

Издается с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Բ Ա Գ Ի Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դավթյան,
Մ. Հ. Իսկանյան (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. խմբագրի)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баюнян, Н. А. Вардакян,
С. А. Вартамян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. І. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантишян,
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Ногалян, С. С. Саакян,
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Բ Ո Վ Ա Ն Կ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

էջ

Շնչկանուր և ֆիզիկական բիմիա

Գոլապյան Լ. Լ., Գուկասյան Գ. Լ. — Ինքնուրույն ազդեցությունը ածխածնի և էթիլենի համատեղ հիդրման վրա ջրածնի ապիոզների միջոցով 263

Անօրգանական և անօրգանական բիմիա

Բարսյան Ն. Լ., Կոստանյան Կ. Լ. — ՀեՄՀ Շիրակի հանքավայրի ցեոլիտների թթվային ալյուրիզման հետազոտությունը 289
Գրիգորյան Գ. Չ., Սուրյանյան Ա. Բ., Գրիգորյան Կ. Գ. — Վոլանտոնիտ, Ստա-
ցուման ու կիրառումը 296
Փլյուսյան Գ. Գ., Գրիգորյան Լ. Կ., Նիկիվելովա Ն. Բ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Հա-
տակային հատվածադոյալներում ածխածնի թթուների որոշումը 318

Օրգանական բիմիա

Կարապետյան Վ. Ե., Գրիգորյան Ա. Տ., Բարսյան Լ. Թ. — Հետազոտություններ
ածխածնի և ածխածնի միացությունների բնագավառում CCVI. Մի
քանի անիլինային ազդերի փոխազդեցությունը նատրիումի մեթիլատի հետ
Վարդանյան Ռ. Ս., Գուկասյան Վ. Լ., Շեյրաբյան Բ. Լ., Կարապետյան Ն. Լ.,
Խորոշիկով Յու. Տ. Ալեքսանյան Բ. Լ. — Պիպերիդինային ածանցյալներ
IV. Գեալիդի սեակցիայի կիրառումը պիպերիդին-4-ոնի համար 319
Խաչատրյան Լ. Գ., Կարապետյան Լ. Լ. — Իզոբրոմանի ածանցյալներ, IX. Մի
քանի ոինթեններ I-բրոմիդներում հիման վրա 324
Գրիգորյան Ջ. Կ., Հարությունյան Ռ. Ս., Կարապետյան Ա. Մ., Էմյան Է. Վ., Բոշ-
նյակով Ի. Լ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Մոնոմերների էմուլսիոն պոլիմերացումը
ջր- և յուղային հալուցիչների համատեղ կիրառմամբ 326
Սելիբ-Սիմոնյան Լ. Գ., Հարությունյան Ռ. Ս., Ներսիսյան Կ. Լ., Ռոստոմյան
Լ. Չ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Պիպերիդին-4-ոնի կալուն ազդեցության և
տարածական դժվարեցված ածխածնի հալածություն հատկությունները 341

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Поладян Е. А., Гукасян П. С. — Влияние природы инертного носителя на
процесс совместного гидрирования ацетона и этилена методом спил-
ловера водорода 285

Неорганическая и аналитическая химия

Бабаян Н. С., Костанян К. А. — Изучение кислотной активации цеолитов
Ширакского месторождения Армянской ССР 289
Григорян Г. О., Мурадян А. Б., Григорян К. Г. — Волластонит. Получение
и применение 296
Пирумян Г. П., Григорян А. К., Никипелова Е. М., Бейлерян Н. М. —
Определение аминокислот в донных отложениях 315

Органическая химия

Карапետян В. Е., Кочарян С. Т., Бабаян А. Т. — Исследования в области
аминов и аммониевых соединений. CCVI. Взаимодействие некоторых
анилиновых солей с метилатом натрия 319
Вартанян Р. С., Казарян Ж. В., Шейранян М. А., Карапետян А. А.,
Стручков Ю. Т., Алексанян М. А. — Производные пиперидина. IV.
Реакция Гевальда в применении к пиперидин-4-онам 324

<i>Самодурова А. Г., Маркарян Э. А.</i> — Производные изохромапа. IX. Некоторые синтезы на основе 1-бромизохромана	332
<i>Григорян Дж. Д., Арутюнян Р. С., Айрян С. М., Эмин Э. Ж., Босняков И. С., Бейлерян Н. М.</i> — Эмульсионная полимеризация мономеров при совместном применении водо- и маслорастворимых инициаторов	336
<i>Мелик-Оганджяня Л. Г., Арутюнян Р. С., Нерсисян К. А., Ростомян Л. О., Бейлерян Н. М.</i> — Антиокислительные свойства пиперидинокислых стабильных радикалов и стерически затрудненных аминов	341

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Poladian E. A., Ghukassian P. S.</i> — The Influence of the Nature of an Inert Carrier on the Process of Joint-Hydration of Acetone and Ethylene by Hydrogen Spillover Method	285
--	-----

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Bibayan N. S., Kostanian K. A.</i> — Investigation of Acidic Activation of Zeolites from Shtrak Deposits of Arm. SSR	289
<i>Grigorlan G. O., Muradian A. B., Grigorian K. G.</i> — Vollastonite. Preparation and Application	296
<i>Plourmian G. P., Grigorian A. K., Nikhpelova E. M., Beylerlan N. M.</i> — The Determination of Aminoacids in Bottom Sediments	315

Organic Chemistry

<i>Karapetlan V. E., Kocharian S. T., Babuyan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCVI. Interaction of Some Aniline Salts with Sodium Methoxide	319
<i>Vartanian R. S., Ghazarian Zh. V., Sheyrantlan M. A., Karapetlan H. A., Struchkov Yu. T., Alexanian M. A.</i> — Piperidazine Derivatives. IV. Use of Gewald Reaction in Piperidazin-4-ones Preparation	324
<i>Samodurova A. G., Markarian E. A.</i> — Isochroman Derivatives. IX. Some Synthesis on the Basis of 1-Bromoisochroman	332
<i>Grigorlan J. D., Haroutyunlan R. S., Айрян С. М., Эмин Э. Ж., Босняков И. С., Бейлерян Н. М.</i> — Emulsion Polymerization of Monomers at Joint Introduction of Water and Oil Soluble Initiators	336
<i>Melik-Ohanjanian L. G., Haroutyunian R. S., Nersesslan K. A., Rostomian L. H., Beylerlan N. M.</i> — Antioxidant Properties of Some Piperidine-oxyl Stable Free Radicals and Sterically Hindered Amines	341

Члену-корреспонденту Академии наук АрмССР
ИНДЖИКЯН МАЙЕ ГРАНТОВНЕ — 60 лет



Дорогая МАЙЯ ГРАНТОВНА!

Президиум и Отделение химических и геологических наук Академии наук Армянской ССР, редакция «Армянского химического журнала» и вся химическая общественность республики сердечно поздравляют Вас с 60-летием со дня рождения и 35-летием научной деятельности.

Общепризнан Ваш большой вклад в развитие химии ненасыщенных азот-, фосфор- и борорганических соединений. Ваши исследования в области непредельных четвертичных солей фосфония привели к открытию новой, исключительно интересной реакции перегруппировки-расщепления. Вы являетесь основоположником систематических и перспективных исследований в области элементоорганических соединений в Армении.

Неоценим Ваш вклад в дело воспитания молодых специалистов и подготовки высококвалифицированных научных кадров. Будучи заместителем главного редактора в течение многих лет, Вы много внимания и сил уделяете развитию «Армянского химического журнала».

От всей души желаем Вам доброго здоровья и новых творческих свершений.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127:542.98.546.654

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИНЕРТНОГО НОСИТЕЛЯ НА
ПРОЦЕСС СОВМЕСТНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТОНА
И ЭТИЛЕНА МЕТОДОМ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА

Е. А. ПОЛАДЯН и П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VI 1989

Изучены закономерности раздельного и совместного гидрирования ацетона и этилена с помощью спилловера водорода в зависимости от природы инертного носителя в температурном интервале $T=370-500$ К. Активатором водорода является $ZrNiH_3$. Показано, что в зависимости от природы инертного носителя меняется как скорость гидрогенизации, так и глубина превращения исходных соединений.

Рис. 3, библиограф. ссылок 9.

В работах [1—5] показано, что активированный гидридами водород может мигрировать к соседним частицам и вступать в восстановительные реакции. В частности, активированный водород снижает температуру частичного восстановления FeS_2 и WO_3 [1, 2]. В работах [3—5] изучено восстановление этим методом этилена, ацетальдегида и ацетона, соответственно. В работе [1] установлено также, что скорость процесса восстановления зависит от активатора водорода.

В настоящей работе поставлена задача изучить зависимость процесса гидрогенизации от природы инертного носителя при одном и том же активаторе водорода на примерах гидрирования ацетона и ацетона с этиленом. Установление природы носителя в процессе спилловера водорода имеет важное значение для управления процессами.

Методика эксперимента аналогична приведенной в [3—5]. Активным компонентом служил заранее активированный $ZrNiH_3$ с размерами частиц $100-200$ мк. Над катализатором в разных опытах был помещен слой инертного носителя, которым являлся или цеолит типа NaJ или порошок тефлона (полисорб.). Толщина слоя этих соединений в разных опытах была одинаковой. Основной поток водорода со скоростью 15 см³/мин подавался снизу через активный компонент в зону реакции. Реагенты в смеси с водородом со скоростью 3 мл/мин подавались на инертный носитель. Реагенты и продукты реакции анализировались хроматографически. Эксперименты проводились при атмосферном давлении.

Специальными опытами показано, что гидрогенизация ацетона и этилена в условиях нашего эксперимента в отсутствие активатора водорода $ZrNiH_3$ на поверхностях цеолита и тефлона не имеет места. Поэтому эти поверхности в условиях нашего эксперимента условно называются инертными.

Результаты экспериментов по гидрированию ацетона при $T = 370\text{ K}$ на цеолите и тефлоне приведены на рис. 1. Эксперименты проводились при двух начальных концентрациях ацетона—5 и 15 *торр*. Во всех случаях ацетон в основном превращается в изопропиловый спирт, однако и скорость, и глубина превращения на цеолите больше, чем на тефлоне. Так, в условиях $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 15\text{ торр}$ максимальный выход изопропилового спирта на цеолите составляет 95, на тефлоне 70%, а при $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} = 5,5\text{ торр}$ —100 и 82%, соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о существенной роли инертного носителя в процессе спилловера водорода.

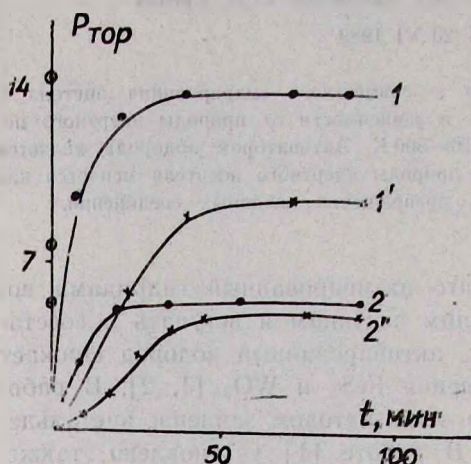


Рис. 1. Кривые накопления изопропилового спирта при гидрировании ацетона активированным водородом на цеолите (1, 2) и тефлоне (1', 2'), $P_{\text{ацетон}} = 15\text{ торр}$ (1, 1') и 5 *торр* (2, 2'). $T = 370\text{ K}$.

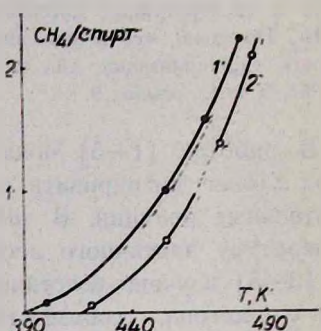


Рис. 2. Зависимость $[\text{CH}_4]/[\text{спирт}]$ от температуры на поверхностях цеолита (1) и тефлона (2) в реакции гидрирования ацетона активированным водородом при $P_{\text{ацетон}} = 10\text{ торр}$.

Повышение температуры приводит к увеличению скорости процесса, наряду с изопропиловым спиртом в обоих случаях образуется метан. Отношение $[\text{CH}_4]/[\text{спирт}]$ растет с ростом температуры.

Другие продукты гидрирования ацетона—пропан и этан образуются в незначительных количествах.

На рис. 2 приведены данные зависимости отношения $[\text{CH}_4]/[\text{сп.}]$ от температуры при $P_{\text{CH}_3\text{CO}} = 10\text{ торр}$ на двух инертных носителях. Видно, что при любых температурах это отношение на цеолите больше, чем на тефлоне. Это свидетельствует о том, что природа инертного носителя существенно влияет на полноту гидрирования.

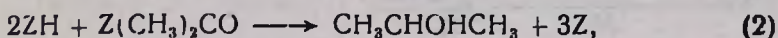
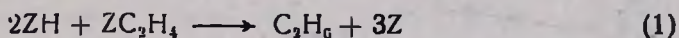
Недавно на примере гидрирования ацетона [6] было показано, что при одном и том же активаторе водорода (Pt) скорость процесса сильно зависит от природы насадки (TiO_2 , Al_2O_3 ; SiO_2 , Au). Установлено, что наибольшая активность наблюдается в случае Pt/ TiO_2 . Этот факт авторами объяснен тем, что в процессе гидрирования на-

ряду с активацией водорода происходит и активация >CO группы на активных центрах TiO_2 .

Таким образом, как в нашем случае, так и в работе [6] в процессе гидрирования ацетона, наряду с активацией водорода, играет существенную роль природа инертного носителя, на котором осуществляется активация >CO группы.

С целью установления влияния третьего компонента на гидрирование ацетона в зависимости от природы инертных носителей изучено совместное восстановление ацетона и этилена на цеолите и тефлоне.

Если восстановление этилена и ацетона с помощью спилловера водорода в общем виде представить реакциями:



то из-за конкуренции за активные центры поверхности по реакциям (1) и (2) на разных поверхностях может меняться скорость процесса гидрирования ацетона.

В процессах окисления углеводов [7] и альдегидов [8] в стеклянных реакторах, в частности, установлено ингибирующее действие добавок этилена. Показано, что добавки этилена ингибируют гетерогенный радикальный распад пероксиуксусной кислоты. Этим было объяснено торможение процесса окисления ацетальдегида в присутствии добавок этилена.

Нами ранее [9] было установлено сильное ингибирующее действие этилена в процессе гидрирования ацетона на цеолите.

Аналогичные данные на поверхности более инертного соединения тефлона не известны.

Опыты по влиянию этилена на процесс гидрирования ацетона проведены при $T=370\text{ K}$, $P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}}=5.5\text{ торр}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}=7\text{ торр}$. Этилен подавался вместе с ацетоном в потоке водорода на инертный носитель (цеолит или тефлон), а основной поток водорода, как и прежде, со скоростью 15 мл/мин , подавался через активный компонент в зону реакции. Таким образом, подаваемые компоненты не влияли на каталитическую активность гидрида.

В опытах, когда инертным носителем является цеолит, добавки этилена сильно ингибируют гидрирование ацетона. Как видно из данных рис. 3, при $t=20\text{ мин}$ этилен полностью превращается в этан, а превращение ацетона в изопропиловый спирт составляет лишь 10% (рис. 3, кр. 1', 1). Прекращение подачи этилена приводит к увеличению выхода спирта до 100%, т. е. в этом случае, как было наблюдается и в [9], присутствие этилена ингибирует гидрирование ацетона.

В опытах, когда инертным носителем является тефлон, превращение этилена в этан меньше по сравнению с опытами на цеолите (рис. 3, кр. 2), однако скорость превращения ацетона в изопропило-

вый спирт практически не меняется от добавок этилена (рис. 3, кр. 2). Как и в прежних опытах, выход спирта составляет 82%. Прекращение подачи этилена практически не влияет на процесс гидрирования ацетона. На рис. 3 пунктирными линиями обозначен ход процесса после прекращения подачи этилена.

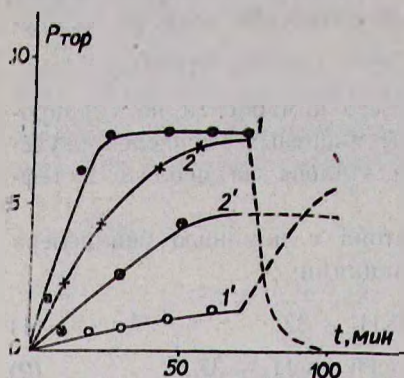


Рис. 3. Накопление этана (1, 2) и спирта (1', 2') при совместном гидрировании ацетона и этилена активированным водородом на поверхностях цеолита (1, 1') и тефлона (2, 2'). $I'_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}} = 5,5 \text{ торр}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 7 \text{ торр}$, $T = 370 \text{ К}$.

Таким образом, характер влияния третьего компонента на процесс гидрирования также зависит от природы инертного носителя.

Изучен также процесс гидрирования при $T = 480 \text{ К}$. Как уже отмечалось, на обоих носителях при таких температурах продуктом гидрирования ацетона в основном является метан. Опыты показывают, что добавки этилена в этом случае не оказывают существенного влияния на процесс гидрирования.

Этот факт является следствием того, что при сравнительно высоких температурах адсорбция этилена на цеолите уменьшается, и поэтому закономерности превращения ацетона на двух поверхностях становятся идентичными.

ԽՆԵՐՏ ԿՐՈՂԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՑԵՏՈՆԻ ԵՎ ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԱՄԱՑԵՂ ՀԻԴՐՄԱՆ ՎՐԱ ԶՐԱԾՆԻ ՍՊԻԼՈՎԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ե. Ա. ՓՈԼԱԴՅԱՆ Ե Պ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ

$T = 370 - 500 \text{ К}$ շերմաստիճանային միջակայքում ուսումնասիրված է ացետոնի և էթիլենի մասնակի և համատեղ հիդրումը ջրածնի սպիլովերի միջոցով՝ կախված իններու կրողի բնույթից: Զրածնի ակտիվատոր է հանդիսացել ZrNiH_3 -ը: Ցույց է տրված, որ կախված իններու կրողի բնույթից փոխվում է հիդրոգենի զացիայի արագությունը և ելանյութերի փոխարկման խոթությունը:

THE INFLUENCE OF THE NATURE OF AN INERT CARRIER ON THE PROCESS OF JOINT-HYDRATION OF ACETONE AND ETHYLENE BY HYDROGEN SPILLOVER METHOD

E. A. POLADIAN and P. S. GHUKASSIAN

The regularities of separate and joint-hydration of acetone and ethylene by hydrogen spillover method over $370 - 500 \text{ К}$ temperature range depending on the nature of an inert carrier have been investi-

gated. $ZrNiH_2$ was used as an activator of hydrogen. It has been shown that the rate of hydrogenation as well as the conversion of the initial compounds were changing depending on the nature of an inert carrier.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 4, с. 268.
2. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 507.
3. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 247, № 6, с. 1417.
4. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 510.
5. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 246.
6. Bishwajit Sen, Albert Vannice. — J. Catal., 1988, v. 113, № 1, p. 52.
7. Саядян Р. А., Гукасян П. С., Мантashian А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 85.
8. Пароникян Д. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 337.
9. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 3, с. 139.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 289—295 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.67

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТОВ ШИРАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМЯНСКОЙ ССР

Н. С. БАБАЯН и К. А. КОСТАНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 27 XI 1989

Изучено декатонирование и деалюминирование природных цеолитов Ширакского месторождения при обработке их соляной кислотой при комнатной температуре. Исследованы свойства продуктов активации: химический состав, плотность, объемная масса, пористость, термостабильность, удельная поверхность.

Рис. 5, табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Высококремнистые цеолиты наиболее устойчивы к воздействию водных растворов кислот. При обработке растворами кислот их можно перевести в водородную форму, частично или полностью заменив обменные катионы на протон $[H]^+$ или ион гидроксония $[H_3O]^+$. При этом выщелачивается часть алюминия, входящего в алюмо-кремнекислородный каркас цеолитов. Кинетика этого процесса изучена в работах [1—3], где показано, что высококремнистые цеолиты при этом не разрушаются, сохраняют мотив каркаса и могут быть полностью восстановлены при их обработке растворами соответствующих

щелочей и солей. Некоторые исследователи [3] считают, что процесс декатионирования сопоставим с процессом ионного обмена, т. к. в этом случае обмен происходит между протоном и катионом.

Необходимо отметить, что все исследования проведены или на искусственных цеолитах, или на обогащенных разновидностях их природных аналогов. Поскольку выявленные закономерности процесса декатионирования и деалюминирования в общем случае однотипны, то изучение кислотного выщелачивания на необогащенных цеолитовых породах с различным кислотным составом становится самостоятельной задачей. При этом можно добиться резкого увеличения адсорбционных и каталитических свойств, тем самым значительно расширить области их применения.

Такие цеолитовые породы распространены на Ширакском месторождении АрмССР, которое детально изучается последние 5—7 лет. Процесс выщелачивания обменных катионов изучался на пробе участка Лерианцк (Ширакское месторождение).

Согласно литературным данным, в пробе в качестве полезного компонента присутствуют два высококремнистых цеолита—клиноптилолит и морденит, общее содержание которых в породе составляет 60%.

Предварительные исследования показали, что вышеназванные цеолитсодержащие породы при кислотной обработке декатионируются и могут быть использованы в качестве наполнителей в резинотехнических изделиях и пластмассах, а также для улавливания паров окислов азота [4].

Кроме того, указанные породы могут быть использованы в качестве минеральных добавок при кормлении сельскохозяйственных [5] и для разложения хлорорганических отходов при производстве хлоропрена [6].

Таким образом, детальное изучение процесса активации цеолитов Ширакского месторождения весьма актуально для получения новых синтетических продуктов широкого спектра действия.

В табл. 1 приводятся параметры исследования процесса активации.

Таблица 1

П а р а м е т р	
Температура, °С	20
Применяемая кислота	HCl
Концентрация раствора, моль/л	0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0
Время выщелачивания, ч	0,5; 1; 2; 3; 4
Гранулометрический состав, мм	0,07; 0,23; 0,47; 0,94; 1,87; 3,75
Ж : Т пульпы	6 : 1

В качестве первичного контроля хода выщелачивания было принято определение плотности раствора до и после процесса.

После окончания процесса мелкие фракции (0,07—0,47) фильтровались, крупные (0,94—3,75)—декантировались. Полученный осадок промывался кипяченой водой до нейтральной реакции. После сушки изучались рентгенограммы полученных материалов (ДРОН-2), их удельная поверхность, плотность, пористость, термостабильность. Все полученные образцы подвергались химическому анализу. В табл. 2 приводится химический состав исходной породы и образцов, полученных при следующих параметрах:

I — $c = 3$ моль/л, $\tau = 4$ ч, гран. состав — 0,07, $t = 20^\circ$

II — $c = 3$ моль/л, $\tau = 4$ ч, гран. состав — 3,75, $t = 20^\circ$

Таблица 2

с-образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп	сумма
исходный	68,03	0,14	11,89	2,66	3,7	0,91	2,06	2,05	9,33	100,5
I	71,20	0,16	10,66	1,15	2,98	1,04	1,01	1,37	11,65	100,6
II	69,01	0,13	11,65	1,49	3,30	1,06	1,97	1,91	9,54	100,6

Согласно данным химического анализа, количество перешедших в раствор обменных катионов при выщелачивании при комнатной температуре прямо пропорционально концентрации раствора кислоты и времени выщелачивания.

Такая закономерность наблюдается при гранулометрическом составе 0,07—0,94 мм и частично при 1,87 мм. Из фракции 3,75 мм даже при высокой концентрации раствора (3 моля) выщелачивание или не происходит, или происходит весьма слабо. Об этом свидетельствуют данные химического анализа и определение плотности раствора после окончания процесса. То же можно сказать и о выщелачивании цеолитовых пород при 20° раствором кислоты концентрации 0,1 и 0,5 моля.

Необходимо отметить, что процессы декатионирования и деалюминирования происходят параллельно. Максимальное выщелачивание обменных катионов составляет, %: Na₂O—49,03, K₂O—33,65, CaO—20,53, Al₂O₃—10,34; отношение SiO₂/Al₂O₃ увеличивается от 5,72 до 6,68. В этих условиях в раствор переходит 56,95% окислов железа. Содержание MgO практически не меняется, а содержание влаги увеличивается на 15,57%.

На рис. 1 приводится зависимость степени декатионирования (%) обменных катионов и Al₂O₃ от гранулометрического состава при выщелачивании природных цеолитовых пород раствором соляной кислоты концентрации 3 моль/л при 20° и времени выщелачивания 4 ч.

На рис. 2 представлены рентгенограммы исходной цеолитовой породы и декатионированного образца ($C=3$ моль/л, $t=20^\circ$, $\tau=4$ ч, фракция 0,07 мм) (штриховкой отмечены отражения клиноптилолита и морденита). Как видно из рисунка, несмотря на значительную потерю обменных катионов и 10% Al₂O₃ из кремнеалюминиевого каркаса, мотив цеолитов сохраняется с образованием их протонной формы.

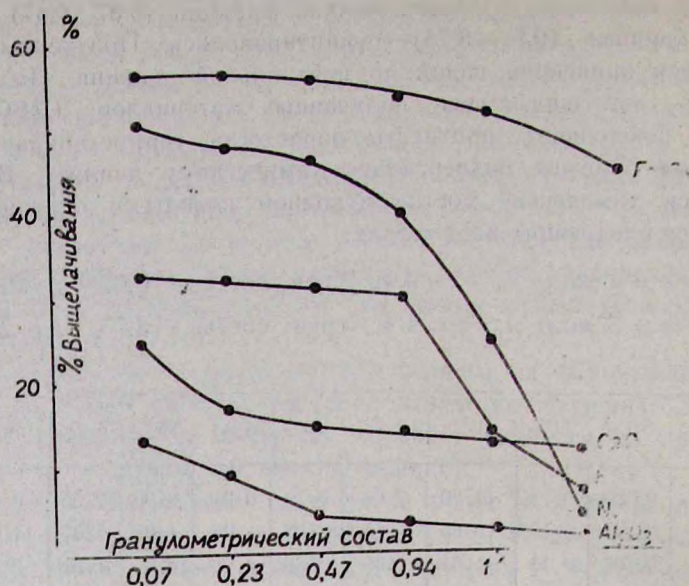


Рис. 1. Зависимость выщелачивания (%) обменных катионов и Al_2O_3 от гранулометрического состава (мм) цеолитовых пород

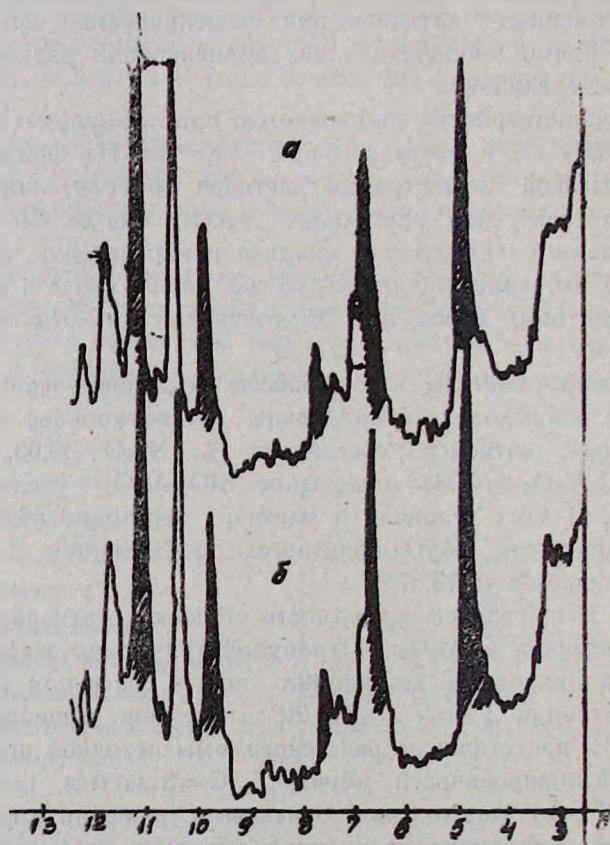


Рис. 2. Рентгенограммы исходной цеолитовой породы и декатионированного образца.

На рис. 3 и в табл. 3 приводятся данные изменения плотности, объемной массы и коэффициента пористости в зависимости от концентрации внешнего раствора (фракция 0,07 мм, $t=20^\circ$, $\tau=4$ ч).

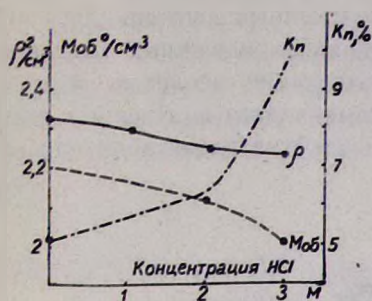


Рис. 3. Изменение плотности (ρ , г/см³), объемной массы $M_{об}$ ($M_{об}$, г/см³), коэффициента пористости (K_n , %) в зависимости от концентрации HCl моль/л.

Таблица 3

	ρ , г/см ³	$M_{об}$, г/см ³	K_n , %
исходный	2,315	2,198	5,05
1 моль/л	2,296	2,163	5,79
2 моль/л	2,257	2,116	6,24
3 моль/л	2,233	2,011	9,91

Рентгенограммы показали, что до 700° включительно исходная цеолитовая порода и декатионированные образцы не претерпевают никаких изменений (рис. 4 а, б, в, 700°). При 800° , судя по интенсивности соответствующих отражений, как исходная цеолитовая порода, так и активированные образцы частично переходят в другую фазу (полевой шпат), причем если исходная цеолитовая порода изменяется на 25—30% (рис. 4 а, 800°), то активированный раствором соляной кислоты концентрации 3 моль/л образец практически не претерпевает никаких изменений (рис. 4 г, 800°). Образцы, полученные активацией раствором кислоты концентрации 1 и 2 моль/л, занимают промежуточное положение (рис. 4 б, в, 800°).

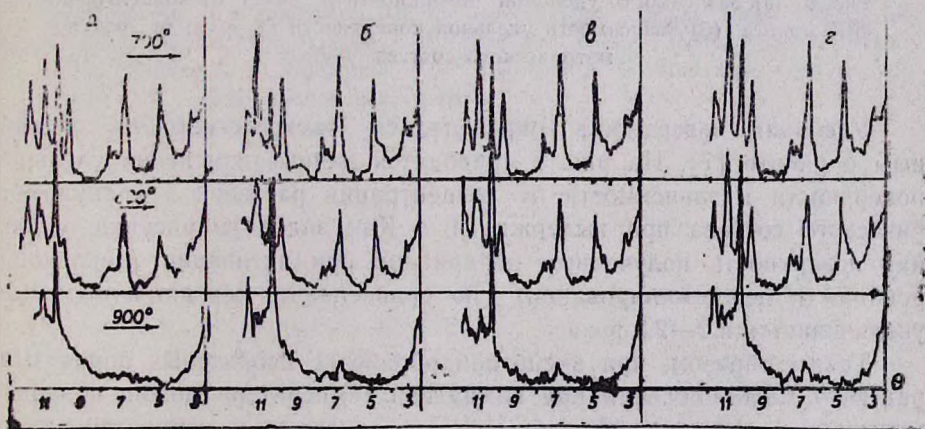


Рис. 4. Рентгенограммы исходной цеолитовой породы и декатионированных образцов при различных температурах.

При обжиге образцов при 900° исходная цеолитовая порода полностью изменяется (рис. 4 а, 900°). В активированных образцах так-

же происходят глубокие необратимые преобразования, однако в какой-то мере сохраняется морденитовый мотив (клиноптилолит полностью разлагается) (рис. 4 б, в, г, 900°).

Таким образом, можно сделать вывод, что при кислотной активации увеличивается термостабильность полученных материалов, что объясняется значительным выходом из каркаса подвижных катионов, которые могут способствовать перекристаллизации цеолитов. Это положение наиболее ценно, т. к. можно рекомендовать полученные нами материалы в качестве адсорбентов и носителей катализаторов при относительно высоких температурах.

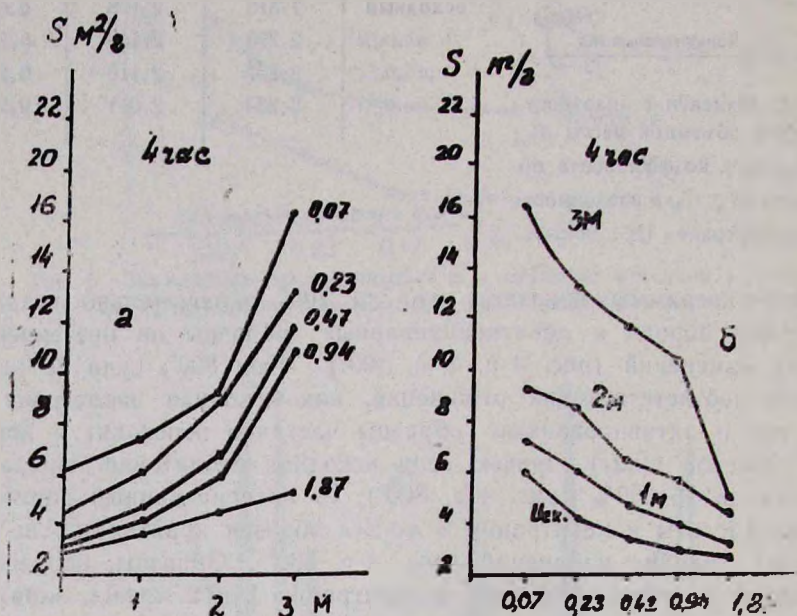


Рис. 5. (а) Зависимость удельной поверхности (S , $\text{м}^2/\text{г}$) от концентрации HCl моль/л, (б) Зависимость удельной поверхности (S , $\text{м}^2/\text{г}$) от гранулометрического состава (мм).

Удельная поверхность определялась экспресс-методом, описанным в работе [7]. На рис. 5 приводятся данные изменения удельной поверхности в зависимости от концентрации раствора и гранулометрического состава при выдержке 4 ч. Как видно из рисунка, удельная поверхность полученных материалов при активации (декатионировании и деалюминировании) по сравнению с исходным образцом увеличивается в 2—2,5 раза.

Таким образом, при кислотной обработке цеолитовых пород Ширакского месторождения при комнатной температуре можно получить материалы с подвижной удельной поверхностью и термостойкостью, которые можно рекомендовать в качестве адсорбентов и носителей катализаторов при 600—800°.

ՀԽՍՀ ՇԻՐԱԿԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ԹԹՎԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ն. Ս. ԲԱԲԱՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է Շիրակի հանքավայրի բնական ցեոլիտների կատիոնազրկումը և ալյումինազրկումը, դրանք սենյակային ջերմաստիճանում աղաթթվով մշակելիս: Հետազոտվել են վերջանյութերի հատկությունները՝ քիմիական բաղադրությունը, ռենտգեն սպեկտրը, խտությունը, ծավալային զանգվածը, ծակոտկենությունը, ջերմակայունությունը, տեսակարար մակերեսը:

INVESTIGATION OF ACIDIC ACTIVATION OF ZEOLITES FROM
SHIRAK DEPOSITS OF ARM. SSR

N. S. BABAYAN and K. A. KOSTANIAN

The decationation and dealumination of zeolites from Shirak deposits by treatment with muriatic acid at room temperature have been investigated. The properties of the products: chemical composition, X-ray spectra, density, volume weight, porosity, thermostability, specific surface have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Брек Д. — Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976.
2. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Володин В. Ф. — Цеолиты — новый тип минерального сырья, М., Недра, 1987.
3. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г. — Клиноптилолит. М., ВИЭМС, 1974.
4. Даниелян В. А. — Исследование возможности использования природных цеолитов АрмССР в качестве адсорбентов для улавливания окислов азота и наполнителей каучуков и пластмасс. Ереван, Отчет ЕрПИ, 1985.
5. Захарян Г. П. — Использование природных цеолитов АрмССР в кормлении сельскохозяйственных и в комбикормовой промышленности. Ереван, Отчет ИЖВ, 1985.
6. Авт. свид. 4058504/23-26 (1986), СССР/Матосян В. А., Гаспарян Л. А., Бабалян К. Н., Бабалян С. А., Наджарян А. К., Куколев В. П., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Бюлл. изобр. 1988, № 20.
7. Самойлов В. М. — Кин. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.

ВОЛЛАСТОНИТ. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

Г. О. ГРИГОРЯН, А. Б. МУРАДЯН и К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 V 1989

В связи с возрастающим интересом в стране к синтезу и применению волластонита в различных областях народного хозяйства нами обобщен литературный материал последних тридцати лет по данному вопросу.

Рис. 4, табл. 5, библиографических ссылок 70.

Природный материал—моносиликаты кальция, отвечающий формуле CaSiO_3 (48,3% CaO , 51,7% SiO_2), назван волластонитом в честь английского химика-минеролога Волластона (1766—1828 гг.).

Природный силикат кальция встречается в нескольких полиморфных модификациях: низкотемпературная (волластонит) и высокотемпературная (псевдоволластонит). Низкотемпературная модификация встречается в двух формах—моноклинной (параволластонит) и триклинной (волластонит).

Псевдоволластонит обычно считается триклинным. Было показано [1], что элементарная ячейка триклинная, но плоскости псевдосимметрии ее перпендикулярны всем трем кристаллографическим осям. Поэтому ячейка может быть также охарактеризована как псевдогексагональная [2], но можно выбрать и большую ячейку, которая будет псевдоромбической. Псевдоволластонит имеет более высокое двупреломление, чем волластонит.

Структурные различия между двумя низкотемпературными формами сводятся к порядку чередования цепочек: при параллельности и одинаковости ориентировок тетраэдров соседних цепочек возникает триклинная модификация, при чередовании двух возможных сочетаний тетраэдров в цепочках возникает моноклинная симметрия. На рис. 1 сверху и снизу представлены два возможных параллельных расположения цепочек тетраэдров, дающих триклинный волластонит, а в центре, где происходит смена ориентировок, можно выделить моноклинную ячейку. Таким образом, моноклинный политип возникает при чередовании триклинных слоев в обеих возможных ориентировках [3].

Кроме вышеуказанных структурных форм силиката кальция, синтезирована высокобарическая модификация—волластонит II, существующая при давлении выше 30 кбар. Трое [4] показал, что волластонит II дает более или менее изометрические, плохо образованные призматические кристаллы с показателем преломления и двупреломлением выше, чем у обычного волластонита (табл. 1) [10].

При атмосферном давлении переход чистого волластонита I в псевдоволластонит происходит при температуре 1125° (рис. 2). Псевдоволластонит плавится при 1544°. Тройная точка, где существуют

псевдоволластонит, волластонит I и жидкость, находится при 1588° и 23 кбар [17] (рис. 2).

Свойства волластонита, указанные в табл. 1 и на рис. 2, характерны для CaSiO_3 —волластонита в чистом виде. В природе, однако, волластонит редко встречается свободным от примесей. Он во многих местах содержит кальцит, кварц. Очистка и обогащение таких руд требуют сложной технологии [5], что сильно влияет на себестоимость конечного продукта и ограничивает сферу его применения.

Рис. 1. Два типа построения решетки волластонита из кремнекислородных цепочек. Сверху — первый тип связи, снизу — второй. Волластонитовые триклинные решетки показаны пунктиром. В центре, где имеет место двойниковое срастание, сплошными линиями показана моноклинная ячейка волластонита

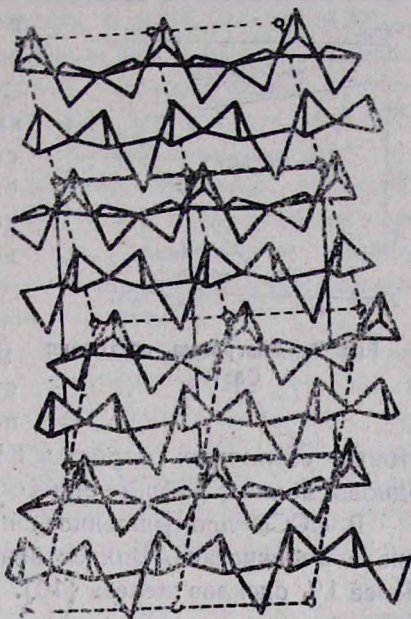
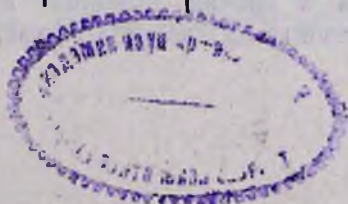


Таблица 1
Оптические кристаллы и константы решетки минералов

Показатели	Волластонит	Параволластонит	Псевдоволластонит	Волластонит II
N_g	1,632	1,632	1,654	1,662
N_m	1,630	1,630	1,611	1,653
N_p	1,618	1,618	1,610	1,636
$N_g - N_p$	0,014	0,014	0,044	0,026
$c : N_g^2$	30—44		9	
bN_m^2	4—5	0		
$2V$	(38—60)		+	(малый)
$a, \text{\AA}$	7,94	15,42	6,90	
$b, \text{\AA}$	7,32	7,32	11,78	
$c, \text{\AA}$	7,07	7,07	19,65	
α	90°03'	90°00'	90°00"	
β	95°17'	95°24'	90°48'	
γ	102°28'	90°00"	119°18'	
Пространственная группа	$P\bar{1}$	P2	P1	
z	6	12	24	



Месторождения волластонита встречаются довольно редко [6, 7]. Основными его производителями являются США, Финляндия, Мексика, Индия, Турция и Кения. В Европе промышленные месторождения установлены только в Финляндии и Югославии [8]. Рудопроявления волластонита известны также в Румынии. Выпуск волластонита

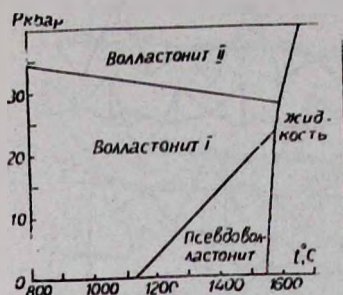


Рис. 2. Диаграмма состояния CaSiO_3 .

в Финляндии составляет 6 т. т. в год, сведений о выпуске концентрата в Югославии не имеется. Двадцать лет тому назад мировая добыча волластонита составляла около 40 т. т. в год, и он имел ограниченное применение. Сегодня мировое производство волластонита оценивается приблизительно в 150 т. т. в год и он имеет достаточно широкий спектр применения. В 1973 г. максимальная цена за 1 т волластонита составляла 37 долларов. За период с 1974 по 1983 г. цены на природный волла-

стонит различных марок в США возросли до 110—513 дол./т при одновременном расширении ассортимента [9].

В СССР промышленное значение имеет Койташское месторождение в Узбекистане. Волластонит здесь не очень чистый, он содержит более 1% оксидов железа [10].

Области применения волластонита

Волластонит имеет низкий коэффициент усадки и низкий коэффициент термического расширения ($6,5 \times 10^{-6}$ мм/мм/град); растворимость его в нейтральной воде при 25° равна 0,0095 в 100 мл (рН 10% шлама около 10); белизна сорта, содержащего 99% материала 325 меш, составляет 92—96%; как правило, химически не активен.

Волокнистая структура минерала придает высокую механическую прочность обожженным изделиям, которые могут быть распилены и просверлены почти как дерево и хорошо держат гвозди и винты. Вышеуказанные свойства и объясняют широкое применение его в различных областях народного хозяйства. Так, в настоящее время волластонит является одним из признанных наполнителей в производстве керамики, пластмасс, изоляционных материалов, лакокрасочных покрытий, специальных стекол, акустических плиток и т. д. [5, 10, 29].

Практический интерес к волластониту как сырью для керамической промышленности обусловлен возможностью резкого сокращения срока обжига изделий, снижения температуры обжига, а также применения однократного обжига облицовочных плиток. При этом повышается прочность на изгиб, достигается минимальное водопоглощение черепков, предотвращается процесс образования трещин, расслоений и прочих дефектов изделий. Положительное воздействие волластонита на скорость обжига объясняется почти линейным харак-

термом его термического расширения и отсутствием выделения химически связанной воды в процессе обжига [21, 67]. В работе [11] показано, что керамические массы на основе волластонита являются одними из оптимальных для скоростного обжига.

Недостаточная термостойкость керамического сырого материала ограничивает скорость нагрева и охлаждения изделий. Авторы работы [12] проводили исследования по определению термической стойкости масс облицовочных плиток при скоростном и традиционном обжиге. На основании проведенных экспериментов они пришли к следующим выводам: 1) введение волластонита в состав керамических масс понижает коэффициент термического расширения образцов, повышает их термостойкость и сужает интервал плавления; 2) при использовании масс, содержащих 5—10% волластонита при обжиге в туннельных печах и 40—50% волластонита при скоростных режимах обжига, получают наиболее высококачественные изделия.

Особый интерес, по опыту США, представляет использование волластонита в производстве глазури, глазурной фритты, флюсов и цветных протрав (смакты) [5]. Исследованиями установлено, что содержание фритты в глазури можно понизить до 20%, снижая при этом стоимость глазури. В работе приводятся примеры составов блестящей белой глазури с содержанием волластонита 16—15%. Применение волластонита с размером частиц менее 10 мкм позволяет получить глазурь более высокого качества.

Волластонитовая керамика применяется также для изготовления электроизоляционных материалов с высоким коэффициентом изоляции. При этом изолирующая способность материала увеличивается на 50—60%. Кроме того, создан изоляционный материал, имеющий сверхвысокий коэффициент изоляции [13]. Его масса состоит из волластонита, а флюс — из силиката свинца, диэлектрические потери составляют 0,00099. В этой же работе приводится пример получения пенокерамики холодного отверждения. Ее получают из смеси тонкоизмельченного волластонита (от 325 меш до 1 мкм), гидроксида алюминия и фосфорной кислоты. Полное отверждение массы происходит в течение 1 ч. Такой жаропрочный пеноволластонит с низкой плотностью и хорошими изоляционными свойствами применяется для изоляции стальных каркасов зданий и в особенности для изоляции сборных домов. Органические пены, применяемые в настоящее время, представляют серьезную опасность в пожарном отношении. Возможность изготовления изоляции, застывающей на месте применения, без подогрева, очень важна для промышленного использования. Такого рода паста выступает в качестве полностью неорганической керамической краски. При нанесении ее на бетонную или другую поверхность примерно через 24 ч образуется твердое монолитное покрытие, характеризующееся термостойкостью, устойчивостью к климатическим воздействиям и не подвергающееся коррозии солями. Реакцию холодного отверждения можно замедлить введением борной кислоты и поддерживать сырьевую массу в виде пасты практически бесконечно.

Одной из американских кампаний разработан состав электроизо-

ляционного фарфора, в состав которого вводится 20% волластонита [5]. Применение волластонита в данном случае ведет к снижению стоимости готовой продукции примерно в 20 раз. Полученный изоляционный материал допускает очень незначительную утечку электричества и поэтому его можно применять также в электронных приборах. Кроме того, он используется при изготовлении авиационных запальных свечей, которые при работе в турбореактивных двигателях нагреваются до температуры от нескольких сотен до тысячи градусов.

Особый интерес представляют исследования по созданию рецептуры и технологии производства волластонитового фарфора с низкой температурой обжига [14]. Используя составы масс с содержанием от 30—50% природного волластонита, авторы при 980—1080° получили фарфор с нулевым водопоглощением, прочностью при изгибе 480—630 кг/см² и хорошей просвечиваемостью. Воздушная усадка при этом была близка к усадке обычного фарфора, а огневая — меньше. Оптимальный состав массы, %: каолин—40; волластонит—50; фритта—10. Цикл обжига длился 5—6 ч, т. е. в 4—6 раз меньше, чем у классического фарфора. По всем показателям волластонитовый фарфор близок к обычному фарфору, обожженному при 1380°. Ожидаемая экономия расхода энергии при изготовлении волластонитового фарфора составляет 50%.

Волластонит становится все более популярным как добавка к основным сырьевым материалам при производстве строительного кирпича, акустических плиток. Наличие волластонита в изделиях снижает их ломкость и одновременно увеличивает прочность (в ряде случаев на 100%). Так, 2-процентная добавка снижает ломкость кирпичей на 30—100%, в зависимости от исходного сырья, а 4-процентное содержание волластонита увеличивает прочность более, чем на 100%.

В США волластонит используют также в производстве специальных видов стекла и стекловолокна. При добавлении волластонита в сырьё, которое идет на производство стекловолокна, понижается ломкость стекловолокна, и в связи с повышением содержания окиси кальция уменьшается магнитное влияние железа, содержащегося в сырьё.

В производстве стекла сочетание стекловолокна с волластонитом способствует понижению температуры, при которой идет технологический процесс, что качественно улучшает поверхность стекла. В работе [15] приводятся данные по использованию силикатов кальция при синтезе электрокерамических изделий с заданными свойствами.

В работе [16] изучены диэлектрические свойства волластонита и псевдоволластонита. Имелось предположение, что более высокая температура обжига должна ухудшать диэлектрические свойства волластонитовой керамики, вследствие превращения β -волластонита в α -модификацию. Установлено, что нет различий в диэлектрических свойствах этих модификаций волластонита.

Широкое применение волластонит находит также в качестве усиливающего наполнителя в лакокрасочном производстве. Добавка

волластонита повышает водо-, атмосферо- и термостойкость лакокрасочных покрытий, а низкий коэффициент масляного поглощения (20—26 мл на 100 г) позволяет уменьшить расход связующих компонентов, стоимость которых постоянно растет. Волластонит находит применение в рецептурах эпоксидных лакокрасочных материалов, красок и эмалей на основе алкидных смол, а также водно-дисперсионных красок (ВДК) [9]. В США волластонит применяется в трех типах красок: белой подглазурной эмали с добавкой 9% волластонита, поливинилацетатных эмульсионных красках с добавкой чуть больше 9% минерала, грунтовочных и клеевых красках с добавкой 13% минерала.

Широкий марочный ассортимент волластонита выпускает фирма R. T. Vanderbilt Co. Inc. Она предлагает волластониты с высокой степенью белизны ($>88\%$) марок Vensil W—5), Active—9, предназначенные для противокоррозионных ВДК, Vansil W—9 — для толсто-слойных покрытий, Vancide 51Z, Van-Gel — для красок общего назначения [9]. Волластонит Nyad 400 формы Nycor (США) регулирует pH ВДК, улучшает стабильность красок при хранении, повышает стойкость к мокрому истиранию [18], фирма Gernert (ФРГ) постав-ляет высокотвердый волластонит S11 для атмосферо- и износостойких покрытий [19]. Синтетический микронизированный волластонит Akkat—200 фирмы Akkat Chemie (ФРГ) разработан для использования в ВДК и способен заменять 25—30% двуокиси титана [20].

В нашей стране для лакокрасочной промышленности выпускают-ся, в основном, природные наполнители, ежегодная потребность в ко-торых, по данным ГИПИ ЛКП, равняется 200 т.т. Однако произ-водство этих наполнителей ниже потребности и волластонит ни при-родный, ни синтетический в их число не входят.

Диэлектрические свойства и низкая теплопроводность позволяют использовать волластонит в качестве наполнителя в производстве пластмасс, эластомеров, феноловых и реактивных смол, способствуя улучшению их электроизоляционных, акустических свойств и внеш-него вида в сочетании со стабильностью механических свойств и по-нижением стоимости [22]. Авторы ряда работ [23—27] приводят данные об использовании неорганического наполнителя—волластони-та в пластмассах для придания им необходимых свойств.

В США на волластонит приходится 10—15% от общего количест-ва используемых в настоящее время в промышленности пластмасс минеральных наполнителей, а общий рост производства пластмасс с минеральными наполнителями по прогнозам составит около 15% в год. При общем росте потребления волластонита за последние 20 лет около 10% в год, с 1977 г. более быстрыми темпами растет потребность в нем для производства пластмасс. По данным работы [28], потребность в минеральных наполнителях в США составляет около 500 т.т. в год, из них 100 т.т. приходится на волластонит, а мировая потреб-ность в нем составит около 200 т.т. в год. Эта потребность не удов-летворяется. После опубликования в ноябре 1977 г. доклада Амери-канского национального института охраны здоровья (National Institute

of Safety and Health) об абсолютной безвредности этого материала для здоровья человека на основании эпидемиологического обследования рабочих рудника Уилсборо к волластониту привлечено еще большее внимание как к заменителю асбеста и волокнистого талька, которые оказывают вредное влияние на здоровье человека, попадая в легкие в виде мельчайшей пыли. Предельно допустимая концентрация волластонита в воздухе составляет 15 мг/м^3 по сравнению с разрешенными двумя частицами на 1 см^3 за 8 ч при работе с асбестом и тальком.

Промышленно развитые страны взяли решительный курс на самое интенсивное развитие новых прогрессивных материалов—композиционных, полимерных, керамических. Наиболее массовым и сравнительно дешевым композитом является стеклопластик, где упрочнитель—стеклянные волокна, а связующий элемент—смола. В новых композитах используются углеродные волокна и органические волокна (органопластики). Композиционные полимерные материалы устойчивы в агрессивных средах, прочности их превышают прочность стали (более чем в 15 раз), а по весу они более 4 раз легче стали.

Волластонит является чисто белым минералом и относится к коротковолокнистому типу наполнителей. Для этого типа наполнителей отношение наибольшей длины частицы (L) к среднему диаметру (D) лежит в интервале от 10 до 1000. Для волластонита это характеристическое отношение L/D находится в пределах 3–20, что позволяет использовать его в качестве усиливающего наполнителя подобно другим типам коротковолокнистых наполнителей [29].

Волластонит улучшает свойства почти всех полимерных соединений. Он все шире применяется в производстве наполненных термопластов—полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, полиэтилена. Благодаря лучшим электрическим, механическим и тепловым свойствам по сравнению с тальком и асбестом, а также своей безопасности, волластонит может быть использован в больших количествах [29].

Кроме того, показано, что в ряде случаев волластонит обеспечивает необходимую рабочую вязкость полимерной композиции при более высоких степенях наполнения по сравнению с таким классическим наполнителем как карбонат кальция.

О свойствах композитов, содержащих волластонит, приводятся данные в работах [23, 30, 32]. Изучены композиты на основе полипропилена, эпоксидных полимеров, полиамидов, полиуретана. В этих работах отмечены, наряду со снижением стоимости композитов, их высокая термостойкость, стойкость к тепловому удару, низкое водопоглощение, стабильность механических свойств, уменьшение усадки. Электрические свойства полипропилена с волластонитовым наполнителем лучше, чем при использовании асбеста или талька. Как показали исследования, проведенные в Институте механики полимеров АН Латвийской ССР, композиции полиолефинов, содержащие волластонит, синтезированный в ИОНХ АН АрмССР, по ряду характеристик, особенно динамической и квазистатической работе разрушения,

превосходят полиолефины, наполненные как зернистыми наполнителями, так и коротким стекловолокном.

В зависимости от области применения различаются и требования к размерам частиц волластонита. По размерам частиц выпускаются различные марки волластонита [5] (табл. 2).

Как следует из вышеприведенных данных, требуется тонкоизмельченный продукт, что связано с энергетическими расходами. Для измельчения используются специальные стержневые мельницы [10].

Таблица 2

Средний размер частиц и остаток на сите

	Марки (Grade)						
	P-4	P-1	C-1	C-6	C-101	F-1	-1
Средний размер частиц, мкм	7	11	16	23	50,0	32	25
Весовой остаток на сите 325 меш, %	0,05	0,3	3,5	20,8	100	22	6

В связи с резким ростом потребности волластонита в различных областях народного хозяйства страны, где нет месторождений природного волластонита (Дания, Италия, ФРГ, Япония и др.), проявили большой интерес к синтетическому волластониту.

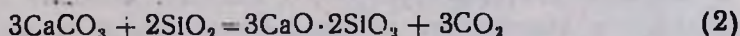
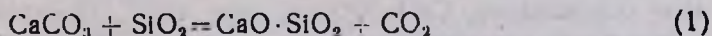
Получение синтетического волластонита

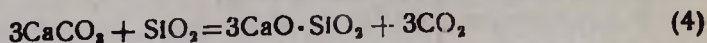
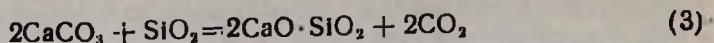
Природным сырьевым материалам присущи определенные недостатки, такие, как неоднородность химического состава, разного рода включения и примеси. Их вид и количество обусловлены природой месторождения. Эти недостатки частично можно устранить обогащением минерального сырья, что связано с определенными расходами [5, 10].

Материалы с однородным химическим и минеральным составом представляют большой интерес для технологических процессов. Волластонит постоянного химического и минерального состава можно получить синтетическим способом: спеканием кальцийсодержащего сырья с диоксидом кремния (твердофазный синтез) или обезвоживанием гидратированных силикатов кальция.

Твердофазный синтез волластонита α -модификации. Изучено взаимодействие окиси, карбоната, а также сульфата кальция с диоксидом кремния. Проведены термодинамический и кинетический анализы этих процессов.

Для системы $\text{CaCO}_3\text{—SiO}_2$ и CaO—SiO_2 термодинамическому изучению подвергались следующие основные реакции [34].



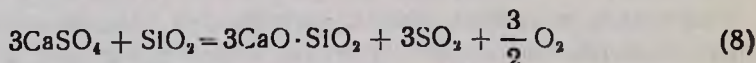
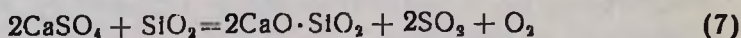
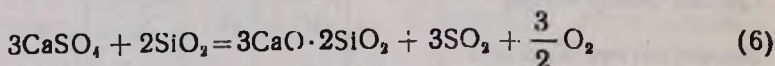
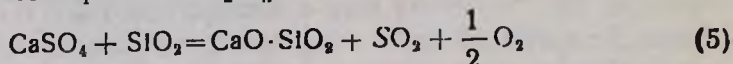


Изучена зависимость свободной энергии ΔG_f° от температуры в интервале 1100—1800 К.

Анализ этих данных показывает, что реакции образования $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ возможны соответственно при 575, 715, 735 и 890 К.

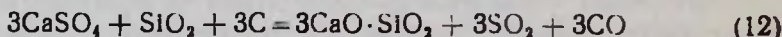
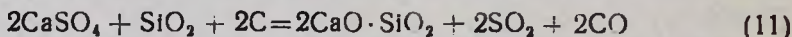
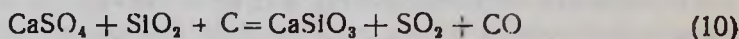
В работе [34] подтверждается, что в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ термодинамическая последовательность аналогична системе $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2$.

Для системы $\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2$ анализированы следующие основные реакции силикаатообразования [34]:



Анализ полученных значений $\Delta G_f^\circ = \varphi(t)$ в температурном интервале 1100—1800 К показал, что образование $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, согласно уравнениям (5—8), оказывается возможным, начиная с 1516, 1580, 1696 и 1866 К.

Для системы $\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ термодинамический анализ проводился в интервале температур 300—1500 К для реакций [35].



Из графика $\Delta G_{f,93}^\circ = \varphi(t)$ значение $\Delta G = 0$ получено для вышеуказанных реакций соответственно при 1080, 770, 950 и 990 К (рис. 3, кр. 9—12). В случае же образования CO_2 взамен CO $\Delta G = 0$ получается при температурах 1112, 750, 860, 940° (рис. 3, кр. 13—16).

Таким образом, на основе проведенного термодинамического анализа систем $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2$; $\text{CaSO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{C}$ установлено, что первичным продуктом силикаатообразования являются метасиликаты. Однако, к сожалению, исследование кинетики этих процессов не всегда подтверждает это.

В работах [36, 37] кинетика процесса исследована при молярном соотношении $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$ при 1200°. Продукт реакции изучен с помощью рентгеноструктурного анализа. Фазовый состав продукта реакции в зависимости от продолжительности нагревания представлен на рис. 4.

Было установлено, что лишь после 16-часового обжига в смеси обнаруживается наличие 80% метасиликата кальция. На скорость реакции в твердом веществе вследствие ее зависимости от скорости диффузии атомов (соответственно ионов в кристаллах) сильно влияет размер частиц. Измельчение исходных материалов в течение 2,5 ч позволило довести выход реакции до 95%, а время обжига снизить до 7 ч.

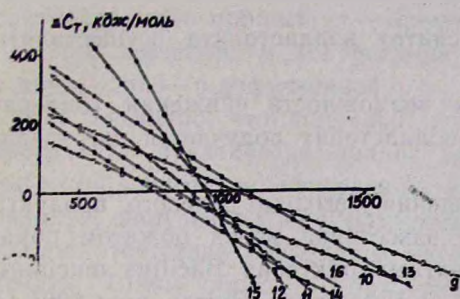


Рис. 3. Зависимость $\Delta G^\circ_{\text{р}}$ реакций в системе $\text{CaSO}_4\text{--SiO}_2\text{--C}$ от температуры в интервале 500–1500° К.

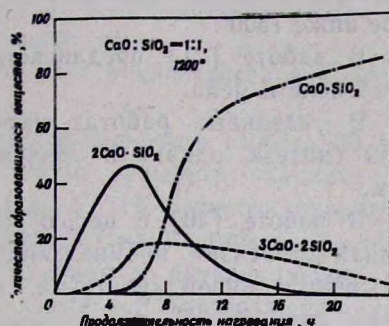


Рис. 4. Зависимость фазового состава от продолжительности опыта.

Как следует из результатов экспериментов, если два вещества могут образовывать несколько соединений в твердой фазе, то последовательность образования соединений лимитируется скоростью диффузии ионов, обменивающихся местами в различных формах. В данном случае в смеси в качестве первичного продукта образуется ортосиликат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ из ортосиликата $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а затем из него — метасиликат. Однако кинетика процесса не согласуется с термодинамическим анализом, подтверждающим возможность образования метасиликата кальция, как более вероятной реакции.

Низкая скорость реакции получения волластонита не позволяет осуществить его промышленный синтез.

С целью интенсификации процесса и исключения возможного образования дикальцийсиликата в Дании и Италии синтез волластонита в промышленных условиях проводился в плаве при 1560° [5]. Шихта содержала кварцевый песок, мел и доломит. Полученный плав для охлаждения выливался в воду. Для получения материала в кристаллической форме охлажденный продукт вновь нагревался в печи до 1250°. Полученный продукт содержал 50% волластонита, а остальную часть составляли геленит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) и акерманит ($\text{MgCa}_2\text{Si}_2\text{O}_7$).

С целью создания одностадийной и интенсивной технологии были предложены различные способы. Из этих работ представляет интерес патент ФРГ [38], где волластонит получают из известняка и кварцевого песка. С целью получения продукта, не содержащего двухкальциевого силиката, в исходной шихте кварцевый песок дозируют в избытке от стехиометрии до 25%. Шихту обжигают при 1380–1420°. Свободный SiO_2 в обожженном продукте превращается в кристобалит. Синтез проводится во вращающейся печи.

В работе [39] предложено получать волластонит из природного сырья, содержащего CaCO_3 и SiO_2 , и, если в нем соотношение $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ отличается от требуемой стехиометрии более, чем на 10%, добавляется в соответствующем количестве кремнезем или карбонат кальция. Для этой цели предлагают использовать кварц, монтмориллонит, криноптилолит. После измельчения шихты до величины частиц < 2 мм ее подвергают гомогенизации и обжигу при температуре ниже 1500° .

В работе [21] предлагается синтез волластонита осуществлять из трепела и мела.

В указанных работах имеется возможность снижения температуры синтеза, однако в продукте волластонит получается загрязненным.

В работе [40] с целью повышения выхода целевого продукта водная суспензия кремнеземистого известняка перед обжигом обрабатывается живой культурой силикатных бактерий *Bacillus mucilaginosus* при $10\text{--}35^\circ$, что позволяет осуществить синтез при 900° и обеспечить высокие скорости синтеза. Метод не проверен в крупнолабораторном масштабе.

С целью интенсификации процесса синтеза и исключения образования двукальциевого силиката в ряде работ предлагается добавлять в шихту 3—5 масс.% сульфата меди [41] или сульфата аммония [42].

Анализ вышеприведенных работ показывает, что при использовании карбонатного сырья скорость реакции заметно повышается, увеличение количества диоксида кремния в шихте выше стехиометрического позволяет избежать образования двукальциевого силиката. Однако вышеуказанные работы не обеспечивают возможности получения волластонита с молярным соотношением, равным единице, синтез проводится при относительно высокой температуре $1380\text{--}1490^\circ$ и относительно большой продолжительности обжига. В этих работах не решен вопрос грануляции исходной шихты, что исключает получение волластонита заданного состава и требует специального очистительного устройства для обеспечения санитарных норм содержания пыли в отходящем печном газе.

В работе [43] предложен способ получения волластонита из фосфогипса, диоксида кремния и кокса. Метод позволяет получить сернистый газ для производства серной кислоты. Способ проверен на лабораторной и опытно-промышленной установках. Исследовано разложение сульфата кальция в присутствии кварцевого песка и углерода. Изучено влияние количества восстановителя, диоксида кремния, температуры на ход процесса и влияние изменения концентрации диоксида серы от 0 до 10,2% на степень разложения фосфогипса. Установлены оптимальные условия синтеза волластонита путем восстановительного обжига фосфогипсовой шихты: температура— 1200° , продолжительность изотермической выдержки—1 ч, соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$, количество углерода—3% от массы фосфогипса [44, 45].

Изучение кинетической закономерности термической диссоциации сульфата кальция [46] показало, что процесс разложения сульфата кальция в шихте при соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{C}=2:2:1$ описывается уравнением Колмогорова-Ерофеева и носит топокинетический характер:

$$1 - \alpha = e^{-\beta \cdot t^n},$$

где α — доля прореагировавшего вещества; β , n — коэффициенты, характеризующие процесс; t — время обжига, мин.

При значениях $n > 1$ реакция протекает в кинетической области, а при $n < 0,5$ — в диффузионной.

Установлено, что при 1200° и продолжительности обжига 30 мин происходит практически полное разложение сульфата кальция. Химический, рентгенографический анализы и ИК спектр продуктов реакции, полученных при различных промежутках времени, показали полное отсутствие свободного оксида кальция и двукальциевого силиката. Таким образом, образование псевдоволластонита протекает практически полностью, минуя стадию образования C_2S [46].

Экспериментально подтверждена пригодность полученного волластонита в производстве облицовочных плиток [47].

Анализ работ, проведенных по синтезу волластонита в системах $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaCO}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaSO}_4-\text{SiO}_2-\text{C}$, подтверждает, что скорость образования моносиликата кальция увеличивается при использовании CaCO_3 и, особенно, CaSO_4 взамен оксида кальция.

Сравнительно высокая скорость реакции при использовании CaSO_4 объясняется сравнительно более медленной скоростью разложения CaSO_4 , чем CaCO_3 и CaO , а также наличием фторсодержащих соединений и других примесей в фосфогипсе. Замедление скорости образования оксида кальция в реакционной зоне является одним из основных факторов при высокотемпературном синтезе, регулирующим диффузионный процесс образования псевдоволластонита, минуя фазу C_2S . Волластонит, полученный в этом процессе, имеет низкую степень белизны из-за содержащихся примесей, что ограничивает области его применения.

В настоящее время разработаны механические методы активации твердофазных химических процессов [50]. Разработана также радиационно-термическая активация, заканчивающаяся облучением смеси реагентов интенсивными пучками ускоренных электронов [49].

На примере синтеза двукальциевого силиката и других реакций [48, 49] показано, что применение радиационно-термического синтеза позволяет провести твердофазные процессы в более короткое время, нежели при обычном термическом синтезе. Однако, учитывая многотоннажность силикатных продуктов и отсутствие технологического оборудования для их производства, эти методы лишь перспективны.

Представляет промышленный интерес синтез силикатов введением в шихту микродобавок, таких, как MgO , SrO , BaO [51, 52].

В работе [52] установлена положительная роль оксидов металлов II группы. Используя инициаторы направленного синтеза SrO ,

MgO, доломит и др. в отдельных случаях в присутствии активаторов, авторам удалось получить практически 100% α -волластонит со степенью белизны 95%. Синтез проводился при 1250—1350° и времени обжига до 45 мин.

Получение волластонита обезвоживанием гидратированных гидросиликатов. Производство безводного метасиликата кальция этим способом осуществляется в два этапа: получение различных фаз гидратированных силикатов кальция (ГСК) и обезвоживание гидратированных силикатов.

В ФРГ [53] и Японии [54] гидросиликаты кальция получают взаимодействием оксида кальция и диоксида кремния в виде суспензии или пасты в гидротермальных условиях.

В СССР Манвеляном при разработке способа комплексной переработки нефелиновых сиенитов с целью возврата в процесс гидроксида натрия был предложен способ получения ГСК каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов известковым молоком [55, 57]. Предложенный способ известен за границей как метод Soviet Union [5].

Для обеспечения соотношения $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ была применена противоточная схема каустификации и промывки осадка путем 5-кратной репульпации при Ж:Т = 10:1 и фильтрации на барабанном фильтре [64]. Метод позволяет получить ГСК высокой степени чистоты, т. к. щелочно-кремнеземистый раствор подвергается предварительной очистке от красящих элементов. Так как диоксид кремния находился в растворе, взаимодействие с гидроксидом кальция протекает с высокой скоростью, минуя гидратные фазы α -C₂S. Полученный ГСК после сушки, обезвоживания и обжига превращается в волластонит [65]. Авторы считают, что наличие в гидрометасиликате до 0,5% оксида натрия ускоряет процесс образования волластонита.

В работе [62] показано, что гидрометасиликат кальция, полученный указанным способом, при переработке в гидротермальных условиях при 250° превращается в ксенолит.

Предложенный способ дает возможность получения гидрометасиликата кальция (ГМК) высокой степени дисперсности с сильно развитой поверхностью и большой сорбционной влагоемкостью, чем и объясняется возможность его применения в различных отраслях народного хозяйства [68]. Установлено, что ГМК может служить заменителем бора в производстве красок, применять его можно в качестве усилителя в резиновых смесях взамен сажи, мела и талька, он может найти применение в рецептах приготовления глазури в производстве фаянса взамен буры. Интерес представляет также использование карбонизированного метасиликата кальция (КМК) в сухих гальванических элементах взамен пшеничной муки и крахмала.

Добавки ГМК и КМК к солям препятствуют их слеживаемости. Использование ГМК и КМК в полимерных композициях на основе полиэтилена способствует улучшению их физико-механических свойств [69]. КМК, в которой часть оксида кальция (4—15%) заменена оксидом меди или кобальта, является ускорителем отверждения

в композициях ненасыщенных полиэфирных смол, при этом улучшаются также физико-механические показатели композиции [70].

Химизм и кинетика процесса синтеза гидросиликатов. Термодинамические расчеты в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в обычных и гидротермальных условиях, выполненные в работе [34], показали, что для состава $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ при низких температурах до 90° устойчивы тобермориты (пломберит и тоберморит), а выше 90° термодинамически наиболее вероятным становится образование ксонотлита. В гидротермальных условиях при $160\text{—}200^\circ$ и давлении $16\text{—}24$ атм образуется большое количество гидратированных силикатов кальция (табл.).

Таблица 3

Гидратированные силикаты кальция

Новообразования	Стехиометрическая формула	Плотность, г/см ³	Кристаллическая формула	Величина рН 10% пульпы
CSH (II)	$\text{CSH}_{1,94}$	2,43	Волокнистая	11,4
CSH (I)	$\text{CSH}_{11,81}$	2,53	Игольчатая до продолговатых пластинок	11,1
Тоберморит	$\text{C}_8\text{S}_4\text{H}_{14,8}$	2,0	Волокнистая	9,6
Ксонотлит	$\text{C}_4\text{S}_2\text{H}_{1,6}$	2,51	Чешуйчатая	9,4
Гиролит	$\text{C}_2\text{S}_2\text{H}_{1,75}$	2,33		9,0
Некоит	$\text{C}_3\text{S}_3\text{H}_2$	2,06		10,75
Окениит	CS_2H_2	2,41		10,80
Пломберит	$\text{C}_5\text{S}_8\text{H}_{10,7}$			

Гидратированные силикаты кальция теряют воду при различных температурах [53]. Так, при 810° CSH (I) переходит в β -волластонит с характерным экзотермическим эффектом. Ксонотлит теряет воду при $300\text{—}400^\circ$, при 750° переходит в β -волластонит. Тоберморит, подобно CSH (II), имеет эндотермический эффект при $200\text{—}300^\circ$ и экзотермический при $\sim 830^\circ$ и в зависимости от степени основности переходит в β -волластонит или β -ортосиликат.

Гиролит при $70\text{—}150^\circ$ теряет $2/3$ воды, а при $700\text{—}800^\circ$ переходит в α -волластонит с избытком SiO_2 .

Синтез гидросиликатов в системе $\text{CaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ происходит в гетерогенной системе. Следовательно, одним из лимитирующих этапов должен быть перенос массы в зону реакции. Поэтому при изучении кинетики синтеза гидросиликатов необходимо учитывать параметры, влияющие не только на скорость химической реакции, но и на скорость массопереноса. Факторы, влияющие на массоперенос: растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 в гидротермальных условиях, удельная поверхность исходного диоксида кремния, скорость взаимной диффузии ионов кальция и диоксида кремния в реакционную зону.

Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде понижается с ростом температуры [57] и с увеличением рН. Растворимость диоксида кремния в воде, наоборот, увеличивается с повышением температуры и увеличением рН среды.

Растворимость диоксида кремния в воде зависит также от размера частиц и модификации кремнезема и от доли аморфной фазы [57, 31].

В работах [58, 33] установлено, что дисперсность исходных компонентов влияет не только на скорость образования гидросиликатов кальция, но и на фазовый состав. Установлено, что на первой стадии в гидротермальных условиях в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ синтезируется двухосновный гидросиликат кальция $\alpha-\text{C}_2\text{SH}$. Этот процесс длится до тех пор, пока вся известь не окажется связанной в двухосновный гидросиликат кальция. Далее наступает вторая стадия, в течение которой двухосновный гидросиликат кальция растворяется, а из раствора выкристаллизовываются низкоосновные гидросиликаты кальция.

Таким образом, существует аналогия механизмов высокотемпературного и гидротермального синтеза CSH и необходимо найти пути обеспечения одноступенчатого синтеза в гидротермальных условиях.

В работе [58] изучался синтез гидросиликатов на образцах, изготовленных на кварце с удельной поверхностью $3000-4000 \text{ см}^2/\text{г}$ и извести с удельной поверхностью $26 \text{ см}^2/\text{г}$ при $t = 175^\circ$ в гидротермальных условиях.

Путем непрерывной съемки рентгенограмм через 7—10 мин в течение всего периода гидротермальной обработки было установлено, что уже через 15 мин образуется CSH (I), хотя в образце сохраняется значительное количество свободной извести, т. е. процесс образования CSH протекает одноступенчато.

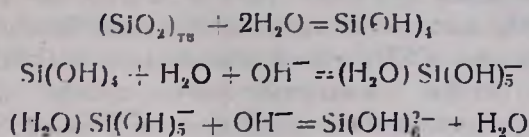
При проведении же опытов с кварцем с удельной поверхностью $1000 \text{ см}^2/\text{г}$ процесс образования CSH (I) существенно отличается. В этом случае процесс идет двуступенчато. Этими работами установлено, что с повышением температуры гидротермальной обработки предельная величина дисперсности SiO_2 , определяющая возможность одноступенчатого образования CSH (I), снижается и, наоборот, с понижением температуры возрастает. Чем больше активность CaO в смеси при заданной температуре, тем больше будет и предельная величина дисперсности SiO_2 для одноступенчатой кристаллизации CSH (I).

Как известно, при гашении извести при высоких температурах ($90-95^\circ$) получается высокодисперсный активный гидроксид кальция, поэтому при использовании негашеной извести не удается синтезировать CSH, минуя образование C_2SH .

Механизм растворения кварца заключается в деполаризации и гидролизе силоксанных связей типа $\begin{array}{c} | & & | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ | & & | \end{array}$ с возникновением групп $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{OH} \\ | \end{array}$, так что в конечном итоге образуется ортокремниевая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$, которая в зависимости от pH будет находиться либо в гидратированной, либо в ионной форме.

При $\text{pH} < 8$ основной формой существования ортокремниевой кислоты является недиссоциированная H_4SiO_4 , а при $\text{pH} > 13$ — ион SiO_4^{4-} .

Предлагается также следующий механизм превращения кремнезема в силикат [57]:



Образование $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ объясняется по аналогии с существованием $[\text{SiF}_6]^{2-}$ иона.

Вейль [57] предполагает, что ион H^+ проникает в электронную оболочку иона O^{2-} и в результате поляризации уменьшает его диаметр. Таким образом ион $(\text{OH})^-$ приобретает размеры, сходные с размерами иона фтора F^- .

В вышеуказанных схемах при растворении диоксида кремния в воде последняя играет роль активного компонента, а также роль катализатора. Она облегчает процессы диффузии, образования зародышей кристаллизации и роста кристаллов.

В работе [59] механизм образования гидросиликатов в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях объясняется следующим образом: при повышении температуры образуется насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и поверхность кварцевых зерен разрушается по схеме: $\text{H}_4\text{SiO}_4-\text{H}_3\text{SiO}_4^--\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Далее монокремниевая кислота образует с ионами Ca^{2+} первые зародыши фазы CSH. Рост кристаллов ограничен возможностью диффузии SiO_2 через слой видоизмененных фаз CSH, т. к. установлено, что только молекулы SiO_2 могут диффундировать через эти слои.

По мнению Тейлора [60], процесс при автоклавной обработке известково-кварцевых смесей проходит через четыре стадии: возникновение $\text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightarrow$ образование $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ (II) $\rightarrow$ образование $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ (I) $\rightarrow$ тоберморит 11 Å.

Установлено, что значительное влияние на интенсификацию процесса образования гидратированных силикатов кальция оказывают добавки, которые подразделены на три группы [61]. К первой причислены добавки, проявляющие себя как ускорители этого процесса. Вводимые в малых количествах (около 0,5%) добавки влияют на растворимость взаимодействующих компонентов (NaF , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{F}_6$, K_2TiF_6). Вторую группу составляют активные тонкоизмельченные добавки, которые в гидротермальных условиях взаимодействуют с известняком и образуют переходную фазу. К ним могут относиться глина или Fe_2O_3 . Третья группа состоит из добавок, образующих зародыши кристаллизации, например, бой изделий из гидратированных силикатов кальция.

В работе [63] показана высокая активность диоксида кремния, находящегося в модификациях опалита, тридимита или кристобалита

(синтетического) при синтезе CSH. Предложен следующий способ синтеза: горная порода кварцит-опалит или синтетический тридимит или кристобалит смешивается с гидроксидом кальция и коллоидным фторидом кальция в количестве 0,1—1,0 масс.%, смесь пропаривается при 95—150° в течение 2—4 ч при Ж:Т = (6—4) : 1, фильтруется, сушится и обжигается при 1000—1200° в течение 20—60 мин, продукт получается с 99% выходом и высокой степенью белизны. Способ позволяет синтезировать CSH, минуя образование α -C₂SH. Ионы фтора, как объясняют авторы, повышают растворимость кремнезема, что связано или с увеличением координационного числа Si⁴⁺ до 6 с образованием силикатных ионов с некоторым замещением (OH)⁻ на F⁻, или с тем, что F⁻ влияет на структуру воды, изменяя плотность упаковки атомов кислорода и соответственно плотность воды, что создает подвижность H⁺ ионов, которые являются катализаторами для гидратации диоксида кремния.

Свойства синтетического волластонита, полученного из ГСК. Теоретически температура плавления волластонита в системе CaO—SiO₂ составляет 1544°. Синтетический волластонит, полученный из гидросиликатов кальция, плавится при температуре на 100—200° ниже.

В табл. 5 приведены величины температур плавления и плотности волластонитов, полученных при дегидратации некоторых гидросиликатов кальция.

Таблица 4

Плотность и температура плавления волластонита,
образовавшегося из различных гидросиликатов [66]

Первичная фаза	Температура обжига, °C	Продолжительность обжига, ч	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C
CSH (II)	1000	8	2,86	1440
CSH (I)	1000	8	2,82	1380
Тоберморит	1000	96	2,90	1350
Ксонотлит	1100	8	2,96	1440
Гиролит	900	8		1350
Окениит	800	8	2,82	1390
Некоит	1000	24	2,91	1410

Степень белизны синтетического волластонита в сопоставлении с природным определяли на аппарате Цейса-Эльрефо. При использовании MgO в качестве эталона найдена более высокая степень белизны синтетического волластонита по сравнению с волластонитом, добываемым в Финляндии и США [66].

В случае синтетического волластонита не удается получить упорядоченную кристаллическую решетку природного волластонита. Хорошо закристаллизованный волластонит получается при дегидратации CSH, ксонотлита, гидролита и окениита. При сравнении рентгенограмм природного и синтетического волластонита наблюдается различие в распределении интенсивности отдельных полос.

Таким образом, для осуществления промышленного твердофазного синтеза волластонита, конкурирующего по своим качествам с природным волластонитом, необходимо: наличие способа, позволяющего синтезировать волластонит во вращающейся печи при 1250—1350°; наличие сырья: карбоната кальция и диоксида кремния, содержащих минимальное количество красящих элементов; гранулировать шихту для получения продукта постоянного химсостава, надежной работы обжиговой печи; сокращение энергетических затрат и уменьшение содержания пыли в отходящих газах; иметь надежное оборудование для измельчения исходного сырья и продукта, исключающее загрязнение волластонита железом и обеспечивающее получение конечного продукта с гранулометрическим составом, отвечающим требованиям мирового рынка; при получении волластонита дегидратацией гидросиликатов кальция разработать интенсивную технологию сушки, дегидратации и обжига силиката кальция на волластонит.

Таблица 5

‘ степень белизны синтетического и природного
волластонита [65]

Скраска фильтра	Длина волны (μm)	Степень белизны ($MgO = 100\%$)		
		волластонит		
		синтетический	природный	
			Финляндия	США
Синий	464	91,6	81,3	89,2
Бирюзовый	495	92,4	81,6	89,7
Зеленый	541	93,2	82,1	90,4
Желтый	572	93,8	82,4	91,1

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Jeffrey J. W., Heller L. — Acta crystal. 1953, v. 10, № 10, p. 507.
2. Kracek F. C. — U. S. Geol. survey bul., № 1144-D, 1968, p. 18.
3. Брэгг У., Кларнигбулл Г. — Кристаллическая структура минералов. М., Мир, 1967.
4. Troer F. J. — Zeitschr. Kristallogr., 1969, v. 130.
5. Andreus R. W. — Wollastonite, L., Inst. Geol. Sci., 1970.
6. Шаболов С. П. — Итоги науки и техники. Неметаллические полезные ископаемые. М., ВИНТИ, 1977, т. 5.
7. Smith M. — Ind. Miner., 1981, v. 167, № 8, p. 25.
8. Бабошин В. А. — Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., 1964, т. 113, с. 105.
9. Костовская Е. Н., Сутарева Л. В. — Химическая промышленность за рубежом, 1988, вып. 1(301), с. 78.
10. Волластонит/под ред. В. П. Петрова. М., Наука, 1982.
11. Volker W. — Industrie céramique, 1971, № 636.
12. Дегтярь Е. П. — Волластонит/под ред. В. П. Петрова. М., Наука, 1982, с. 93.
13. Chowathary H. R. — Indian Chem., 1977, v. 20, № 1, p. 55.
14. Gonzalez Peha J., Diaz C. Coma, Alvarez-Estrada D. — Enery and Ceram. Proc. 4th Intern. Meet. Mod. Ceram. Technol., Saint-Vincent, 1979. Amsterdam C. A., 1980, p. 125.

15. *Maslennukova G. H.* — XII szilikatipari és szilikatud. Konf. Budapest, 1977, Budapest, 1977. v. 2, p. 1033.
16. *Hayashi Kunio* — J. Ceram. Soc. Jap., 1981, v. 89, № 1028, p. 165.
17. *Huang W. Z., Whyllie P. Y.* — Amer. Miner., 1975, v. 60, № 3/4, p. 213.
18. Mod. paint and Coat J., Conv. Daily, 1973, v. 63, № 18, p. 26
19. Farbe and Lack, 1979, v. 85, № 4, p. 310,
20. Farbe and Lack, 1978, v. 84, № 12, p. 1020.
21. Гальперина М. К. — Стекло и керамика, 1982, № 2, с. 16.
22. *Whitmer M.* — Adhes. Age, 1969, v. 12, № 12, p. 43.
23. Череватский А. М., Хозин В. Г., Воскресенский В. А., Шепель Ю. Ф. — Пласт. массы, 1982, № 5, с. 47.
24. *Hyrosi Ul.* — Plast Age, 1990, v. 26, № 2, p. 101.
25. *Forger Gary* — Plast World, 1980, v. 38, № 8, p. 61.
26. Пат. № 4269755 (1979), США/Fred F., Holube Schenectady N. J., Gerald F. Macke — "Official gazete", 26.05.71, v. 1006, № 4.
27. *Jagadisch Chandra Baby E.* — Pop. Plast, 1986, v. 31, № 11, p. 35.
28. *Choate L. W.* — Proc. 3rd Ind. Miner. Intern. Congr., Paris, 1978, p. 37.
29. Наполнители ряд полимерных композиционных материалов/под ред. П. Г. Бабаевского, М., Химия, 1981, с. 469.
30. *Copeland J. R., Rush O. W.* — Hule тех. у past, 1982, v. 37, № 432, p. 24.
31. Хайнике Г. — Трибохимия, М., Мир, 1987, с. 350.
32. *Jarvela P. J., Le Bell C., Sandelin B., Turmala P.* — J. Mater. Sci., 1986, v. 21, № 12, p. 4193.
33. Баландис А. А., Саснаускас К. И. — Науч. тр. высш. заведений Лит. ССР, химия и хим. техн., 1973, т. 15, с. 365, 385.
34. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мchedлов-Петросян О. И. — Термодинамика силикатов. М., Изд. лит. по строит., 1965, с. 114.
35. Макарян Э. М., Хечумян Е. М., Григорян О. В. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 8, с. 572.
36. *Jander W., Hoffmann E.* — Z. Anorg. Allg. Chem., 1934, v. 218, p. 211.
37. Куколев Г. В. — Химия кремния и физическая химия силикатов. М., Высшая школа, 1966, с. 189.
38. Пат. № 1938632 (1972), ФРГ/Wuhrer Josef — РЖХ, 1976, 2М6П.
39. Заявка № 2234241 (1973), Франция/Jacob C. — "Listes" n. 3du 17.1.1975.
40. Авт. свид. № 996325 (1981), СССР/Перес Ф. С., Скрипник В. П., Вайнберг С. Н., Клингер А. Б., Власов А. С., Жук А. А. — Бюлл. изобр., 1983, № 6.
41. Авт. свид. № 1079608 (1982), СССР/Перес Ф. С., Клингер А. Б., Блюдтеас С. Т. — Бюлл. изобр., 1984, № 10.
42. Авт. свид. № 967949 (1980), СССР/Бушлина И. Ю., Свидерская О. И., Пеньшин В. П., Онищенко И. С. — Бюлл. изобр., 1982, № 39.
43. Авт. свид. № 827386 (1977), СССР/Григорян Г. О., Хечумян Е. М. — Бюлл. изобр., 1981, № 17.
44. Хечумян Е. М., Гюламирян Л. А., Алумян Д. И., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1979, т. 12, № 12, с. 939.
45. Хечумян Е. М., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 1, с. 28.
46. Григорян Г. О., Хечумян Е. М. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 9, с. 715.
47. Григорян Г. О., Хечумян Е. М., Палян К. М., Галстян М. О. — Промышленность Армении, 1980, № 8, с. 27.
48. Ткаченко Е. В., Аксельрод Н. Л., Воронин А. П., Грибков О. С., Болдырев В. В. — ДАН СССР, 1985, т. 284, № 2, с. 413.
49. Болдырев В. В., Панилов Б. К., Факторович Б. А., Якобсон Б. И. — Изв. СО АН СССР, сер. хим. науки, 1988, вып. 6, с. 3.
50. Авакумов А. Г. — Механические методы активации химических процессов. СО АН СССР, Наука, 1986.
51. Авт. свид. № 1465414 (1987), СССР/Григорян К. Г., Григорян О. В. — Бюлл. изобр., 1989, № 7.

52. Авт. свид. № 1546423 (1987), СССР/Григорян К. Г., Григорян О. В. — Бюлл. изобр., 1990, № 8.
53. Solt A., Örmendiller W. — Tonind. Ztg. und Keramische Rundschau, 1970, v. 94, № 5, с. 197.
54. Schiroki Jochi — Ceramics, 1971, v. 10, p. 777.
55. Авт. свид. 72427 (1948), СССР/Манвелян М. Г. — Бюлл. изобр., 1948, № 8.
56. Манвелян М. Г., Айрапетян А. А., Галстян В. Д. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1961, т. 14, № 1, с. 15; 1961, т. 14, № 2, с. 114; 1961, т. 14, № 3, с. 237.
57. Айлер Р. К. — Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Изд. лит. по строит., архитектуре и строит. материалов, М., 1959.
58. Автоклавиная обработка силикатных изделий/под ред. Кржеминского, Стройиздат, М., 1974.
59. Assarson G. O. — Zement-Ka'k Gips, 1961, v. 14, p. 537.
60. Тейлор Х. Ф. — Четвертый международный конгресс по химии цементов. Стройиздат, М., 1964, с. 159.
61. Бутт Ю. М., Рашкевич Т. Н. — Твердение вяжущих при повышенных температурах, Госстройиздат, М., 1961.
62. Григорян Г. О., Мелик-Исраелян Е. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 1, с. 898.
63. Авт. свид. 1357352 (1986), СССР/Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б., Григорян К. Г. — Бюлл. изобр., 1987, № 45.
64. Авт. свид. 281438 (1968), СССР/Григорян Г. О., Манвелян М. Г., Киракосян Р. М., Мартиросян Г. Г. — Бюлл. изобр., 1970, № 29.
65. Авт. свид. 528261 (1974), СССР/Манвелян М. Г., Мартиросян Г. Г. — Бюлл. изобр., 1976, № 34.
66. Lehman H., S-H A. — Ber. Deutsch Keram. Ges., 1971, v. 48, № 4, p. 147.
67. Kyrzyk H.G.; Wuhrer J. — Keramische Zeitschrift, 1971, v. 23, № 3, с. 127.
68. Манвелян М. Г., Григорян Г. О., Казарян С. А., Палян Г. С., Багинова Л. Г., Мартиросян А. Л. — Химия и технология глинозема, Труды всесоюзного совещания, Ереван, 1964, с. 465.
69. Авт. свид. № 410051 (1970), СССР/Ирген Л. А., Поне Д. А., Манвелян М. Г., Григорян Г. О., Путане А. В., Куенкас О. П. — Бюлл. изобр., 1974, № 1.
70. Авт. свид. № 489769 (1973), СССР/Ирген Л. А., Кузнецов Г. К., Манвелян М. Г., Григорян Г. О. — Бюлл. изобр., 1975, № 40.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 315—319 (1990 г.)

УДК 551.482.214

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Г. П. ПИРУМЯН, А. К. ГРИГОРЯН, Е. М. НИКИПЕЛОВА и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Одесский НИИ курортологии

Поступило 20 II 1989

В донных отложениях оз. Севан, р. Гаварагет и лечебных грязях Куяльницкого лимана г. Одессы качественно разделены и количественно определены аминокислоты в зависимости от места отбора пробы и глубины.

Табл. 3. библиограф. ссылок 6.

Одним из важных процессов, влияющих на физико-химические свойства воды, в частности, содержание в ней соединений биогенных элементов, является обмен веществом между донными отложениями и водой.

Его изучение подразумевает оценку плотностей противоположно направленных потоков через поверхность отложений (седиментация—поступление со дна), а также особенностей и скоростей трансформации вещества, происходящей при формировании указанных потоков. Это дает возможность понять и количественно оценить группу внутриводоёмных процессов самоочищения и вторичного загрязнения водной массы, глубже познать факторы, контролирующие химико-биологические свойства водной среды.

Мартыновой [1] установлены закономерности обмена соединениями азота между донными отложениями и водой.

Увеличение потока со дна водоёма определяется (при прочих равных условиях) ростом содержания и интенсивности деструкции органического вещества в донных отложениях. С ростом трофности водоёма потоки вещества в системе вода—дно возрастают, т. е. чем больше продуцируется органического вещества, тем больше его седиментируется (при прочих равных условиях), минерализуется в отложениях и возвращается в воду.

Основное количество подвижных форм биогенных элементов (93—99%) экосистемы находится в верхнем 10-сантиметровом слое донных отложений [2]. Отмечено, что содержание органического азота и аминокислот резко уменьшается с глубиной. Концентрация аммонийного азота непрерывно растет, а нитратного—падает по мере удаления от поверхности в глубь осадка. Примерно 50% азота донных отложений представляют собой белковые соединения [3].

Изучение миграции соединений азота из донных отложений в водную толщу в стационарных условиях [4] показало, что иловые отложения, в основном, поставляют в воду аммонийный азот.

Исследования, проведенные авторами [2] при температурах 22—25 и 10—15° на илах Кременчугского водохранилища, показали, что органические соединения азота, как правило, поглощаются донными отложениями в аэробных и анаэробных условиях, причем в аэробных условиях этот процесс происходит с гораздо большей интенсивностью. Количество выделяющегося азота в течение годового цикла из донных отложений в воду составляет для разных водохранилищ 35—50% от всего азота, поступающего в донные отложения [2].

Важной характеристикой природных вод служит редокс-состояние водной среды, рассматриваемое как разность внутриводоёмных потоков перекиси водорода (окислителя) и веществ восстановительной природы, взаимодействующих с H_2O_2 более эффективно, чем с O_2 [5]. Поскольку донные отложения, как правило, служат источниками восстановительных эквивалентов, они могут оказывать существенное влияние на динамику внутриводоёмных окислительно-восстановительных процессов с участием H_2O_2 [6]. В связи с этим редокс-состояние донных отложений, содержание и скорость образования в них веществ, эффективно взаимодействующих с H_2O_2 , представляют важными параметрами при оценке экологического состояния водоёма. Систематические наблюдения этих параметров в литературе отсутствуют.

Такими веществами, на наш взгляд, могут являться аминокислоты, содержащиеся в донных отложениях.

Экспериментальная часть

Для исследований взяты донные отложения оз. Севан, р. Гаварагет, выпадающей в оз. Севан, и лечебные грязи Куяльницкого лимана г. Одессы.

Лечебные грязи принадлежат к слабосульфидным высокоминерализованным хлоридным магниево-натриевым иловым грязям. Пробы отбирали с верхней части (5 см) донных отложений.

1 г пробы подвергали центрифугированию и отбирали надосадочную жидкость для анализа. Затем пробы анализировали на аминокислотном анализаторе марки ААА 881 (ЧССР), действие которого основано на протекающей с появлением окраски окислительно-восстановительной реакции аминокислота+нингидрин при длинах волн $\lambda = 440$ и 570 нм. Анализатор имеет делительные колонки для качественного разделения и количественного определения 18 аминокислот и аммиака. Чувствительность метода 10^{-7} — 10^{-8} моль/л.

В донных отложениях оз. Севан обнаружены лизин, гистидин, треонин и NH_3 . Их количества в зависимости от мест отбора и глубины приведены в табл. 1.

Таблица 1

Количественное определение аминокислот и NH_3 в зависимости от мест отбора и глубины в донных отложениях оз. Севан (масса проб — 1 г)

Место отбора проб	Глубина отбора, м	Суммарное количество аминокислот, моль/л	Количество лизина, моль/л	Количество гистидина, моль/л	Количество треонина, моль/л	Количество NH_3 , моль/л
Разрез Сары Кая	10	$4,77 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	—	$1,62 \cdot 10^{-3}$
	21	$4,34 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	—	$1,35 \cdot 10^{-3}$
	25	$3,72 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	—	$1,14 \cdot 10^{-3}$
Разрез Д	10	$21,6 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$13,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	20	$18,96 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
	30	$16,98 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$11,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

В донных отложениях р. Гаварагет обнаружены лизин, гистидин, треонин и NH_3 . Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Количественное определение аминокислот и NH_3 в зависимости от мест отбора глубины в донных отложениях р. Гаварагет (масса проб — 1 г)

Место отбора проб	Глубина отбора, м	Суммарное количество аминокислот, моль/л	Количество лизина, моль/л	Количество гистидина, моль/л	Количество треонина, моль/л	Количество NH_3 , моль/л
Приустьевой участок	Устье р. Гаварагет	$21,8 \cdot 10^{-3}$	$5,88 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$	$13,5 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$
	3	$38 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$34,2 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
	9	$21,12 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$

В лечебных грязях Куяльницкого лимана г. Одессы обнаружены только лизин и гистидин. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Количественное определение аминокислот в зависимости от мест отбора и глубины в Куяльницком лимане (масса пробы — 1 г)

Место отбора проб	Глубина отбора проб, м	Суммарное количество аминокислот, моль/л	Количество лизина, моль/л	Количество гистидина, моль/л
т. 1	2,3	$5,45 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,95 \cdot 10^{-3}$
т. 1а	2,5	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
т. 13	2,6	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
т. 18	1	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
т. 5	3	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$

Обсуждение результатов

Наличие сравнительно больших количеств различных аминокислот в донных отложениях оз. Севан, р. Гаварагет и Куяльницкого лимана г. Одессы подтверждает то обстоятельство, что примерно 50% азота донных отложений представляют собой белковые соединения [3]. Аминокислоты могли образоваться только в результате деструкции белковых соединений. Утверждение о том, что иловые отложения, в основном, поставляют в воду аммонийный азот [4], не совсем верно.

Количественно доказано, что содержание аминокислот уменьшается с глубиной.

ՀԱՏԱԿԱՑԻՆ ՆՍՏՎԱԾՔԱԳՈՅԱՑՈՒՄՆԵՐՈՒՄ ԱՄԻՆԱԹԲՈՒՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Գ. Պ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Ա. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ե. Մ. ՆԻԿԻՊԵՆՈՎԱ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Սևանա լճի, Գավառագետ գետի հատակային նստվածքազոլացումներում և Օդեսսի բաղաբի Կույալնիցկյան լիմանի բուժիչ ցեխերում որակապես բաժանվել և քանակապես որոշվել են ամինաթթուներ կախված նմուշի վերցման վայրից և խորությունից:

THE DETERMINATION OF AMINOACIDS IN BOTTOM SEDIMENTS

G. P. PIROUMIAN, A. K. GRIGORIAN, E. M. NIKIPOLOVA
and N. M. BEYLERIAN

In the bottom sediments of Sevan lake, Gavaraget river (Arm. SSR) and Kuyalnitcki estuary (Odessa) aminoacids have been separated and quantitatively determined. The data obtained depend on the place and the depth of the drawn off samples.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мартынова М. В. — Экологическая химия водной среды (Материалы Всесоюзной школы, Ереван, май, 1988 г.), М., 1988, с. 170.

2. Денисова А. И., Нахшина Е. П., Новиков Б. И., Рябов А. К. — Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. Киев, Наукова думка, 1987, с. 164.
3. Рыбалко С. И., Ковалюх Н. Н. — Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. Киев, Наукова думка, 1975, с. 114.
4. Денисова А. И. — Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования. Киев, Наукова думка, 1979, с. 290.
5. Скурлатов Ю. И., Эрнестова Л. С., Штамя Е. В., Штопова Т. В., Калинин В. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 276. № 4, с. 1014.
6. Пирумян Г. П. — Экологическая химия водной среды (Материалы Всесоюзной школы, Ереван, май, 1988 г.), М., 1988, с. 170.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 319—324 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.333

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ССVI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ АНИЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ С МЕТИЛАТОМ НАТРИЯ

В. Е. КАРАПЕТЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 II 1989

Изучено взаимодействие некоторых анилиниевых солей с метилатом натрия. Показано, что из двух возможных реакций—перегруппировки Стивенса и нуклеофильного замещения—имеет место лишь нуклеофильное замещение. На примере диметилстоксикарбонилметиланилиниевой соли выявлен химизм отщепления метоксикарбонилметильной группы. Установлено, что под действием метилата натрия эта группа отщепляется в виде метилового эфира метоксинахтосной кислоты.

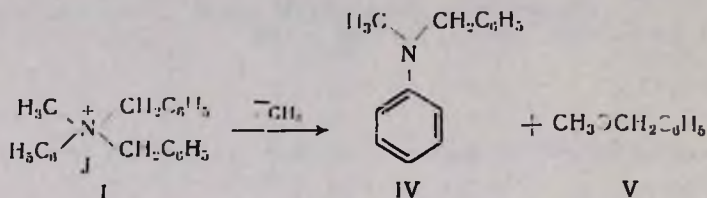
Библ. ссылки 11.

Известно, что бензилдиметиланилиниевая соль под действием амида натрия в жидком аммиаке подвергается в основном перегруппировке Соммле [1], а под действием бутиллития—перегруппировке Стивенса [2]. Известно также, что диметиланилиниевый бензид, генерированный взаимодействием дегидробензола с диметилбензиламином в эфире или ТГФ, подвергается перегруппировке Стивенса [3, 4]. Перегруппировка Стивенса наблюдается и при взаимодействии метилдибензиланилиниййодида (соль I) с фениллитием [3].

С другой стороны, на примере бензилдиметиланилинийбромиды показано, что в водно-щелочной среде имеет место нуклеофильное замещение [5]. На примере той же соли показано, что под действием амида натрия в жидком аммиаке относительные количества продуктов нуклеофильного замещения и перегруппировки Соммле зависят от концентрации реагирующих веществ, причем увеличение концентрации способствует реакции нуклеофильного замещения [1].

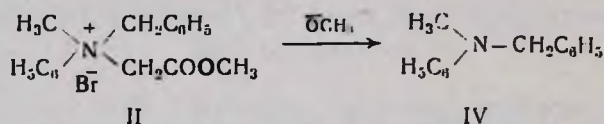
Целью настоящей работы являлось изучение влияния фенильной группы на ход взаимодействия солей I—III с метилатом натрия. При этом предполагалось, что эти соли могут подвергаться как перегруппировкам Стивенса или Соммле, так и нуклеофильному замещению.

Наши исследования показали, что соль I под действием двукратного мольного количества метилата натрия в метаноле подвергается исключительно нуклеофильному замещению с образованием метилбензиланилина IV и метилбензилового эфира (V).



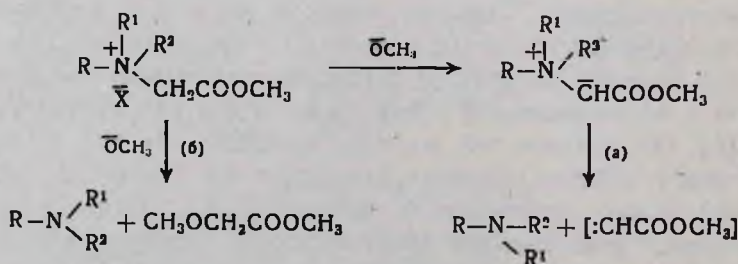
Определенный интерес представляло изучение поведения соли II, содержащей наряду с фенильной метоксикарбонилметильную группу, т. к. известно, что соли аналогичного строения, содержащие вместо фенильной алкильную группу, под действием эфирной (бензольной) суспензии метилата натрия вовлекаются в основном в перегруппировку Стивенса и Соммле [6].

Однако оказалось, что и соль II не вступает в перегруппировку, и при взаимодействии с метилатом натрия в эфире нами выделен бензилметиланилин IV с 72% выходом.

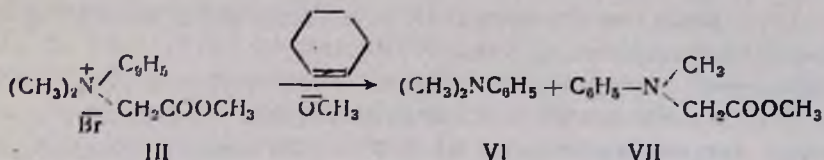


Следует подчеркнуть, что и ранее при изучении перегруппировки диалкиламмониевых солей, сочетающих алкоксикарбонилметильную и β , γ -непредельную группы [7, 8] или же группу бензильного типа [6], были выделены соответствующие диалкилалкен-2-ил- и диалкилбензиламины с 5—10% выходами. Однако природа неаминного продукта не была выяснена. Поэтому нашей целью было выяснение механизма отщепления этой группы.

Можно было предположить, что либо первым актом реакции является генерация илида, который распадается с образованием промежуточного карбена (а), либо имеет место нуклеофильное замещение (б).



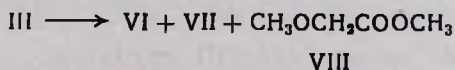
В качестве объекта исследования нами выбран диметилметокси-карбонилметиланилинийбромид III. В случае протекания реакции по направлению (а) при взаимодействии соли III с метилатом натрия в присутствии циклогексена, можно было бы выделить циклопропановое производное циклогексена. Однако, как показали исследования, образования предполагаемого продукта не наблюдается, и циклогексен в неизменном виде возвращается обратно. В результате реакции была получена смесь диметиланилина VI и метилметоксикарбонилметиланилина VII в процентном соотношении ~ 65 : 35, соответственно.



В продуктах реакции не был обнаружен и второй предполагаемый продукт—метилловый эфир метоксиуксусной кислоты, который должен был образоваться по пути (б).

Показано, что те же аминные продукты расщепления VI и VII получаютс я и при взаимодействии соли III с метилатом натрия в метаноле.

Полученные данные дают основание предположить, что при использовании мольного избытка метилата натрия метилловый эфир метоксиуксусной кислоты подвергается дальнейшему превращению. В пользу этого предположения говорит тот факт, что при выдерживании метилового эфира метоксиуксусной кислоты в условиях реакции обратно получается всего 30% этого вещества. Для проверки сделанного предположения изучено взаимодействие соли III с эквимольным количеством метилата натрия в метаноле. При этом наряду с аминами VI (30%) и VII (36%) с 27% выходом получается метилловый эфир метоксиуксусной кислоты. При проведении реакции в эфире и при эквимольном соотношении реагентов удается получить лишь незначительное количество метилового эфира метоксиуксусной кислоты (~ 3% при проведении реакции в течение 28 ч; ~ 9% при проведении реакции в течение 15 ч).



Таким образом, было показано, что введение фенильной группы в аммониевый комплекс исключает протекание перегруппировок Стивенса и Соммле под действием метилата натрия и приводит лишь к нуклеофильному замещению с образованием метилового эфира метоксиуксусной кислоты и диалкиланилина.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных продуктов проводили на приборе «ЛХМ-80», колонка—10% апиезон L на носителе инертон А W (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин, температура 100—220° (16°/мин), l = 2 м, d = 3 мм.

Взаимодействие дибензилметиланилинийиодида I с метилатом натрия в метаноле. К метанольному раствору метилата натрия, полученному из 0,92 г (0,04 моля) металлического натрия в ~ 30 мл метанола, добавили 8,3 г (0,02 моля) соли I. После выдерживания при комнатной температуре в течение 20 ч реакционную смесь нагревали 4 ч при 30—35°. После отгонки метанола остаток промывали абс. эфиром. Эфир отогнали. Получили 5,6 г светло-желтого жидкого вещества, представляющего собой, согласно ГЖХ, смесь 30% бензилметилового эфира (V) (1,68 г—70%) и 70% метилбензиланилина IV (3,92 г—100%). Подкислением и последующим подщелочением выделили 1,9 г бензилметиланилина IV с т. кип. 160°/9 мм [9] и 0,9 г бензилметилового эфира с т. кип. 60°/10 мм.

Взаимодействие бензилметил(метоксикарбонилметил)анилинийбромида II с эфирной суспензией метилата натрия. К эфирной суспензии метилата натрия, полученной из 0,28 г (0,012 моля) металлического натрия, прибавили 2,1 г (0,006 моля) соли II. После окончания слабо экзотермической реакции (~ 30 мин) кипятили реакционную смесь еще 30 мин. Добавили немного воды. Отделили органический слой, водный несколько раз экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После отгонки эфира получили 0,84 г (0,0043 моля) (72%) бензилметиланилина IV с т. кип. 157—159°/9 мм [9].

Взаимодействие диметилметоксикарбонилметиланилинийбромида III с эфирной суспензией метилата натрия в присутствии циклогексена. К эфирной суспензии 6,3 г (0,023 моля) соли III и 1,9 г (0,023 моля) циклогексена прибавили метилат натрия, полученный из 1,05 г (0,046 моля) металлического натрия. После окончания слабо экзотермической реакции (~ 25—30 мин) реакционную смесь кипятили еще 10—15 мин, эфирный раствор декантировали, остаток дважды промывали эфиром. После отгонки эфира остаток выдерживали в вакууме. В ловушке, охлажденной смесью ацетон-сухой лед, собирали циклогексен. Получили 3 г вещества, представляющего собой, согласно ГЖХ, смесь 65% диметиланилина VI (1,9 г—70%) и 35% метилметоксикарбонилметиланилина VII (1 г—20%). Перегонкой с дефлегматором выделили амин VI с т. кип. 79—83°/17 мм и амин VII с т. кип. 112—115°/2 мм [10].

Взаимодействие соли III с метанольным раствором метилата натрия. К 12,4 г (0,045 моля) соли III прибавили ~ 30 мл раствора* метилата натрия, полученного из 2 г (0,09 моля) металлического натрия, в метаноле. Реакционную смесь кипятили ~ 18 ч. Отфильтровали бромид натрия. После отгонки метанола из колбы с дефлегматором остаток промыли абс. эфиром. В эфирном растворе после отгонки эфира осталось 3,4 г жидкости, представляющей собой, согласно ГЖХ, смесь 56% диметиланилина VI (1,9 г—35%) и 44% метилметоксикарбонилметиланилина VII (1,5 г—19%).

* При разбавлении раствора уменьшается выход продуктов реакции, в ~ 15% метанольном растворе реакция не идет.

Взаимодействие соли III с метанольным раствором метилата натрия (1:1). Аналогично предыдущему опыту из 12,4 г (0,045 моля) соли III и метилата натрия, полученного из 1 г (0,045 моля) металлического натрия в метаноле (~ 40 мл раствора), получили 5,7 г смеси, состоящей, согласно ГЖХ, из 21% метилового эфира метоксиуксусной кислоты VIII (1,2 г—27%), 28% диметиланилина VI (1,6 г—30%) и 51% метилметоксикарбонилметиланилина (2,8 г—36%). Перегонкой выделили эфир VIII с т. кип. 128—130° [11], амины VI и VII.

Взаимодействие соли III с эфирной суспензией метилата натрия (1:1). К 8,8 г (0,032 моля) соли III прибавили эфирную суспензию метилата натрия, полученного из 0,74 г (0,032 моля) металлического натрия, реакционную смесь кипятили 28 ч. Эфирный слой декантировали, остаток промыли абс. эфиром. После отгонки эфира осталось 1,8 г желтоватой жидкости, состоящей согласно ГЖХ, из 4,4% эфира VIII (0,28 г—3%), 48,7% амина VI (0,88 г—22,5%) и 46,8% амина VII (0,84 г—14,7%).

Аналогично из 6,8 г (0,025 моля) соли III и метилата натрия, полученного из 0,6 г (0,025 моля) металлического натрия, в эфире через 15 ч получили 1,5 г смеси, состоящей из 16% эфира VIII (0,24 г—9%), 49% амина VI (0,74 г—24%) и 35% амина VII (0,53 г—12%).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ.

С/ VI. ՄԻ ԲԱՆԻ ԱՆԻԼԻՆԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՓՈԽԱԶԻՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵԹԻԼԱՏԻ ՀԵՏ

Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Տ. ԲՈԶԱՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի քանի անիլինային աղերի փոխազդեցությունը նատրիումի մեթիլատի հետ: Ցույց է տրված, որ երկու հնարավոր ռեակցիաներից՝ Ստիվենսի վերախմբավորումից և նուկլեոֆիլ տեղակալումից, տեղի ունի վերջինը: Դիմեթիլմեթօքսիկարբոնիլմեթիլանիլինային աղի օրինակի վրա բացահայտված է մեթօքսիկարբոնիլմեթիլ խմբի պոկման քիմիզմը: Հաստատված է, որ նատրիումի մեթիլատի ազդեցության տակ այդ խումբը պոկվում է մեթօքսիքացախաթթվի մեթիլ էսթերի տեսքով:

INVESTIGATION IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCVI. INTERACTION OF SOME ANILINE SALTS WITH SODIUM METHOXIDE

V. E. KARAPETIAN, S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

The reaction of some aniline salts with sodium methoxide has been studied. It has been shown that from two alternative reactions: Stevens rearrangement and nucleophilic substitution the latter takes place. The chemistry of methoxycarbonylmethyl group elimination has been elucidated in the case of dimethoxycarbonylmethylaniline salt as an example. It has been shown that the above-mentioned group under the action of sodium methoxide eliminates in the form of methyl methoxyacetate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Jones G. C., Beard W. Q., Hauser C. R. — J. Org. Chem., 1967, v. 28, № 1, p. 199.
2. Glumantini A. G., Lepley A. R. — X Congresses National della Societa, Chimica Italiana, Padova, 1968, comm. XIII/25 (1968).
3. Hellman H., Unseld W. — Ann., 1968, B. 631, № 1—3, S. 82.
4. Glumantini A. G., Lepley A. R. — Bull. Soc. Chim. (Japan), 1969, v. 42, № 8, p. 2359.
5. Бабалян А. Т., Инджикян М. Г., Азизян Т. А. — ДАН АрмССР, 1960, т. 31, № 2, с. 79.
6. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — ДАН АрмССР, 1974, т. 57, № 2, с. 100.
7. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 403.
8. Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 1, с. 42.
9. Бабалян А. Т., Мартиросян Г. Т., Григорян Дж. В. — ДАН АрмССР, 1962, т. 35, № 3, с. 129.
10. Willstätter, Kahn — Ber., 1904, B. 37, S. 416.
11. Засосов В. А., Никулина Т. А., Блинов И. С., Оноприенко В. С., Сычева В. Н., Соколов Г. Н., Бородин К. С., Денисов К. В. — Хим.-фарм. ж., 1972, т. 6, № 3, с. 29.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 324—332 (1990 г.)

УДК 547.852.9

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИПЕРИДАЗИНА

IV. РЕАКЦИЯ ГЕВАЛЬДА В ПРИМЕНЕНИИ К ПИПЕРИДАЗИН-4-ОНАМ*

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН, А. А. КАРАПЕТАН,
Ю. Т. СТРУЧКОВ и М. А. АЛЕКСАНИЯН

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

Поступило 28 XII 1989

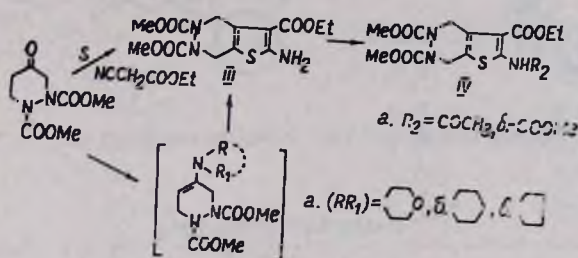
Осуществлен синтез 2-амино-5,6-диметоксикарбонил-3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидротиено/2,3-d/пиридазина, исходя из 1,2-диметоксикарбонилгексагидропиридазин-4-она. Проведено рентгеноструктурное исследование 2-амино-5,6-диметоксикарбонил-3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидротиено/2,3-d/пиридазина.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 9.

Нами начато систематическое изучение способов синтеза функциональных производных аза-аналогов пиперидина-гексагидропиридазина и возможностей их трансформации в соединения, представляющие интерес в качестве потенциальных биологически активных веществ. В настоящем сообщении описывается синтез 2-амино-5,6-диметоксикарбонил-3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидротиено/2,3-d/пиридазина III, исходя из описанного ранее 1,2-дихлорметоксигексагидропиридазин-4-она [1]. В работе использованы способы трансформации кетонов в производные 2-амино-3-карбэтокситиофенов, предложенные

* Сообщения I и II см. [1, 2].

Гевальдом [3], непосредственным их взаимодействием с циануксусным эфиром и серой [4—6], а также введением в аналогичную реакцию енаминов соответствующих кетонов [7]. С точки зрения выхода продукта оптимальным оказалась реализация поставленной задачи путем предварительного получения енаминов исходных кетонов. При этом в качестве аминного компонента при получении енаминов были использованы традиционно применяемые для этих целей пирролидин, пиперидин и морфолин. Лучшие выходы конечных продуктов были получены при использовании морфолинового енамина IIa. Следует отметить, что выделение енаминов II в индивидуальном состоянии обычными методами, пригодными для препаративных целей, нецелесообразно вследствие их интенсивного осмоления. Поэтому указанные соединения вводились в реакции циклизации без предварительного выделения. О месте двойной связи в енаминах II судили по структуре кольцевого продукта III, строение которого было однозначно доказано методом рентгеноструктурного анализа.



С целью исследования возможностей полученного аминоэфира III в дальнейших трансформациях изучено его взаимодействие с ангидридами и хлорангидридами кислот с получением соединений IVa, б.

Строение молекулы

Перспективный вид исследованной молекулы IVa с длинами связей показан на рис. 1. В табл. 1 и 2 приведены значения валентных углов и характеристики плоских фрагментов молекулы, соответственно.

Найденные геометрические характеристики указывают, что атомы N (2) и N (3) фактически не одинаковы. Сумма валентных углов при атоме N (2) равна $350,3^\circ$, что указывает на его пирамидальность в отличие от N (3), при котором сумма валентных углов равна $360,0^\circ$. Длины связей N—C (Sp^2) с участием атомов N (2) и N (3) также не одинаковы, а именно, длина связи N (2)—C (8), равная $1,374(3) \text{ \AA}$, существенно больше соответствующего значения N (3)—C (12), равного $1,345(3) \text{ \AA}$, с участием плоского атома азота. Такая неравноценность длин связей в целом характерна для пирамидального и плоского атомов азота, хотя оба найденных значения несколько меньше соответствующих стандартных значений $1,416$ и $1,355 \text{ \AA}$ [8]. Между тем, длины связей N (2)—C (1) и N (3)—C (4) совпадают и равны $1,459(3) \text{ \AA}$, что находится в хорошем согласии со стандартным значением для связей N—C (Sp^3) $1,464 \text{ \AA}$ [8]. Найденное значение длины

связи N (2)—N (3) 1,390 (3) Å° существенно меньше стандартного значения 1,420 Å° [8] для связи с участием плоского и пирамидального атомов азота и близко к значению 1,401 Å° [8], характерному для плоских атомов азота.

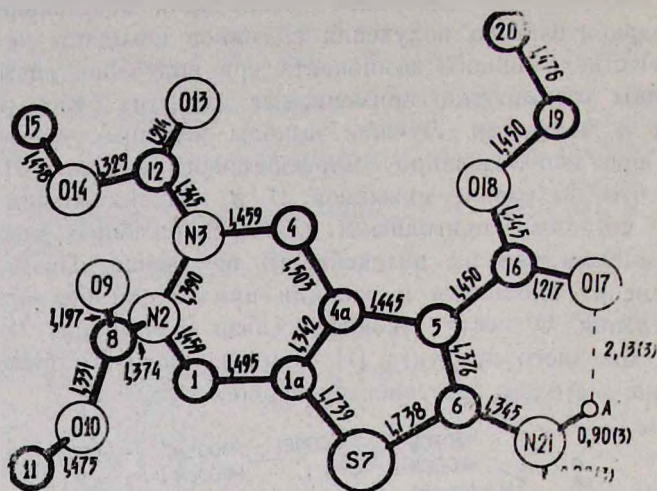


Рис. 1. Строение молекулы IVa с длинами связей ($\sigma = 0,003 \div -0,004$).

Таблица 1

Валентные углы, град

Угол	ω (σ)	Угол	ω (σ)
C (1) N (2) N (3)	112,0 (2)	C (1a) C (4a) C (5)	113,2 (2)
N (2) N (3) C (4)	117,8 (2)	C (1a) C (5) C (6)	111,8 (2)
N (3) C (4) C (4a)	109,1 (2)	C (5) C (6) S (7)	
C (4) C (4a) C (1a)	120,8 (3)	C (6) S (7) C (1a)	91,3 (1)
C (4a) C (1a) C (1)	125,0 (3)	S (7) C (1a) C (4a)	112,1 (2)
C (1a) C (1) N (2)	117,7 (2)	C (1) C (1a) S (7)	122,9 (2)
C (1) N (2) C (8)	123,0 (2)	C (4) C (4a) C (5)	125,9 (2)
N (3) N (2) C (8)	115,3 (2)	C (4a) C (5) C (16)	127,9 (3)
N (2) C (8) O (9)	124,5 (3)	C (6) C (5) C (16)	120,4 (3)
N (2) C (8) O (10)	109,9 (3)	C (5) C (16) O (17)	124,8 (2)
O (9) C (8) O (10)	125,9 (2)	C (5) C (16) O (18)	112,9 (2)
C (8) O (10) C (11)	115,7 (3)	O (17) C (16) O (18)	122,4 (2)
N (2) N (3) C (12)	120,3 (2)	C (16) O (18) C (19)	116,0 (3)
C (4) N (3) C (12)	121,9 (2)	O (18) C (19) C (20)	107,7 (3)
N (3) C (12) O (13)	123,0 (2)	C (5) C (6) N (21)	128,4 (2)
N (3) C (12) O (14)	112,0 (2)	S (7) C (6) N (21)	120,0 (3)
O (13) C (12) O (14)	125,0 (2)		
C (12) O (14) C (15)	112,8 (3)		

Наблюдается некоторое отличие значений аналогичных валентных углов в карбметокси группах. Это, по-видимому, вызвано как их

Таблица 2

Плоские фрагменты молекулы

а) Отклонение атомов (Δz) от среднеквадратичных плоскостей и уравнения $Ax + By + Cz - D = 0$ плоскостей в ортогональной системе координат

Плоскость I	Δz	Плоскость III	Δz
C (1)	-0,002 (3)	C (1)	0,207 (3)
C (1a)	0,004 (3)	N (2)	-0,267 (2)
C (4a)	-0,004 (3)	N (3)	0,269 (3)
C (4)	0,002 (3)	C (4)	-0,083 (3)
N (2)*	-0,474 (2)	C (4a)	-0,100 (3)
N (3)*	0,186 (3)	C (1a)	0,043 (3)
		C (8)*	-1,543 (3)
		C (12)*	1,084 (3)
Уравнение: $-0,7282x - 0,3589y - 0,5839z + 3,1904 = 0$		Уравнение: $-0,6710x - 0,3038y - 0,6763z + 3,3585 = 0$	

Плоскость II	Δz	Плоскость IV	Δz
C (1a)	-0,002 (3)	N (2)	0,004 (2)
C (4a)	0,003 (3)	C (8)	-0,024 (3)
C (5)	-0,004 (3)	O (9)	0,006 (2)
C (6)	0,002 (3)	O (10)	0,003 (3)
S (7)	0,000 (1)	C (11)*	-0,020 (2)
C (16)*	-0,026 (3)		
N (21)*	0,006 (3)		
Уравнение: $-0,7399x - 0,3588y - 0,5690z + 3,1779 = 0$		Уравнение: $0,4072x - 0,1861y - 0,8942z - 0,4776 = 0$	

Плоскость V	Δz	Плоскость VI	Δz
N (3)	0,001 (3)	C (5)	-0,001 (3)
C (12)	-0,006 (3)	C (16)	0,002 (3)
O (13)	+0,001 (2)	O (17)	-0,001 (2)
O (14)	+0,001 (2)	O (18)	-0,000 (2)
C (15)*	0,158 (5)	C (19)*	-0,076 (4)
		C (20)*	-0,116 (4)
Уравнение: $-0,8310x + 0,3091y - 0,4626z + 4,6412 = 0$		Уравнение: $-0,7473x - 0,3664y - 0,5543z + 3,1153 = 0$	

б) Двугранные углы между плоскостями

Плоскости	Угол	Плоскости	Угол
II - III	8°	III - IV	67°
II - VI	1°	III - V	29°
		IV - V	89°

* Эти атомы не включены в расчет среднеквадратичных плоскостей.

соседством в пиридазиновом кольце, так и упаковкой в кристалле, т. е. внутримолекулярными и межмолекулярными стерическими затруднениями, что проявляется в контактах меньших сумм ван-дер-

ваальсовых радиусов соответствующих атомов [9]: C (8)...C (12) 3,212 (4), C (8)...O (14) 3,211 (3), C (9)...C (15) (0,5+x, -0,5-y, 0,5-z) 2,996 (4) и O (10)...O (14) (1-x, -y, -z) 3,045 (3) Å.

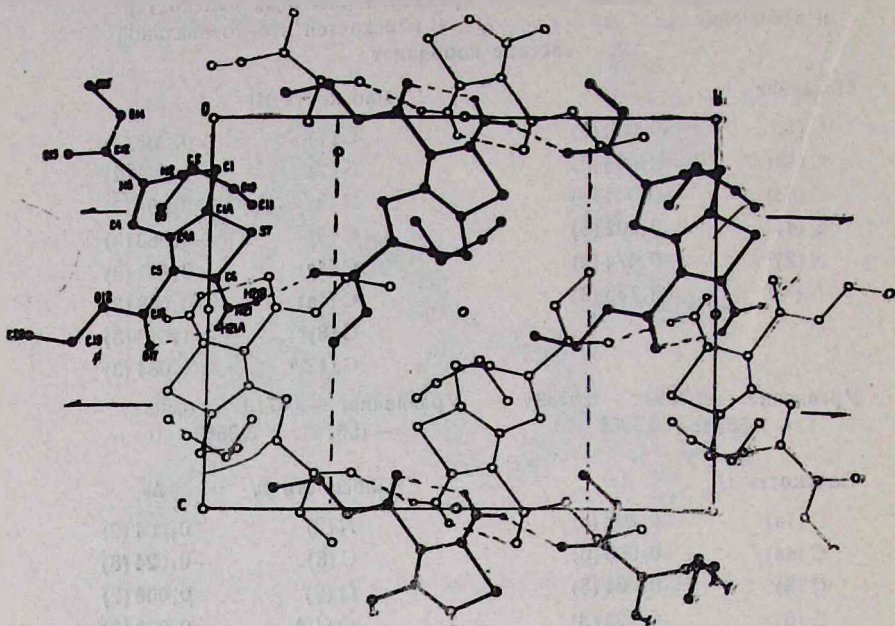


Рис. 2. Проекция bc структуры IVa. Штрихованными линиями показаны Н-связи.

Пиридазиновый цикл имеет конформацию сильно деформированного полукресла с выходами атомов N (2) и N (3) от среднеекваториальной плоскости остальных атомов кольца на $-0,474$ (2) и $0,186$ (3) Å°, соответственно (табл. 2). Карбметокси заместители при атомах N (2) и N (3) занимают соответственно аксиальное (выход атома C (8) от среднеекваториальной плоскости пиридазинового кольца составляет $-1,543$ (3) Å°) и экваториальное (выход атома C (12) от той же плоскости составляет $1,084$ (3) Å°) положения относительно пиридазинового цикла. Среднеекваториальные плоскости карбметоксидных заместителей практически перпендикулярны (двугранный угол равен 89°). В то же время среднеекваториальная плоскость карбметоксидного заместителя копланарна плоскости тиюфенового цикла (двугранный угол равен 1°). Такая относительная ориентация тиюфенового цикла и карбметоксидного заместителя, вероятно, реализуется за счет внутримолекулярной водородной связи N (21)—H (21a)...O (17) (N...O 2,758 (3), N—H 0,90 (3), H...O 2,13 (2) Å°, N—H...O $126,8$ (3)°, (рис. 1), посредством которой в структуре замыкается шестичленное кольцо. За счет межмолекулярных Н-связей N (21)—H (21b)...O (13) (0,5-x, 0,5+y, 0,5-z) (N...O 2,865 (3), N—H 0,88 (3), H...O 2,02 (2) Å°, N—H...O $159,6$ (3)°) молекулы в кристалле образуют спирали вдоль кристаллографического направления [010] (рис. 2).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на «Varian T-60» (60 МГц) в CDCl_3 с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре «МХ-1320» с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системе ацетон—гексан, 1:1.

Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений получены на 4-кружном автоматическом дифрактометре «Синтекс Р2₁» при температуре -120° с использованием $\text{MoK}\alpha$ -излучения.

Кристаллы моноклинные: $a=9,310(3)$, $b=15,009(4)$, $c=11,980(4)$ Å. $\beta=111,62(2)^\circ$, $v=1556,3(8)$ Å³, $d_{\text{выч.}}=1,47$ г/см³, $z=4$, пространственная группа $P2_1/n$.

В области $2^\circ \leq \theta < 28^\circ$ методом $\theta/2\theta$ -сканирования измерено 1613 наблюдаемых отражений. Структура расшифрована прямым методом по программе MULTAN и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном блок-диагональном приближении. Атомы Н, положения которых определены из разностного синтеза, включены в уточнение в изотропном приближении с фиксированными температурными параметрами $B_{\text{изо}}=5$ Å². Окончательные значения факторов расхожимости $R=0,035$, $R_w=0,037$ по 1599 отражениям с $F^2 \geq 4,5\sigma$. Все расчеты проведены по программам INEXTL [8] на ЭВМ „Эклипс S/200“. Координаты атомов с эквивалентными анизотропными тепловыми параметрами приведены в табл. 3.

Енамины 1,2-диметоксикарбонилпиперидазин-3-она (IIa-в). а) Смесь 19 г (0,09 моля) кетона I, 10 г (0,12 моля) морфолина в 100 мл бензола кипятят с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды. Бензол отгоняют и продукт реакции IIa далее используют без дополнительной обработки. б) Аналогично из 1,1 г (0,005 моля) кетона I, 0,6 г (0,0075 моля) пиперидина, 10 мл бензола получают IIб. в) Аналогично из 1,1 г (0,005 моля) кетона I, 0,5 г (0,0075 моля) пирролидина, 10 мл бензола получают IIв.

2-Амино-5,6-диметоксикарбонил-3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидроотиено [2,3-d] пиридазин (III). I. К смеси енамина IIa (полученного из 0,03 моля кетона I), растворенного в 10 мл абс. этанола, и 0,9 г (0,03 моля) порошкообразной серы при перемешивании добавляют 3,3 г (0,03 моля) этилового эфира циануксусной кислоты. Перемешивание продолжают 7 ч при 70° . После охлаждения осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Перекристаллизовывают из этанола. Получают 8,1 г (78,6%) соединения III с. т. пл. $174-175^\circ$, R_f 0,62. Найдено, %: С 46,00; Н 5,22; N 12,63; S 9,80. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 45,48; Н 4,96; N 12,24; S 9,33. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1690 (NCOCH_3), 1725 (COC_2H_5), 3310 (NH_2). Спектр ПМР, δ , м. д.:



6,2 уш. с. (2H, NH_2), 5,03—4,00 м [4H, $(\text{N}-\text{CH}_2)_2$]; 4,22 кв (2H, $J=6$ Гц, CH_3CH_2); 3,67 с (6H, OCH_3); 1,28 т (3H, $J=6$ Гц, CH_3CH_2).

Масс-спектр m/e M^+ 343.

Аналогично из енаминов IIб, в получают соединение III с выходами 43,7; 26,2%, соответственно.

Таблица 3

Координаты атомов $\times 10^4$ для неводородных атомов ($\times 10^3$ для атомов H) и их изотропные эквивалентные температурные параметры

Атом	X/a	Y/b	Z/c	$B_{\text{изо}}^{\text{экв}}$	Атом	X/a	Y/b	Z/c
C (1)	4036 (3)	41 (2)	1337 (2)	2,4	H (1A)	53 (3)	563 (2)	371 (2)
N (2)	5218 (3)	-621 (1)	1420 (2)	2,2	H (1B)	189 (4)	494 (2)	445 (2)
N (3)	4799 (3)	-1467 (1)	1663 (2)	3,2	H (4A)	93 (3)	285 (2)	226 (2)
C (4)	4625 (4)	-1607 (2)	2811 (2)	2,9	H (4B)	69 (3)	671 (2)	843 (2)
C (4a)	3857 (3)	-814 (2)	3097 (2)	2,1	H (11A)	76 (3)	954 (2)	827 (2)
C (1a)	3596 (3)	-70 (2)	2410 (2)	2,0	H (11B)	863 (3)	130 (2)	204 (3)
C (5)	3353 (3)	-718 (2)	4097 (2)	2,2	H (11C)	910 (3)	55 (2)	298 (2)
C (6)	2698 (3)	101 (2)	4111 (2)	2,3	H (15A)	-24 (3)	244 (2)	621 (2)
S (7)	2709 (1)	767 (1)	2928 (1)	2,5	H (15B)	512 (3)	310 (2)	-67 (2)
C (8)	6773 (4)	-438 (2)	1902 (2)	2,5	H (15C)	425 (3)	-224 (2)	-171 (2)
O (9)	7761 (3)	-985 (1)	2326 (2)	4,2	H (19A)	158 (3)	205 (2)	922 (2)
O (10)	7014 (2)	420 (1)	1753 (2)	2,6	H (19B)	509 (3)	-254 (2)	661 (2)
C (11)	8597 (4)	702 (2)	2216 (3)	4,4	H (20A)	48 (3)	118 (2)	31 (2)
C (12)	4568 (3)	-2127 (2)	855 (2)	2,4	H (20B)	114 (3)	837 (2)	48 (2)
O (13)	4095 (2)	-2859 (1)	983 (2)	3,0	H (20C)	38 (3)	899 (2)	117 (2)
O (14)	4892 (3)	-1872 (1)	-88 (2)	3,3	H (21A)	269 (3)	5 (2)	549 (2)
C (15)	4471 (6)	-2540 (2)	-1039 (3)	6,2	H (21B)	163 (3)	95 (2)	479 (2)
C (16)	3482 (4)	-1370 (2)	5023 (2)	2,9				
O (17)	3049 (2)	-1253 (1)	5655 (2)	4,4				
O (18)	4149 (2)	-2134 (1)	4879 (2)	3,3				
C (19)	4398 (4)	-2797 (2)	5811 (3)	4,5				
C (20)	5185 (4)	-3566 (2)	5514 (3)	4,2				
N (21)	2097 (3)	414 (2)	4899 (2)	3,6				

2. Смесь 4,4 г (0,02 моля) кетона I, 22 г (0,02 моля) этилового эфира циануксусной кислоты, 0,2 мл ледяной уксусной кислоты, 0,17 г ацетата аммония и 9 мл абс. этанола кипятят при перемешивании 4 ч. После того, как температура смеси повысится до 50°, добавляют 0,6 г (0,02 моля) мелконизмельченной серы и 0,5 мл диэтиламина. Реакционную смесь нагревают так, чтобы температура смеси не превысила 60°, до полного растворения серы. После охлаждения осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Перекристаллизовывают из спирта. Получают 2,5 г (36,5%) III.

2-Ацетамидо-5,6-диметоксикарбонил-3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидропиено [2,3-d] пиридазин (IVa). Смесь 0,5 г (0,0016 моля) аминоэфира III и 10 мл уксусного ангидрида кипятят 2 ч. Избыток ангидрида отгоняют, продукт осаждают водой, осадок фильтруют, сушат, перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,6 г (97,5%) соединения IIIa с т. пл. 169—170°, R_f 0,49. Найдено, %: C 46,24; H 5,35; N 11,48; S 8,85. $C_{15}H_{11}N_3O_7S$. Вычислено, %: C 46,75; H 4,94; N 10,91;

S 8,31. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1670 (NCO); 1705 (NCCH_3); 1730 (COC_2H_5);

3270 (NH). Спектр ПМР, δ , м. д.: 11,25 с (1H, NH амидн.); 5,50—4,10 м [4H, ($\text{N}-\text{CH}_2$)₂]; 4,39 кв (2H, $J=6$ Гц, CH_2CH_2); 3,67 с (6H, OCH_3); 2,25 с (3H, CCH_3); 1,28 т (3H, $J=6$ Гц, CH_2CH_3).

5,6-Диметоксикарбонил-2(метоксикарбонил)амино-3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидротиено [2,3-d] пиридазин (IVб). Аналогично вышеописанному из 0,5 г аминоэфира III и 10 мл метилового эфира хлоругольной кислоты получено 0,5 г (77,5%) соединения IVб с т. пл. 158—160°. R_f 0,48. Перекристаллизовывают из этанола. Найдено, %: С 44,27; Н 4,69; N 11,07; S 8,32. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}$. Вычислено, %: С 44,89; Н 4,74; N 10,47; S 7,98. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1670 (NCO); 1705 (NCOCH_3); 1730 (COC_2H_5); 3270 (NH). Спектр ПМР, δ , м. д.:

10,4 с (1H, NH амидн.); 5,4—4,0 м [4H, ($\text{N}-\text{CH}_2$)₂]; 4,37 кв (2H, $J=6$ Гц, CH_2CH_3); 3,81 с (3H, NHCOCH_3); 3,67 с (6H, OCH_3); 1,28 т (3H, $J=6$ Гц, CH_2CH_3). Масс-спектр m/e M^+ 401.

ՊԻՊԵՐԻԴԱԶԻՆԻ ԱՄԱՆՅԱԼՆԵՐ

IV. ԳԵՎԱԼԴԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՊԻՊԵՐԻԴԱԶԻՆ-4-ՈՆԻ ՀԱՄԱՐ

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ, Ժ. Վ. ՀԱԶԱՐԻԱՆ, Մ. Ա. ՇԵՐԱՆԻԱՆ, Հ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏԻԱՆ,
Ցառ. Տ. ՍՏՐՈՒԶԿՈՎ և Մ. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆԻԱՆ

Իրականացվել է 2-ամինո-5,6-դիմեթօքսիկարբոնիլ-3-էթօքսի-4,5,6,7-տետրահիդրոթիենն [2,3-d] -պիրիդազինի սինթեզը ելնելով 1,2-դիմեթօքսիկարբոնիլհեքսահիդրոպիրիդազին-4-ոնից: Կատարված է նպատակային նյութի ռենտգենական լուցվածքային ուսումնասիրություն:

PIPERIDAZINE DERIVATIVES

IV. USE OF GEWALD REACTION IN PIPERIDAZIN-4-ONES PREPARATION

R. S. VARTANIAN, Zh. V. GHAZARIAN, M. A. SHEYRANIAN,
H. A. KARAPETIAN, Yu. T. STRUCHKOV and M. A. ALEXANIAN

The synthesis of 2-amino-5,6-dimethoxycarbonyl-3-ethoxycarbonyl-4,5,6,7-tetrahydrothieno[2,3-d]pyridazine has been realised starting from 1,2-dimethoxycarbonylhexahydro-pyridazin-4-one. X-Ray diffraction study of the product has been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вартанян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Ханамиян А. Х. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 9, с. 596.

2. Вартанян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Ханамиян А. Х., Карапетян А. А., Стручков Ю. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 9, с. 563.
3. Гевальд К. — ХГС, 1976. № 10, с. 1299.
4. Gewald K. — Z. Chem., 1962. Bd. 2. № 10. s. 5.
5. Gewald K., Böttcher H., Schlinke E. — Ber.; 1966, Bd. 99, № 1, s. 9.
6. Mayer R., Gewald K. — Angew. Chem., 1967, Bd. 79. № 1, S. 298.
7. Шведов В. И., Гринев А. Н. — ЖОрХ, 1965, т. 1, с. 2228.
8. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. — J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1987, p. 51.
9. Герр Р. Г., Яновский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 332—336 (1990 г.)

УДК 547.814.1

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХРОМАНА

IX. НЕКОТОРЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ 1-БРОМИЗОХРОМАНА

А. Г. САМОДУРОВА и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 3 IV 1989

Исследованы реакции бромирования изохромана при действии ультразвука и превращения 1-бромизохромана в различные функциональные производные—1-циан-изохроман, 1-аминометилизохроман, изохроман-1-уксусную кислоту.

Библ. ссылки 10.

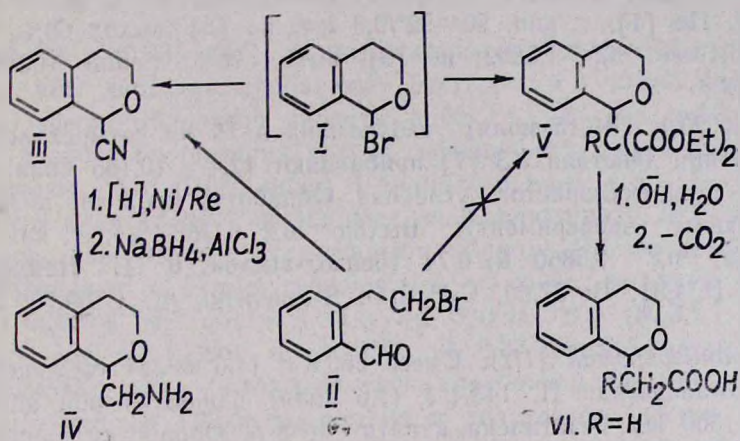
В синтезе производных 1-замещенных изохроманов часто ключевым продуктом является 1-бромизохроман, на основе которого получают разнообразные функциональные производные, используемые в качестве синтонов для биологически активных соединений [1, 2]. 1-Бромизохроман (I), получаемый бромированием изохромана при ультрафиолетовом облучении, используют, как правило, в сыром виде, т. к. он при нагревании изомеризуется, что впервые было обнаружено при попытке повысить выход [3]. Оказалось, что 1-бромизохроман, как α -галогидэфир [4], при нагревании изомеризуется с образованием о- β -бромэтилбензальдегида [5], который получен также при действии на соединение I 48% бромистоводородной кислотой [6].

Настоящая работа посвящена исследованиям других доступных методов бромирования изохромана и его превращениям в различные функциональные производные. В частности, исследована возможность бромирования изохромана под действием ультразвука (УЗ) с учетом ранней работы по эффективности УЗ в реакции присоединения [7] и известное действие УЗ на молекулу брома [8].

В результате проведенных экспериментов установлено, что бромирование изохромана успешно протекает при действии УЗ, продукт же реакции в вакууме при температуре 100—145° изомеризуется в соединение II с высоким выходом. Строение полученного бромальде-

гида II подтверждается данными ПМР спектра, где имеются сигналы при 3,5 м. д. (с, 4Н, 2-СН₂), 7,0—7,8 м. д. (м, 4Н, аром.), 10,15 м. д. (с, 1Н, СНО), а также наличием полосы поглощения карбонильной группы, сопряженной с фенильной при 1685 см⁻¹ в ИК спектре.

Взаимодействием соединения II с цианистой медью (одновалентной) получен с 90% выходом 1-цианизохроман (III), который ранее, хоть и с более низким выходом, был выделен при взаимодействии сырого 1-бромизохромана с цианистой медью или с цианидом двухвалентной ртути [1, 9], что, по-видимому, позволило в работе [10] приписать продукту перегонки бромирования изохромана структуру I вместо структуры II.



Нитрил III ранее был использован для получения изохроман-1-метиламина (IV) восстановлением алюмогидридом лития [10], что сопряжено с известными трудностями при получении его в больших количествах. В настоящей работе показано, что амин IV с хорошим выходом получается как при каталитическом восстановлении нитрила III, так и при восстановлении смесью боргидрида натрия и треххлористого алюминия.

По-разному ведут себя соединения I и II в конденсации с малоновым эфиром. 1-Бромизохроман (I) превращается в диэтиловый эфир 1-изохроманалкилмалоновой кислоты (V). При этом в качестве конденсирующего агента использован этилат натрия в бензоле или мелкодисперсный натрий в смеси бензол-диоксан (1:6). Последний метод оказался более эффективным. Та же реакция диэтилового эфира малоновой кислоты с о-β-бромэтилбензальдегидом (II) не привела к желаемому результату. Гидролизом малоната V (R=H) и последующим декарбоксилированием нами получена 1-изохромануксусная кислота (VI), синтез которой в литературе [1] описан более сложным путем.

Экспериментальная часть

В качестве УЗ был использован аппарат УЗТ-101Ф, режим работы нормальный, частота колебаний 0,88 МГц, интенсивность

1,0 Вт/см². ИК спектры сняты на спектрофотометре «Uk-20», спектры ПМР—на «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц в четыреххлористом углероде; внутренний эталон—тетраметилсилан, ТСХ проведена на силуфоле «UV-254», проявитель—пары йода.

о-β-Бромэтилбензальдегид (II). а) К 40,2 г (0,3 моля) изохромана в 150 мл четыреххлористого углерода при перемешивании и облучении ртутной лампой прибавляют 24,8 г (0,31 моля) брома в 50 мл четыреххлористого углерода. Оставляют отстояться в течение получаса, декантируют, а затем отгоняют растворитель. Остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию при 139—142°/3 мм. Выход 54,7 г (85,7%), n_D^{20} 1,5858. R_f 0,74 (бензол-ацетон, 6:1). Найдено, %: С 50,65; Н 4,30; Вг 37,72. C_9H_9BrO . Вычислено, %: С 50,70; Н 4,25; Вг 37,54. По [1], т. кип. 90—92°/0,3 мм; по [3], выход 69%, т. кип. 82—83°/0,1 мм, n_D^{20} 1,5862; по [6], выход 78%, т. кип. 100°/0,7 мм, n_D^{20} 1,5872.

б) К 20,1 г (0,15 моля) изохромана в 75 мл четыреххлористого углерода при действии УЗ [7] прибавляют 12,4 г (0,155 моля) брома в 50 мл четыреххлористого углерода. Обработку проводят аналогично предыдущему эксперименту. Выход 26,2 г (82,1%), т. кип. 139—142°/3 мм, n_D^{20} 1,5860 R_f 0,74 (бензол-ацетон, 6:1). Найдено, %: С 50,61; Н 4,31; Вг 37,80. C_9H_9BrO . Вычислено, %: С 50,70; Н 4,25; Вг 37,54.

1-Цианизохроман (III). Смесь 263,8 г (1,3 моля) свежеперегнанного бромальдегида II, 143,4 г (1,6 моля) одновалентной цианистой меди и 1500 мл мезитилена кипятят 6—8 ч. Обработку проводят по [10]. Выход 180,5 г (91,6%), т. кип. 125—127°/2 мм, n_D^{20} 1,5430, т. пл. 44—45°. По [1], т. кип. 93—95°/0,4 мм; по [9], выход 37%, т. кип. 156—158°/12 мм, n_D^{20} 1,5431, т. пл. 44°.

Изохроман-1-метиламин (IV). 1. Смесь 23,9 г (0,15 моля) нитрила III, 5,3 г пикеля Ренея и 300 мл метанола, насыщенного аммиаком, загружают в автоклав. Реакцию проводят в течение 10—12 ч, поддерживая температуру 80—90° и давление 100 атм. Отфильтровывают, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 18,7 г (76,1%), т. кип. 110—112°/0,2 мм, n_D^{20} 1,5591; по [10], выход 78%, т. кип. 126—128°/4 мм.

2. К 8,0 г (0,05 моля) нитрила III, растворенного в 50 мл ТГФ, присыпают 7,6 г (0,2 моля) боргидрида натрия, затем прибавляют по каплям 9,3 г (0,07 моля) треххлористого алюминия, растворенного в 100 мл ТГФ, при температуре не выше 30°. Перемешивают 3—4 ч при комнатной температуре, затем кипятят 5—7 ч. По охлаждении реакционной смеси ледяной водой прибавляют раствор, состоящий из 49 мл конц. соляной кислоты и 50 г льда. Перемешивают при комнатной температуре 2 ч, отфильтровывают, осадок промывают водой. Из фильтрата отгоняют тетрагидрофуран, а оставшийся водный раствор подщелачивают едким натром и экстрагируют эфиром. Сушат, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 5,6 г (71,6%), т. кип. 110—112°/0,2 мм, n_D^{20} 1,5591.

Диэтиловый эфир 1-изохроманмалоновой кислоты (V , $R=H$). а) К алкоголяту натрия, полученному из 0,7 г (0,03 г-ат) натрия и 50 мл абс. этилового спирта, прибавляют 8 г (0,05 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты. Кипятят 5—10 мин. Отгоняют спирт, затем прибавляют 6,4 г (0,03 моля) 1-бромизохромана (I) [5] в 100 мл абс. бензола. Смесь кипятят 7—10 ч, охлаждают, прибавляют воду и экстрагируют эфиром. Сушат сернокислым магнием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выход 6,7 г (77,5%), т. кип. 165—167°/1 мм, n_D^{20} 1,5288, d_4^{20} 1,1916. R_f 0,37 (бензол-ацетон, 4:1). Найдено, %: С 66,08; Н 6,93, $C_{16}H_{20}O_5$. Вычислено, %: С 65,74; Н 6,89. ИК спектр (тонкий слой) ν , cm^{-1} : 1080, 1115 (C—O—C-цикл), 1240 (C—O—C-сл. эф.), 1590, 1610 (C=C-аром.), 1760 (C=O).

б) К 0,8 г (0,035 г-ат) мелкодисперсного металлического натрия в 250 мл абс. диоксана прибавляют раствор 5,6 г (0,035 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты в 50 мл абс. диоксана. Нагревают до полного растворения натрия, реакционную смесь охлаждают и прибавляют 7,5 г (0,035 моля) 1-бромизохромана (I) в 50 мл бензола. Смесь кипятят 12 ч, охлаждают, прибавляют воду, отделяют органический слой, водный экстрагируют эфиром. Органические растворы объединяют и сушат сернокислым магнием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выход 7,0 г (80,3%), т. кип. 165—167°/1 мм, n_D^{20} 1,5289; d_4^{20} 1,1916. R_f 0,37 (бензол-ацетон, 4:1).

Диэтиловый эфир 1-изохроминпропилмалоновой кислоты (V , $R=C_3H_7$) получают из 1-бромизохромана и диэтилового эфира пропилмалоновой кислоты аналогично синтезу вышеописанного соединения Y , $R=H$ с 16,5% выходом, т. кип. 172—173°/3 мм, R_f 0,44 (бензол-ацетон, 4:1). Найдено, %: С 67,83; Н 7,85, $C_{19}H_{26}O_5$. Вычислено, %: С 68,24; Н 7,24. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1760 (C=O).

1-Изохроминуксусная кислота (VI). К 23,2 г (0,08 моля) диэфира Y ($R=H$) прибавляют 17,9 г (0,32 моля) гидроксида калия, растворенного в 38 мл смеси воды и этилового спирта (1:1). Кипятят 12 ч, отгоняют спирт, прибавляют 50 мл воды и экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1) до pH 2—3. Выделившийся маслянистый слой экстрагируют эфиром, отгоняют растворитель, а остаток декарбоксилируют сначала при 90—100° и давлении 38—40 мм, затем повышая температуру до 170°. Выход 10,8 г (71,2%), т. пл. 70—71°, т. кип. 157—158°/1 мм. По [1], т. пл. 69—71°, т. кип. 155—157/0,4 мм.

ԻՋՈՔՐՈՄԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

IX. ՄԻ ՔԱՆԻ ՄԵԹԵՋՆԵՐ 1-ԲՐՈՄԻԻՋՈՔՐՈՄԱՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Գ. ՍԱՄՈՒՌՆԻՐՈՎԱ Ե Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են իզոքրոմանի բրոմացման 1-բրոմիզոքրոմանի փոխարկումները համապատասխան 1-ցիալիզոքրոմանին, 1-ամինոմեթիլիզոքրոմանին և իզոքրոման-1-թացախաթթվին:

ISOCHROMAN DERIVATIVES

IX. SOME SYNTHESIS ON THE BASIS OF 1-BROMOISOCHROMAN

A. G. SAMODUROVA and E. A. MARKARIAN

The reaction of bromination of isochroman under the action of ultra-sound, as well as the transformations of 1-bromoisochroman into the corresponding 1-cyanoisochroman, 1-aminomethylisochroman and isochroman-1-acetic acid have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3438995 (1969), США/Faust J. A., Sahyun M. — С. А., 1969, 71, p. 13126m.
2. Самодурова А. Г., Цатинян А. С., Герасимян Д. А., Апоян Н. А., Подольская Л. П., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 391.
3. Rieche A., Schmitz E. — Chem. Ber., 1956, Bd. 89, S. 1254
4. Поконова Ю. В. — Галондэфиры. Л., Химия, 1966, с. 340.
5. Sintenis F. — Lieb. Ann., 1872, Bd. 161, S. 330.
6. Schmitz E. — Chem. Ber., 1958, Bd. 91, S. 1133.
7. Маркарян Э. А., Айрапетян Г. К., Маркарян Р. Э. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 12, с. 761.
8. Маргулис М. А. — ЖФХ, 1969, 43, № 8, с. 1935.
9. Bohme H., Priesner R., Unterhalt B. — Arch. Pharm., 1966, Bd. 299, № 11, S. 931.
10. Мнджоян А. Л., Бадалян В. Е., Садатиеров А. Н., Самодурова А. Г. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 6, с. 486.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 336—341 (1990 г.)

УДК 678.02:66.095.24+541.64

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИМЕНЕНИИ ВОДО- И МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ИНИЦИАТОРОВ

Дж. Д. ГРИГОРЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, **С. М. АИРЯН**, Э. Ж. ЭМЯН,
И. С. БОШНЯКОВ и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 20 I 1988

Изучена эмульсионная полимеризация стирола и хлоропрена с использованием в качестве инициаторов персульфата калия и динитрила азоизомасляной кислоты. Установлено, что при совместном применении этих инициаторов процесс полимеризации протекает быстрее, чем когда каждый из них берется в отдельности. При этом можно регулировать среднюю молекулярную массу полимера и улучшить его физико-механические свойства.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 3.

При эмульсионной полимеризации (ЭП) мономеров в качестве инициаторов часто применяются водорастворимый персульфат калия (ПК) или маслорастворимый динитрил азоизомасляной кислоты

(ДАК), причем первый разлагается и инициирует процесс, в основном, в водной фазе, а ДАК—в мономерной. В литературе подробно изучены закономерности ЭП мономеров с применением в качестве инициаторов ПК или ДАК в отдельности [1], однако отсутствуют данные относительно их совместного применения.

Цель данной работы—изучение ЭП стирола и хлоропрена при совместном применении смеси инициаторов ПК и ДАК. Эмульгатор—алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30). Скорость ЭП стирола определялась dilatометрически. Полихлоропрен выделялся из латекса, предварительно стабилизированного ИГ-2246. Соотношение фаз вода:стирол = 2:1, а вода:хлоропрен = 3:2. ЭП стирола проводилась при $40 \pm 0,1^\circ$, хлоропрена—при $30 \pm 1^\circ$. Средняя молекулярная масса ($\bar{M}$) полимеров определялась вискозиметрически [2], физико-механические показатели—стандартными методами [3].

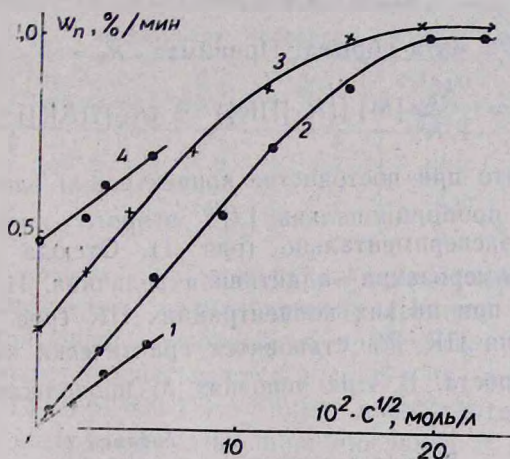
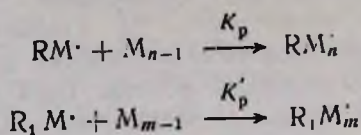


Рис. 1. Зависимость скорости ЭП стирола от концентрации инициаторов: 1 — ДАК; 2 — ПК; 3 — ПК + ДАК ($2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 4 — ДАК + ПК ($6 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

На рис. 1 приведены результаты относительного влияния концентрации одного из инициаторов при постоянстве концентрации второго. Из рисунка следует, что присутствие второго инициатора существенно влияет на кинетику ЭП. Это влияние больше выражено при сравнительно низких концентрациях инициаторов. При совместном применении ПК и ДАК полимеризация одновременно инициируется в водной и мономерной фазах. Это способствует быстрому формированию полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), росту их чисел (при (ПК) = $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л средний диаметр ПМЧ (d) ≈ 1200 А, при (ДАК) = $2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л $d \approx 1800$ А, а при совместном применении ПК + ДАК ($d \approx 1000$ А) и, следовательно, увеличению скорости ЭП. Из данных рис. 1 следует также, что как при отдельном, так и при совместном применении ПК и ДАК закон зависимости скорости ЭП от концентрации инициаторов один и тот же. При одних и тех же условиях ПК разлагается с большей скоростью, чем ДАК ($K_n^{ПК}$ примерно в 5 раз больше $K_n^{ДАК}$). Естественно, что в акте роста цепи в основном

будут участвовать частицы $RM^\cdot$ (их концентрация больше), однако параллельно цепь будет расти и через $R_1M^\cdot$, где R и R_1 — радикалы, образующиеся при разложении ПК и ДАК, соответственно. В обоих случаях рост цепи протекает в ПМЧ.



При аддитивности общая скорость процесса равна

$$W_n = W_p + W_p' = K_p [RM^\cdot] [M] + K_p' [R_1M^\cdot] [M].$$

В условиях стационарности

$$[R_{\text{стац.}}] = I' K_0 / K_0 [J]^{1/2},$$

где K_0 — константа акта обрыва. Принимая $K_p \approx K_p'$, получим:

$$W_n = \frac{K_p}{\sqrt{K_0}} [M] [(K_n [ПК])^{1/2} + (K_n' [ДАК])^{1/2}],$$

откуда следует, что при постоянстве концентрации одного из инициаторов W_n прямо пропорциональна $[J]^{1/2}$ второго инициатора, что и подтверждается экспериментально (рис. 1). Отсюда следует также, что скорость полимеризации — аддитивная величина. И действительно, это наблюдается при низких концентрациях ПК (рис. 1). С увеличением концентрации ПК W_n становится практически не зависящей от её дальнейшего роста. В этих условиях $\bar{M}$ продолжает уменьшаться

Таблица 1
Влияние концентрации инициаторов
на $\bar{M}$ полистирола.
Конверсия — 90%, $t = 40^\circ$

ПК · 10 ³ , моль/л	ДАК · 10 ³ , моль/л	$\bar{M} \cdot 10^6$
0	2.6	4.2
3	2.6	3.1
6	2.6	2.2
12	2.6	2.0
25	2.6	1.8
51	2.6	1.5
59	0	3.3
6	0	4.8
6	0.65	3.2
6	1.3	3.0

(табл. 1). Хотя концентрация инициатора увеличивается, количество радикалов, участвующих в акте роста цепи, по-видимому, не изменяется, что может быть связано с одновременной рекомбинацией первичных радикалов ПК. Аналогичная закономерность наблюдается,

когда применяется весьма эффективная иницирующая система ПК—амин (табл. 2). При этом $\bar{M}$ уменьшается в присутствии ДАК. При высоких концентрациях ПК, когда скорость ЭП становится практически не зависящей от его концентрации, число растущих макрорадикалов в ПМЧ остается практически постоянным. ДАК разлагается на два радикала, которые, находясь в ПМЧ, могут участвовать как в акте роста цепи, так и в акте её обрыва. Однако маловероятно, что оба радикала одновременно вступят в реакцию обрыва. Если один радикал обрывает цепь, то второй продолжает её. Вследствие этого число макрорадикалов в ПМЧ практически не изменяется, следовательно, не изменяется и скорость ЭП. Однако очевидно, что при этом $\bar{M}$ должна уменьшаться.

Таблица 2

Влияние триэтанол-(ТЭол.) и триэтиламинов (ТЭА) на скорость ЭП стирола и на $\bar{M}$ полистирола. Конверсия — 9,0%, $t = 40^\circ$

ПК · 10 ³ , моль/л	ДАК · 10 ³ , моль/л	ТЭол. · 10 ³ , моль/л	W_p , %, мин	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$	ТЭА · 10 ³ , моль/л	W_p , %, мин	$\bar{M} \cdot 10^{-6}$
6,0	0	12,5	2,2	1,2	12,0	1,2	5,1
6,0	2,6	12,5	2,2	0,5	12,0	1,3	2,3

Выявленная закономерность имеет и практическое значение. Известен способ получения полихлоропрена (Наирит П) водно-эмульсионной полимеризацией хлоропрена в присутствии ДАК в качестве инициатора. Процесс осуществляется при 35—40°, продолжительность его—24—32 ч (ТУ 6-01-556-77). Такая продолжительность процесса обусловлена низкой скоростью иницирования и наличием индукционного периода продолжительностью 3—6 ч. Этот недостаток устраняется при проведении ЭП хлоропрена в присутствии ПК при массовом соотношении ДАК и ПК 0,2—0,3: 0,05—0,1, соответственно. Процесс полимеризации осуществляется при 30° на воздухе по рецепту (в масс. ч.): хлоропрен—100; канифоль—4; третичный додецилмеркаптан—0,85; ДАК—0,2—0,3; триэтаноламин—0,01; вода—150; едкий натр (25% водный раствор)—2; Е—30—2; ПК—0,05—0,10. Конверсия мономера в полимер ~ 99,7—99,9%. Существенно сокращается продолжительность процесса (~ в 3—4 раза). В табл. 3 приведены некоторые физико-механические характеристики полученных образцов каучуков. Из этих данных видно, что по физико-механическим показателям полихлоропрен, полученный в присутствии смеси ДАК и ПК, превосходит полихлоропрен Наирит П. По-видимому, это обусловлено тем, что проведение процесса ЭП хлоропрена при сравнительно низкой температуре в присутствии комбинированного инициатора приводит к образованию полимера с линейной структурой. Кроме того, синтезированный полимер имеет более узкое молекулярно-массовое распределение (рис. 2). Надо отметить, что синтезированный нами полихлоропрен, обладая хорошими адгезионными и физико-механическими свойствами, может заменить Наирит П в соответствующих областях применения.

Физико-механические показатели Наирита П (7) и предлагаемого нами полимера (1-6)

Пример	Количество ДАК, масс. ч.	Количество ПК, масс. ч.	Растворим. в бензоле, исходная, %	Вязкость по Муни	Сопротивление на разрыв, кг-с/см ²	Относитель. удлинение, %	Остаточное удлинение, %	$M \cdot 10^{-5}$	Время полимеризации, %
1	0,2	0,05	98,0	75	267	820	20	7,7	8
2	0,2	0,07	98,2	74	260	830	20	6,5	7
3	0,2	0,10	99,4	74	265	850	19	6,0	7
4	0,3	0,05	99,2	75	270	880	20	5,8	8
5	0,3	0,07	99,4	74	270	880	18	5,5	7
6	0,3	0,10	98,5	73	272	886	16	4,5	7
7	0,35	—	95	65 ± 10	170	800	20	3,5	28
8	—	0,1	90	85	200	800	12	9,0	10

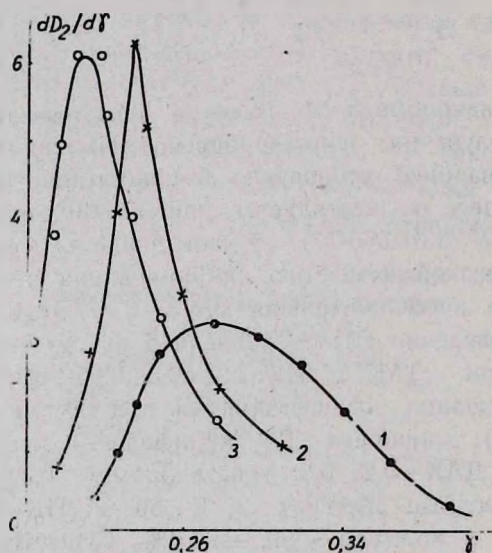


Рис. 2. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения полихлоропрена Наирита П (1), нашего образца (2) и полихлоропрена, синтезированного с использованием только ПК (3).

ՄՈՆԻՏԵՐԻՆԵՐԻ ԷՄՈՒՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ԶԲԱՆԻՔԻ ՅՈՒՂԱԼՈՒՄԻ
ՀԱՐՈՒՑԻՉՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ

Ջ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, **Ս. Մ. ՀԱՅՐՏՅԱՆ**, Է. Ժ. ԷՄՅԱՆ,
Ի. Ս. ԲՈՇՆՅԱԿՈՎ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ստիրոլի և թլորոպրենի էմուլսիոն պոլիմերացումը որպես հարուցիչներ օգտագործելով կալիումի պերսուլֆատը և ազոբիզոկա-

բազաթթվի դիմադրող, Հաստատված է, որ այդ հարուցիչների համատեղ կիրառմամբ պոլիմերացման պրոցեսը ընթանում է ավելի արագ, քան երբ վերցվում են առանձին: Ստացվում է համեմատաբար փոքր մոլեկուլային զանգվածով և բարելավված ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններով պոլիմեր:

EMULSION POLYMERIZATION OF MONOMERS AT JOINT INTRODUCTION OF WATER AND OIL SOLUBLE INITIATORS

J. D. GRIGORIAN, R. S. HAROUTYUNIAN, **S. M. HAYRIAN**,
E. Zh. EMIAN, I. S. BOSHNYAKOV and N. M. BEYLERIAN

The emulsion polymerization of styrene and chloroprene initiated by joint use of potassium persulfate (PP) and azobisisobutyronitrile (AIBN) has been studied. It has been shown that under those conditions the rate of the polymerization is higher than in the case of separate use of the initiators. It has been also shown the possibility of regulation of the mean molecular weights of the polymers, as well as the possibility of enhancing of physical and mechanical properties of the polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Елисеева В. И. — Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980.
2. Липатова Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. — Справочник по химии полимеров. Киев, Наукова думка, 1971, с. 370.
3. Резниковский М. М., Лукомская А. Н. — Механические испытания каучуков и резин. М.—Л., Химия, 1964.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 341—345 (1990 г.)

УДК 541.64:542.952

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПИПЕРИДИНОКСИЛЬНЫХ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ И СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, К. А. НЕРСЕСЯН,
Л. О. РОСТОМЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

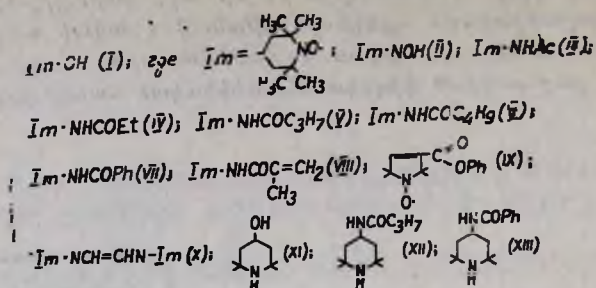
Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1989

Методами ИК спектроскопии и дифференциально-термического анализа изучено термоокисление полихлоропрена в присутствии пиперидинокислых стабильных радикалов и пространственно-затрудненных аминов. Показано, что антиокислительная эффективность стабильных радикалов значительно выше, чем соответствующих стерически затрудненных аминов.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылки 9.

Известно, что стабильные иминокислые радикалы ингибируют термоокислительную деструкцию полиформальдегида, полипропилена, полиамида и каучука [1—5]. С целью поиска новых эффективных антиоксидантов полихлоропреновых каучуков в данной работе изучали ингибирующую активность приведенных ниже пиперидинокислых стабильных радикалов и стерически затрудненных аминов.



Термоокисление полихлорпропеновых каучуков марок Наирит П и Неопрен W (ПХ) в виде пленок толщиной 20—25 мкм проводили при 373 К на воздухе. За термоокислением полихлоропрена (ПХ) в присутствии указанных выше добавок стабильных радикалов и аминов следили по характерным для карбонильной группы полосам поглощения в области 1720 см^{-1} . Для оценки ингибирующей активности антиоксиданта пользовались периодами индукции [6]. Период индукции нестабилизированного образца Наирит П составил 30 мин.

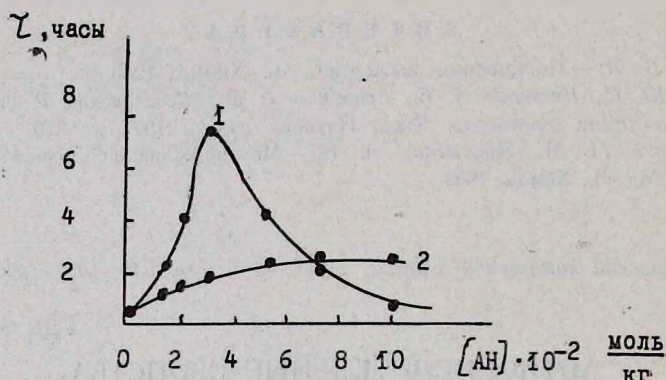
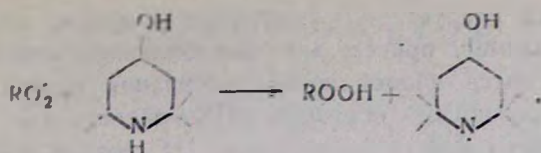


Рис. Зависимость периода индукции окисления ПХ от концентрации стабильного радикала I (1) и амина XI (2).

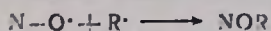
Как видно из рисунка, кривая зависимости периода индукции окисления ПХ от концентрации стабильного радикала I проходит через максимум, а от концентрации амина XI приходит к предельному значению. Некоторые авторы [7] снижение значения периода индукции при больших значениях концентраций антиоксиданта объясняют иницирующим действием радикалов.

Антиокислительные свойства некоторых изученных нами иминоксильных радикалов и пространственно-затрудненных аминов в процессе окисления Наирита П, выраженные через τ (часы) при концентрации $0,03 \text{ моль/кг}$, составляют соответственно 7,5 (I), 18 (II), 16 (IV), 37 (V), 5,8 (VI), 24,5 (VIII), 34 (X), 2 ч (XI).

Отсюда следует, что стабильные радикалы являются более эффективными антиоксидантами, чем соответствующие им амины. Подобные закономерности наблюдаются и авторами работ [2, 8, 9]. Такое поведение указанных соединений, очевидно, связано с тем, что амины реагируют с полимерным пероксидным радикалом



тогда как стабильный радикал взаимодействует с первичным радикалом.



В случае аминов ингибирование осуществляется за счет реакции радикал-молекула, в случае же иминоксильных антиоксидантов—за счет реакции радикал-радикал. Кроме того, весьма вероятно, что коэффициент диффузии у стабильного радикала значительно больше, чем у амина, ввиду того, что NH группа способна образовывать водородные связи с атомом хлора в ПХ, что затрудняет свободное передвижение молекул аминов.

Продолжительность периода индукции окисления ПХ во многом зависит от характера заместителей и структуры стабильных радикалов и аминов. Бирадикал X оказался эффективнее некоторых монорадикалов.

Нами изучено также термоокисление ПХ марки Неопрен W в присутствии добавок III, VII, IX, XII, XIII, причем последние подавались не в готовый ПХ, как в случае Наирита П, а в латексе Неопрена W при 80% конверсии последнего. Концентрация вводимых в латекс ПХ добавок составляла 0,03 моль/кг. В таблице приведены значения периодов индукции окисления Неопрена W, стабилизированного указанными добавками, а также средние молекулярные массы этих образцов каучука до (M_0) и после окончания периода индукции (M).

Таблица
Влияние антиоксидантов на период индукции.
средние молекулярные массы и температуры начала
выделения HCl полихлоропрена

Антиоксиданты	τ , ч	$M_0 \cdot 10^{-5}$	$M \cdot 10^{-5}$	$T_{\text{нач. выд. HCl}}$
III	10	3,7	4,4	463
VII	32,5	3,8	4,9	468
IX	16,5	4,0	6,6	458
XII	5,0	4,9	5,2	453
XIII	5,4	4,3	4,9	453
ПХ _{нестаб.}	10	5,5	4,4	440

Средние молекулярные массы образцов ПХ определены вискозиметрически. В таблице приведены также температуры начала выделения хлористого водорода тех же образцов, определенные на дериватографе Q-1000 системы Паулик-Паулик-Эрдей, на воздухе при динамическом режиме 5° в минуту. Исследования велись в интервале температур от 290 до 673 К.

Из таблицы следует, что указанные радикалы значительно стабилизируют полимер, причем для нестабилизированного ПХ средняя молекулярная масса падает после окончания периода индукции, а для стабилизированных образцов ПХ—растет. Это явление пока трудно объяснить. Для всех образцов ПХ потеря массы при 653 К составляет примерно 33%. Температура плавления практически не зависела от характера стабилизирующих добавок и для всех образцов соответствовала 303 К.

ՊԻՊԵՐԻԴԻՆՕՔՍԻԼԱՅԻՆ ԿԱՅՈՒՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԴԺՎԱՐՆՑՎԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԱԿԱՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕՉԱՆՋԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ,
Լ. Հ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Իկ սպեկտրոսկոպիայի և դիֆերենցիալ-շերմային անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրված է պոլիբլորոպրենի շերմաօքսիդացումը պիպերիդինօքսիլային կայուն ռադիկալների և տարածական դժվարեցված ամինների ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ կայուն ռադիկալների հակաօքսիդային արդյունավետությունը էականորեն մեծ է, քան համապատասխան ամիններինը:

ANTIOXIDANT PROPERTIES OF SOME PIPERIDINEOXYL STABLE FREE RADICALS AND STERICALLY HINDERED AMINES

L. G. MELIK-OGHANJANIAN, R. S. HAROUTYUNIAN, K. A. NERSESSIAN,
L. H. ROSTOMIAN and N. M. BEYLERIAN

Using IR spectroscopical and differential thermal analysis methods the thermooxidation of polychloroprene has been studied in the presence of some piperidineoxyl stable free radicals and sterically hindered amines.

It has been shown that the stable free radicals are more efficient as antioxidants than the corresponding sterically hindered amines are.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. № 166133 (1962), СССР/Розанцев Э. Г., Нейман М. Б., Лихтенштейн Г. И. — Бюлл. изобр., № 21 (1964).
2. Шапиро А. Б., Лебедева Л. П., Сускина В. И., Антипина Г. М., Смирнов М. Н., Левин П. И., Розанцев Э. Г. — ВМС, 1973, т. 15, № 12, с. 2673.
3. Нейман М. Б., Розанцев Э. Г. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, № 7, с. 1178.
4. Ениколопан Н. С., Варданян М. С. — ЖФХО им. Менделеева, 1962, т. 7, с. 194.
5. Malaka S. A., Omikorede E. O., Scott G. — J. of App. Polymer. Sci., 1-81, v. 33, p. 703.
6. Петросян Р. А., Ордуханян К. А., Багдасарян Р. В. — ВМС, 1962, т. 17, № 8, с. 194.
7. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зюзев Ю. С. — Окисление каучуков и резин М., Госхимиздат, 1957.
8. Ясина Л. Л., Шапиро А. Б., Розанцев Э. Г. — Пластмассы, 1966, № 5, с. 37.
9. Рубан Л. В., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Қоханов Ю. В. — ВМС, 1966, т. 8, № 8, с. 1642.