), США *Kress Bernard H.* - РЖХ 1966, 20С388П.
11. Пат. 127692 (1984), ПНР/*Gal, ski A., Kalinski R., Kryszewski M.* – РЖХ. 1985, 17Т92П.
12. Заявка 57-147530 (1982), Япония/*Дзосака Йосидзи, Морида Такамицу, Ивада Йосидзи, Утцуми Вао.*—РЖХ, 1983, 20С576П.
13. Пат. 1486 26 (1967), Фр./*Nicolas Sallin* – РЖХ 1968, 21С125П.
14. Заявка 159 842 (1975), ФРГ *Fincke H., Bohr H., Stieger S.* — Auszüge aus den Auslegeschriften, 1975 . 2
15. *Кити Хофу.* — Кобунси како, Polym Appl., 1983, v. 32, № 10, p. 48.
16. *Кухарская Э. В., Скорик Ю. И.* — Каучук и резина, 1966, № 10, с. 23.
17. Заявка 61-68973 1986, Япония/*Мотоёси Сиро, Сайто Нахи, Адзуо Тосио, Эбисуя Норицугу* — РЖХ, 1987, 10С244П.
18. Пат. 115 567 (1969). Великобр./*Durrant G., Feld R., Lowell E.* – РЖХ, 1970, 10 Т439П
19. Заявка 54-83035 (1979), Япония/*Сибасаки Хиродзи, Эдакава Сэцудзи, Хасэгава Хисаси, Мацубара Норихико, Окамото Йосинага.* — РЖХ, 1980, 10Т46П.
20. Заявка 54-23635 (1979), Япония/*Хасэгава Хисаси, Сибасаки Хиродзи, Эдакава Сэцудзи, Цикути Рёго.* — РЖХ, 1980, 7Т106П.
21. Заявка 54-45699 (1979), Япония/*Кондо Аки, Окава Варо, Хасэгава Хисаси, Сибадзаки Хиродзи, Эдагава Сэцудзи*—РЖХ, 1980, 5Т61П.
22. *Bissada Amir F., Anani Ali A.* — Rubber Chem. and Technol., 1981, v. 57, № 1, p. 1.
23. Заявка 53-2557 (1978), Япония/*Фурусава Йонемаса, Цукисака Рёго, Накасима Ясуо*—РЖХ, 1979, 1Т745П.
24. *Полушкин В. А., Бондарев А. И., Лапин В. В., Цетлин Б. Л.* — Колл. ж., 1976, № 3, с. 496.
25. Авт. свид. 528944 (1977), СССР/*Охрименко И. С., Столярова В. А., Егорова Н. А., Полонская Л. Г., Маковская Т. А.* — РЖХ, 1978, 4Т68П.

26. *Маховская Т. А., Столярова В. А., Охрименко Н. С.* — Лакокрасочные материалы и их применение, 1979, № 2, с. 20.
27. *Franck A.* — Makromolek. Chem., 1966, v. 96, p. 258.
28. Заявка 0132132 (1985), ЕПВ/*Wagner M. P., Tultz J. P., Krivak T. G.* — Auszüge aus den E. P., 1985, № 4.
29. Пат. 1156652 (1969), Великобр./*Anzdelle Derek Arnold* — РЖХ. 1970, 9С468П.
30. Заявка 56-26251 (1981), Япония/*Сасаки Цунетака, Камбари Микото, Ямада Хисаси*—Токкё кохо, 1981, № 3—657.
31. Заявка 56-17377 (1981), Япония/*Хоси Хирсои, Фуруя Син, Сугигива Кодзи, Идзуми Хироси*—Токкё кохо, 1981, № 3—435.
32. Заявка 53-35978 (1978), Япония/*Сахара Масао, Оиси Окиёси, Сайто Дзиро, Мори Ясуси.* — Токкё кохо, 1978, № 2—900.
33. Заявка 0172693 (1986), ЕПВ/*Den Hartog H. C., Walus A. N.* — Auszüge aus den E. P., 1986, № 9.
34. Пат. 3185989 (1963), США/*Jordan Merrill E.* — РЖХ, 1965, 3С264П.
35. Авт. свид. 37302 (1985), НРБ/*Ангелов М., Василева С., Миколова Е., Атанасов К.* — РЖХ, 1987, 3У242П.
36. Пат. 2110775 (1972), Фр./*Flaud P., Schuartsman S., Quemada D., Turdi M.* — РЖХ. 1973, 17С445П.
37. Пат. 4124562 (1978), США/*Yui Hiroshi, Hayama Kazuhide* — РЖХ, 1979, 17Т101П.
38. *Kiji J., Konishi H., Taninaka T., Okano T., Yamashita S.* — Angew. makromol. chem., 1983, v. 111, p. 53.
39. Пат. 3953230 (1976), США/*Norman G. Gaylord* — Official Gazette, 1976, v. 946, № 2.
40. Пат. 4071494 (1973), США/*Norman G. Gaylord* — Official Gazette, 1978, v. 966, № 5.
41. Пат. 4313761 (1982), США/*Norman G. Gaylord* — Official Gazette, 1982, v. 1016, № 1.
42. Заявка 1603300 (1981), Великобр./*Rattee I. D., Gones J. I.* — Abridgments, 1981, № 4834.
43. Пат. 3271356 (1966), США/*Roderburg G., Steenkenb* — РЖХ, 1968, 3С38 П.
44. Авт. свид. 31715 (1982), НРБ/*Аврамова В., Николова З., Иванова Д., Гочева В.* — РЖХ, 1983, 21Т86 П.
45. Авт. свид. 33212 (1983), НРБ/*Комитов П., Сярова А., Петков Л.* — РЖХ, 1984, 8Т1175 П.
46. Авт. свид. 33210 (1983), НРБ/*Комитов П., Симеонов И., Петков Л., Вълчанова К., Михайлов Д., Серафимов Б.* — РЖХ, 1984, 8Т1037 П.
47. Пат. 1046355 (1966), Великобр./*Johnson James Allen* — РЖХ, 1967, 16С65 П.
48. Авт. свид. 475638 (1975), СССР/*Шутер Л. М., Берлин А. А., Берлинская Р. М., Спорягин Э. А., Сироштан Т. П., Шевченко И. И., Борзенко В. И.* — РЖХ, 1976, 15Т51 П.
49. Пат. 4485245 (1984), США/*Jakubowski J., Pelletier R.* — РЖХ, 1985, 6У212П.
50. Пат. 3228902 (1966), США/*Talalay A., Willson E.* — РЖХ, 1967, 14С589П.
51. Пат. 26675 (1963), Япония/*Оно Кэйдзо, Аримура Хироси*—РЖХ, 1967, 6С668 П.
52. Пат. 4143026 (1978), США/*Panek P., Waditsch P., Ritter W., Tacke P.* — Official Gazette, 1979, v. 980, № 1.
53. Авт. свид. 38402 (1985), НРБ/*Ангелов Н., Василева С., Миколова В., Атанасов М.* — РЖХ, 1986, 13У271 П.
54. Синтетический каучук/под ред. Уитби Г. С., пер. с англ., Л., 1957.
55. *Крылова И. А., Зубов П. И., Поспелова К. А., Коврижко Л. Ф., Гостев М. М.* — Усиление каучука на стадии латекса. М., Наука. 1966, с. 103.
56. *Филинов Г. П., Титов А. П., Корбанова З. И., Маткина Э. И., Котов В. В., Сухомлинов В. Б., Шестакова О. Г., Бобровский Л. К.* — Кучук и резина, 1965, № 3, с. 6.
57. *Кантор Ф. С., Гусева В. И.* — Каучук и резина, 1967, № 7, с. 8.
58. Усиление эластомеров/под ред. Крауса Дж., пер. с англ. М., 1968.

59. Производство, свойства и применение саже- и сажемаслонаполненных каучуков эмульсионной и растворной полимеризации. Обзорная информация. ЦНИИТЭНефтехим, М., 1973.
60. Пат. 51-43851 (1976), Япония/*Танака Мицуру, Маруяма Акио, Ито Хидео.* — РЖХ, 1978, 9Т579 П.
61. Пат. 3272768 (1966), США/*Jeffa David George.* — РЖХ, 1968, 4С63 П,
62. Заявка 2179665 (1987), Великобр./*Sutherland J. D., Gauslad K.* — РЖХ, 1987, 22У238П.
63. Пат. 35775 (1972), Япония/*Уэда Кадзуо.* — РЖХ, 1973, 12С343 П.
64. Авт. свид. 475386 (1975), СССР/*Шутер Л. М., Берлин А. А., Спорягин Э. А., Сироштан Т. П., Шевченко И. И., Борзенко В. И.* — РЖХ, 1976, 14Т57 П.
65. Пат. 48-35343 (1973), Япония/*Такамацу Хидеаки, Мурасима Току*—РЖХ, 1974, 14С518 П.
66. Авт. свид. 761499 (1980), СССР/*Злобина Б. А., Кербер М. Л., Гилимьянов Ф. Г., Балыкина М. В., Лонь Л. Б., Сонин Б. А.* — Бюлл. изобр., 1980, № 33.
67. *Еркова Л. Н., Лазарев С. Я., Скворцова Т. А., Коновалова И. Н.* — ЖПХ, 1981, т. 54, № 10, с. 2354.
68. Авт. свид. 914885 (1982), СССР/*Овчинников А. А., Езриелев А. И., Марченко В. С., Уткина Л. В., Дудин В. П., Хлыбов В. И., Быстров В. И.*—Бюлл. изобр., 1982, № 11.
69. *Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. Н., Батуева Л. И., Юсипова Х. А., Гузеев В. В., Борт Д. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А.* — Пласт. массы, 1985, № 1, с. 50.
70. Пат. 24075 (1986), ГДР/*Krüger E., Muller U., Pottersdorf S., Thummer A.*— РЖХ, 1987, 12У2 7П.
71. *Воскресенская Н. И., Кострыкина Г. И., Захаров Н. Д., Соснина И. А.* — Каучук и резина, 1986, № 5, с. 20.
72. Авт. свид. 1281576 (1987), СССР/*Заводчикова Н. Н., Попов В. А., Кубовская Н. И., Яновский Д. Н., Батуева Л. И., Юсипова Х. А., Гузеев В. В., Борт Д. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А.* — РЖХ, 1987, 22У236П.
73. *Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.*—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 757.
74. *Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Бошнякова А. И., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 5, с. 237.
75. *Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Исабекян С. Е., Акопян Л. А.* — ДАН АрмССР, 1987, т. 85, с. 212.
76. *Айрапетян С. М., Айвазян Г. Б., Исабекян С. Е., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.*— Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 11, с. 693.
77. *Айвазян Г. Б., Айрапетян С. М., Бадалян А. К., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.*— Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 8, с. 508.
78. *Айрапетян С. М., Покрикян Г. В., Бадалян А. К., Исабекян С. Е., Израелян В. Р., Акопян Л. А.* — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 392.
79. *Даниелян А. В., Айрапетян С. М., Исабекян С. Е., Израелян В. Р., Акопян Л. А., Мацоян С. Г.* — Пласт. массы, 1989, № 6, с. 60.
80. *Новый Дж. Р.* — Латекс в технике. Л., ГХИ, 1962, 896 с.
81. *Нейман Р. Э.* — Коагуляция синтетических латексов. Воронеж, Воронежский ун-т, 1967, 187 с.
82. *Шестиков В. П., Овчинников С. Г.* — Каучук и резина, 1962, № 7, с. 35.
83. *Baglioni P., Cosciaro R.* — J. Phys. Chem., 1987, v. 91, p. 4020.
84. *Елисеева В. И.* — Полимерные дисперсии, М., Химия, 1980, 294 с.
85. *Зонтаг Г., Штренге К.* — Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л., Химия, 1973, 152 с.
86. *Шабанова Н. А., Александрова Е. М.* — Колл. ж., 1966, т. 28, № 1, с. 139.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 202—204 (1990 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124.2'7:541.64

ВЛИЯНИЕ МОНОМЕРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНИЦИИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА—ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИН

Г. С. СИМОНЯН, Б. М. СОГОМОНЯН, Ж. А. ПОГОСОВА и Э. Р. САРУХАНЯН
Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1989

Ранее было показано, что эффективность инициирования (F) полимеризации акрилонитрила (АН) в диметилформамиде (ДМФ) [инициатор пероксид бензоила (ПБ)—фенилдиэтаноламин (ФДЭолА)] [1] больше таковой для полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе [2]. С другой стороны, в случае стирола (Ст) [инициатор ПБ—диметиланилин (ДМА)] F увеличивается при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в растворе в ДМФ [3]. Эти данные из-за различий в исследуемых системах не сопоставимы и не позволяют оценить роль мономера.

Настоящее сообщение посвящено изучению влияния мономеров на эффективность инициирования системой ПБ—ФДЭолА. В качестве мономеров выбраны АН, ММА, Ст, винилацетат (ВА) и хлоропрен (ХП).

Мономеры и инициаторы очищали по известным методикам [4]. Полимеризацию проводили в растворе ДМФ при 313 К, когда можно пренебречь термическим разложением ПБ. Скорость полимеризации определяли дилатометрически, скорость инициирования—методом ингибиторов в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксила. F определяли методом, предложенным в работах [2, 5].

Опыты показали, что закон скорости полимеризации в ДМФ, инициированной системой ПБ—ФДЭолА, для пяти мономеров имеет вид:

$$W_{пм} = K_{эф}[ПБ]^{0,5}[ФДЭолА]^{0,5}[АН],$$

а скорость инициирования —

$$W_{ин} = K_{ин}[ПБ][ФДЭолА].$$

Полученные значения $K_{эф}$ и $K_{ин}$ приведены в таблице.

Таблица

Кинетические параметры полимеризации АН, ММА, ВА, ХП и Ст в растворе ДМФ. Концентрация мономеров 1,5М

Мономер	АН	ММА	ВА	ХП	Ст
$10^4 \cdot K_{эф}\ M^{-1}\ c^{-1}$	19	23	15,4	3	1,9
$10^4 \cdot K_{ин}\ M^{-1}\ c^{-1}$	15	10,5	7,4	6,7	4,1
F %	30	35	2,5	18,2	4,2

По константам скорости инициирования мономеры располагаются в следующем ряду: АН>ММА>ВА>ХП> Ст. Подобный ряд был получен также для системы ПБ—триэтаноламин при полимеризации ММА, ВА, и Ст (ММА>ВА>Ст) [6]. Сопоставляя значения скорости инициирования с различными физико-химическими характеристиками мономеров, автор приходит к заключению, что основность мономера играет определяющую роль. По данным работы [7] для системы ПБ—ДМА в указанных мономерах скорость реакции инициирования определяется полярностью мономера. При увеличении числа мономеров в рассматриваемых рядах найденные в работах [6, 7] корреляции нарушаются. По нашему мнению, причина заключается в том, что в результате взаимодействия растворитель-мономер [8], влияния растворителя и мономера на распад ПБ [9, 10], на активность амина в комплексообразовании с ПБ [6, 11], а также на константу стойкости комплекса ПБ-амин [5, 6] мономер может влиять как на $K_{\text{расп}}$, так и на F и, следовательно, на $K_{\text{ин}}$, поскольку $K_{\text{ин}} = 2FK_{\text{расп}}$.

Взаимодействие ПБ с третичными аминами через КПЗ приводит, помимо радикалов $PhCOO^{\cdot}$ и $Ph^{\cdot}$, к образованию аминных радикалов. Радикалы выходят из клетки как в результате диффузии, так и за счет реакции с окружающей средой (растворитель, мономер):

$$\overline{R^{\cdot}, R^{\cdot}} + R'H \xrightarrow{K_9} R^{\cdot} + RH + R^{\cdot\prime},$$

где R·--Амин·, $PhCOO^{\cdot}$, $Ph^{\cdot}$

Интересно отметить, что ряды мономеров по $K_{\text{ин}}$ и F отличаются последовательностью. Мы находим, что ряд мономеров по F—ММА>АН>ХП>Ст>ВА, характеризует эффективность их действия на выход радикалов из клетки.

Отсутствие корреляции между эффективностью инициирования системой ПБ—ФДЭолА и свойствами указанных мономеров, например, их основностью и полярностью, следовало ожидать, т. к. в клетке имеются аминные, бензоатные и фенильные радикалы, которые по-разному взаимодействуют с мономерами.

По литературным данным [12], по скоростям реакций $PhCOO^{\cdot}$ + М мономеры располагаются в ряд АН > ММА > ВА > Ст, который совпадает с рядом мономеров по $K_{\text{ин}}$ в нашем случае с инициированием полимеризации бинарной системой ПБ—ФДЭолА.

По-видимому, отличие ряда мономеров по F—следствие различного влияния мономеров на бензоатные и аминные радикалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Симонян Г. С., Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М.* — Кин. и кат., 1987, т. 28, вып. 1, с. 198.
2. *Бейлерян Н. М., Погосова Ж. А.* — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 2, с. 83.
3. *Симонян Г. С.* — Кинетика полимеризации акрилонитрила в растворе, инициированной окислительно-восстановительной пероксид бензоила-амино-спирты. Автореферат. дисс. на соиск. уч. канд. хим. наук. Ереван, 1988.
4. *Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М.* — Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., Химия, 1972.

5. *Бейлерян Н. М.* — Системы амин-перекись как источник свободных радикалов и своеобраз. инициат. радикал. полимеризации. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1974.
6. *Согомонян Б. М.* — О роли растворителя в реакции перекиси бензоила с триэтаноламином. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1977.
7. *Margaritova M. F., Stavrova S. D., Trubitsyna S. N., Medvedev S. S.* — J. Polym. Sci., 1967. C № 16. Part 4. p. 2251.
8. *Саруханян Э. Р., Симонян Г. С.* — Арм. хим. ж., 1987. т. 40, № 2. с. 99.
9. *Трубицына С. И., Исламов И., Аскаров М. А.* — ДАН УзбССР. 1976. № 8. с. 32.
10. *Вартапетян О. А., Чалтыкян О. А., Хачатрян С. А.* — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 9, с. 735.
11. *Ставрова С. Д., Чихачев И. П., Маикова Т. А.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974, т. 17, № 6, с. 886.
12. *Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H.* — Macromol. Chem. Rapid Commun. 1982. v. 3, p. 533.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 204—210 (1990 г.)

К ПОРЯДКЕ ДИСКУССИЙ

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ГЕТЕРОЛИЗОМ СВЯЗИ С-НУКЛЕОФУГ И РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

А. А. ГЕВОРКЯН и А. С. АРАКЕЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1989

Дихотомия региоселективности элиминирования объясняется наличием двух типов движущих сил реакции: в молекулах элиминирующих HX (где X—нуклеофугная группа) по правилу Зайцева решающим является электромерный эффект (эффект сопряжения), а в молекулах, элиминирующих по правилу Гофмана—индукционные эффекты заместителей [1]. Эти представления Ингольда и сотр. (хотя и в несколько модернизированной форме [2—9]) нашли всеобщее признание и широко применяются в органической химии.

Однако более близкое рассмотрение литературных данных показывает, что существует множество фактов [10—12], которые трудно объяснить классическими представлениями Ингольда [1—9]. Так, в γ-галогеналкиловых эфирах, в которых, согласно [1—9], должен был преобладать эффект сопряжения, элиминирование HX (X=галоген) приводит к гомоаллиловым, а не аллиловым эфирам. Аналогично ведет себя большое число других молекул, содержащих соседние группы с p-электронами (p-эффект) [5—12]. Кроме того, выяснилось, что экспериментально не обоснована версия о том, что за региоселективность депротонирования карбкатионоидных частиц ответственны термодинамическая устойчивость переходного состояния и эффект сопряжения [13, 14].

Анализ этого литературного материала и большого ряда данных по элиминированию в ряду производных углеводородов привел нас к

5. *Бейлерян Н. М.* — Системы амин-перекись как источник свободных радикалов и своеобраз. инициат. радикал. полимеризации. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1974.
6. *Согомонян Б. М.* — О роли растворителя в реакции перекиси бензоила с триэтаноламином. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1977.
7. *Margaritova M. F., Stavrova S. D., Trubitsyna S. N., Medvedev S. S.* — J. Polym. Sci., 1967. C № 16. Part 4. p. 2251.
8. *Саруханян Э. Р., Симонян Г. С.* — Арм. хим. ж., 1987. т. 40, № 2. с. 99.
9. *Трубицына С. И., Исламов И., Аскаров М. А.* — ДАН УзбССР. 1976. № 8. с. 32.
10. *Вартапетян О. А., Чалтыкян О. А., Хачатрян С. А.* — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 9, с. 735.
11. *Ставрова С. Д., Чихачев И. П., Маикова Т. А.* — Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1974, т. 17, № 6, с. 886.
12. *Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H.* — Macromol. Chem. Rapid Commun. 1982. v. 3, p. 533.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 204—210 (1990 г.)

К ПОРЯДКЕ ДИСКУССИЙ

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ГЕТЕРОЛИЗОМ СВЯЗИ С-НУКЛЕОФУГ И РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

А. А. ГЕВОРКЯН и А. С. АРАКЕЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1989

Дихотомия региоселективности элиминирования объясняется наличием двух типов движущих сил реакции: в молекулах элиминирующих HX (где X—нуклеофугная группа) по правилу Зайцева решающим является электромерный эффект (эффект сопряжения), а в молекулах, элиминирующих по правилу Гофмана—индукционные эффекты заместителей [1]. Эти представления Ингольда и сотр. (хотя и в несколько модернизированной форме [2—9]) нашли всеобщее признание и широко применяются в органической химии.

Однако более близкое рассмотрение литературных данных показывает, что существует множество фактов [10—12], которые трудно объяснить классическими представлениями Ингольда [1—9]. Так, в γ-галогеналкиловых эфирах, в которых, согласно [1—9], должен был преобладать эффект сопряжения, элиминирование HX (X=галоген) приводит к гомоаллиловым, а не аллиловым эфирам. Аналогично ведет себя большое число других молекул, содержащих соседние группы с p-электронами (p-эффект) [5—12]. Кроме того, выяснилось, что экспериментально не обоснована версия о том, что за региоселективность депротонирования карбкатионоидных частиц ответственны термодинамическая устойчивость переходного состояния и эффект сопряжения [13, 14].

Анализ этого литературного материала и большого ряда данных по элиминированию в ряду производных углеводородов привел нас к

выводу о том, что более важным и определяющим региоселективность элиминирования фактором является нуклеофильная активность электронов связи β-CH. Эта версия находится в полном соответствии с данными литературы [15] (в том числе квантово-химических расчетов [16]), согласно которым, элиминирование является своего рода реакцией нуклеофильного замещения. Наглядной иллюстрацией этого воззрения стало недавно предложенное обобщенное правило элиминирования [11] и предсказание скрытого α-эффекта [17].

Исходя из этого нам казалось логичным ожидать существование некоей аналогии и в поведениях ионных интермедиатов (ионных пар), образующихся в ходе реакций замещения и элиминирования. В частности, предполагалось, что ионные пары (ИП) в реакциях элиминирования проявят такую же дихотомию поведения, какую они проявляют в регио- и стереохимии нуклеофильного замещения у тетраэдрического [1—5, 18,19], в том числе и аллильного атомов углерода [20, 21]: из контактных ионных пар ($ИП_к$) образуются одни соединения (инверсия конфигурации, продукты α-аллильного замещения), а из сольватно-разделенных ионных пар ($ИП_{ср}$)—другие (рацемизация, продукты α- и γ-аллильного замещения, инверсия конфигурации двойной связи). В частности, могло случиться, что ожидаемая аналогия обнаружилась бы в региохимии элиминирования: из $ИП_к$ могли получиться одни, а из $ИП_{ср}$ —региоизомерные этиленовые соединения.

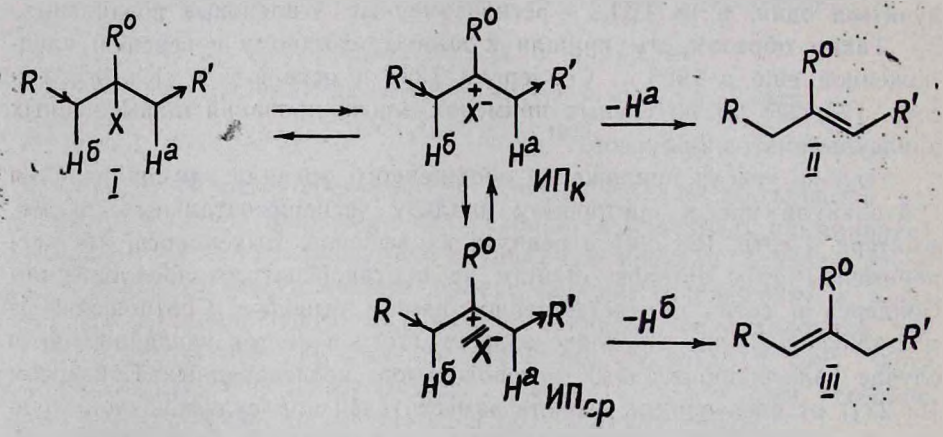
Таким образом, мы пришли к выводу, сходному с версией, предложенной еще в 1960 г. Сондерсом [22] и оспоренной Колтером и сотр. [23, 24] на модельных примерах элиминирования *п*-замещенных арилсульфонатов 2-алкенов.

Однако успехи приложения обобщенного правила элиминирования подтолкнули нас к повторному анализу экспериментальных данных Колтера и сотр. [23, 24] и ревизии их выводов. Выяснилось, что эксперименты этих авторов ничуть не противоречат ни предложениям Сондерса и сотр., ни (естественно) нашим выводам. Соотношение 1- и 2-алкенов вполне отчетливо зависит (хотя и не так наглядно, как в случае галогенпроизводных углеводородов, исследованных Сондерсом [6, 22]) от электронных свойств заместителей арилсульфонатной группы; в случае электроноакцепторных заместителей большей частью образуются 2-алкены, а в случае электронодонорных, наоборот, 1-алкены. Иначе говоря, как и в случае галогенпроизводных углеводородов [1—9], субстраты, содержащие хорошие нуклеофуги (электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре арилсульфонатной группы), предпочтительно дают зайцевские продукты, а те из них, которые имеют худшие нуклеофуги (электронодонорные заместители в ароматическом ядре арилсульфонатной группы)—гофмановские продукты элиминирования.

Таким образом, устранилось то сомнение, которое, по всей вероятности, долгие годы мешало поиску закономерностей на базе успехов, достигнутых в области модельной реакции нуклеофильного замещения. Повторный анализ литературных данных в свете этого воззрения показывает, что, по всей вероятности, ожидаемая закономерность

действительно обнаруживается. Проявляется она у множества молекул [1—13, 22—45], которые можно моделировать той же общей формулой, что была предложена ранее для объяснения обобщенного правила элиминирования [11]. По нашему мнению, достаточно убедительным доводом в пользу этого предположения является то, что одни молекулы общей формулы I образуют этилены II, а другие—III; причем этиленны II образуют те из них, в которых заместители R, R° и R′, а также условия реакции благоприятствуют задержке гетеролиза связи С-нуклеофуг на стадии образования $ИП_к$.

Соответственно предпочтительное образование этиленов III наблюдается в случаях, когда структурные факторы молекул I и условия эксперимента содействуют дальнейшему гетеролизу и переходу $ИП_к$ в $ИП_{ср}$. Поскольку наблюдается изменение региоселективности в зависимости от применяемых условий (в гидроксилсодержащих растворителях растет доля образования этиленов III, а в полярных апротонных растворителях—этиленов II), логичней утверждать, что изменение условий реакции приводит к сдвигу равновесия $ИП_к \rightleftarrows ИП_{ср}$ вправо или влево, а относительные количества этиленов II и III качественно соответствуют доле каждой из ионных пар в реакционной среде; трансформация $ИП_к$ в $ИП_{ср}$ равносильна замене плохой нуклеофугной группы на более хорошую и наоборот.



Наблюдаемая картина аналогична той, что наблюдается в аммониевых солях, в которых гетеролиз связи С-аммонио идет с трудом, т. е. останавливается на стадии образования $ИП_к$, вместе с нуклеофугом удаляется более кислый H^a атом водорода, в галогенопроизводных же, в которых легко происходит трансформация $ИП_к \rightarrow ИП_{ср}$, вместе с нуклеофугом отщепляется гидридноподвижный $H^б$ атом водорода [11].

Другой заслуживающий внимания вывод—это то, что ориентация электронов связей С—H^a и С—$H^б$ для погашения возникающего электронного дефицита на соседнем атоме углерода происходит лишь после того, как образуется $ИП_{ср}$. Такой вывод следует из того факта, что не наблюдается однотипной зависимости региоселективности элиминирования от протонной или гидридной подвижности отщепляющихся атомов водорода. «Готовность» электронов к «нуклеофильному

замещению уходящей группы больше у $H^б$, чем у $H^а$ атома водорода; она у $H^б$ понижена из-за электроноотгягивающего влияния заместителя R′ и повышена у $H^б$ содействующим эффектом электронодонорного заместителя R. Поэтому для повышения нуклеофильной активности электронов $H^а$ требуется какое-то дополнительное содействующее влияние. Такой эффект, как правило, оказывает основание, которое в зависимости от степени гетеролиза связи С—Х акцептирует протон $H^а$ частично или полностью, т. е. столько, сколько нужно для содействия образования $ИП_{ср}$ по связи С—Х и дальнейшему нуклеофильному замещению и образованию кратной связи. Собственно говоря, в таком же содействии нуждаются и электроны связи С—$H^б$. Только в этом случае нет столь большой необходимости значительного или полного удаления протона $H^б$, какое требуется в случае $H^б$. Вот почему в случаях, когда заместители R и R° наделены достаточно сильной электронодонорностью, а R′ не в состоянии противодействовать заметному гетеролизу связи С—Х (до образования $ИП_{ср}$), наблюдается дегидрогалогенирование даже под влиянием кислот [25, 48] и их водных растворов [49]. Надо полагать, что анионы кислот взаимодействуют с одинаковой силой как с $H^а$, так и с $H^б$ и индуцируют почти одинаковую нуклеофильность электронам этих связей С—Н. В случае $H^б$ она оказывается достаточной для реализации реакции, а в случае $H^а$ —нет; причиной тому содействующий эффект электронодонорного заместителя в первом случае и противодействующий эффект электроноакцепторного заместителя—во втором. В одном случае ориентация электронов $H^б$ предопределяется внутренними силами, в другом—удается это сделать путем эффективного вмешательства извне—действием основания.

Факт кислотно-каталитического дегидрогалогенирования [25, 48, 49] обычно объясняется тем, что в промежуточно образовавшейся ионной паре ионы галогена играют роль сильного основания [25], акцептора протона. Правомочность этой точки зрения была доказана неоднократно [50] путем проведения дегидрогалогенирования галогенидами металлов и аммония в аполярных растворителях. Причем при этом наблюдается региоселективность, свойственная депротонированию $ИП_{ср}$, т. е. с участием гидридно-подвижного атома водорода. Однако имеются данные, которые говорят о том, что возможно депротонирование и с участием более кислого атома водорода катионоидной частицы. Такими примерами являются фрагментации типа реакции Чугаева и родственных им превращений [33]. По всей вероятности, будучи плохим нуклеофугом, в таких молекулах уходящая группа с трудом образует $ИП_{ср}$ и в основном депротонируется более кислый β-протон. Вот почему в таких молекулах обнаруживается иная региоселективность, чем наблюдается при кислотной дегидратации соответствующих спиртов [1—9].

Известны и случаи «аномальной» «кислотной» дегидратации самих спиртов, приводящей к преимущественному образованию антизайцевских продуктов [14, 34, 36, 43, 47]. Такая региоселективность обнаруживается при дегидратации спиртов под влиянием оксида то-

рия [34, 43], а также особым образом обработанного оксида алюминия [43]. В свете вышеизложенного логично считать, что дегидратация в этих случаях наступает на стадии образования $ИП_к$, а не $ИП_{ср}$, как это наблюдается в случае более эффективных кислотных катализаторов (H_2SO_4, H_3PO_4 и т. д.) [51].

Здесь заслуживают обсуждения и некоторые иллюстративные примеры дегидратации β-гидроксикислот. Известно, что они гладко дегидратируются основанием в α, β-непредельные кислоты [36]. Очевидно, что нуклеофугность β-гидроксильной группы системы обнаруживается лишь после того, как в вицинальном к ней положении возникает карбанионный центр.

Картина иная в случае кислотной дегидратации этих кислот. Оказывается, карбкатион, который, по всей вероятности, образуется в виде ионной пары ($ИП_к$ или $ИП_{ср}$), депротонируется не столь селективно и не в том направлении, какое наблюдается в случае дегидратации основанием. Например, при дегидратации этилового эфира 2-метил-3-этил-3-гидроксипентановой кислоты пентоксидом фосфора и гидросульфатом калия в основном (72 : 28) получается не сопряженный, более замещенный и более устойчивый α, β-непредельный эфир, а его β, γ-непредельный изомер [36]. Указывается также, что в аналогичных условиях вторичные β-гидроксильные группы предпочтительно дегидратируются в α, β-непредельные соединения. Это значит, что в последнем случае, когда нет содействующего эффекта одной из алкильных групп, гетеролиз останавливается на стадии образования $ИП_к$ и вместе с нуклеофугом уходит более кислый из соседних с карбоцентром атом водорода.

На основе изложенных воззрений получает логическую интерпретацию также ряд других аномалий реакции элиминирования: ускорение элиминирования хлористого водорода из хлорэтилбензолов как введением электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей в ароматическое ядро [52], независимость региохимии отщепления от конфигурации стереоизомеров (трео- и эритро-форма) [53, 54] и т. д.

Обсуждение примеров, поведение которых соответствует изложенным здесь воззрениям, можно продолжить. Но ограничимся приведенным, поскольку даже они вполне достаточны для того, чтобы заметить ту зависимость, которая существует между степенью гетеролиза связи С-нуклеофуг и региоселективностью элиминирования. Эти представления могут оказаться полезными как для понимания многих экспериментальных фактов, так и для планирования новых синтезов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ингольд К.* — Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973, гл. 9.
2. *Беккер Г.* — Введение в электронную теорию органических реакций. М., Мир, 1977, гл. 5.
3. *Керри Ф., Сандберг Р.* — Углубленный курс органической химии. Книга I. М., Химия, 1981, гл. 5, 6.

4. *Днепровский А. С., Темникова Т. И.* — Теоретические основы органической химии. Л., Химия, 1979, гл. 11, 12.
5. *Lowry Th. H., Richardson K. Sch.* — Mechanism and theory in organic chemistry. Harper and Row, 1976, Chapter 5 and 7.
6. *Saunders W. H., Cockerill A. F.* — Mechanisms of elimination reactions. N. Y., 1973.
7. *Cockerill A. F., Harrison* — Chemistry of double bonded functionel grups, pt. 1, S. Patai, N. Y., 1977. p. 155.
8. *Алескеров М. А., Юфит С. С., Кучаров В. Ф.* — Усп. хим., 1978, т. 47, вып. 2, с. 235.
9. *Яновская Л. А.* — Современные теоретические основы органической химии. М., Химия, 1978, гл. 3.
10. *Геворкян А. А.* — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 2, с. 81.
11. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Косян С. М.* — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. 8, с. 1660.
12. *Fischer W., Grob S. A.* — Helv. chim. Acta, 1978, v. 61, № 8, p. 2336.
13. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Косян С. М.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 3, с. 163.
14. *Curry M. J., Stevens J. D.R.* —. J. Chem. Soc., Perkin, Pt. 1, 1980, p. 1756.
15 *Ingold C. K.* — Proc. Chem. Soc., 1962. p. 265.
16. *Buch R. D., Badger R. C., Lang T. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 11, p. 2845.
17. *Сирсян М. С., Петросян К. А., Аракелян А. С., Геворкян А. А.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 3, с. 126.
18. *Белецкая И. П.* — Усп. хим., 1975, т. 44, вып. 12, с. 2205.
19. Ions and Ion Pairs in organic Reactions. Ed. M. Szwarc, N. Y.—L.—I.—T., 1974, v. 2, p. 248.
20. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Косян С. М., Сафаров М. Г., Ибатуллин У. Г.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 117.
21. *Казарян П. И., Авакян С. В., Геворкян А. А.* — ЖОрХ, 1986, т. 22, вып. 7, с. 1378.
22. *Saunders W. H., Fahrenholtz S. R., Lowe J. P.* — Tetrah. Lett., 1960, v. 18, № 1, p. 1.
23. *Colter A. K., Johnson R. D.* — J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 17, p. 3289.
24. *Colter A. K., McKelvey R. R.* — Can. J. Chem., 1965, v. 43, № 5, p. 1282.
25. *Cram D. J., Sahyun M. R. V.* — J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 9, p. 1257.
26. *Chiao W.-B., Saunders W. H.* — J. Org. Chem., 1980, v. 45, № 7, p. 1319.
27. *D'Incan E., Viout P.* — Tetrah., 1984, v. 40, № 18, p. 3413.
28. *Kleboom A. P. G.* — Chem. and Ind., 1978, № 12. p. 434.
29. *Zavada J., Pankova M.* — Coll. Czech. Chem., 1977, v. 42, № 12, p. 3421.
30. *Zavada J., Pankova M.* — Coll. Czech. Chem., 1977, v. 42, № 12, p. 3439.
31. *Machkova Z., Zavada J.* — Coll. Czech. Chem., 1981, v. 46, № 4, p. 833.
32. *Bartsch R. A., Bannett J. F.* — J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 2, p. 408.
33. *DePuy C. H., King R. W.* — Chem. Rew., 1960, v. 60, № 5, p. 431.
34. *Максимов А. И., Левицкий И. И., Миначев Х. М.* — Изв. АН СССР, 1979, № 5, с. 1033.
35. *Whitesell J. K., Matthews R. S.* — J. Org. Chem., 1977, v. 42, № 21, p. 3443.
36. *Шрайнер Р.* — Органические реакции. Адамс Р., Сб. I. 1948, М., ИЛ, с. 9.
37. *Molnar A., Bartok M.* — Tetrah., 1987, v. 43, № 1, p. 131.
38. *Branderberg W., Galat A.* — J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 8, p. 3275.
39. *Schinz H., Schappi G.* — Helv. chim. Acta, 1947, v. 30, № 6, p. 1483.
40. *Физер Л., Физер М.* — Реагенты для органического синтеза. М., Мир, 1970, т. 1, с. 325.
41. *Bunnett J. F., Davis G. T., Tanida H.* — J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 9, p. 1606.
42. *Bailey W. J., Hale W. F.* — J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 3, p. 647.

43. *Фрейдлин Л. Х., Шарф В. З., Абдумавлянова В. Ш.* — Изв. АН СССР, 1971, № 10, с. 2308.
44. *Bartch R. A., Kelly C. F., Prass G. M.* — J. Org. Chem., 1971, v. 36, № 5, p. 662.
45. *Miller D. J., Saunders W. H.* — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 22, p. 6749.
46. *Pryor W. A., Church D. F., Govindan C. K., Crank G.* — J. Org. Chem., 1982, v. 47, № 1, p. 159.
47. *Davis B. H.* — J. Org. Chem., 1982, v. 47, № 5, p. 900.
48. *Coclvera M., Winstein S.* — J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 11, p. 1702.
49. *Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Геворкян А. А.* — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 6, с. 1311.
50. *McLennan D. J.* — Tetrah., 1975, v. 31, № 24, p 2999.
51. *Бюлер К., Пирсон Д.* — Органические синтезы. М., Мир, 1973, ч. 1, с. 86.
52. *Hasan T., Sims L. B., Fry A.* — J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 105, № 12, p. 3967.
53. *Kwart H., Wilk K. A.* — J. Org. Chem., 1935, v. 50, №17, p. 3038.
54. *Sahyun M. R. V., Cram D. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 9, p. 1263.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 210—211 (1990 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНИТИ

УДК 547.91+547.972+581.192

ОЛЕАНОЛОВАЯ КИСЛОТА И ФЛАВОНОИДНЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ZIZIPHORA CLINOPODIOIDES LAM.

Г. Б. ОГАНЕСЯН, А. М. ГАЛСТЯН, Э. ГАЧ-БАЙТЦ и В. А. МНАЦАКАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Центральный исследовательский институт химии ВАН, Будапешт

С целью изучения химического состава зизифоры пахучковидной (Zisiphora clinopodioides Lam., Lamiaceae), препараты которой обладают биологической активностью, мы провели исчерпывающее экстрагирование метанолом (80%) воздушно-сухой надземной части растения, собранной в фазу цветения в окрестностях села Джил Красносельского района Армянской ССР.

Из растворимой в ацетоне части осадка А, выпавшего при сгущении водно-метанольного экстрата КХ на СГ, выделили соединение I, которое по окрашиванию треххлористой сурьмой (ТСХ), поглощению в УФ свете в серной кислоте (310 *нм*), поглощению в ИК спектре и масс-спектрометрической фрагментации (ионы с m/z 248, 207, 203, 189, 133) было отнесено к пентациклической тритерпеновой оксикислоте олеан(урс)-12-енового типа.

Наличие в спектре ПМР соединения I сигналов протонов семи метильных групп в виде синглетов в области 1,13—0,75 м. д., анализ тонкой структуры ИК спектра в области 1400—1200 $см^{-1}$ и хроматографическое сравнение с подлинным образцом олеаноловой кислоты позволило идентифицировать соединение I как олеаноловую кислоту с т. пл., характерной для C_{18}—H_3, C_{17}—$COOH_3$ стереоизомера.

Из не растворимой в ацетоне части осадка А ацетилированием и

последующей КХ на СГ были выделены перацетаты II—IV. Кислотным гидролизом установлено для каждого наличие гликозильного и рамнозильного фрагмента (БХ), а также соответственно агликонов: хризина (V), акацетина (VI) и диосметина (VII). Структурная идентификация соединений V—VII осуществлена на основании данных УФ и масс-спектров, а также непосредственным сравнением с подлинными образцами (ТСХ, т. пл.).

Анализ спектров ^{1}H и ^{13}C ЯМР и масс-спектрометрическая фрагментация перацетатов II—IV показали, что глюкозильный и рамнозильный фрагменты, объединенные в рутинозу, присоединены в перацетатах β-гликозидной связью с С-7-О агликона. Таким образом, II является гептаацетатом 7-О-рутинозида хризина, III—гептаацетатом линарина и IV—октаацетатом диосмина.

Библ. ссылок 26

Поступило 4 VII 1989

Рукопись депонирована в ВИНИТИ.
Регистрационный № 969—В90
от 16 февраля 1990 г.