

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

Խ Մ Բ Ա Գ Ի Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ն Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Քրիզորյան, Վ. Վ. Գեվորյան,
Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Ք. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Ս. Գ. Մազոյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սանտիկյան (պատ. քարտուղար),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագրի)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ըճգեանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մանրաշյան Ա. Հ., Ջապրոսյան Ա. Վ., Մարաիրոսյան Վ. Հ. — *Մեթանով ջրերի զագային խառնուրդի կիրառումը տիտանային խտրամաների ջրորացման համար* 363

Վարդիկյան Լ. Ա., Մինասյան Վ. Թ., Ղարիբյան Թ. Ա. — *Հոտի ազդեցությունը մեթանի զիմեբման օքսիդային կառավիղաստորների ակտիվության վրա* 367

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Հարությունյան Գ. Ա., Գրիգորյան Գ. Հ. — *Կրակաթի և նատրիումի ֆտորի լուծույթների ազդեցության ուսումնասիրությունը* 362

Կարախանյան Ս. Ս., Կուրգյան Զ. Ս., Սահարունյան Ս. Ա. — *Ալյումինի օքսիդի և նատրիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը* 367

Գայբակյան Գ. Ս., Համուի Գ. Ի. — *Տաքրերի իոնափոխանակային ներաշերտ ջրմատողրաֆիա: Ոսկու, սելենի և թելուրի իոնական վիճակների և կոմպլեքսագոյացման ուսումնասիրումը օրգանական թթուների լուծույթներում* 371

Գայբակյան Գ. Ս., Վենիցիանով Ս. Վ., Համուի Գ. Ի. — *Մի քանի տեսական դիտողություններ Te (IV)-ի միկրոքտնակների բրմատողրաֆաուպիկարալ որոշման վերաբերյալ ԻՈՆՇՔ հղանակով* 377

Օրգանական քիմիա

Գևորգյան Ա. Ա., Աստրելյան Ա. Ս., Գլոյանցիկով Ա. Ի., Խուպուզյան Յու. Հ. — *1-Ալկօքսի-4-հայդրօն-2-բուտեններ, Պրեպարատիվ սինթեզը և նուկլեոֆիլների հետ որոշ ոեակցիաները* 385

Գևորգյան Ա. Ա., Մանուկյան Ա. Թ., Սարգսյան Մ. Ս. — *Ֆլյ-Դիհայդրօն բուտանաթթուների սինթեզը և նրանց որոշ ոեակցիաները* 390

Ղուկասյան Ա. Հ., Կուստյան Լ. Խ., Աբբաս Շ. Ս., Ավետիսյան Ա. Ա. — *Հետազոտություններ տրիալոգենմեթիլարբիտոլների բնագավառում: VII. Ցիկլիկ անհիդրիդների և իմիդների տրիբլորմեթիլացումը և տրիբլորֆացտիաթթու-ԴՄՍՕ համակարգով* 394

Հովսեփյան Թ. Ռ., Ավետիսյան Ա. Խ., Թերջանյան Ս. Մ., Ղազարյան Է. Վ. Տեր-Ջաբարյան Յու. Ա., Պարոնիկյան Գ. Մ., Հակոբյան Լ. Գ. — *Կոնդենսված հետերոցիկլիկ համակարգերի սինթեզ 4-ամինա-5-մերկտպտա-3-փոխարկված-1,2,4-տրիազոլների հիմքի վրա* 399

Դովլաբյան Վ. Վ., Հակոբյան Ա. Մ., Էլիսայան Կ. Ա. — *Սինթեզներ 4-ամինա-1,2,4-տրիազոլի հիմքի վրա* 405

Կարճ եագորգումներ

Սանփանյան Մ. Մ., Վարդանյան Վ. Գ., Գուսկով Ա. Կ., Եգորենկով Ա. Ա., Լիավինցե Ի. Յու., Ումյանցևա Յու. Գ., Թորոսյան Գ. Հ. — *Ալիլսպիրաի հետ էպիբլորհիզրինի եռֆտորրորի եթերատով կատալիզվող ոեակցիայի կինետիկան և արգասիքների բաղադրությունը* 410

Խ ր ո ճ Ի Կ ա

Ջալիխյան Մ. Գ. 413

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Мантяян А. А., Запросян А. В., Мартиросян В. А.</i> — Применение гало- вола смеси хлора с метаном для хлорирования титановых шлаков . . .	353
<i>Вартикян Л. А., Минасян В. Т., Гарибян Т. А.</i> — Влияние перекиси водо- рода на активность окисных катализаторов димеризации метана . . .	357

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Арутюнян Г. А., Григорян Г. О.</i> — Исследование взаимодействия раство- ров фторида натрия с известковым молоком	362
<i>Караханян С. С., Геворкян Э. А., Сагарунян С. А.</i> — Исследование взаи- модействия оксида алюминия с гидроксидом натрия	367
<i>Гайбакян Д. С., Хамуи Д. И.</i> — Ионнообменная тонкослойная хроматогра- фия элементов. Исследование состояния и комплексообразования зо- лота, селена и теллура в растворах органических кислот	371
<i>Гайбакян Д. С., Вичицанов Е. В., Хамуи Д. И.</i> — Некоторые теорети- ческие замечки, касающиеся хроматографо-спектрального определения микроколичеств теллура (IV) в ИОТСХ	377

Органическая химия

<i>Геворкян А. А., Аракелян А. С., Дворянчиков А. И., Хлопузян Ю. Г.</i> — 1-Алкокси-4-галоген-2-бутены. Препаративный синтез и некоторые реакции с нуклеофилами	385
<i>Геворкян А. А., Манукян А. Т., Саргсян М. С.</i> — Синтез и некоторые реакции 2,7-дигалогенбутановых кислот	390
<i>Гукисян А. Г., Галстян Л. Х., Аббас Ш. С., Аветисян А. А.</i> — Исследо- вания в области (тригалондметил) карбинолов. VII. Трихлорметилиро- вание циклических ангидридов и имидов системой трихлоруксусная кислота—ДМСО	394
<i>Овсепян Т. Р., Аветисян А. Х., Терджанян С. М., Кизарян Э. В., Тер-За- хирян Ю. З., Пароникян Г. М., Акопян Л. А.</i> — Синтез конденсиро- ванных гетероциклических систем на основе 4-амино-5-меркапто-3-за- мещенных-1,2,4-триазолов	399
<i>Довлатян В. В., Акопян А. М., Элиалян К. А.</i> — Синтезы на основе 4-амино-1,2,4-триазола	405

Краткие сообщения

<i>Степанян М. М., Варданян В. Д., Гуськов А. К., Егоренков Л. А., Лит- винцев И. Ю., Румянцева Ю. Г., Торосян Г. О.</i> — Кинетика и состав продуктов реакции эпихлоргидрина с аллиловым спиртом при ката- лизе эфиратом трехфтористого бора	410
---	-----

Х р о н и к а

<i>Залинян М. Г.</i>	413
--------------------------------	-----

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

- Mantashian A. A., Zaprossian A. V., Martirosian V. H.* — Use of Gas Mixture of Chlorine with Methane for Chlorination of Titanium Slags 353
- Vardikian L. A., Minassian V. T., Gharibian T. A.* — The Influence of Hydrogen Peroxide on the Activity of the Oxide Catalysts for Methane Dimerization 357

Inorganic and Analytical Chemistry

- Haroutyunian G. A., Grigorian G. H.* — Study of Interaction of Sodium Fluoride Solutions with Lime Milk 362
- Karakhanian S. S., Guevorkian Z. A., Saharounian S. A.* — Study of Interaction Between Aluminium Oxide and Sodium Hydroxide 367
- Gaybakian D. S., Hamoul D. I.* — Thin-Layer Ion Exchange Chromatography of Elements. The Ionic States of Au (III), Se (IV), Te (IV), Se (VI), Te (VI) and the Study of Complexformation Ability in Solutions of Organic Acids 371
- Gaybakian D. S., Venislanov E. V., Hamoul D. I.* — Some Theoretical Notes on the Chromatographic-Spectral Determination of Microquantities of Te (IV) by Ion-Exchange Thin-Layer Chromatography 377

Organic Chemistry

- Guevorkian A. A., Arakelian A. S., Dvorianchikov A. I., Khlopuzian Yu. H.* — 1-Alkoxy-4-halogeno-2-butenes. Their Preparation and Some Reactions with the Nucleophiles 385
- Guevorkian A. A., Manukian A. T., Sargssian M. S.* — Synthesis and Some Reactions of β , γ -dihalobutanolic Acids 390
- Ghoukassian A. H., Galstian L. Kh., Abbas Sh. S., Avetissian A. A.* — Investigation in the Field of Trihalomethylalcohols. VII. Trichloromethylation of Cyclic Anhydrides and Imides by Trichloroacetic Acid-DMSO System 394
- Housepian T. R., Avetissian A. Kh., Terjanian S. M., Kazarian E. V., Ter-Zakharian Yu. Z., Paronikian G. M., Hakopian L. G.* — Synthesis of Condensed Heterocyclic Systems Starting from 4-Amino-5-Mercapto-3-Substituted-1,2,4-Triazoles 399
- Dovlatian V. V., Hakopian A. M., Ellazian K. A.* — Synthesis in the Basis of 4-Amino-1,2,4-triazole 405

Short Communications

- Stepanian M. M., Vardanian V. D., Gouskov A. K., Egorenkov A. A., Litvintsev I. Yu., Roumiantseva Yu. G., Torosian G. H.* — The Kinetics and Composition of the Products of the Reaction of Epichlorhydrin with Allyl Alcohol Catalyzed by Boron Trifluoride Etherate 410

C h r o n i c l e

- Zalman M. G. 413

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.295

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ХЛОРА С МЕТАНОМ ДЛЯ ХЛОРИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 VII 1989

Изучены закономерности хлорирования титановых шлаков Запорожского титано-магниевого комбината смесью хлор-метан в температурном интервале 723—973 К с целью получения четыреххлористого титана. Установлено, что при 773 К и времени контакта 7,54 с в результате воздействия цепной газофазной реакцией происходит селективное извлечение железа в виде $FeCl_3$.

После полного извлечения железа начинается хлорирование диоксида титана.

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

Ранее было показано, что при воздействии цепной газофазной реакцией хлорирования природного газа на высококремнистое глиноземсодержащее сырье и железосодержащие отвальные шлаки металлургических производств, которые трудно поддаются переработке обычными химическими способами, происходит селективное извлечение железа в виде безводного трихлорида [1, 2]. При изучении хлорирования диоксида титана (рутила) [3] было установлено, что в условиях воздействия смесью хлор-метан он эффективно превращается в $TiCl_4$ с высокими скоростями и при более низких температурах, чем при хлорировании брикетированной шихты в шахтных хлораторах и измельченной шихты в расплаве хлоридов.

Ввиду того, что рутил в чистом виде встречается крайне редко, в промышленной практике для получения четыреххлористого титана применяют также титансодержащие шлаки. Исходя из этого нами были проведены исследования с целью получения четыреххлористого титана из титановых шлаков Запорожского титано-магниевого комбината, которые в настоящее время применяются в качестве исходного сырья.

Методика исследования

Опыты проводились по методике, описанной в работе [2], с навеской в 3 г титанового шлака, распределенного равномерным слоем по всей длине обогреваемой части реактора в кварцевой лодочке с $l = 10$ см. Состав титановых шлаков приведен в табл. 1. Содержание оксидов железа приведено в пересчете на FeO .

Таблица 1

Вещество	TiO_2	SiO_2	FeO	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	CaO	V_2O_5	MnO
Содержание, вес. %	86	3,1	5	2	2	0,8	0,6	0,3	0,2

Смесь хлора с метаном подавалась через смеситель в кварцевый реактор в мольном соотношении 10:1. Хлориды железа улавливались в специальной ловушке, установленной за реактором. Остальная газовая смесь пропусклась через газовую кювету с окнами из КВ и подвергалась ИК анализу на приборе «ИКС-29». Определялась удельная поверхность шлаков до и после извлечения железа по методике, описанной в работе [4]. В качестве эталона применялись образцы окиси алюминия с удельной поверхностью $80 \text{ м}^2/\text{г}$, определенной методом БЭТ [5]. Было установлено, что титановый шлак имеет удельную поверхность $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Опыты по хлорированию шлаков смесью хлор-метан проводились в температурном интервале 723–973 К.

Результаты опытов и их обсуждение

Как показали опыты, при 773 К и времени контакта 7,54 с до 20 мин опыта в газовой фазе присутствуют CO_2 , CO , HCl и FeCl_3 . После осаждения в ловушке последний отмывался и подвергался трилонометрическому анализу. Как показал анализ, к 20 мин опыта образуется $0,3 \text{ г}$ FeCl_3 , что соответствует полному извлечению железа из шлаков, если учесть неизбежные потери хлорного железа при улавливании и отмывании ($\approx 0,04 \text{ г}$). К этому времени в составе шлаков 96% составлял TiO_2 , а остальные 4% приходились на оксиды SiO_2 и Al_2O_3 . При дальнейшем продолжении опыта в ИК спектрах газовой фазы появлялись полосы поглощения, соответствующие TiCl_4 ($\nu, \text{см}^{-1} = 500$). При температурах выше 823 К буквально с первой минуты опыта в газовой фазе фиксировался наряду с FeCl_3 и TiCl_4 .

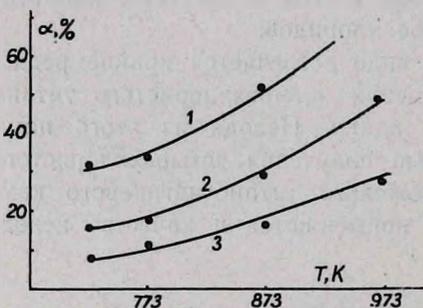


Рис. 1. Зависимость степени хлорирования α от температуры для: 1— FeO , 2— Fe_2O_3 , 3— Fe_3O_4 .

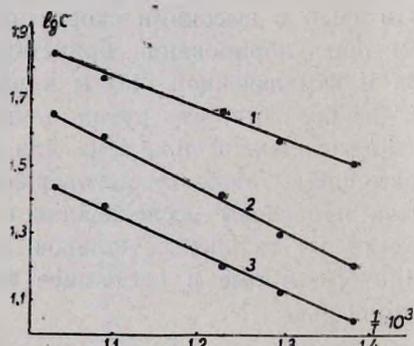


Рис. 2. Зависимость $\lg C$ от $1/T$ для: 1— FeO , 2— Fe_2O_3 и 3— Fe_3O_4 при продолжительности хлорирования 20 мин.

Было определено влияние температуры на выход хлорного железа (FeCl_3) при хлорировании оксидов железа FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 , которые входят в состав титановых шлаков (рис. 1). Опыты проводились при продолжительности 20 мин и значении времени контакта, обеспечивающем такое распределение активных центров в

реакторе, чтобы их концентрации непосредственно над веществом при данной температуре были бы максимальными.

Была произведена обработка данных температурной зависимости скорости реакций хлорирования оксидов железа (рис. 2) и титана (рис. 3) в координатах Аррениуса.

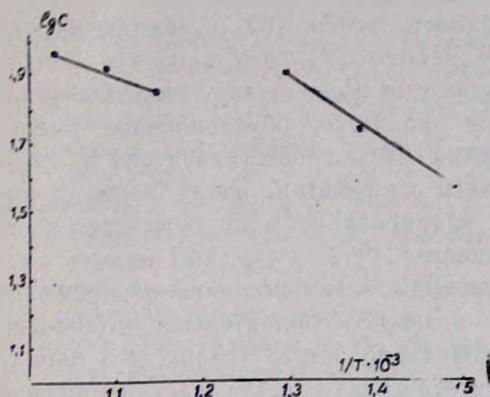


Рис. 3. Зависимость $\lg C$ от $1/T$ для TiO_2 при продолжительности хлорирования 50 мин.

Таблица 2

Вещество	E_a , кДж/моль
TiO_2	32,8
Fe_2O_3	23,5
Fe_3O_4	21,1
FeO	16,1

Как видно из рисунков, в области высоких температур энергия активации для реакции хлорирования рутила приблизительно равна энергии активации превращения наиболее легко хлорируемого оксида железа FeO . Так, при 973 К $E_{aFeO} = 16,1$, а $E_{aTiO_2} = 16,5$ кДж/моль. Рассчитанные значения энергий активации процессов хлорирования оксидов железа и титана при температурах соответственно 723—973 и 673—773 К, по данным рис. 1 и 2, приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, при низких температурах энергия активации процесса хлорирования рутила значительно превышает энергию активации хлорирования оксидов железа. По-видимому, именно поэтому имеет место селективное хлорирование оксидов железа из титановых шлаков при 773 К.

В настоящее время с целью получения новых источников для покрытия потребности в богатом титановом сырье в широком масштабе проводятся исследовательские работы по изысканию эффективных способов производства так называемого искусственного рутила из более доступных железо-титановых концентратов и титановых шлаков [6, 7].

Полученный нами из шлаков после удаления железа искусственный рутил из-за высокой удельной поверхности по реакционной способности намного превосходит природный рутил. Удельная поверхность применяемых титановых шлаков составляет $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$, а рутилизованного сырья— $14,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Как показали опыты, после полного удаления железа из титановых шлаков кинетические закономерности образования четыреххлористого титана полностью соответствуют процессу хлорирования чистого диоксида титана.

Необходимо заметить, что при применении твердого углерода в качестве восстановителя полного превращения рутила в четыреххлористый титан не наблюдается. В работе [8] указывается, что скорость хлорирования при температурах порядка 773 К определяется величиной поверхности контакта зерен TiO_2 с частицами угля. Лимитирующей же стадией процесса является переход промежуточного продукта, образующегося на угле, на поверхность зерен TiO_2 в местах их непосредственного контакта. Авторы работы [9] отмечают, что причиной неполного хлорирования рутила в присутствии твердого углерода является снижение скорости процесса, обусловленное уменьшением поверхности соприкосновения частиц восстановителя с каждым зерном рутила. В случае смеси хлор-метан, ввиду наличия активных частиц—восстановителей, хлорирование идет практически до полного исчезновения навески вещества.

Применение способа хлорирования титановых шлаков смесью природного газа и хлора может позволить значительно интенсифицировать процесс производства четыреххлористого титана, что наряду с решением экологических и энергетических задач даст значительное снижение себестоимости конечного продукта—металлического титана.

ՄԵԹԱՆՈՎ ՔԼՈՐԻ ԳԱԶԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՏԻՏԱՆԱՅԻՆ ԽԱՐԱՄՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ա. Ա. ՄԱՆՏԱՇՅԱՆ, Ա. Վ. ԶԱՊՐՈՍՅԱՆ և Վ. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ջրո-մեթան խառնուրդի հետ Զապորոժիի տիտանա-մագնեզիումային կոմբինատի տիտանային խարամների ջրոացման օրինաչափությունները 723—973 К շերմաստիճանային միջակայքում՝ քառջրո տիտանի ստացման նպատակով: Հաստատվել է, որ 773 К շերմաստիճանի և 7,54 վրկ կոնտակտի ժամանակի դեպքում շղթայական գազաֆազային ռեակցիայի ներգործության հետևանքով տեղի է ունենում երկաթի ընտրողական կորզում $FeCl_3$ -ի ձևով: Դա պայմանավորված է այն բանով, որ այդ պայմաններում TiO_2 -ի ջրոացման ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան զգալիորեն գերազանցում է երկաթի ջրոացման ռեակցիաների ակտիվացման էներգիային: Ստացված արհեստական ուտիլը մեծ տեսակարար մակերևույթի պատճառով ռեակցիոնունակությամբ գերազանցում է բնականին: Երկաթի լրիվ կորզումից հետո սկսվում է տիտանի երկօքսիդի ջրոացումը:

USE OF GAS MIXTURE OF CHLORINE WITH METHANE FOR CHLORINATION OF TITANIUM SLAGS

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

Regularities of titanium slags chlorination of Zaporozhye titanium-magnesium plant by the mixture of chlorine-methane over 723—973 K temperature ranges have been studied in order to obtain titanium tetrachloride. It has been shown that at the 773 K and within 7,54 sec of

contact time as a result of the influence of chain gas-phase reaction selective extraction of iron in the form FeCl_3 takes place. It has been also shown that only after completion of iron extraction titanium dioxide chlorination starts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1257500 (1985), СССР/Манташян А. А., Мартиросян В. А., Вардересян Г. П., Запросян А. В. — Бюлл. изобр. № 45, 1986.
2. Манташян А. А., Мартиросян В. А., Запросян А. В. — Арм. хим. ж., 1989. т. 42, № 6, с. 351.
3. Манташян А. А., Запросян А. В., Мартиросян В. А. — Арм. хим. ж., 1989. т. 42, № 9, с. 551.
4. Симоилов В. М., Рябов А. Н. — Кин. и кат., 1978, т. 19, № 1, с. 250.
5. Симоилов В. М., Рябов А. Н., Киселева Т. И. — Изв. АН СССР, сер. неорг. материалы, 1974, № 8, с. 1478.
6. Гармата В. А., Петрунько Л. Н., Галицкий Н. В., Олесов Ю. Г., Сандлер Р. А. — Титан. М., Metallургия, 1983, 618 с.
7. Сергеев В. В., Галицкий Н. В., Киселев В. П., Козлов В. М. — Metallургия титана. М., Metallургия, 1971, 320 с.
8. Серяков Г. В., Вакс С. А., Страшун Н. Е., Туляков Н. В. — ЖПХ, 1970, т. 43, № 8, с. 1653.
9. Серяков Г. В., Вакс С. А., Желтова В. В., Страшун Е. П., Туляков Н. В. — Сб. научных трудов института «Гиредмет». М., Metallургия, 1969, с. 21.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 357—361 (1990 г.)

УДК 542.971.3+542.943.7+547.211+546.215

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА АКТИВНОСТЬ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

Л. А. ВАРТИКЯН, В. Т. МИНАСЯН и Т. А. ГАРИБЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1989

Изучен процесс димеризации метана на катализаторах 10% PbO /аэросил, ZnO и 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ при температуре 1013 К и атмосферном давлении для смеси состава $9\text{CH}_4:10\text{O}_2$. Показано, что периодическое введение паров H_2O_2 в метан-кислородную смесь позволяет увеличить выход C_2 -углеводородов.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 9.

Наряду с традиционными способами превращений метана (окисление, хлорирование, конверсия в синтез-газ) в последнее время получило развитие новое направление химической переработки CH_4 — окислительная димеризация метана в C_2 -углеводороды [1—3]. Развитие работ в этом направлении подразумевает, в первую очередь, понимание механизма реакции, природы активных центров и факторов их дезактивации. По имеющимся представлениям [4—6], в каталитическом окислении CH_4 могут участвовать ион-радикальные формы кислорода O^- и O^{2-} , способные осуществлять эффективную гомолитическую активацию $\text{C}-\text{H}$ связи. Имеются данные об участии в

активации метана также пероксид-иона O_2^- [7]. В работе [8] обнаружено, что на поверхности оксидов в ходе распада H_2O_2 образуются парамагнитные центры (в частности O_2^-), которые также могут активировать C—H связь. В то же время процесс окислительной димеризации CH_4 , идущий при высоких температурах (900 К и выше), сопровождается отложением на поверхности катализатора продуктов уплотнения, которые приводят к уменьшению активности катализатора. Для восстановления активности в систему можно вводить пары H_2O_2 , поскольку, согласно данным работы [9], взаимодействие паров H_2O_2 с различными модификациями углерода приводит к образованию кислородсодержащих соединений углерода, переходящих в газовую фазу в виде CO , CO_2 .

Изложенные факты могут служить основой для постановки задачи по изучению процесса окислительной димеризации метана в присутствии паров пероксида водорода.

Экспериментальная часть

Исследования проводились при атмосферном давлении на точной установке при температуре 1013 К. Смесь $9CH_4+10O_2$ пропусклась через U-образный кварцевый реактор ($l=11$ см, $d=0,8$ см). В опытах с добавками H_2O_2 смесь, прежде чем попасть в реактор, проходила через барботер, в котором содержалась концентрированная ($\sim 98\%$) H_2O_2 марки «ос.ч.». При комнатной температуре содержание H_2O_2 в смеси составляло 0,13 кПа. Скорость струн поддерживалась с помощью реометров и вентилях постоянной и равной 5 см³/мин.

Реагенты проходили через слой катализатора (диаметр гранул 1—2 мм, объем катализатора 0,5 см³), расположенный над насадкой, в качестве которой использовался кварцевый бой.

Основные продукты, по которым делался хроматографический анализ— C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 , H_2 и CO .

В качестве катализаторов были использованы 10% PbO /аэросил, ZnO , 10% Na_2O/ZnO . Катализатор 10% PbO /аэросил готовили пропиткой порошка аэросил-200 раствором $Pb(NO_3)_2$ («ч.д.а.»), сушили при 373 К, после чего прокачивали при 1043 К на воздухе в течение 8 ч. Концентрацию раствора $Pb(NO_3)_2$ подбирали так, чтобы вес PbO составил 10% от общего веса насыпки. Далее отбирались гранулы нужного диаметра. Подобным же образом готовили катализатор 10% Na_2/ZnO . Пропитку порошка ZnO производили раствором Na_2CO_3 («ч.д.а.»). ZnO и 10% Na_2/ZnO таблетировали и измельчали на куски нужных размеров.

Результаты и их обсуждение

В первой серии опытов процесс димеризации проводили с чистой метан-кислородной смесью. В табл. 1 приведены воспроизводимые данные, полученные по выходу продуктов реакции. Как видно из таблицы, наибольший выход C_2 -углеводородов наблюдается на

10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$. После получения воспроизводимости в метан-кислородную смесь вводили пары H_2O_2 . Наличие последних в смеси особенно заметно влияло на выход продуктов реакции в первые минуты после ввода H_2O_2 , поэтому анализ и количественное сравнение продуктов делались после 5, 10 и 15 мин проведения реакции (табл. 2). Действие H_2O_2 на соотношение и количество продуктов зависит от катализатора. В случае 10% PbO /аэросил наличие H_2O_2 практически не сказывается на выходе C_2 -углеводородов, в то время как содержание CO_2 , H_2 и CO сильно увеличивается. В случае ZnO и 10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ добавки H_2O_2 приводят к заметному росту выхода C_2 -продуктов (~ 2 раза для 10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$) и конверсии CH_4 . Указанное действие паров H_2O_2 особенно заметно в начале опытов. Со временем эффект воздействия ослабевает и практически исчезает, что видно из сравнения табл. 1 и 2 (данные после 15 мин проведения реакции).

Таблица 1
Выход продуктов димеризации метана для смеси $9\text{CH}_4 + 1\text{O}_2$

Катализатор	Выход продуктов, кПа				
	C_2H_6	C_2H_4	CO_2	CO	H_2
10% PbO /аэросил	0,23	0,1	0,0	0,0	0,7
ZnO	0,0	0,0	0,23	0,03	0,33
10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$	0,47	0,2	0,16	0,0	0,07

Таблица 2
Зависимость выхода продуктов димеризации от времени для смеси $9\text{CH}_4 + 1\text{O}_2 +$ пары H_2O_2

Катализатор	Время опыта	Выход продуктов, кПа				
		C_2H_6	C_2H_4	CO_2	CO	H_2
10% PbO /аэросил	5	0,23	0,16	0,8	5,0	4,0
	10	0,21	0,13	0,05	0,04	0,27
	15	0,21	0,13	0,03	0,03	0,07
ZnO	5	0,1	0,07	0,67	0,03	0,27
	10	0,04	0,0	0,33	0,03	0,27
	15	0,0	0,0	0,27	0,03	0,27
10% $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$	5	0,8	0,5	0,9	0,0	0,23
	10	0,7	0,33	0,4	0,0	0,07
	15	0,48	0,2	0,16	0,0	0,07

Столь существенные изменения в выходах продуктов, наблюдаемые в первые минуты после введения в смесь незначительного количества H_2O_2 (содержание H_2O_2 -в смеси 0,1%), говорят о том, что происходит активация катализатора в присутствии H_2O_2 .

Постепенное уменьшение активности катализатора, наблюдающееся после напуска паров H_2O_2 в метан-кислородную смесь в процессе димеризации, может быть результатом действия продукта распада H_2O_2 —воды, которая, накапливаясь, может блокировать актив-

ные центры катализатора. Опыты с добавками воды вместо H_2O_2 (при постоянных других условиях) показали, что, действительно, наличие воды способствует быстрому падению активности катализатора. В связи с этим была изменена методика подачи H_2O_2 . Постоянная подача паров H_2O_2 , которая применялась в наших исследованиях, была заменена импульсным режимом. В течение 2 мин подавалась H_2O_2 , потом подача ее прерывалась на 3 мин с последующим повторением импульса. На рисунке приведены зависимости суммарного количества C_2 -углеводородов от времени проведения реакции, полученные для двух способов подачи паров H_2O_2 . Как видно из рисунка, при реализации импульсного режима удается поддерживать первоначальный высокий выход продуктов димеризации метана во времени.

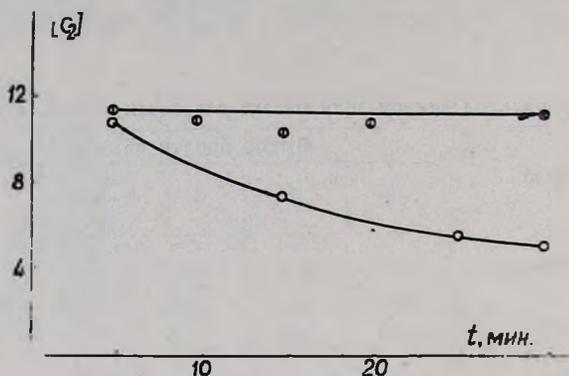


Рис. Зависимость суммарного количества C_2 -углеводородов (в условных единицах) от времени проведения реакции, катализатор $10\% \text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$: 1 — H_2O_2 подается в импульсном режиме. 2 — H_2O_2 подается в смесь непрерывно.

Чтобы убедиться в том, что распад H_2O_2 приводит к удалению продуктов уплотнения, образующихся в процессе димеризации на поверхности катализатора, были проведены опыты, в которых после 30 мин проведения реакции метан-кислородная смесь заменялась на азот. Реактор продувался азотом до тех пор, пока анализ не показывал отсутствие продуктов и реагентов. Введение с азотом паров H_2O_2 приводило к появлению в продуктах оксидов углерода, количество которых со временем уменьшалось. Такая картина наблюдалась для всех изученных катализаторов. Полученные данные позволяют сделать вывод, что H_2O_2 , вводимая в процесс окислительной димеризации метана, способствует удалению продуктов уплотнения, одновременно, возможно, принимая участие в формировании активных центров поверхности.

Таким образом, при поиске оптимальных условий проведения процесса димеризации следует учитывать возможность введения гомогенных добавок в реакционную смесь, регулирующих активность используемых катализаторов.

Հ₂Օ₂-ի ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆԻ ԳԻՄԵՐՄԱՆ ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ա. ՎԱՐԴԻԿՅԱՆ, Վ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ Ե Ք. Ա. ԴԱՐԻԲՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի դիմերման ռեակցիան օքսիդային կատալիզատորների վրա մթնոլորտային ճնշման տակ, 9CH₄:1O₂ խառնուրդի համար: Ցույց է տրված, որ H₂O₂ գոլորշիների պարբերաբար ներմուծումը խառնուրդին թույլ է տալիս բարձրացնել C₂-ածխածինների ելքը:

THE INFLUENCE OF HYDROGEN PEROXIDE ON THE ACTIVITY
OF THE OXIDE CATALYSTS FOR METHANE DIMERIZATION

L. A. VARDIKIAN, V. G. MINASSIAN and T. A. GHARIBIAN

The process of methane dimerization on the catalysts composed of 10% of PbO/airasil, ZnO and 10% of Na₂O/ZnO at 1013 K and atmosphere for the mixture of 9CH₄:1O₂ has been studied. It has been shown that periodic introduction of H₂O₂ vapour to the mixture results in the increase of C₂-hydrocarbons yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. — Chem. Lett., 1985, № 4, p. 499.
2. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. — J. Catal., 1986, № 2, p. 353
3. Миначев Х. М., Усачев П. Я., Удуг В. Н., Ходаков Ю. С. — Усп. хим., 1988, № 3, с. 385.
4. Driscoll D. J., Martir W., Wang J. Xiang, Lunsford J. A. — J. Am. Chem. Soc. 1985, v. 107, № 1, p. 58.
5. Синев М. Ю., Корчек В. Н., Крылов О. В., Григорян Р. Р., Гарибян Т. А. — Кин. и кат., 1988, т. 29, № 5, с. 1105.
6. Мурадян А. А., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 1—2, с. 43.
7. Lin Q., Morikawa A. — Inorg. chem. acta, 1986, v. 23, p. 118.
8. Арутюнян А. Ж., Қазарян К. Г., Гарибян Т. А., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1988, т. 29, № 4, с. 880.
9. Вартукян Л. А., Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 205.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.73:546.161:546.41

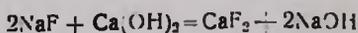
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ ФТОРИДА
НАТРИЯ С ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VIII 1989

Изучено влияние температуры, продолжительности опыта и концентрации исходных компонентов на степень перехода фтора в CaF_2 по реакции:



Показано, что на степень перехода фтора в CaF_2 положительно влияет повышение температуры, продолжительность опыта и концентрация гидроксида кальция. При времени взаимодействия 5 мин, температуре 80° и концентрации известкового молока по CaO 26,7 г/л степень перехода фтора в осадок составляет 99,3%.

Расчитана константа скорости реакции. Вычисленное значение энергии активации составляет 6,323 кДж/моль.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 5.

В работе [1] показано, что фторид кальция в коллоидном состоянии является инициатором направленного синтеза гидросиликатов кальция CSH . Одним из способов получения синтетического CaF_2 в коллоидном состоянии может служить реакция взаимодействия растворов фторидов металлов с известковым молоком [2].

Целью данной работы было изучение влияния температуры, продолжительности опыта и концентрации исходных компонентов на кинетику процесса. В экспериментах использовался фторид натрия марки «ч.» (ГОСТ-4463-66) и CaO марки «ч.» (ГОСТ 8677-66).

Известковое молоко определенной концентрации помещалось в реактор, погруженный в термостат, снабженный мешалкой и термометром, и интенсивно перемешивалось. По достижении заданной температуры в реактор подавалось рассчитанное количество NaF ($\text{CaO}:\text{NaF} = 1:1,1$ от стех.). По истечении времени перемешивания реакционная смесь отфильтровывалась и проводился анализ жидкой фазы на фтор по методике [8].

Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2. Из кривых (рис. 1, 2) видно, что взаимодействие идет с достаточно большой скоростью и до одной минуты степень перехода фтора из раствора в осадок достигает 87—92%. Затем скорость реакции протекает с торможением и уже при $t = 80^\circ$, концентрации известкового молока по CaO 26,7 г/л и времени взаимодействия 5 мин практически заканчивается (99,3%).

Для количественной оценки химической активности вещества определены величины константы скорости реакции. Сделана попытка

использовать уравнение Дроздова-Ротиняна [4]. Кинетические параметры определены по уравнению:

$$K = \frac{1}{\tau} \lg \frac{100}{100 - K_p} - \beta \frac{K_p}{\tau}, \quad (1)$$

где τ — время, мин; K_p — степень перехода фтора в осадок, %; β — коэффициент торможения, определяемый по тангенсу угла наклона кривых.

Данные по кинетике, представленные в табл. 1, обработаны в соответствии с уравнением (1) и в координатах $\frac{K_p}{\tau}$ от $\frac{1}{\tau} \lg \frac{100}{100 - K_p}$ получена прямолинейная зависимость (рис. 3).

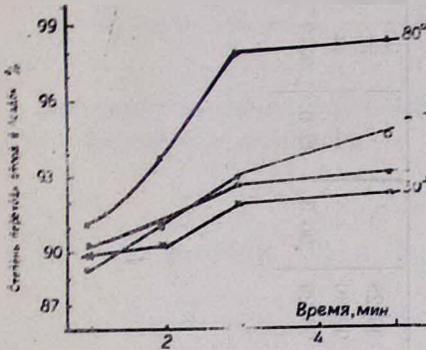


Рис. 1. Зависимость степени перехода фтора в осадок при различных температурах от продолжительности опыта.

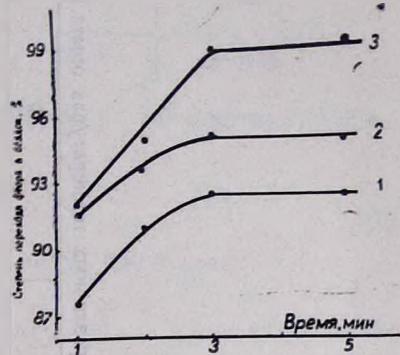


Рис. 2. Зависимость степени перехода фтора в осадок при различной концентрации известкового молока от продолжительности опыта.

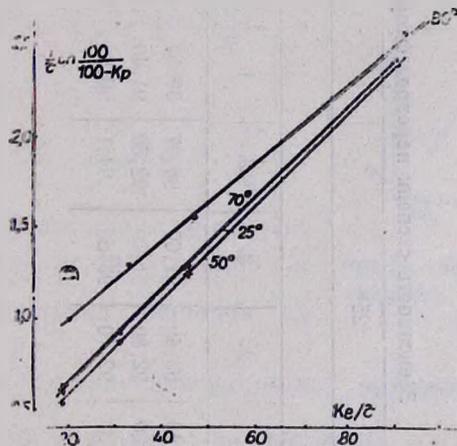


Рис. 3. Проверка уравнения (1) на данных по скорости взаимодействия фторида натрия с известковым молоком.

Рассчитаны средние константы скорости реакции и коэффициент торможения в интервале температур 25—80° (табл. 2).

Зависимость степени перехода фтора в осадок при различных температурах опыта и продолжительности

Таблица 1

Конц. известкового молока (СаО, г/л), °С	25°				50°				70°				80°			
	время, мин															
	1	2	3	5	1	2	3	5	1	2	3	5	1	2	3	5
13,3	88,40	90,40	91,60	94,07	89,50	89,9	90,20	90,25	—	—	—	—	87,7	91,00	92,4	92,3
17,8	91,90	92,80	91,70	92,50	91,40	91,90	94,32	92,30	—	—	—	—	91,60	93,60	95,10	94,80
26,7	91,20	92,10	93,60	94,1	90,90	91,2	92,90	93,20	90,3	92,0	93,9	94,6	92,10	94,70	98,90	99,30

Сравнение констант скорости реакции указывает на довольно быстрое возрастание коэффициента скорости реакции с повышением температуры. При температуре 50° наблюдается отклонение от общей зависимости, что можно объяснить повышением диффузионных факторов над кинетическими.

Таблица 2

$t, ^\circ\text{C}$	β	$K \cdot 10$	$\ln K$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\left(\frac{1}{T}\right)^2 \cdot 10^3$	$\frac{1}{T} \ln K \cdot 10^{-3}$
25	0,025	1,47	0,385	3,35	11,42	1,3013
50	0,0242	1,02	0,0198	3,09	9,54	0,061
70	0,0246	3,27	1,1847	2,91	8,46	3,440
80	0,0208	6,05	1,8000	2,81	8,00	5,094
			3,3895	12,21	37,42	9,8964

Зависимость константы скорости реакции от абсолютной температуры выражается функцией:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

Приводя функцию (2) к линейному виду, получаем:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

Используя данные табл. 2, по уравнению (3) составлена система уравнений с двумя неизвестными $\ln K_0$

и $\frac{E}{R}$:

$$\begin{aligned} 3,3895 &= 4 \ln K_0 - 12,21 \cdot 10^{-3} \frac{E}{R} \\ 9,8964 \cdot 10^{-3} &= \\ &= 12,21 \cdot 10^{-3} \ln K_0 - 37,42 \cdot 10^{-6} \frac{E}{R} \end{aligned}$$

Решая два уравнения с двумя неизвестными, находим $\ln K_0 = 10,53$ и $\frac{E}{R} = 3193,62$. Подставив значения K_0

и $\frac{E}{R}$ в уравнение (2), получаем формулу, выражающую зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$K = 374,21 e^{-\frac{3,193 \cdot 10^3}{T}}$$

В координатах $\lg k$ от $1/T$ рассчитана энергия активации (рис. 4), численно равная 6,245 кДж/моль. Вычисленное значение E по уравнению Аррениуса (2) составляет 6,323 кДж/моль. Они удовлетворительно совпадают.

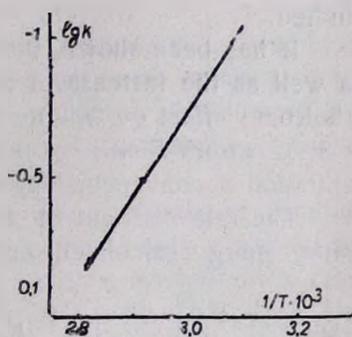
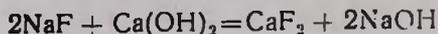


Рис. 4. Зависимость константы скорости взаимодействия от температуры.

ԿՐԱԿԱԹԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՋՏՈՐԻ ԼՈՒՍՈՒՑԹՆԵՐԻ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ա. ՉԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Չ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է շերմաստիճանի, փորձի տևողության, ելանյութերի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ֆտորի կալցիումի ֆտորիդի անցման աստիճանի վրա, ըստ ռեակցիայի՝



Ցույց է տրված, որ ֆտորի անցման աստիճանի վրա դրականորեն է ազդում շերմաստիճանի բարձրացումը, փոխազդեցության տևողությունը և կալցիումի հիդրօքսիդի կոնցենտրացիան:

80°-ի շերմաստիճանի, 5 ըրպե տևողության և կրակաթի մեջ CaO 26,7 գ/լ-ի դեպքում ֆտորի անցման աստիճանը նստվածքում կազմում է 99,3 %:

Հաշվված է ռեակցիայի արագության հաստատունը: Էներգիայի ակտիվացման հաշվարկային արժեքը կազմում է 6,323 կՋ/մոլ:

STUDY OF INTERACTION OF SODIUM FLUORIDE
SOLUTIONS WITH LIME MILK

G. A. HAROUTYUNIAN and G. H. GRIGORIAN

The influence of temperature, the test duration and concentration of the initial components on the conversion degree of fluorine into CaF₂ in accordance with 2NaF + Ca(OH)₂ = CaF₂ + 2NaOH reaction has been studied.

It has been shown, that the temperature rise, the test time extension as well as the increase of the concentration of calcium hydroxide have wholesome effect on fluorine conversion into CaF₂. It has been found that at 80°C within 5 min of reaction time and 26,7 g/l of lime milk concentration a conversion degree of fluorine into precipitate is 99,3%.

The rate constant of the reaction has been determined. An activation energy calculated was 6,323 kJ/mol.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1357352, СССР/Григорян Г. О., Григорян О. В., Мурадян А. Б., Григорян К. Г. — Бюлл. изобр., 1987, № 45.
2. Позин М. Е. — Технология минеральных солей, ч. II, изд. 4-е испр., Л., Химия, 1974, с. 1161.
3. Кельман Ф. И., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. X. — Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., Госхимиздат, 1963, с. 238.
4. Дроздов Б. В. — Труды II Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949, с. 106.
5. Практикум по физической химии/под ред. С. В. Горбачева. М., Высшая школа, 1966, изд. 2-е, с. 392.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

С. С. КАРАХАНЯН, З. А. ГЕВОРКЯН и С. А. САГАРУНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 VII 1988

Исследовано взаимодействие оксида алюминия с гидроксидом натрия в связи с разработкой технологии регенерации твердых отходов алюминиевой промышленности. Установлено, что скорость реакции в исследуемой области скорости вращения мешалки практически не зависит от нее. Определены суммарный временной порядок, кажущаяся константа скорости и кажущаяся энергия активации реакции. Установлено, что при концентрации гидроксида натрия 31 г/л по $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$, температуре 200° и времени контакта фаз 60 мин степень прохождения реакции не превышает 59%. Выведены уравнения зависимости степени прохождения реакции от температуры.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 5.

В твердых отходах алюминиевой промышленности содержатся полезные компоненты—фтор, натрий и алюминий в виде криолита, фторида алюминия и глинозема, которые при выбросе теряются, загрязняя окружающую среду. Известны способы переработки этих отходов каустической содой, позволяющие извлекать из них полезные компоненты [1, 2]. Однако данные о механизме протекающих при переработке реакций в литературе отсутствуют.

Для разработки технологии регенерации фторсолей из твердых отходов алюминиевого производства требуется изучение кинетики разложения отдельных компонентов, входящих в состав отходов. В работе [3] исследовано взаимодействие одного из составляющего отходов—фторида алюминия с гидроксидом натрия.

Целью настоящей работы является изучение кинетики взаимодействия второго компонента отходов—оксида алюминия с гидроксидом натрия. В производстве первичного алюминия используется глинозем с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ —25—30 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ —70—75%. Так как во фторсодержащих отходах оксид алюминия находится в виде пыли и температура электролиза не превышает 950°, то его модификация не меняется.

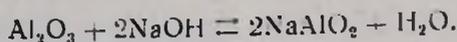
Экспериментальная часть

Изучение кинетики взаимодействия оксида алюминия с раствором гидроксида натрия проводилось в термостатированной трехлитровой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Температура процесса поддерживалась с точностью до $\pm 0,1^\circ$.

Исходными веществами были раствор гидроксида натрия, приготовленный из препарата марки «х.ч.», предварительно промытого горячей водой, содержание карбоната в котором не превышало 0,1%,

и оксид алюминия марки «ч.д.а.», который в основном состоит из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ —20, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ —80%), т. е. той полиморфной формы, которая находится в отходах. При изучении кинетики реакции изучается начальная стадия взаимодействия, при которой в реакцию вступает только $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, т. к. он более реакционноспособен по сравнению с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Методика проведения опытов заключалась в следующем. В 250 мл раствора гидроксида натрия, концентрации 31 г/л по $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ вводили навеску окиси алюминия в количестве, соответствующем стехиометрии реакции:



После смешивания компонентов, через определенное время в реактор спускали специально приготовленное из винилпласта фильтрующее приспособление, соединенное с вакуум-насосом. Приспособление позволяло через определенные промежутки времени (~ 1 с) отбирать пробу отфильтрованного раствора, в котором благодаря отсутствию одного из реагирующих компонентов реакция практически была остановлена. В растворе определяли количество алюминия по методике [4] и рассчитывали степень прохождения реакции.

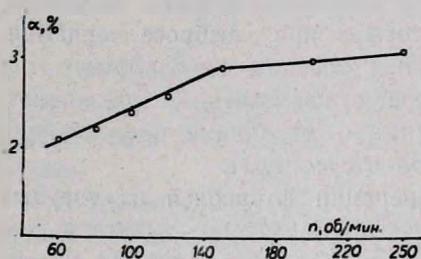


Рис. 1. Зависимость степени прохождения реакции (α) от скорости вращения мешалки.

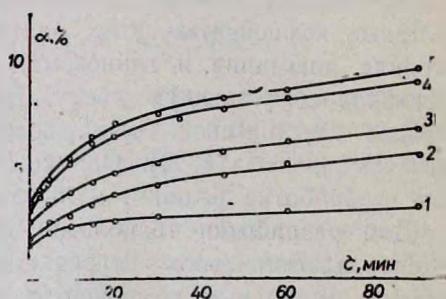


Рис. 2. Зависимость степени превращения реакции (α) от времени при различных температурах: 1 — при 40°, 2 — 60°, 3 — 70°, 4 — 80°, 5 — 90°.

Предварительные опыты проводили при различных скоростях вращения мешалки, температуре 40° и времени выдержки 60 мин. Результаты опытов приведены на рис. 1, из которого видно, что при скорости вращения мешалки $n = 0-150$ об/мин степень прохождения реакции α меняется незначительно (1,9—2,9%), что, очевидно, объясняется неполным перемешиванием твердой фазы. Дальнейшее увеличение скорости вращения мешалки 150—200 об/мин доводит степень прохождения реакции до 3% и в этой области практически не меняется.

В дальнейшем опыты проводили при постоянной скорости вращения мешалки 250 об/мин и различных температурах 40—90°. Результаты опытов приведены на рис. 2 и в таблице. На основании этих данных определили такую функцию, которая в кинетической области на графике зависимости концентрации от времени дает прямую ли-

нию [5]. Для данной реакции такой зависимостью является величина обратной концентрации ($1/c$) от времени (τ). Из рис. 3 следует, что порядок реакции $n = 2$. По тангенсу угла наклона полученных прямых вычислили кажущуюся константу скорости реакции (K) при различных температурах.

Таблица

Данные взаимодействия окиси алюминия с гидроксидом натрия
в кинетической области

Температура, °C	Время, мин	Концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$		$1/c$, л/моль	K , л/моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
		г/л	моль/л		
40	0,5	30,90	0,4983	2,008	0,0017
	0,75	30,89	0,4982	2,0072	
	1,0	30,88	0,4981	2,0076	
	1,5	30,87	0,4979	2,0084	
	2,0	30,86	0,4977	2,0092	
60	0,5	30,87	0,4979	2,0084	0,0027
	0,75	30,86	0,4977	2,0092	
	1,0	30,85	0,496	2,0096	
	1,5	30,83	0,4972	2,0112	
	2,0	30,81	0,4969	2,0125	
70	0,5	30,82	0,4971	2,0117	0,0032
	0,75	30,81	0,4969	2,0125	
	1,0	30,80	0,498	2,0129	
	1,5	30,78	0,4964	2,0145	
	2,0	30,76	0,4961	2,0157	
80	0,5	30,80	0,4968	2,0129	0,00375
	0,75	30,79	0,4966	2,0137	
	1,0	30,77	0,4963	2,0149	
	1,5	30,75	0,4959	2,0165	
	2,0	30,72	0,4954	2,0186	
90	0,5	30,79	0,4966	2,0137	0,0042
	0,75	30,77	0,4963	2,0149	
	1,0	30,76	0,4961	2,0157	
	1,5	30,73	0,4956	2,0178	
	2,0	30,70	0,4951	2,0198	

Построив графическую зависимость $\lg K$ от $1/T$ (рис. 4), определили кажущуюся энергию активации по формуле:

$$\lg \varphi = -E/2,3R$$

Расчетная величина кажущейся энергии активации равна 15928 Дж/моль.

Были проведены также опыты по определению зависимости степени прохождения реакции от температуры при постоянном времени контакта фаз 60 мин. Результаты опытов приведены на рис. 5, из которого видно, что при концентрации гидроксида натрия 31 г/л по $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ зависимость степени прохождения реакции от температуры в интервале 0—200° состоит из нескольких прямолинейных участков. Для каждого из них выведено уравнение. Интервалу температур 0—115° соответствует уравнение $\alpha = 0,115t - 1,75$; 115—170° — $\alpha = 0,375t - 31,5$; 170—180° — $\alpha = 2,65t - 418,8$.

В интервале температур 180—200° с практически не меняется и не превышает 58—59%.

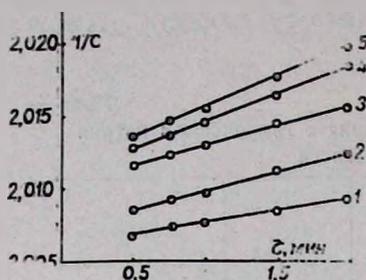


Рис. 3. Зависимость обратной концентрации ($1/c$) от времени: 1 — при 40°, 2 — 60°, 3 — 70°, 4 — 80°, 5 — 90°.

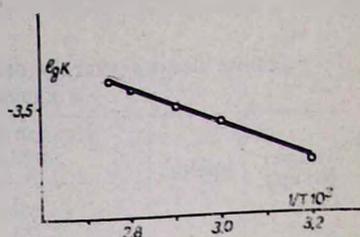


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной термодинамической температуры.

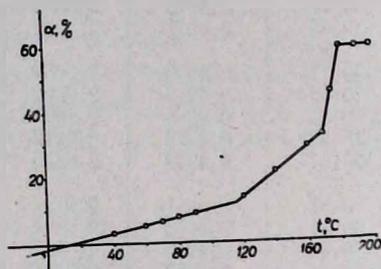


Рис. 5. Зависимость степени прохождения реакции (α) от температуры при времени контакта фаз 60 мин.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԻՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆԻԱՆ, Զ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ալյումինի օքսիդի և նատրիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությունը: Հաստատված է, որ խառնիչի հետադոստովող արագության մարզում ռեակցիայի արագությունը գործնականորեն կախված չէ նրանից: Արտածված են ռեակցիայի ընթացման աստիճանի և շերմաստիճանի կախվածությունը բանաձևեր: Հաստատված է, որ նատրիումի հիդրօքսիդի 31 գ/լ (ըստ Na_2O -ի) կոնցենտրացիայի, 200° շերմաստիճանում և փուլերի շփման 60 րոպե ժամանակամիջոցում ռեակցիայի ընթացման աստիճանը չի գերազանցում 59 %-ից:

STUDY OF INTERACTION BETWEEN ALUMINIUM OXIDE AND SODIUM HYDROXIDE

S. S. KARAKHANIAN, Z. A. GUEVORKIAN and S. A. SAHAROUNIAN

The title reaction has been studied. It has been established that the reaction rate does not depend on a stirrer rotation rate over the range studied.

An integral time order, an apparent rate constant and an apparent activation energy have been determined.

It has been found that at 31 g/l concentration of sodium hydroxide, based on Na_2O , at 200° V in 60 min of phase contact time the conversion degree does not exceed 59%.

The equations describing temperature dependences of conversion degree of the reaction have been put forward.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Клименко В. А. — Регенерация фтористых солей из твердых отходов электролитического производства алюминия. Автореферат дисс., на соиск. уч. ст. канд. техн. наук, Иркутск, 1973, 21 с.
2. Дубчак Р. В. — Переработка отходов алюминиевого производства за рубежом. М., 1978, с. 30.
3. Геворкян З. А., Карахинян С. С., Сагарунян С. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 5, с. 284.
4. Файнберг С. Ю., Филиппова В. П. — Анализ руд цветных металлов. М., 1964, с. 647.
5. Панченков Г. М., Лебедев В. П. — Химическая кинетика и катализ, М., Химия, 1974, с. 201.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 371—377 (1990 г.)

УДК 543.544.6

ИОНООБМЕННАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА, СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Д. С. ГАЙБАКЯН и Д. И. ХАМУИ

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IX 1989

Исследовано полное состояние и комплексообразование Au(III) , Se(IV) , Se(VI) , Te(IV) и Te(VI) в растворах органических кислот—щавелевой, винной, лимонной и их солей методом ионообменной тонкослойной хроматографии на катионитовых слоях фиксипон-50 в Na- и H-формах. Выяснено, что состояние ионов Te(IV) и его комплексообразование зависят от природы и концентрации лиганда.

Установлен ряд относительной прочности этих комплексов для исследуемых кислот.

Табл. 6, библиограф. ссылок 4.

Одним из перспективных методов разделения и определения микросодержания органических и неорганических веществ из-за универсальности и простоты является метод хроматографии в тонком слое ионообменных сорбентов на пластинках или, как его чаще называют, ионообменная тонкослойная хроматография (ИОТСХ). Исследованию состояния ионов Au(III) , Se(IV) и Te(IV) и, особенно, комплексообразованию с органическими кислотами посвящено ограниченное число публикаций [1—4]. Работы с применением ионитовых тонких слоев для исследования комплексообразования названных элементов с органическими кислотами нам неизвестны.

Целью данной работы является изучение состояния и комплексобразования золота, селена и теллура с растворами щавелевой, лимонной и винной кислот с применением ИОТСХ, обладающей особенностями и преимуществами ионообменной колоночной хроматографии (ИОКХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Экспериментальная часть

В работе использованы пластинки с закрепленным на пластмассовой подложке тонким слоем сильнокислотного катионита фиксион-50 (производства ВНР) толщиной $0,18 \pm 0,02$ мм. В качестве подвижной фазы (ПФ) использованы растворы щавелевой, лимонной и винной кислот различной концентрации. Применяли слои в натриевой и водородной формах. Для перевода катионитового слоя в Н-форму пластинки обрабатывали 0,1 М раствором HCl, после чего их отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали между листами фильтровальной бумаги.

Методика эксперимента

С помощью микрошприца на пластинку размером $6,5 \times 13$ см на расстоянии 1,0 см от её края наносили стандартные растворы, содержащие 0,25—1,0 мкл элементов и их смесей. Пластинки погружали в хроматографическую камеру, содержащую ПФ так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на 0,5 см; камеру герметично закрывали стеклянной пластинкой. После перемещения ПФ на 10 см от линии старта пластинки извлекали из камеры, высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая пластинки с помощью пульверизатора 10% раствором хлорида олова (II) в 2 М соляной кислоте. При этом зоны окрашивались: Au—в темно-фиолетовый, Se—в светлокоричневый, а Te—в чёрный цвета. Расчет значений R_f и формы зон ионов проводили с появлением окрашенных пятен.

Полученные результаты и их обсуждение

При применении растворов щавелевой, винной и лимонной кислот в качестве ПФ разной концентрации определены R_f ионы и формы их пятен на проявленной хроматограмме (табл. 1—3). В растворах названных трех кислот Au(III) практически остается на стартовой линии или же перемещается очень мало. Ионы Se(IV), наоборот, перемещаются практически с фронтом, образуя компактные пятна. Ионы же Te(IV) занимают промежуточные положения между золотом и селеном, форма их пятен зависит от состояния ионов теллура, что непосредственно связано с природой органической кислоты и её концентрации. В щавелевокислой среде в интервале концентраций 0,001—0,025 М Te(IV) образует вытянутые пятна, начинающиеся от стартовой линии. В этих условиях, по-видимому, теллур находится как в катионной, поглощающейся на катионитовом слое, так и в анионной формах (табл. 2). С увеличением концентрации щавелевой

Зависимость R_f ионов Au(III), Se(IV) и Te(IV) от концентрации щавелевой кислоты на Na- и H-формах фиксион-50

Концентрация щавелевой кислоты, г-экв/л	R_f в среде щавелевой кислоты					
	на Na-форме фиксион-50			на H-форме фиксион-50		
	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)
0,001	0	0,95	0,03—0,80	0	0,92	0
0,005	0	0,95	0,04—0,75	0	0,95	0
0,01	0	0,93	0,06—0,7	0	0,98	0
0,025	0	0,94	0,03—0,65	0	0,97	0
0,05	0	0,95	0—0,3	0	0,98	0,02
0,075	0	0,95	0—0,2	0	0,96	0,02
0,1	0	0,97	0—0,17	0,04	0,95	0,03
0,2	0	0,95	0,02—0,15	0,04	0,95	0,05
0,25	0	0,93	0,02—0,14	0,06	0,94	0,07
0,3	0	0,92	0,02—0,11	0,03	0,97	0,07
0,4	0	0,92	0,03—0,10	0,03	0,90	0,08
0,5	0	0,90	0,06—0,09	0	0,88	0,08

Таблица 2

Зависимость R_f ионов Au(III), Se(IV) и Te(IV) от концентрации винной кислоты на Na- и H-формах фиксион-50

Концентрация винной кислоты, г-экв/л	R_f в среде винной кислоты					
	на Na-форме фиксион-50			на H-форме фиксион-50		
	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)
0,001	0	0,94	0,18—0,78	0	0,98	0
0,005	0	0,95	0,16—0,8	0	0,96	0
0,01	0	0,97	0,27—0,85	0	0,96	0
0,025	0	0,95	0,34—0,9	0	0,97	0,12
0,05	0	0,95	0,55—0,97	0	0,97	0,06
0,075	0	0,95	0,65—0,96	0	0,96	0,10
0,1	0—0,1	0,96	0,93	0	0,97	0,05—0,28
0,2	0,02	0,95	0,94	0	0,97	0,1—0,45
0,25	0—0,08	0,93	0,93	0	0,96	0,4—0,90
0,3	0—0,05	0,94	0,94	0	0,96	0,5—0,94
0,4	0	0,94	0,94	0	0,97	0,61—0,99
0,5	0	0,93	0,94	0	0,97	0,63—0,99

кислоты, а именно, в интервале 0,05—0,5 М уменьшается диффузность зон и величины их R_f , что явным образом указывает на катионную форму теллура. Состояние теллура в растворах винной кислоты несколько отличается от такового в щавелевой (табл. 2). Te(IV) хорошо поглощается, находясь в катионной форме, катионитовым слоем

в водородной форме в растворах винной кислоты 0,075 М. С увеличением концентрации кислоты преобладают сначала нейтральные, а затем анионные формы его, особенно при $\geq 0,25$ М.

Таблица 3

Зависимость R_f ионов Au (III), Se (IV) и Te (IV) от концентрации лимонной кислоты на Na- и H-формах фиксцион-50

Концентрация лимонной кислоты, г-экв/л	R_f в среде лимонной кислоты					
	на Na-форме фиксцион-50			на H-форме фиксцион-50		
	Au (III)	Se (IV)	Te (IV)	Au (III)	Se (IV)	Te (IV)
0,001	0	0,95	0,1—0,8	0	0,98	0
0,005	0—0,10	0,95	0,4—0,9	0	0,98	0
0,01	0—0,20	0,95	0,5—0,96	0	0,97	0
0,025	0—0,20	0,93	0,78—0,97	0	0,97	0
0,05	0—0,25	0,92	0,95	0	0,97	0,03
0,075	0—0,15	0,93	0,94	0	0,97	0—0,3
0,1	0—0,10	0,93	0,94	0	0,96	0,05—0,5
0,2	0—0,10	0,92	0,93	0	0,96	0,45—0,8
0,25	0—0,08	0,92	0,93	0	0,95	0,5—0,82
0,3	0—0,08	0,92	0,93	0	0,95	0,65—0,9
0,4	0—0,09	0,92	0,92	0	0,95	0,6—0,95
0,5	0—0,10	0,90	0,93	0,05	0,93	0,75—0,97

Иная картина на слое в Na-форме. Здесь явное увеличение R_f ионов теллура наблюдается при более низкой концентрации винной кислоты (0,05 М). В этих условиях возможно образование анионных комплексов теллура с винной кислотой. Такая же картина наблюдается для теллура (IV) в растворах лимонной кислоты (табл. 3).

В следующих сериях опытов в качестве ПФ испытаны растворы натриевых солей названных кислот (табл. 4—6). Как показывают данные таблицы, величины R_f и формы пятен ионов Au (III), Se (IV) не отличаются от таковых в растворах соответствующих кислот как при H-, так и при Na-формах фиксцион-50. Ионы Se (IV) также не сорбируются на катионитовом слое из-за анионной их формы. Ионное состояние Te (IV) как в Na-, так и в H-формах ионита в растворах солей трех испытанных кислот остается почти неизменным, что говорит о правомерности и однозначности полученных результатов и об эффективности применения метода ИОТСХ для исследования ионного состояния и комплексобразования в растворах.

Ионы Se (VI) ведут себя так же, как Se (IV): они не поглощаются на катионитовом слое, имея отрицательный заряд. Поведение ионов Te (VI) резко отличается от Te (IV); это отличие особенно резко выражено на H-формах слоя. В растворах трех солей испытанных кислот ионы Te (VI) не поглощаются, имеют высокие величины R_f , следовательно, имеют отрицательный заряд в приведенном в таблицах интервале концентраций солей.

Таблица 4

Зависимость R_f ионов Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI)
от концентрации растворов шавелевокислого натрия на Na-
и H-формах фиксион-50

Концентрация, г-экв/л	R_f на Na-форме фиксион-50				
	Se (IV)	Se (VI)	Te (IV)	Te (VI)	Au (III)
0,0001	0,96	0,95	0,21—0,89	0,88	0
0,001	0,95	0,95	0,25—0,88	0,85	0
0,005	0,96	0,95	0,04—0,67	0,89	0
0,01	0,95	0,93	0,1—0,63	0,87	0—0,1
0,05	0,94	0,90	0,05—0,48	0,86	0—0,13
0,1	0,91	0,94	0,04—0,44	0,87	0—0,20
	на H-форме фиксион-50				
0,0001	0,98	0,98	0	0,92	0
0,001	0,97	0,96	0	0,91	0—0,07
0,005	0,97	0,98	0	0,90	0—0,07
0,01	0,98	0,97	0	0,92	0—0,10
0,05	0,98	0,98	0,03	0,94 0 } 0 }	0—0,14
0,1	0,96	0,96	0,05	0,92 0 } 0 }	0—0,17

Таблица 5

Зависимость R_f ионов Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI)
от концентрации растворов виннокислого натрия на Na-
и H-формах фиксион-50

Концентрация, г-экв/л	R_f на Na-форме фиксион-50				
	Se (IV)	Se (VI)	Te (IV)	Te (VI)	Au (III)
0,0001	0,95	0,97	0,48—0,87	0,90	0
0,001	0,96	0,96	0,52—0,87	0,90	0
0,005	0,95	0,96	0,23—0,75	0,88	0
0,01	0,97	0,97	0,11—0,85	0,94	0—0,12
0,05	0,96	0,95	0,68—0,97	0,86	0—0,12
0,1	0,93	0,95	0,93	0,93	0—0,25
	на H-форме фиксион-50				
0,0001	0,98	0,94	0	0,88	0
0,001	0,98	0,96	0	0,92	0—0,06
0,005	0,97	0,98	0	0,94	0—0,08
0,01	0,95	0,97	0	0,93	0—0,10
0,05	0,96	0,95	0	0,92	0—0,18
0,1	0,96	0,95	0,03—0,16	0,93	0—0,25

Зависимость R_f ионов Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI) от концентрации растворов лимоннокислого натрия на Na- и H-формах фиксцион-50

Концентрация, г-экв/л	R_f на Na-форме фиксцион-50				
	Se (IV)	Se (VI)	Te (IV)	Te (VI)	Au (III)
0.0001	0,93	0,93	0,28—0,87	0,83	0—0,1
0.001	0,95	0,95	0,40—0,92	0,90	0—0,08
0.005	0,96	0,95	0,40—0,92	0,80	0—0,11
0.01	0,97	0,93	0,93	0,90	0—0,12
0.05	0,94	0,95	0,93	0,90	0—0,14
0.1	0,69	0,93	0,91	0,92	0—0,21

на H-форме фиксцион-50					
0,0001	0,96	0,98	0,02	0,95	0—0,21
0,001	0,98	0,97	0	0,91	0—0,23
0,005	0,98	0,98	0	0,94	0—0,28
0,01	0,98	0,96	0	0,93	0—0,25
0,05	0,98	0,96	0—0,08	0,92	0—0,23
0,1	0,95	0,95	0—0,6—0,2	0,95	0—0,24

Таким образом, Se (IV), Se (VI) и Te (VI) в исследуемых растворах находятся в виде отрицательно заряженных ионов, и, по-видимому, отсутствуют процессы комплексообразования. Поглощение Au (III) на катионитовом слое мы не приписываем его существованию в катионной форме, а объясняем процессами сорбции этих ионов и частичного восстановления его до элементного золота, что подтверждается окрашиванием пятен золота до проявления хроматограмм.

Ионы же Te (IV) более склонны к комплексообразованию и изменению состояния в зависимости от природы и концентрации кислот и их солей. Исходя из всего вышеприведенного можно предложить следующий ряд кислот по прочности образуемых комплексных анионов теллура (IV): лимонная > винная > щавелевая.

ՏԱՐԲԵՐԻ ԻՈՆԱՓՈՆԱՆԱԿԱՅԻՆ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻՆ

ԱՍԿՐԻ, ԱՍԻՆԻ ԵՎ ԹԵԼՈՒՐԻ ԻՈՆԱԿԱՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԻ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԼՈՒՍՈՒՑԹՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ և Դ. Ի. ՀԱՄՈՒՐ

Իոնափոխանակային նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել են Au (III), Se (IV), Se (VI) և Te (IV) իոնների իոնական վիճակները և կոմպլեքսագոյացումը օրգանական թթուներ՝ թրթնշկաթթվի, գինեթթվի և կիտրոնաթթվի ու դրանց աղերի տարբեր կոնցենտրացիայի լուծույթներում որպես շարժուն ֆազ օգտագործելու պայմաններում: Որոշվել

են այդ թթուների և աղերի կոնցենտրացիոն այն տիրույթները, որոնց դեպքում մասնավորապես թելուրը գերազանցապես գտնվում է կատիոնային կամ անիոնային վիճակներում, և այն մարզերը, որտեղ առաջանում են թելուրի կոմպլեքսային միացությունները վերահիշյալ լիգանդների հետ: Առաջարկված են հետազոտվող իոնների տարբեր խառնուրդների բաժանման նոր տարրերակներ:

THIN-LAYER ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY OF ELEMENTS

THE IONIC STATES OF Au (III), Se (IV), Te (IV), Se (VI), Te (VI)
AND THE STUDY OF COMPLEXFORMATION ABILITY
IN SOLUTIONS OF ORGANIC ACIDS

D. S. GAYBAKIAN and D. I. HAMOUI

The study has been carried out in the solutions of oxalic, tartaric and citric acids and their salts by the method of thin-layer ion exchanges chromatography on cation layers of „Fixion-50“ in Na- and H-forms. It has been shown that the ion state of Te (IV) and its complexformation ability depend on the nature and concentration of a ligand. It has been established the sequence of relative stability of those complexes for the acids used.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Jguchi A.* — Sci. Papers, coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 1958, № 8, p. 157.
2. *Стрельникова Н. П., Лысцова Г. Г.* — Зав. лаб., 1960, т. 26, № 2, с. 142.
3. *Дарбинян М. В., Гайбакян Д. С.* — Изв. АН АрмССР, хим. науки, 1963, т. 10, № 5, с. 443.
4. *Гайбакян Д. С., Дарбинян М. В.* — Там же, 1964, т. 17, № 5, с. 501.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 377—385 (1990 г.)

УДК 543.544.6

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ, КАСАЮЩИЕСЯ ХРОМАТОГРАФО-СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТЕЛЛУРА (IV) В ИОТСХ

Д. С. ГАЙБАКЯН, Е. В. ВЕНИЦИАНОВ и Д. И. ХАМУИ

Ереванский государственный университет

Поступило 20 II 1990

Изучено влияние некоторых параметров, в том числе пути, пройденного подвижной фазой, и её концентрации, различных противоионов и формы смолы из количественное определение теллура методом ионообменной тонкослойной хроматографии. Найдена зависимость эффективного коэффициента продольной дисперсии от условий проведения опыта и установлены оптимальные условия разделения смеси Au, Se и Te.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 27.

В последние годы в тонкослойной хроматографии (ТСХ) все чаще используются сорбенты с ионообменными свойствами [1]. ТСХ

на ионитовых слоях (ИОТСХ) была использована в работах [2—9]. Этот метод был использован и для разделения микроколичеств неорганических ионов [10]. Имеются также работы, посвященные теории ИОТСХ [11—17]. По мнению некоторых авторов, ИОТСХ мало пригодна в количественном анализе [18]. Однако компактность и четкость контуров зон элементов на слое фиксцион-50, их четкая разделяемость и воспроизводимость значения R_f позволили нам разработать методику определения микроколичеств $Te(IV)$ методом ИОТСХ [19] и $Re(VII)$ в ионообменно-тонкослойно-электрохроматографическом, т. е. ИОТСХ-варианте [20].

Настоящая работа посвящена некоторым теоретическим замечкам, касающимся хроматографического определения микроколичеств теллура (IV) в ИОТСХ.

Выбор условий разделения индивидуального компонента

Как было показано ранее [19, 21], при выборе условий разделения индивидуального компонента лимитирующей кинетической стадией в ИОТСХ является продольная дисперсия. Целесообразно рассмотреть влияние на коэффициент продольной дисперсии D_2 следующих факторов: 1—противоионов; 2—концентрации подвижной фазы (ПФ); 3—пройденного пути и 4—формы ионита. По-видимому, анализ этих зависимостей позволит выбрать оптимальные условия разделения. Очевидно, что когда ПФ является кислотой, а ионит находится в H-форме, подвижность элюируемого иона зависит от концентраций H^+ -ионов и противоионов. Поскольку элюируемый ион (Te^{4+}) является микрокомпонентом, то на его подвижность оказывают влияние как ионы H^+ , так и анионы кислот, являющихся подвижной фазой.

В настоящее время общепринята концепция сложения диффузионных сопротивлений [22, 23], в соответствии с которой эффективный кинетический коэффициент ($D_{эф.}$) определяется как сумма:

$$\frac{1}{D_{эф.}} = \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}, \quad (1)$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии взаимно диффундирующих компонентов (в нашем случае, Te^{4+} и H^+).

Формула (1) используется в случае, когда эквивалентные концентрации взаимно диффундирующих ионов, а также противоионов совпадают. В нашем случае эквивалентные концентрации H^+ и анионов совпадают, а концентрация элюируемого компонента значительно меньше, поэтому для дальнейших расчетов необходимо использовать уточненную модель сложения диффузионных сопротивлений.

Сначала проанализируем экспериментальные данные. Как известно [24], ширина диффузионной зоны при условии, что лимитирующей стадией кинетики является продольная дисперсия: пропорциональна $\sqrt{D_{эф.}}$, т. е. при одинаковом времени элюирования ($t - const$) величине $\sqrt{D_{эф.}}$. Известно, что продольная дисперсия складывается не только из молекулярной диффузии, но и гидродинами-

ческой дисперсии, а поперечная дисперсия происходит только за счет молекулярной диффузии. Поскольку площадь зоны увеличивается, в основном, за счет увеличения продольного размера пятна, то при условии $t = \text{const}$, следует ожидать пропорциональной зависимости площади пятна от $\sqrt{D_{зф}}$.

Чтобы проверить это предположение, убедимся, что S пропорциональна \sqrt{C} , где C — концентрация определяемого компонента. Перестроив графики в билогарифмических координатах, получим убедительное подтверждение этому предположению, поскольку тангенс угла наклона зависимостей $\lg S - \lg C$, построенных по рис. 1 и 2 [19], равен $1/2$ (рис. 1 и 2).

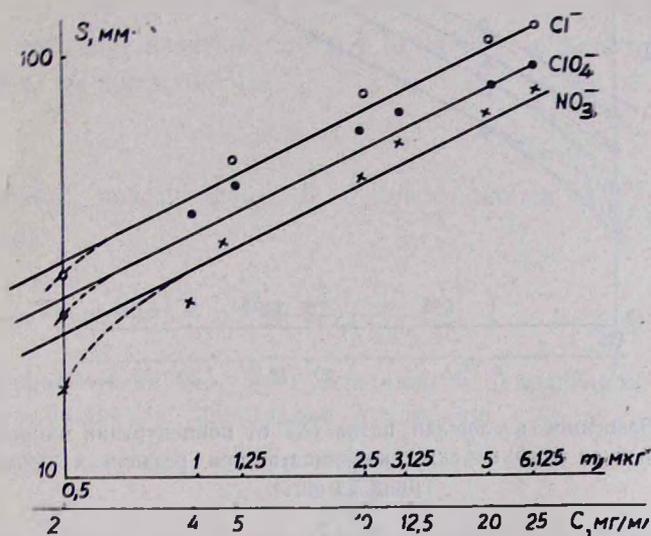


Рис. 1. Зависимость площади пятна (S) от концентрации микрокомпонента C в билогарифмических координатах при различных противоионах.

Некоторое отклонение от линейной зависимости в билогарифмических координатах наблюдается в области малых концентраций. Это занижение истинных значений S можно объяснить тем, что визуально наблюдаемая окрашенная зона всегда уже, чем соответствующая действительному распределению микрокомпонента, что отмечено в работе [19]. Очевидно, что в области малых исходных концентраций микрокомпонента относительная доля неокрашенной части пятна, содержащего микрокомпонент, больше.

Таким образом, можно записать полученную экспериментальную зависимость:

$$S = A\sqrt{C}, \quad (2)$$

что, в свою очередь, означает:

$$D_{зф} = BC. \quad (3)$$

Таким образом, коэффициент диффузии пропорционален концентрации микрокомпонента. Этот результат свидетельствует, что для

описания кинетического механизма в случае сорбции микрокомпонента вместо модели сложения диффузионных сопротивлений подходит модель, учитывающая относительно малую подвижность анионов, когда эффективный коэффициент пропорционален относительной концентрации микрокомпонента [25, 26].

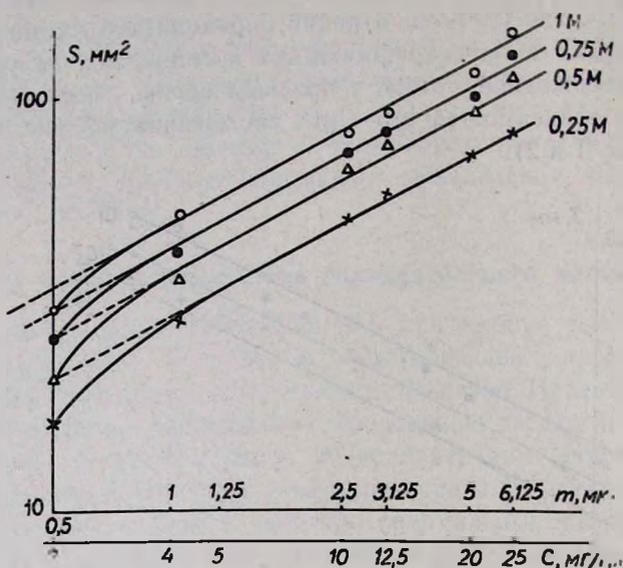


Рис. 2. Зависимость площади пятна (S) от концентрации микрокомпонента C в билогарифмических координатах при различных концентрациях элюента.

Коэффициент B зависит от концентрации H^+ -ионов, а также подвижности анионов кислоты. Очевидно, что чем менее подвижны анионы, тем меньше B , и чем больше концентрация H^+ -ионов, тем больше B . Эти закономерности подтверждаются графиками на рис. 1 и 2. Зависимость B от концентрации H^+ -ионов можно извлечь из рис. 2. Действительно, из равенства (2) следует, что

$$\lg S = \lg A + \frac{1}{2} \lg C, \quad (4)$$

в свою очередь, площадь пятна пропорциональна $\sqrt{D_{эф}}$, т. е.

$$\lg S = \lg K + \frac{1}{2} \lg D_{эф},$$

где K — коэффициент пропорциональности, не зависящий от C_{H^+} и C анионов; используя (3), из предыдущего равенства получим:

$$\lg S = \lg K + \frac{1}{2} \lg B + \frac{1}{2} \lg C,$$

а используя (4), находим, что

$$\lg A = \lg K + \frac{1}{2} \lg B,$$

отсюда следует, что

$$A = K \sqrt{B}. \quad (5)$$

Следовательно, определив характер зависимости коэффициента A от C_{H^+} , можно получить зависимость B от C_{H^+} . Используя экспериментальные данные и исходя из рис. 2, легко найти зависимость $\lg A$ от C_{H^+} .

$A, м.м$	51	43	38	30
$C_{H^+}, Н$	0,25	0,5	0,75	1,0

Если построим зависимость $\lg A$ от $\lg C_{H^+}$ в билогарифмических координатах, то получим, что

$$A = x C_{H^+}^{-0,25}.$$

Следовательно, коэффициент B пропорционален $C_{H^+}^{-0,5}$ и поэтому коэффициент

$$D_{эф} \sim \frac{1}{\sqrt{C_{H^+}}}.$$

Таким образом, нами получена следующая зависимость для эффективного коэффициента продольной дисперсии:

$$D_{эф} = \frac{b}{\sqrt{C_{H^+}}} \cdot C_{Te}, \quad (6)$$

где коэффициент пропорциональности « b » зависит от подвижности анионов ПФ. Чем больше молекулярная масса аниона кислоты (с учетом гидратации), тем меньше « b » анионов ПФ. Численное значение « b » можно рассчитать по методике, изложенной в работе [22], пользуясь точным измерением профиля концентраций в пятне.

Таким образом, формула (6) имеет важное значение: впервые найдена зависимость эффективного коэффициента продольной дисперсии от условий проведения опыта в ИОТСХ, когда известные по литературе подходы [24, 27] не применимы. Очевидно, что формула (6) может применяться для тех областей рН, когда отсутствует образование нескольких пятен определяемого вещества. Следовательно, чем выше рН, тем меньше величина $D_{эф}$, и меньше размывающая роль продольной дисперсии, т. е. меньше площадь пятна.

О влиянии формы смолы

Для выяснения влияния формы смолы на размеры пятна можно исходить из того, что элюент и ионы Na^+ (когда смола находится в Na-форме) находятся в ионообменном равновесии в соотношении:

$$\frac{a_{\text{Na}^+}}{C_{\text{Na}^+}} = K \frac{a_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+}}, \quad (7)$$

где K — константа обмена Na^+ на H^+ , a_{Na^+} и a_{H^+} — концентрации Na^+ и H^+ в фазе ионита, а C_{Na^+} и C_{H^+} — концентрации этих же ионов в растворе). Если воспользоваться уравнениями эквивалентности, то

$$a_{\text{Na}^+} + a_{\text{H}^+} = a_0, \quad (8)$$

где a_0 — полная обменная емкость ионита. Электронейтральность ионита требует соблюдения условия:

$$a_{\text{Na}^+} + a_{\text{H}^+} = a_0, \quad (9)$$

где a_0 — концентрация анионов ПФ, а материальный баланс:

$$v \frac{\partial C}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{эф}} \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (10)$$

где v — скорость потока, ε — порозность слоя, $C(x, t)$ — концентрация Na^+ , x — длина вдоль пластинки, t — время.

Получается замкнутая система дифференциальных уравнений, описывающих распространение в потоке ионов Na^+ [27]. Решение этой системы (7)–(10) для случая элюирования кислоты по иониту в Na -форме известно [27]. Не приводя конкретных формул, остановимся на качественной картине элюирования.

Как правило, константа обмена $K_{\text{Na}^+ - \text{H}^+} > 1$ для сильноокислотных ионитов. В этом случае изотерма обмена H^+ на Na^+ является вогнутой и концентрационный фронт Na^+ сильно размыт: концентрация Na^+ в ПФ плавно уменьшается от максимальной концентрации в голове волны практически до нуля возле линии старта. В соответствии с уравнением электронейтральности (9) также плавно нарастает концентрация C_{H^+} вдоль ПФ. Поэтому вдоль фронта могут существовать также диапазоны рН, при которых Te(IV) существует в нескольких формах. Это, в свою очередь, может привести к дополнительному размытию пятна, что мы и наблюдаем из данных табл. 3: если ионит находится в Na -форме, наблюдается размытие зоны при тех значениях рН, которые не дают сильного размытия, если ионит в H -форме.

Следовательно, дополнительное размытие при $\text{pH} < 1,0$, наблюдаемое в случае, когда ионит находится в Na -форме, объясняется не влиянием продольной дисперсии, а существованием нескольких форм Te(IV) . Поэтому рекомендуется не выбирать для элюирования кислоты в таком диапазоне рН, когда возникают дополнительные формы компоненты в условиях неизбежного замещения H^+ -ионов на ионы Na^+ .

Выбор оптимальных условий разделения

В качестве критерия эффективности разделения двух любых компонентов смеси принято рассматривать безразмерный критерий:

$$R_{ij} = \frac{l_i - l_j}{(\Delta l_j)_{0,5} + (\Delta l_i)_{0,5}}, \quad (11)$$

где l_i и l_j — положение центра пятна i -го и j -го компонентов по отношению к линии старта; $(\Delta l_j)_{0,5}$ и $(\Delta l_i)_{0,5}$, соответственно, полуширина пятен (на уровне $0,5C_{\max}$, где C_{\max} — максимальная концентрация в пике).

Заметим, что проявление хроматограммы хлоридом олова (или каким-либо еще реагентом) происходит не по всей площади распространения компонента, т. к. существует пороговая концентрация, при которой происходит цветная реакция. Поэтому в формуле (11) вместо Δl_i или Δl_j можно использовать ширину окрашенной зоны. Используя данные табл., в работе [21] по формуле (11) рассчитаны значения R для 3-х пар компонентов. Эти значения приведены в следующей таблице.

Таблица

Параметры расчета критерия эффективности разделения смесей Au, Se и Te

C_{H+}, M	l_{Au}	l_{Se}	l_{Te}	Δl_{Au}	Δl_{Se}	Δl_{Te}	R_{Au-Se}	R_{Au-Te}	R_{Se-Te}
0,0001	0,36	0,95	0,36	0,66	0	0,71	$\frac{0,59}{0,66} = 0,9$	$\frac{0}{0,37} = 0$	$\frac{0,59}{0,71} = 0,83$
0,1	0,27	0,93	0,19	0,51	0	0,28	$\frac{0,66}{0,51} = 1,3$	$\frac{0,68}{0,79} = 0,1$	$\frac{0,74}{0,28} = 2,65$
0,25	0,05	0,91	0,18	0,08	0	0,08	$\frac{0,86}{0,08} = 11$	$\frac{0,13}{0,16} = 0,82$	$\frac{0,73}{0,08} = 9,1$
0,50	0,02	0,88	0,28	0	6	0,14	∞	$\frac{0,26}{0,14} = 2,2$	$\frac{0,6}{0,14} = 4,3$
1,0							∞	∞	∞

Принято считать, что разделение удовлетворительно, если $R_{ij} \geq 1$. Очевидно, что только для $C_{H+} \geq 0,5 M$ мы получаем для всех трех компонентов удовлетворительное разделение, когда все значения $R > 1$.

При $C_{H+} \geq 6 M$ имеется также наложение пятен из-за образования дополнительных форм теллура. Следовательно, диапазон возможных значений C_{H+} по значению критерия эффективности R_{ij} ограничен 0,5—4 M.

Таким образом, изучено влияние условий проведения, в том числе влияние формы смолы, концентрации ПФ и др. на хроматографо-спектральное определение микроколичеств теллура в ИОТСХ.

Найдена зависимость эффективного коэффициента продольной дисперсии от условий проведения опыта, на основании которой установлены оптимальные условия разделения смеси Au, Se и Te.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՍԱԿԱՆ ԴԻՏՈՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ *Te* (IV)-Ի ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՔՐՈՄՍԱՏՈԳՐԱՏԱՊԵԿՏՐԱԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՎԵՐԱԵՆԵՐՅԱԼ ԻՈՆՇՔ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Գ. Ս. ԳԱՅՐԱԿԱՆ, Ե. Վ. ՎԵՆԻՏԻԱՆՈՎ և Դ. Ի. ՀԱՄՈՒԻ

Ուսումնասիրվել է *Te* (IV)-ի միկրոքանակների քրոմատոգրաֆասպեկտրալ սրտչման վրա քրոմատոգրաֆիական փորձի պայմանների՝ այդ թվում իոնիտի ձևի, շարժուն ֆազի կոնցենտրացիայի և այլ ազդեցությունը իոնափոխանակային նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիական եղանակով: Հաստատված է երկայնական (միջհատիկային) դիսպերսիայի էֆեկտիվ զործակցի կախվածությունը փորձի պարամետրերից: Այս կախվածության հիման վրա հաստատված են ոսկու, սելենի և տելուրի բաժանման օպտիմալ պայմանները:

SOME THEORETICAL NOTES ON THE CHROMATOGRAPHIC-SPECTRAL DETERMINATION OF MICROQUANTITIES OF *Te* (IV) BY ION-EXCHANGE THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

D. S. GAYBAKIAN, E. V. VENITSYANOV and D. I. HAMOUI

Some factors such as the shape of ionits, the nature of a mobile phase, the concentration range over which the chromatographic-spectral determination of microquantities of *Te* (IV) by ion exchange thin-layer chromatography method is applied have been studied. It has been established the dependence of the effective coefficient of translongitudal dispersion on the experimental parameters. On the basis of the results obtained the optimum conditions of determination of gold, selenium and tellurium have been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Волюнец М. П. — Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М., Наука, 1974, 149 с.
2. Berger J., Meyniel G., Pettit J. — Compt. rend Akad. Sci., 1962, v. 255, № 6, p. 1116.
3. Berger J., Meyniel G., Pettit J., Blanquet P. — Bull. Soc. Chim. France, 1963, № 11, p. 2662.
4. Sherma J. — Talanta, 1963, v. 10, № 7, p. 752.
5. Berger J., Meyniel G., Pettit J. — J. Chromatogr., 1967, v. 29, № 1, p. 19.
6. Keleman B., Szarvas P. — Acta Univ. Debressen. Ser. Phys. et chim., 1974 (1975), v. 19, № 1, p. 183.
7. Sherma J. — Talanta, 1964, v. 11, № 9, p. 1373.
8. Lepri L., Desideri P., Coas V., Cozzi D. — J. Chromatogr., 1970, v. 47, № 3, p. 442.
9. Шульга В. А., Сенявин М. М., Белоусова М. Я., Барануская В. Ю., Никитенко Э. Т. — Зав. лаб., 1980, № 10, с. 892.
10. Гайбакян Д. С., Турунджян С. М., Гайбакян Р. Д., Хачатрян А. Г. — Теория и практика сорб. процессов. Межвуз. сб. науч. трудов. Воронеж, Изд. ВГУ, 1988, вып. 20, с. 113.

11. *Takan H., Kuda T., Tanaka T., Imabo*, *Seisan Kenkyu, Mon.* — J. Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo, 1969, v. 21, № 6, p. 418. — РЖХим, 1970, 5Г91.
12. *Yamabe T., Falk E., Takai N.*, *Seisan Kenkyu, Mon.* — J. Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo, 1972, v. 24, № 8, p. 358. — РЖХим, 1973, 551419.
13. *Kuroda R., Yoshikuni N., Tateno K.* — J. Anal. Chem., 1978, Bd. 290, № 1, p. 46.
14. *Сенявин М. М., Шульга В. А., Рубинштейн Р. Н.* — ЖНХ, 1980, т. 35, вып. 12, с. 2569.
15. *Рубинштейн Р. Н., Волюнец М. П.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 2, с. 390.
16. *Рубинштейн Р. Н., Волюнец М. П., Китаева Л. П.* — ЖАХ, 1982, т. 37, вып. 8, с. 1370.
17. *Волюнец М. П., Рубинштейн Р. Н., Китаева Л. П.* — ЖАХ, 1983, т. 38, № 5, с. 783.
18. *Sherma J., Cline Charles W.* — Talanta, 1963, v. 10, № 7, p. 787.
19. *Гайбакян Д. С., Мкртчян Г. М., Хамуй Д. И., Давтян М. И.* — Зав. лаб., 1990, т. 56, № 10, с. 26.
20. *Гайбакян Д. С., Асатрян Н. В., Гайбакян Р. Д., Хачатрян А. Г.* — Зав. лаб., 1988, т. 54, № 8, с. 19.
21. *Сенявин М. М., Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н., Шульга В. А.* — ЖФХ, 1982, т. 56, № 11, с. 2734.
22. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* — Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 1978, 239 с.
23. *Знаменский Ю. Н., Касперович А. И., Бычков Н. В.* — Теория ионного обмена и хроматография. М., Наука, 1968, с. 18.
24. *Карслоу Г., Егер Д.* — Теплопроводность твердых тел. М., Наука, 1964, 488 с.
25. *Гельферих Ф.* — Иониты. М., ИЛ, 1962, 400 с.
26. *Чернова Е. П., Некрасов В. В., Туницкий Н. Н.* — ЖФХ, 1956, т. 30, № 10, с. 2185.
27. *Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н.* — Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М., Наука, 1983, 240 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 385—390 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.371+547.32+547.31

1-АЛКОКСИ-4-ГАЛОГЕН-2-БУТЕНЫ. ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, А. И. ДВОРЯНЧИКОВ и Ю. Г. ХЛОПУЗЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 XII 1989

Предложен способ получения 1-алкокси-4-хлор-2-бутенов исходя из 1,4-диалкокси-2-бутенов. Показано, что в присутствии каталитических количеств хлористого цинка 1,4-диалкокси-2-бутены легко расщепляются хлористым и бромистым ацетилами. Выходы искоемых галогенэфиров достигают 65—68%. Изучены некоторые реакции 1-алкокси-4-галоген-2-бутенов с некоторыми нуклеофилами.

Библ. ссылок 7.

Некоторые 1-алкокси-4-галоген-2-бутены, которые могут быть получены на базе доступных 1,3-диенов (бутадиен, изопрен, хлоропрен), могут стать удобными многоцелевыми реагентами в органической хи-

мии. Предпосылкой для этого является наличие в этих молекулах лабильных (аллильных) к различным типам реагентов связей С-галоген и С—О. Однако, как показывает просмотр литературы, эти соединения пока не нашли применения для предполагаемой гомологизации и аллильной функционализации молекул.

Причиной тому могла быть малодоступность этих непредельных галогенэфиров. Действительно, согласно литературным данным [1], 1-бром-4-метокси-2-бутен получается с выходом всего 4,3% при сопряженном бромировании бутадиена. Не более доступным являются и соответствующие 1-алкокси-4-хлор-2-бутены [2]: в результате взаимодействия 1,4-дихлор-2-бутена со спиртами в основном получают 1,4-диалкокси-2-бутены. Столь низкие выходы этих непредельных галогенэфиров могли быть обусловлены тем, что последние, хотя и являются винилогами малореакционноспособных β -галогенэфиров [3], однако наделены более высокой реакционной способностью, чем исходные 1,4-дигалогенбутены-2.

С целью получения экспериментального доказательства сделанного предположения, а также учитывая препаративную ценность этих галогенэфиров, мы предприняли систематические исследования по синтезу и выяснению реакционной способности 1-галоген-4-алкоксибутенов-2 по отношению к ряду нуклеофилов.

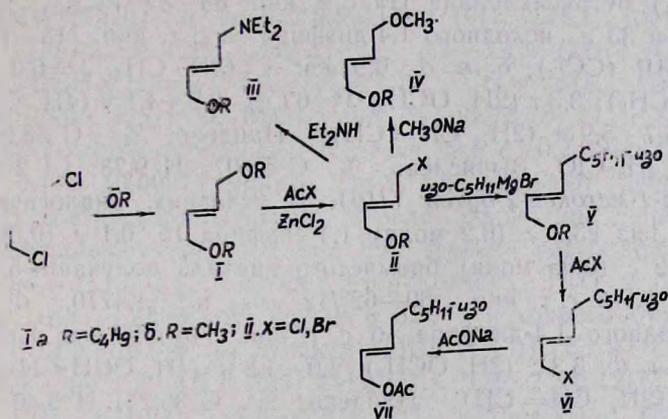
Наши поиски показали, что проблему препаративного синтеза этих непредельных галогенэфиров можно существенно упростить, получая их не из 1,4-дихлор-2-бутенов, а из 1,4-диалкокси-2-бутенов, образующихся с высокими выходами из промышленно доступного Z,E-1,4-дихлор-2-бутена. Оказывается, что этот диэфир, как и другие соединения с аллильной эфирной связью С—О [4, 5], легко расщепляется хлористым и бромистым ацетилами при каталитическом влиянии хлористого цинка с образованием галогенэфиров с выходами 65—68%. Однако при этом нужно соблюдать некоторые предосторожности, поскольку в получающихся галогенэфирах аллильная эфирная группировка все еще сохраняет достаточно высокую активность к расщеплению галогенангидридами кислот. Мы обнаружили, что отделение образующегося галогенэфира от исходного диэфира в случае хлоридов существенно облегчается, если применять эфиры высших спиртов (начиная с бутилового). В случае бромидов условия более благоприятны для первого члена ряда.

Решив проблему синтеза базовых непредельных галогенэфиров, мы провели ряд экспериментов по качественной оценке их реакционной способности с нуклеофилами. В частности, показали, что в реакции со спиртами раствором метилата натрия в конкурентной реакции 4-бром-1-метокси-2-бутен дает эфир гораздо легче, чем его предельный углеводородный аналог—бромистый гексил, но уступает в этой реакции 1-бром-2-гексену (ГЖХ контроль).

Таким образом, стало очевидным, что галогенэфиры II, в которых связь С-галоген наделена все еще достаточно высокой реакционной способностью аллиловых галогенидов с нуклеофилами, могут быть с успехом использованы в препаративных целях. Действительно, при

взаимодействии со вторичными аминами они легко дают третичные аллиловые аминоэфиры III, а со спиртами—диэфиры IV. Но особенно большой интерес представляет собой реакция с реактивами Гриньяра. При этом удается с хорошим выходом получить аллиловые эфиры V, которые при взаимодействии с хлористым и бромистым ацетилами образуют аллиловые галогениды VI. В связи с этим следует отметить, что аналогичная реакция реактивов Гриньяра с 1,4-дихлорбутеном приводит к образованию диалкилбутенов [6], но не аллиловых хлоридов VI ($X=Cl$).

Полученные галогениды VI можно использовать для высокоселективного синтеза ацетатов 2-алкенов VII, представляющих собой феромоны насекомых [7].



Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность полученных продуктов контролировали ГЖХ на приборе «ЛХМ-80-1» с катарометром, на колонках длиной 2 и 3 м и диаметром 3 мм, наполненных 15% «Аризон L» и 15% ПЭГА на хроматоне N-AW. Скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин, температура разделения 120—170°. ИК спектры сняты на приборах «ИКС-14А» и «UR-20», ПМР спектры—на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в CCl_4 (внутренний стандарт ГМДС).

1,4-Дибутокси-2-бутен (Ia). Смесь 100 г (2,5 моля) NaOH и 28 г (3,8 моля) бутилового спирта нагревают при 100° в течение 3 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до 20—22° и начинают прикапывать 125 г (1 моль) 1,4-дихлор-2-бутена с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 30°. После окончания прикапывания реакционную смесь перемешивают 2 ч при 30°, затем добавляют 200 мл воды, экстрагируют эфиром, сушат над MgSO_4 . Удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 144 г (72%) диэфира Ia с т. кип. 110—115°/12 мм, n_D^{20} 1,4358, d_4^{20} 0,8640. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,9 иск. т (6H, CH_3 , $J=6,0$ Гц), 1,2—1,6 м (8H, CH_2), 3,3 т (4H, OCH_2 , $J=6,0$ Гц), 3,9—4,1 м (4H, $\text{OCH}_2\text{CH=}$), 5,7—5,9 м (2H, CH=CH). Найдено, %: C 71,89; H 12,07. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 72,00; H 12,00.

1,4-Диметокси-2-бутен (Iб). В условиях, аналогичных вышеописанным, из 100 г (2,5 моля) NaOH, 200 г (6,25 моля) метакола и 125 г (1 моль) 1,4-дихлор-2-бутена получают 95,1 г (82%) диэфира Iб с т. кип. 140°/650 мм, n_D^{20} 1,4220, d_4^{20} 0,8965. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 3,3с (6H, OCH₃), 3,9—4,1 м (4H, OCH₂), 5,6—5,8 м (2H, CH=CH). Найдено, %: С 61,92; Н 10,29. C₆H₁₂O₂. Вычислено, %: С 62,06; Н 10,34.

1-Бутокси-4-хлор-2-бутен (IIа). К смеси 40 г (0,2 моля) 1,4-диэфира Ia и 0,1 г (0,00074 моля) ZnCl₂ прикапывают 3,9 г (0,05 моля) хлористого ацетила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 25°. После окончания прикапывания перемешивают смесь еще 4 ч. при 25°. Разгонкой в вакууме выделяют 5,5 г (68%) бутоксихлорида IIа с т. кип. 85—87°/14 мм, n_D^{20} 1,4490, d_4^{20} 0,9652 и 33 г исходного 1,4-диэфира Ia с т. кип. 112—116°/13 мм. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 0,9 иск. т. (3H, CH₃, J=6,0 Гц), 1,2—1,6 м (4H, CH₂), 3,3т (2H, OCH₂, J=6 Гц), 3,9—4,1 м (4H, OCH₂CH=, CH₂Cl), 5,7—5,9 м (2H, CH=CH). Найдено, %: С 58,92; Н 9,19; Cl 22,01. C₈H₁₅ClO. Вычислено, %: С 59,07; Н 9,23; Cl 21,85.

4-Бром-1-метокси-2-бутен (IIб). В условиях, аналогичных вышеописанным, из 23,2 г (0,2 моля) 1,4-диэфира Iб, 0,1 г (0,00074 моля) ZnCl₂ и 6,2 г (0,05 моля) бромистого ацетила получают 5,4 г (65%) бромэфира IIб с т. кип. 60—62°/12 мм, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 1,3611 и 17,6 г исходного 1,4-диэфира Iб с т. кип. 140°/650 мм. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 3,3с (3H, OCH₃), 4,0—4,2 м (4H, OCH₂CH=, CH₂Br), 5,7—5,9 м (2H, CH=CH). Найдено, %: С 35,24; Br 5,40; Br 48,62. C₅H₉OBr. Вычислено, %: С 36,36; Н 5,45; Br 48,48.

1-Бутокси-4-диэтиламино-2-бутен (IIIа). Смесь 8,1 г (0,05 моля) бутоксиэфира IIа, 3,7 г (0,05 моля) диэтиламина и 30 мл бензола кипятят с обратным холодильником 6 ч. После обычной обработки выделяют 5,1 г (56%) бутоксиамина IIIа с т. кип. 123°/18 мм, n_D^{20} 1,4455, d_4^{20} 0,8448. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 1,03т (9H, CH₃, J=6,6 Гц), 1,3—1,6 м (4H, CH₂), 2,4—2,7 к (CH₂N, J=6,6 Гц), 3,2—3,4 м (2H, NCH₂CH=), 3,4т (2H, CH₂O, J=6,6 Гц), 3,9—4,1 м (2H, OCH₂CH=), 5,8—5,9 м (2H, CH=CH). Найдено, %: С 72,24; Н 12,51; N 7,09. C₁₂H₂₅NO. Вычислено, %: С 72,36; Н 12,56; N 7,03.

1-Метокси-4-диэтиламино-2-бутен (IIIб). В условиях, аналогичных вышеописанным, из 8,3 г (0,05 моля) бромэфира IIб, 3,7 г (0,05 моля) диэтиламина и 30 мл бензола получают 6,6 г (84%) 1-метокси-4-диэтиламино-2-бутена с т. кип. 178—179°/650 мм, n_D^{20} 1,4420, d_4^{20} 0,8494. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 0,9т (6H, CH₃, J=6,6 Гц), 2,2—2,6 к (4H, CH₂N, J=6,6 Гц), 3,0—3,1 м (2H, NCH₂CH=), 3,3с (3H, OCH₃), 3,9—4,0 м (2H, OCH₂), 5,7—5,8 м (2H, CH=CH). Найдено, %: С 68,91; Н 12,14; N 8,82. C₉H₁₉NO. Вычислено, %: С 68,78; Н 12,10; N 8,91.

1-Бутокси-4-метокси-2-бутен (IV). К метилату натрия, полученному из 1 г (0,025 моля) едкого натра и 10 мл метанола, прикапывают 2,7 г (0,0165 моля) хлорэфира IIа при 24°, затем смесь перемешивают

вают 3 ч при 30°. Добавляют воду, экстрагируют эфиром, сушат над $MgSO_4$. Удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 2 г (76%) диэфира IV с т. кип. 92—93°/20 мм, n_D^{20} 1,4286, d_4^{20} 0,8744. Спектр. ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,9 иск. т (3H, CH_3 , $J=6,0$ Гц), 1,2—1,6 м (4H, CH_2), 3,3 с (3H, OCH_3), 3,3—3,5 т (2H, OCH_2 , $J=6,0$ Гц), 3,9—4,1 м (4H, $OCH_2CH=$), 5,6—5,8 м (2H, $CH=CH$). Найдено, %: С 68,42; Н 11,32. $C_9H_{18}O_2$. Вычислено, %: С 68,35; Н 11,39.

1-Бутоксиг-7-метил-2-октен (V). К реактиву Гриньяра, полученному из 7,7 г (0,3 моля) Mg и 4,83 г (0,32 моля) изоамилбромида, прикапывают 41 г (0,25 моля) хлорэфира IIa. После окончания прикапывания смесь нагревают 0,5 ч при 30°, далее гидролизуют, удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 23,3 г (47%) 1-бутоксиг-7-метил-2-октена V с т. кип. 105—107°/9 мм, n_D^{20} 1,4395, d_4^{20} 0,8208. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,8—1,0 м (9H, CH_3), 1,2—1,5 м (9H, CH_2 , CH), 1,9—2,2 м (2H, $CH_2CH=$), 3,2—3,4 м (2H, OCH_2), 3,8—4,0 м (2H, $OCH_2CH=$), 5,6—5,8 м (2H, $CH=CH$). Найдено, %: С 78,91; Н 13,06. $C_{13}H_{26}O$. Вычислено, %: С 78,78; Н 13,13.

7-Метил-1-хлор-2-октен (VI). К смеси 39,6 г (0,2 моля) бутоксиалкена V и 0,1 г (0,00074 моля) $ZnCl_2$ прикапывают при 25° 3,9 г (0,05 моля) хлористого ацетила. После окончания прикапывания смесь перемешивают еще 4 ч при 25°. Далее разгонкой в вакууме выделяют 4,5 г (56%) 7-метил-1-хлор-2-октена (VI) с т. кип. 84—86°/13 мм, n_D^{20} 1,4503, d_4^{20} 0,8949 и 32,1 г исходного бутоксиалкена V с т. кип. 105—107°/9 мм. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,9 д (6H, CH_3 , $J=6,0$ Гц), 1,2—1,5 м (5H, CH_2 , CH), 1,9—2,2 м (2H, $CH_2CH=$), 3,9—4,1 м (2H, CH_2Cl), 5,6—5,8 м (2H, $CH=CH$). Найдено, %: С 67,38; Н 10,62; Cl 22,01. $C_9H_{17}Cl$. Вычислено, %: С 67,28; Н 10,59; Cl 22,11.

1-Ацетилоксиг-7-метил-2-октен (VII). Смесь 2,9 г (0,03 моля) сулового ацетата калия и 10 мл диметилформаида перемешивают 1,5 ч при 60°, затем прикапывают 3,2 г (0,02 моля) октенилхлорида VI и перемешивают смесь 8 ч при 95—100°. Добавляют воду, экстрагируют эфиром, сушат над $MgSO_4$. Удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 2,8 г (76%) 1-ацетилоксиг-7-метил-2-октена (VII) с т. кип. 104—105°/12 мм, n_D^{20} 1,4375, d_4^{20} 0,9026. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1730 ($C=O$), 1640, 1680 ($CH=$), 1200—1300 (COC). Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,9 д (6H, CH_3 , $J=6,0$ Гц), 1,2—1,5 м (5H, CH_2 , CH), 2,0 с (3H, $COCH_3$), 1,9—2,2 м (2H, $CH_2CH=$), 4,5—4,7 м (2H, $OCH_2CH=$), 5,6—5,8 м (2H, $CH=CH$). Найдено, %: С 71,84; Н 10,81. $C_{11}H_{20}O_2$. Вычислено, %: С 71,73; Н 10,86.

1-ԱԼԿՈՔՍԻ-4-ՀԱԼՈԳԵՆ-2-ԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՊՐԵՊԱՐԱՏԻՎ ՄԻՆԵՐԸ ԻՎ ՆՈՒՎԼԵՆՏԻՆԵՐԻ ՀԵՏ ՈՐՈՇ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆԶԻՎՈՎ և ՅՈՒ. Հ. ԿԼՈՊՈՒԳՅԱՆ

Առաջարկված է 1-ալկոքսի-4-հալոգեն-2-բուտենների ստացման եղանակ՝ ելնելով 1,4-դիալկոքսի-2-բուտեններից՝ ջուլց է տրված, որ կատարիտիկ քանակությամբ ցինկի քլորիդի ներկայությամբ 1,4-դիալկոքսի-2-բու-

տենները հեշտությամբ ճեղքվում են ացետիլ քլորիդի և ացետիլ բրոմիդի ազդեցության տակ, Սպասվելիք հալոգենեթերների ելքերը կազմում են 65—68%: Ուսումնասիրված է 1-ալկոքսի-4-հալոգեն-2-բուտենների փոխազդեցությունը մի շարք նուկլեոֆիլների հետ:

1-ALKOXY-4-HALOGENO-2-BUTENES. THEIR PREPARATION AND SOME REACTIONS WITH THE NUCLEOPHILES

A. A. GUEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN, A. I. DVORIANCHIKOV
and Yu. H. KHLOPUZIAN

The method of preparation of 1-alkoxy-4-halogeno-2-butenes from the initial 1,4-dialkoxy-2-butenes has been put forward. It has been shown that in the presence of catalytic amounts of zinc chloride 1,4-dialkoxy-2-butenes readily undergo the cleavage by acetyl chloride or bromide. The yields of the resulting haloethers are 65—68%. Some reactions of 1-alkoxy-4-halogeno-2-butenes with the nucleophiles (alkoxides, secondary amines, Grignard reagents) resulting in the formation of the products of allylic α -substitution have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Heatley V. L., Chamberlain P. H. — J. Org. Chem., 1970, v. 35, № 2, p. 439.
2. Пат. 362212 (1975), США/Hiroyuki N., Takio K., Kozo N., Masahisa T., Takashi N., Kazuo I. — РЖХим, 1975, 23:16:11.
3. Поконова Ю. В. — Химия и технология галогенэфиров. Л., ЛГУ, 1982, 272 с. . *Burvell R. L.* — Chem. Rev., 1974, v. 54, № 4, p. 615.
5. Косян С. М. — Новые данные по проявлению р-эффекта соседней группы в элиминировании протона и некоторые пути их использования для синтеза гомоаллиловых спиртов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ИОХ АН АрмССР, 1985, 16 с.
6. Левина Р. Я., Скавирченко В. Р., Трецюса Е. Г., Ташевский В. М. — ЖОХ, 1950, т. 20, вып. 3, с. 419.
7. Джекобсон М. — Половые феромоны насекомых. М., Мир, 1976, с. 181.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 390—393 (1990 г.)

УДК 547.27+547.295+546.175

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ β , γ -ДИГАЛОГЕНБУТАНОВЫХ КИСЛОТ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. Т. МАНУКЯН и М. С. САРГСЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 XII 1989

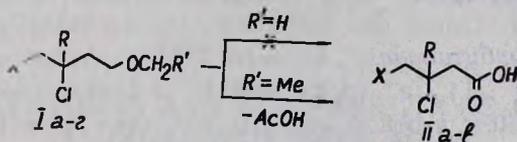
Изучено окисление алкил β , γ -дигалогенбутиловых эфиров азотной кислотой. Показано, что если алкил не является метильной группой, то указанные эфиры окисляются 60% азотной кислотой с образованием β , γ -дигалогенбутановых кислот с хорошими выходами.

Библ. ссылки 9.

Недавно нами было установлено, что алкиловые эфиры β -, γ - и δ -хлоралканолов, в отличие от соответствующих метиловых эфиров, легко окисляются азотной кислотой, образуя α -, β -, γ -хлоркарбоновые кислоты с высокими выходами [1].

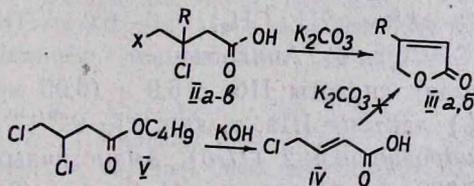
В свете этих данных определенный интерес представляет вовлечение в эту реакцию γ -, δ -дигалогенбутиловых эфиров, легко получающихся присоединением α -галогенэфиров к аллиловым галогенидам [2]. Окисление этих эфиров могло привести к ранее труднодоступным β -, γ -дигалогенбутановым кислотам и, таким образом, стать удачной альтернативой получения этих соединений путем галогенирования малодоступных и малоустойчивых β -алкенилкарбоновых кислот [3]. Наш интерес к данному синтезу обусловлен также тем, что из-за малодоступности богатые синтетические возможности β -, γ -дигалогенкарбоновых кислот по существу до сих пор остаются нераскрытыми.

Исследования показали, что метил- γ -, δ -дигалогенбутиловые эфиры (Ia) не окисляются 60% азотной кислотой даже после многочасового нагревания при 80°. В тех же условиях этил- γ -, δ -дигалогенбутиловые эфиры (Iб, в) окисляются, образуя соответствующие дигалогенкарбоновые кислоты IIa, б с выходами 72—77%. Аналогичная закономерность наблюдается с эфирами γ -метил- γ -, δ -дихлорбутанола (Iг).



- I: а. R=R'=H, X=Cl; б. R=H, R'=CH₃, X=Cl;
 в. R=H, R'=CH₃, X=Br; г. R=R'=CH₃, X=Cl.
 II: а. R=H, X=Cl; б. R=H, X=Br; в. R=CH₃, X=Cl

Как и предполагалось, полученные дигалогенкислоты наделены богатыми химическими свойствами: легко дают реакции по карбоксильной группе и связи С-галоген. В частности, показано, что кислоты IIa и IIб при взаимодействии с суспензией поташа в хлористом метиле при комнатной температуре образуют 2,5-дигидрофуранон-2 (IIIa) с выходами 60 и 58,8%, соответственно. Аналогично 4-метил-2,5-дигидрофуранон-2 получается (66%) из кислоты IIв.



Непредельные лактоны IIIa, б, по всей вероятности, образуются путем внутримолекулярного замещения и последующего дегидрохлорирования получающихся хлорлактонов, а не путем дегидрохлорирования-замещения. Об этом свидетельствует тот факт, что транс- γ -

хлоркроотоновая кислота (IV) в аналогичных условиях не образует лактон IIIa. Кислота IV была синтезирована взаимодействием бутилового эфира β , γ -дихлорбутановой кислоты (V) с бензольной суспензией порошкообразного едкого кали в присутствии катамина АВ.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе „Perkin—Elmer R—12B“ с рабочей частотой 60 МГц в CCl_4 , внутренний стандарт ГМДС. Хроматографирование проводилось на приборе „Chrom-4“, с катарометром на 2М колонке с 15% „Arlezon L.“ на Chromaton N—AW—DMCS. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин, температура 150—180°.

β , γ -Дихлорбутановая кислота (Ia). К 45 мл 60% азотной кислоты ($d=1,367$) при комнатной температуре добавляют 0,1 г нитрита натрия, а затем при 40—45° по каплям прибавляют 11,9 г (0,07 моля) γ , δ -дихлорбутилэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре до прекращения выделения оксидов азота, после чего удаляют основную часть азотной кислоты при 55—60° при остаточном давлении 45—50 мм. Затем добавляют 30 мл воды и полностью удаляют азотную кислоту, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,5 г (77,9%) кислоты IIa, т. кип. 106—109°/3 мм, т. пл. 46—47° (из петroleйного эфира) [4]. Бутиловый эфир β , γ -дихлорбутановой кислоты, т. кип. 95—98°/3 мм, n_D^{20} 1,4335 [5].

γ -Бром- δ -хлорбутановая кислота (IIb). Аналогичным образом взаимодействием 14,2 г (0,066 моля) δ -бром- γ -хлорбутилэтилового эфира с 45 мл 60% азотной кислоты получают 10 г (72,2%) кислоты IIb, т. кип. 110—112°/1 мм, т. пл. 45—47° (из петр. эф.). Найдено, %: С 24,21; Н 2,66; Вг 39,52; Сl 17,61. $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClBrO}_2$. Вычислено, %: С 23,82; Н 2,97; Вг 39,70; Сl 17,61.

β -Метил- β , γ -дихлорбутановая кислота (IIв). Аналогичным образом взаимодействием 12 г (0,064 моля) γ -метил- γ , δ -дихлорбутилэтилового эфира с 45 мл 60% азотной кислотой получают 5,8 г (53%) кислоты IIв, т. кип. 100—102°/2 мм, n_D^{20} 1,4780 [6].

2,5-Дигидрофуранон-2 (IIIa). а) Смесь 6,3 г (0,04 моля) кислоты IIa, 5,5 г поташа и 0,2 г катамина АВ в 25 мл хлористого метилена перемешивают при 40° в течение 4 ч. После охлаждения, фильтрации и отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 3 г (89,2%) лактона IIIa, т. кип. 91—93°/13 мм, n_D^{20} 1,4690 [7]. ПМР спектр, δ , м. д.: 4,78—4,9 м (2H, CH_2); 6,0—6,2 м (1H, $\text{CH}=\text{CHCO}$); 7,6 д. т. (1H, $\text{CH}=\text{CHCO}$). б) Аналогичным образом, взаимодействием 10,1 г (0,05 моля) кислоты IIb с 6,9 г (0,05 моля) поташа получают 3,1 г (73,8%) лактона IIIa, т. кип. 91—94°/13 мм, n_D^{20} 1,4700.

4-Метил-2,5-дигидрофуранон-2 (IIIб). Аналогичным образом взаимодействием 5 г (0,029 моля) кислоты IIв с 4 г (0,029 моля) поташа получают 1,9 г (67%) лактона IIIб, т. кип. 136—139°/20 мм, n_D^{20} 1,4721 [8]. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,2 уш. с. (3H, CH_3); 4,8 уш. с. (2H, CH_2); 5,8—5,95 м (1H, CH).

γ-Хлоркроотоновая кислота (IV). К смеси 4,5 г (0,08 моля) порошкообразного едкого кали, 0,2 г катамина АВ и 50 мл бензола при 20° по каплям прибавляют 7,9 г (0,037 моля) бутилового эфира β,γ-дихлорбутановой кислоты. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре 4 ч. Затем перемешивают при 60° 4 ч. После охлаждения и экстракции эфиром водный слой подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,3 г (74%) кислоты IV, т. кип. 93—96°/3 мм, т. пл. 80—81° [9]. ПМР спектр (в воде), δ, м. д.: 3,8 д.д. (2H, CH₂); 5,74 д.т. (1H, CH=CHCO), J=16 Гц; 6,65 д.т. (1H, CH=CHCO).

β, γ-ԴԻԿԼՈՐԳԵՆ ԲՈՒՏԱՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՐՈՇ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Թ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ Ե Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալկիլ-γ, δ-դիհալոգենբուտիլ էթերների օքսիդացումը ազոտական թթվով: Ցույց է տրվել, որ մեթիլ-γ, δ-դիհալոգենբուտիլ էթերները չեն օքսիդանում ազոտական թթվով, մինչդեռ էթիլէթերները օքսիդանում են առաջացնելով β, γ-դիհալոգենբուտանաթթուներ լավ ելքերով: Վերջիններս հիման վրա սինթեզված են 2,5-դիհիդրոֆուրանոններ և γ-քլորկրոտոնաթթուներ:

SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF
β,γ-DIHALOBUTANOIC ACIDS

A. A. GUEVORKIAN, A. T. MANUKIAN and M. S. SARGSSIAN

The oxidation reaction of alkyl γ,δ-dihalobutyl ethers by nitric acids has been studied. It has been shown that, unless the alkyl group is methyl one those ethers are able to oxidize by 60% nitric acid resulting in the formation of β,γ-dihalobutanoic acids with high yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Сарссян М. С., Манукян А. Т., Хизанцян Н. М., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 397.
2. Поконова Ю. В. — Галондэфиры. М.—Л., 1966, с. 57.
3. Glatfeld I. W. E., Rietz E. — J. Am. Chem. Soc., 1940, v. 52, p. 974.
4. Dormael A. — Trav. lab. chim. gen., Univ. Louvain, 1942—1947, p. 34, C. A., 1950, v. 44, 8325d.
5. Andre B., Rambaud R. — C. r., 1944, v. 218, p. 880.
6. Ahmad I., Gedye R. N., Nechvatat A. — J. Chem. Soc., C 1968, n. 2, p. 185.
7. Koskey — J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Soc., 1970, v. 73, n. 7, p. 6832.
8. Pelletier S. W., Diarmat Z., Lajstic S. D., Micovic I. V., Yang D. T. C. A. — Tetrah., 1975, v. 31, № 13, p. 1659.
9. Braun G. — J. Am. Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 3167.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
(ТРИГАЛОИДМЕТИЛ)КАРБИНОЛОВVII. ТРИХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АНГИДРИДОВ И
ИМИДОВ СИСТЕМОЙ ТРИХЛОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА—ДМСО

А. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН, Ш. С. АББАС и А. А. АВЕТИСЯН

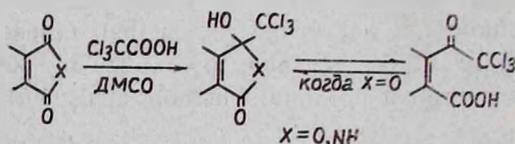
Ереванский государственный университет

Поступило 27 XI 1989

Осуществлено трихлорметилирование фталевых, малеинового, янтарного ангидридов, а также фтал- и маленимидов системой трихлоруксусная кислота—ДМСО. Показано, что выделенные 4-трихлорметил-4-гидроксипутан(и 2-бутен)-4-олиды подвергаются кольчато-цепным изомерным превращениям, между тем, лактамы аналогичного строения существуют в циклической форме и в условиях реакции претерпевают частичное галоформное расщепление.

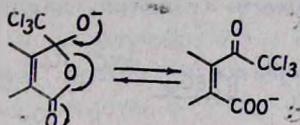
Библиографические ссылки 3.

Исключительно мягкие условия генерации трихлорметильных анионов прямым декарбоксилированием трихлоруксусной кислоты в среде ДМСО делают возможным вовлечение множества карбонильных соединений в реакцию трихлорметилирования [1]. В настоящей работе осуществлено трихлорметилирование фталевых, малеинового, янтарного ангидридов, а также фталимида и маленимида, приводящее к лактонам и лактамам, содержащим в γ -положении трихлорметилкарбинольную структурную единицу, наличие которой является критерием возникновения кольчато-цепного таутомерного равновесия.

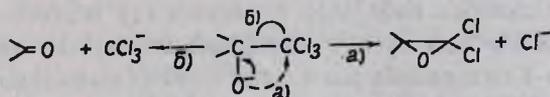


Выход продуктов трихлорметилирования для фталевого ангидрида ($X=O$) составляет 47%; смесь изомерных открытых и циклических форм после обработки выделяется в виде осадка. Исходя из разности растворимости в этаноле оба изомера были выделены в индивидуальном виде. ИК характеристики 3-трихлорметил-3-гидрокси-фталида следующие: ν , cm^{-1} : 3500—3400 (ОН), 1785 (СО лакт.), 1610 (аром.). Спектр ПМР (в ацетон- d_6), δ , м. д.: 7,1 с (аром.), 5,1 уш. с. (ОН). Для изомерной 2-трихлорацетилбензойной кислоты ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3300—2600 (ОН карбоксильный), 1730 (СО кетонный), 1690 (СО кислотный), 1600 (аром.). Спектр ПМР (в ацетон- d_6), δ , м. д.: 7,1—7,4 м (аром.), 12 уш. с. (кислотный ОН). В выделенной смеси, вопреки литературным данным, полученным в диглиме [2], соотношение открытой и циклической форм составляет 1,2:1, что, на наш взгляд, связано с применением в качестве реак-

ционной среды ДМСО, в молекуле которого атом кислорода, являясь центром повышенной электронной плотности, хорошо сольватирует протоны с образованием менее сольватированных алкоксид-анионов, которые стабилизируются переходом в нециклический изомер.



Следует отметить, что стабилизация алкоксид-иона (трихлорметил)карбинолов ациклического и ароматического рядов осуществляется либо галоформным расщеплением, либо образованием гем-дихлорэпоксида.

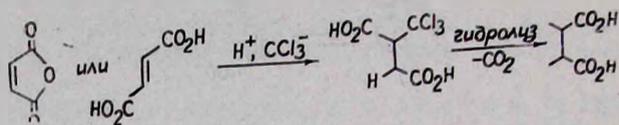


В данном случае рассмотренное дихатомичное развитие не имеет места, что, по-видимому, связано с высоким питчеровским напряжением цикла, расщепление которого диктуется более выгодным термодинамическим контролем.

Интересно, что в хлороформном растворе индивидуального линейного изомера в течение 2—3 суток устанавливается кольчато-цепное изомерное равновесие с подавляющим преобладанием циклического изомера. Наличие такого равновесия, по-видимому, можно нацело отнести к присутствию электроноакцепторной трихлорметильной группировки, которая значительно повышает электрофильность карбонильной группы ацетильного фрагмента, тем самым облегчая присоединение нуклеофила-карбоксилата к углеводному атому карбонильной группы с образованием циклического изомера. Введение атомов хлора в ароматическое ядро фталевого ангидрида почти вдвое повышает выходы реакции трихлорметилирования (90%), а аддукт выделяется только в виде кольчатого изомера.

Очевидно, что для перехода от нециклического изомера к циклическому удобной является скошенная конформация внутримолекулярных реагирующих групп. С этой точки зрения изучена реакция трихлорметилирования малеинового ангидрида. В этом случае выделяются циклический и цепной изомеры, и последний в растворе хлороформа при стоянии примерно 6 суток частично переходит в кольчатый. Выделенная после реакции β -трихлорацетилакриловая кислота в ИК спектрах проявляется при ν , $см^{-1}$: 3200—2600 (ОН карбоксильный), 1715 (СО кетонный), 1690 (СО кислотный), 1630 (C=C). Спектр ПМР (в ацетон- d_6), δ , м. д.: 6,28 с (2H), 10,1 с (1H, ОН). 4-Трихлорметил-4-гидрокси-2-бутен-4-олид проявляет следующие ИК характеристики: ν , $см^{-1}$: 3500 (ОН), 1780 (СО лактон), 1640 (C=C). Спектр ПМР (в ацетон- d_6), δ , м. д.: 6,7 с (2H, СН), 8,1 уш. с. (ОН). В ходе реакции в качестве побочных продуктов в незначительном

количестве образуются фумаровая и янтарная кислоты. Фумаровая кислота—продукт частичного гидролиза малеинового ангидрида в условиях реакции. Образование янтарной кислоты (в следовых количествах), по-видимому, результат вовлечения двойной связи в реакцию с последующими гидролизом и декарбокислированием.



Известное в литературе трихлорметилирование того же субстрата трихлорацетатом натрия в среде диглима протекает также с низкими выходами, и процесс сопровождается осмолением [2]. С целью подавления возможных побочных разветвлений основной реакции трихлорметилированию подвергнут янтарный ангидрид, который образует 4-трихлорметил-4-гидроксибутан-4-олид с 40% выходом. Помимо этого, выделена только янтарная кислота с 33,7% выходом. Выделенный жидкий 4-трихлорметил-4-гидроксибутан-4-олид представляет собой смесь кольчато-цепных изомеров с соотношением 1:1, которое в растворе CCl_4 смещается в сторону циклического изомера—3:1 (спектр ПМР).

С целью выявления роли соединяющего звена в процессе стабилизации промежуточно образовавшегося алкоксид-иона представляла определенный интерес реакция трихлорметилирования фтал- и малеимидов ($X=N$). В аналогичных условиях реакции аддукты трихлорметилирования выделяются с 14—20% выходами. Не исключая факта сравнительной неактивности карбонильной группы циклических амидов, низкие выходы выделенных γ -замещенных γ -лактамов можно отнести к стабилизации промежуточно образовавшегося алкоксид-иона галоформным расщеплением (путь б) в схеме 2), что было доказано нагреванием индивидуального 3-гидрокси-3-трихлорметилфталимида в ДМСО. Галоформное расщепление последнего в исходный фталимид указывает на прочность соединяющего звена (N) по сравнению с кислородными аналогами. По-видимому, по той же причине продукты трихлорметилирования фтал- и малеимидов не проявляют склонности к кольчато-цепной таутомерии. Полученные результаты находятся в соответствии с литературными данными, согласно которым, синтезированные иным путем N-замещенные 3-трихлорметил-3-гидроксифталимидины также существуют только в циклической форме [3].

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «IR-20» в вазелиновом масле или хлороформе, спектры ПМР—на спектрометре «Tesla BS-497» с рабочей частотой 100 МГц. Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV-254», элюент—ацетон-бензол, 7:4.

2-Трихлорацетилбензойная кислота и 3-трихлорметил-3-гидроксифталид. К раствору 10 г (0,07 моля) фталевого ангидрида в 50 мл ДМСО в атмосфере аргона по порциям добавляли 44 г (0,27 моля) трихлоруксусной кислоты и смесь кипятили 4 ч (до прекращения выделения CO_2). После охлаждения реакционной смеси образовавшийся осадок (8,7 г 47%) отфильтровывали, сушили, растворяли в 50 мл этанола, отфильтровывали и получили 2,5 г 3-трихлорметил-3-гидроксифталида. Из фильтрата этанол отгоняли и получили 4 г (22%) 2-трихлорацетилбензойной кислоты с т. пл. 154—156°, R_f 0,82. Фильтрат ДМСО выливали на ледяную воду, экстрагировали эфиром, эфирный слой промывали 5% холодным раствором бикарбоната натрия, водой, сушили сульфатом натрия, растворитель отгоняли и получили еще 1 г 3-трихлорметил-3-гидроксифталида. Суммарный выход 3-трихлорметил-3-гидроксифталида 3,5 г (18%) с т. пл. 147—148°, R_f 0,69.

3-Трихлорметил-3-гидрокси-тетрахлорфталид получен аналогично. Т. пл. 224—225°, R_f 0,7, выход 90%.

β -Трихлорацетилакриловая кислота и 4-трихлорметил-4-гидрокси-2-бутен-4-олид. К раствору 9,8 г (0,1 моля) малеинового ангидрида в 50 мл ДМСО в атмосфере аргона порциями добавляли 44 г (0,27 моля) трихлоруксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили 4 ч (до прекращения выделения CO_2). После охлаждения реакционную смесь выливали на ледяную воду, выпавшие кристаллы отфильтровывали и получили 2 г (9,2%) β -трихлорацетилакриловой кислоты. Выход после обработки активированным углем 1,7 г (7,8%), т. пл. 131—132°, R_f 0,6. Фильтрат экстрагировали эфиром, эфирный слой промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель отгоняли, полукристаллический полумаслообразный остаток—3 г (13,8%)—обрабатывали активированным углем. Получили 1,7 г (7,8%) 4-трихлорметил-4-гидрокси-2-бутен-4-олида с т. пл. 137—138°, R_f 0,77.

Янтарная кислота и 4-трихлорметил-4-гидроксибутан-4-олид. К раствору 3 г (0,03 моля) янтарного ангидрида в 20 мл ДМСО при охлаждении льдом по порциям добавляли 13,2 г (0,078 моля) трихлоруксусной кислоты. После прекращения выделения CO_2 реакционную смесь отфильтровывали и получили 1,2 г (33,8%) янтарной кислоты с т. пл. 190—192°, R_f 0,74. Фильтрат выливали на ледяную воду и экстрагировали эфиром. Экстракт сушили сульфатом натрия, растворитель отгоняли, остаток перегоняли в вакууме и получили 2,6 г (40%) 4-трихлорметил-4-гидроксибутан-4-олида с т. кип. 137°/2 мм. $n_D^{20} = 1,4945$.

3-Гидрокси-3-трихлорметилфталимидин. К раствору 10 г (0,07 моля) фталимида в 50 мл ДМСО порциями добавляли 44 г (0,27 моля) трихлоруксусной кислоты и кипятили 20 мин. После охлаждения реакционную смесь выливали на ледяную воду, экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель отгоняли. Получили 3,6 г (20%) 3-гидрокси-3-трихлорметилфталимидина с т. пл. 120—122°, R_f 0,58.

3-Гидрокси-3-трихлорметилмалсимидин. К раствору 5 г (0,052 моля) маленимида в 30 мл ДМСО при 70° по порциям добавляли 22 г (0,14 моля) трихлоруксусной кислоты, затем реакционную смесь нагревали при 80° еще 30 мин. После завершения реакции реакционную смесь выливали на ледяную воду, экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой, сушили сульфатом натрия и растворитель отгоняли. Маслообразный остаток растворяли в 20 мл этанола, отфильтровывали, из фильтрата отгоняли растворитель. Получили 1,5 г (13,3%) 3-гидрокси-3-трихлорметилмалеимида с т. пл. 177—178°, R_f 0,68.

ԷԿՏՐԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՐԻՀԱԼՈՐՅԵՆՄԵԹԻԼԿԱՐԲՐԻՆՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VII. ՑԻԿԼԻ ԱՆԼԻԴՐԻԿՆԵՐԻ ԵՎ ԻՄԻԴՆԵՐԻ ՏՐԻԿԼՈՐՄԵԹԻԼԱՑՈՒՄԸ ՏՐԻԿԼՈՐՔԱՑԱՆԱԹԹՈՒ-ԴՄՍՕ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Շ. Ս. ԱՐՔԱՍ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Իրականացվել է ֆտալաթթուների, մալեինաթթվի, սաթաթթվի անհիդրիդների և ֆտալ- և մալեիմիդների տրիքլորմեթիլացումը տրիքլորքացախաթթու-դիմեթիլսուլֆոքսիդ համակարգով: Յուրյ է տրվել, որ ստացված 4-տրիքլորմեթիլ-4-հիդրօքսի-2-բուտեն (բուտան)-4-օլիդները ցուցաբերում են օդակա-շղթայական իզոմերային փոխարկումներ՝ մինչդեռ համանման կառույցի լակտամները գոյություն ունեն միայն ցիկլիկ ձևով և ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում են հալոֆորմային ճեղքման:

INVESTIGATION IN THE FIELD OF TRYHALOMETHYLALCOHOLS

VII. TRICHLOROMETHYLATION OF CYCLIC ANHYDRIDES AND IMIDS BY TRICHLOROACETIC ACID-DMSO SYSTEM

A. H. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN, Sh. S. ABBAS and A. A. AVETISSIAN

Trichloromethylation of phthalic, maleic and succinic anhydrides as well as phthal- and maleimid by trichloroacetic acid-DMSO system has been carried out. It has been shown that the resulting 4-trichloromethyl-4-hydroxy (and 2-butene)-4-olides shown ring-chain tautomerism. in the mean time the lactams of similar structure have cyclic constitution and under the reaction conditions undergo the partial haloform cleavage.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Atkins P. J., Gold V., Wassef W. N. — J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1964, v. 11 № 7, p. 1247.
2. Winston A., Bederka J. P. M., Isner W. G., Juliano P. C., Sharp J. C. — J. Org. Chem., 1965, v. 30, № 8, p. 2784.
3. Валтер Р. Э., Баце А. Э. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1988, № 4, с. 455.

СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ 4-АМИНО-5-МЕРКАПТО-3-ЗАМЕЩЕННЫХ-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

Т. Р. ОВСЕЯН, А. Х. АВЕТИСЯН, С. М. ТЕРДЖАНЯН, Э. В. КАЗАРЯН, Ю. З. ТЕР-ЗАХАРЯН, Г. М. ПАРОНИКЯН и Л. Г. АКОПЯН

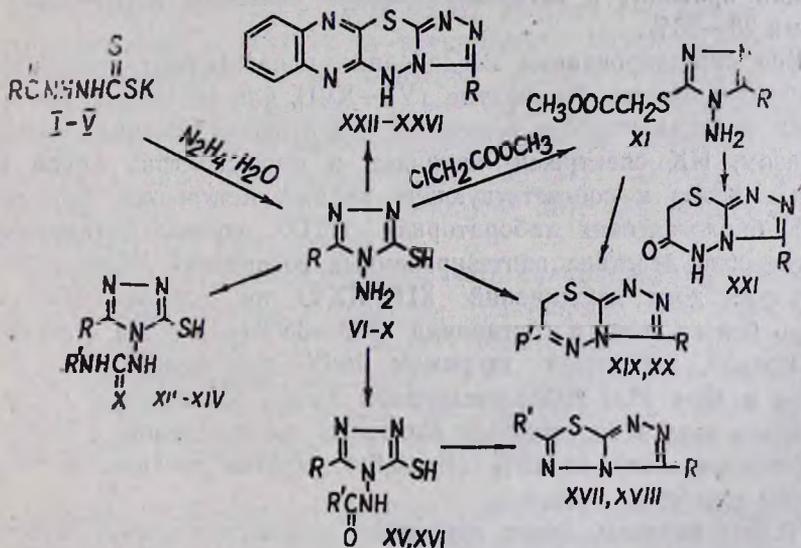
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мвджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1988

На основе 3-алкоксибензил-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазолов синтезированы замещенные конденсированные системы 1,2,4-триазоло-/3,4-в//1,3,4/тиадиазола, 1,2,4-триазоло-/3,4-в//1,3,4/тиадиазина и 1,2,4-триазоло-/3,4-в//тиадиазино-/5,6-в/хиноксалина. Обсуждены их физико-химические и биологические свойства.

Табл. 1, библи. ссылок 13.

В продолжение исследований по химическим превращениям 1,2,4-триазолов [1, 2] с алкоксибензильным и тиольным заместителями нами осуществлен синтез замещенных 1,2,4-триазолов, содержащих 4-аминогруппу, позволяющую перейти к различным конденсированным гетероциклическим системам. Последние нередко обладают интересными биологическими свойствами, такими как антибластические [3], антивирусные [4, 5], антибактериальные [6, 7] и др. Синтез осуществлен по схеме:



I—X, XXII—XXVI. R = *n*-CH₃OC₆H₄CH₂, *n*-C₂H₅OC₆H₄CH₂, *n*-C₃H₇OC₆H₄CH₂, *n*-*изо*-C₃H₇OC₆H₄CH₂, *n*-*изо*-C₄H₉OC₆H₄CH₂. XI—XXI. R = *n*-CH₃OC₆H₄CH₂; XII. R¹ = CH₃, X = S; XIII. R¹ = C₆H₅, X = S; XIV. R¹ = C₆H₅, X = O; XV, XVII. R¹ = H; XVI, XVIII. R¹ = CH₃; XIX. R¹ = NO₂C₆H₄; XX. R¹ = OCH₃.

Исходными соединениями явились калиевые соли 4-алкоксифенил-ацетодитиокарбазиповой кислоты I—V [8], 2-часовое кипячение которых с гидратом гидразина привело к образованию 3-(4'-алкоксибензил)-4-амино-5-меркаптотриазолов VI—X. 4-Аминогруппа в определенных условиях легко вступает в реакцию с такими электрофильными реагентами, как фенилизотиоцианат, метил-, фенилизотиоцианаты. В результате были получены производные мочевины XIV и тиомочевины XII, XIII.

Для создания бидецических структур замещенных 1,2,4-триазоло-/3,4-в//1,3,4/тиадиазолов XVII, XVIII предварительно получены соответствующие ациламинотриазолы XV, XVI. Ацилирование VI проводилось 80% муравьиной кислотой, в одном случае, и уксусным ангидридом—в другом. Далее ациламинотриазолы XV, XVI были циклизованы в замещенные триазолотиадиазолы XVII, XVIII кипячением с избытком хлорокси фосфора.

Реакция триазола VI с *n*-нитробромацетофенолом проводилась в среде диметилсульфоксида (ДМСО) и этанола и привела к 1,2,4-триазолотиадиазину XIX [9, 10]. Однако более доступной для синтеза аналогичных бигетероциклов является разработанная нами циклизация триазола XI, полученного взаимодействием соединения VI с метиловым эфиром монохлоруксусной кислоты в щелочной среде. Кипячение триазола XI в течение 2 ч с хлорокисью фосфора приводит к продукту, соответствующему структуре XX, а плавление при 235—240° привело к образованию триазолотиадиазину XXI. Изучено также взаимодействие триазолов VI—X с 2,3-дихлорхиноксалином. Установлено, что в присутствии эквимольного количества этилата натрия реакция приводит к гетероциклическим системам XXII—XXVI с выходами 20—56%.

Все синтезированные соединения представляют собой хроматографически чистые, бесцветные (VI—XVI) или светло-желтые (XVII—XXVI) кристаллические вещества, идентифицированные элементарным анализом, ИК спектрами, наличием в масс-спектрах пиков молекулярных ионов и соответствующих характеристических фрагментов.

В биологических лабораториях ИТОХ изучено антимикробное и генетическое действие синтезированных соединений. Максимально переносимая доза соединений XII—XXVI при однократном введении внутрь белым мышам составляла 2500—3500 мг/кг. На стафилококковой модели, вызванной штаммом Smith, при однократном введении внутрь в дозе 1000 мг/кг соединения XVIII, XX повышали продолжительность жизни зараженных животных по сравнению с контрольными (нелечеными) до 40% ($P < 0,01$). Другие соединения полностью лишены лечебного действия.

Таким образом, среди изученных конденсированных гетероциклических систем заслуживают внимания 1,2,4-триазолотиадиазолы и 1,2,4-триазолотиадиазины как малотоксичные соединения с антибактериальными свойствами.

Генетическое действие соединений XXII—XXVI изучено на аукотрофных штаммах: *Escherichia coli* P-678Thr⁻ и *Salmonella thyphi-*

мутирующим ТА-1535 His⁻ методом доза-эффект. Мутагенная и анти-мутагенная активность определялась по частоте встречаемости мутаций от аутокотрофного к прототрофному состоянию по локусам, контролирующим синтез треонина и гистидина [12, 13]. Среди изученного ряда заметным мутагенным действием обладали соединения XXIII и XXVI, оказывающие мутагенное действие в отношении кишечной палочки. Они индуцируют мутации соответственно в 281 и 89 раз больше контроля (спонтанной мутации). Несколько менее активными оказались эти соединения в отношении штамма сальмонелл, они индуцировали ревертанты соответственно в 267 и 74 раза больше контроля. Соединения XXII, XXIV и XXV лишены мутагенного и анимутагенного действия.

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах метанол—эфир, 1:1 (VI—XIV, XIX—XXI); этанол—диоксан, 1:1 (XV—XVIII); петролейный эфир—ацетон, 2:1 (XXII—XXVI); проявление—парами йода, ультрамикроскопом. Т. пл. определены на микронагревательном столике «Боетиус 72/2064». Масс-спектры сняты на приборе «МХ-1303» с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эВ и температуре напуска на 30—40° ниже т. пл. веществ. ИК спектры сняты на приборе «UR-20» в твердом состоянии в таблетках с КВг. Некоторые константы соединений VI—XXVI приведены в таблице.

3-(4'-Алкоксибензил)-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазолы (VI—X). Смесь 0,02 моля I—V, 1,28 г (0,04 моля) гидрата гидразина и 2 мл воды перемешивают и кипятят до прекращения выделения сероводорода. Затем добавляют 100 мл холодной воды и подкисляют конц. соляной кислотой. Выпавший осадок фильтруют, промывают на фильтре водой и сушат, перекристаллизовывают из этилового спирта. Масс-спектр VI, m/z (интенсивность, %): 236 (27); 221 (12); 220 (24); 147 (38); 146 (40); 121 (100). VII, 250 (M⁺ 23), 234 (15), 171 (35), 161 (38), 149 (40), 124 (60), 106 (8).

4-Амино-3-(4'-метоксибензил)-5-метоксикарбонилметилтио-1,2,4-триазол (XI). При слабом нагревании растворяют 0,01 моля триазола VI в растворе 0,56 г (0,01 моля) едкого кали в 10 мл воды. Затем при перемешивании добавляют 1,8 г (0,01 моля) метилового эфира монохлоруксусной кислоты и смесь кипятят 1 ч. После охлаждения выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают из метанола.

3-(4'-Метоксибензил)-4-(N'-метил(фенил)тиоуреидо)-5-меркапто-1,2,4-триазолы (XII, XIII). Смесь 0,01 моля VI, 0,01 моля метил- или фенилтиотиоцианата и 10 мл ДМСО нагревают при 70° в течение 2 ч. После охлаждения прибавляют 100 мл воды, выпавший осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси этиловый спирт-ДМСО (4:1). Масс-спектр XII, m/z (интенсивность, %): 309 (62), 294 (18), 236 (11), 235 (8), 147 (35), 146 (33), 121 (100).

4-Амино-3,5-замещенные-1,2,4-триазолы (VI—XV) и конденсированные гетеродиклические системы XVII—XXVI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %				ИК спектр, см ⁻¹	Вычислено, %			
				C	H	N	S		C	H	N	S
VI	86	200—201	0,42	50,45	5,02	23,52	13,44	3290, 3180 (NH ₂), 1640 (C=N)	50,83	5,12	23,71	13,57
VII	79	178—180	0,56	52,52	5,48	22,50	13,00	3290, 3185 (NH ₂), 1640 (C=N)	52,77	5,04	22,33	12,81
VIII	73	149—150	0,71	54,50	5,83	21,47	11,90	3285, 3180 (NH ₂), 1640 (C=N)	54,52	6,10	21,19	12,33
IX	61	151—153	0,64	54,54	6,09	21,20	12,60	3280, 3180 (NH ₂), 1645 (C=N)	54,52	6,10	21,19	12,33
X	81	154—155	0,81	55,91	6,28	20,49	10,90	3270, 3160 (NH ₂), 1640 (C=N)	53,69	6,52	20,13	11,53
XI	92	210—211	0,72	—	—	17,39	7,93	3285, 3180 (NH ₂), 1760 (C=O)	—	—	17,71	8,10
XII	94	184—186	0,71	—	—	22,03	20,25	3320 (NH), 1640 (C=N)	—	—	21,92	20,07
XIII	94	146—147	0,65	—	—	19,20	17,42	3320 (NH), 1645 (C=N)	—	—	18,85	17,26
XIV	91	151—152	0,67	—	—	19,56	8,83	3320 (NH), 1640 (C=N)	—	—	19,70	9,02
XV	90	216—217	0,81	—	—	20,87	12,18	3310 (NH), 1640 (C=N), 1640 (C=C)	—	—	21,19	12,13
XVI	69	220—221	0,83	—	—	20,28	11,33	3320 (NH), 1640 (C=N), 1635 (C=O)	—	—	20,13	11,52
XVII	75	135—136	0,66	—	—	22,83	12,97	1640 (C=N), 1590, 1520 (C=C ap.)	—	—	22,75	13,02
XVIII	92	139—140	0,63	—	—	21,65	12,57	1640 (C=N), 1590, 1520 (C=C ap.)	—	—	21,52	12,31
XIX	71	186—187	0,74	—	—	18,60	8,55	1640 (C=N), 1580, 1510 (C=C ap.)	—	—	18,36	8,40
XX	66	151—153	0,62	—	—	19,36	11,22	1640 (C=N), 1580, 1510 (C=C ap.)	—	—	19,29	11,04
XXI	55	212—213	0,58	—	—	20,21	11,83	3420 (NH), 1670 (C=C)	—	—	20,27	11,60
XXII	31	289—291	0,41	60,25	4,19	23,39	8,92	3200 (NH), 1660 (C=N), 1590 (C=C ap.)	59,65	3,99	23,19	8,85
XXIII	22	284—285	0,58	60,80	4,20	21,89	8,88	3210 (NH), 1620 (C=N), 1590 (C=C ap.)	60,62	4,28	22,33	8,52
XXIV	20	282—283	0,78	61,19	4,48	22,02	8,05	3210 (NH), 1640 (C=N), 1590 (C=C ap.)	61,52	4,65	21,52	8,21
XXV	56	285—286	0,65	61,30	4,99	22,01	7,71	3230 (NH), 1640 (C=N), 1580 (C=C ap.)	61,52	4,65	21,52	8,21
XXVI	35	288—289	0,81	62,56	4,91	20,85	8,13	3220 (NH), 1640 (C=N), 1580 (C=C ap.)	62,36	4,98	20,78	7,93

3-(4'-Метоксибензил)-5-меркапто-4-(N'-фенилуридо)-1,2,4-триазол (XIV). Получен аналогично вышеописанному из триазола VI и фенилизотиоцианата. Масс-спектр XIV, m/z (интенсивность, %): 357 (14), 342 (8), 339 (4), 265 (11), 236 (31), 235 (16), 147 (41), 146 (38), 121 (100).

3-(4'-Метоксибензил)-5-меркапто-4-формамидо-1,2,4-триазол (XV). Смесь 0,01 моля триазола VI и 10 мл 80% муравьиной кислоты кипятят 5 ч и оставляют стоять. Через 2—3 ч выпавший осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из этилового спирта.

4-Ацетамидо-3-(4'-метоксибензил)-5-меркапто-1,2,4-триазол (XVI) получен из триазола VI и уксусного ангидрида аналогично предыдущему.

*3-(4'-Метоксибензил)-1,2,4-триазоло[3,4-*v*]-1,3,4-тиадиазол (XVII)*. К 15 мл хлорокиси фосфора при перемешивании добавляют 2,6 г (0,01 моля) триазола XV и смесь кипятят в течение 1 ч. Затем раствор вливают в 150 мл ледяной воды, нейтрализуют 40% раствором едкого натра и фильтруют выпавший осадок. Перекристаллизацию проводят из этанола. Масс-спектр XVII, m/z (интенсивность, %): 246 (100), 231 (18), 219 (13), 204 (20), 198,5 (метастабильный пик) (246 → 219), 161 (20), 147 (15), 146 (40), 121 (62).

*6-Метил-3-(4'-метоксибензил)-1,2,4-триазоло[3,4-*v*]/1,3,4-тиадиазол (XVIII)*. Получен из триазола XVI и хлорокиси фосфора аналогично вышеописанному. Масс-спектр XVIII, m/z (интенсивность, %): 260 (100), 245 (16), 230,5 (метастабильный пик, 260 → 245), 219 (15), 204 (18), 186 (22), 184,5 (метастабильный пик, 260 → 219), 161 (17), 147 (13), 146 (33), 121 (40).

*7H-3-(4'-Метоксибензил)-6-(4'-нитрофенил)-1,2,4-триазоло[3,4-*v*]/1,3,4-тиадиазин (XIX)*. К раствору 0,01 моля триазола VI в 2 мл ДМСО добавляют раствор 2,4 г (0,01 моля) 4-нитробромацетофенона в 10 мл безводного этанола и смесь кипятят 2 ч. Затем отгоняют растворители, остаток последовательно промывают 2N соляной кислотой, 2N раствором едкого натра и водой. Кристаллическое вещество отфильтровывают, кипятят со спиртом 15—20 мин и фильтруют.

*7H-6-Метокси-3-(4'-метоксибензил)-1,2,4-триазоло[3,4-*v*]-1,3,4-тиадиазин (XX)*. Смесь 3,1 г (0,01 моля) триазола XI и 15 мл хлорокиси фосфора кипятят 2 ч, затем отгоняют хлорокись фосфора под давлением, к остатку приливают 50 мл ледяной воды и оставляют стоять 2—3 ч. Кристаллический осадок фильтруют, перекристаллизовывают из этилового спирта. Масс-спектр XX, m/z (интенсивность, %): 290 (60), 275 (68), 262 (40), 260 (56), 233 (100), 220 (45), 147 (74), 146 (33), 121 (52).

*7H-3-(4'-Метоксибензил)-6(5H)оксо-1,2,4-триазоло[3,4-*v*]-1,3,4-тиадиазин (XXI)*. 3,1 г (0,01 моля) триазола XI плавят и поддерживают температуру 235—240° в течение 2 ч. После охлаждения добавляют 5 мл 10% раствора едкого натра и смесь при перемешивании нагревают при 40—45° 30—40 мин. Фильтруют, фильтрат подкисляют уксусной кислотой, выпавший осадок отделяют и сушат. Для очистки повторяют последнюю процедуру. Масс-спектр, m/z (интенсивность,

%) : 276 (44), 275 (12), 261 (24), 233 (61), 219 (15), 161 (8), 147 (100), 146 (45), 121 (52).

5Н-3-(4'-Алкоксибензил)-1,2,4-триазоло[3,4-в]/1,3,4/тиадиазино[5,6-в]-хиноксалин (XXII—XXVI). 0,01 моля триазола VI—X при нагревании на водяной бане растворяют в этилате натрия, приготовленного из 0,01 г. ат натрия и 50 мл безводного этилового спирта, затем маленькими порциями вводят 1,9 г (0,01 моля) 2,3-дихлорхиноксалина [11] и смесь кипятят в течение 6 ч. После охлаждения образовавшийся осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси ДМФА-этанол (10:1). Масс-спектр XXIII, m/z: 376 (M⁺, 42), 361 (11), 347 (21), 320 (32), 303 (15), 286 (10), 276 (51), 250 (62).

ԿՈՆԴԵՆՍՎԱԾ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՀԱՄԱԿԱՐԿԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ 4-ԱՄԻՆԱ-5-ՄԵՐԿԱՊՏԱ-3-ՓՈՆԱՐԿՎԱԾ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՂՆԵՐԻ ՀԻՄԲԻ ՎՐԱ

Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Խ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ս. Մ. ԹԵՐԶԱՆՅԱՆ, Է. Վ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Զ. ՏԵՐ-ԶԱԽԱՐՅԱՆ, Գ. Մ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ և Լ. Գ. ՀԱԿՈՅԱՆ

3-Ալկոքսիբենզիլ-4-ամինա-5-մերկապտա-1,2,4-տրիազոլների հիմքի վրա սինթեզված են տեղակալված կոնդենսված 1,2,4/տրիազոլա[3,4-բ]/1,3,4/թիադիազոլի, 1,2,4-տրիազոլա[3,4-բ]/1,3,4/թիադիազինի և 1,2,4-տրիազոլա[3,4-բ]/1,3,4/թիադիազինա[5,6-բ]/խինոքսալինի համակարգեր: Քննարկված են նրանց ֆիզիկա-քիմիական և կենսաբանական հատկությունները:

SYNTHESIS OF CONDENSED HETEROCYCLIC SYSTEMS STARTING FROM 4-AMINO-5-MERCAPTO-3-SUBSTITUTED-1,2,4-TRIAZOLES

T. R. HOVSEPIAN, A. Kh. AVETISSIAN, S. M. TERJANIAN, E. V. KAZARIAN, Yu. Z. TER-ZAKHARIAN, G. M. PARONIKIAN and L. G. HAKOPIAN

Starting from 3-alkoxybenzyl-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazoles substituted condensed 1,2,4-triazolo[3,4-b]/1,3,4/-thiadiazoles, 1,2,4-triazolo[3,4-b]/1,3,4/ thiadiazines and 1,2,4-triazolo[3,4-b]/1,3,4/thiadiazino[5,6-b]/quinoxalines have been synthesized. Their physical and biological properties have been examined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овсепян Т. Р., Аветисян А. Х., Енгоян А. П. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 5, с. 309.
2. Овсепян Т. Р., Гушоглян Л. А., Мирзоян В. С. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 3, с. 136.
3. Makusumi Y. — Chem. Pharm. Bull., 1961, v. 9, № 7, p. 871.
4. Pat. 7336191 (1973), Japan/Shimizu, Bunji; Saito Akio — С. А., 1973, 42511f.
5. Pat. 7331190 (1973), Japan/Shimizu, Bunji; Saito, Akio — С. А., 1973, 42510f.
6. Pat. 2109570 (1972), Ger. Offen/Berger, Herbert; Gall, Rudi, Merder, Harmut. Stach, Kurt, Sauer, Winfried — С. А., 1973, 84131с.
7. Pat. 6269 (1974), Rom./Cristesu, Carol — С. А., 1975, 16868b.
8. Аветисян А. Х. — Синтез и превращение новых биологически активных 1,2,4-триазолов и 1,3,4-тиадиазолов на основе замещенных тиосемикарбазидов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ИТОХ АН АрмССР, 1983, 51 с.
9. Chadda V. K. — J. Indian Chem. Soc., 1978, v. 55, № 8, p. 817.

10. Pat. 2818395 (1978). Ger. Offen. *Pascal, Jean; Pinhas, Henri* — С. А., 1979. 1522.6i.
11. Сб. «Синтезы гетероциклических соединений», Ереван, АН АрмССР, 1972, т. 9, с. 43.
12. *Пароникян Г. М., Акопян Л. Г., Дарбинян Г. А., Тумасян Э. А.* — Генетика, 1977, т. 13, № 9, с. 1621.
13. *Пароникян Г. М., Акопян Л. Г., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г.* — Биолог. ж. Армении, 1979, т. 32, № 11, с. 1146.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 405—410 (1990 г.)

УДК 615.31.547.551

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА

В. В. ДОВЛЯТЯН, А. М. АКОПЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

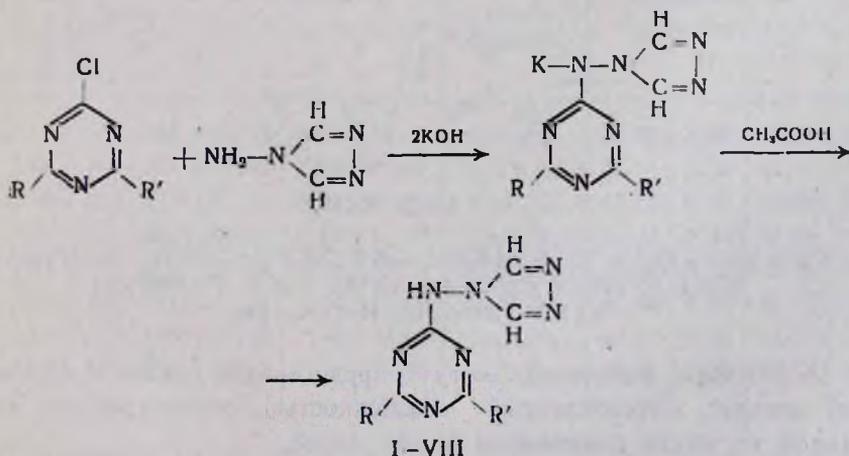
Поступило 30 XII 1988

Синтезирован ряд новых триазиоламино-симм-триазинов и осуществлено их алкилирование и ацилирование.

Табл. 4, библиограф. ссылок 6.

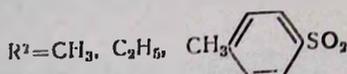
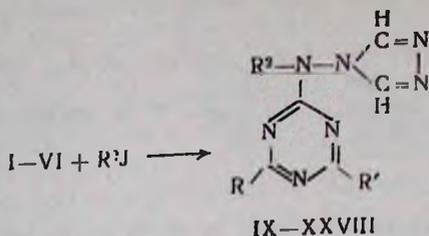
В связи с высокой физиологической активностью производных триазола [1, 2] и триазина [3, 4] представлялось интересным синтезировать и исследовать свойства новых триазиоламино-симм-триазинов. В настоящей работе приведены данные по изучению взаимодействия хлор-симм-триазинов с 4-амино-1,2,4-триазолом.

Установлено, что с хлористым циануром, а также с дихлортриазином: аминотриазол реагирует неоднозначно, вследствие чего не удается выделить индивидуальные продукты реакций. Исключения составляют 2-хлор-4,6-замещенные-симм-триазины, которые с аминотриазолом реагируют гладко только в присутствии 100% избытка щелочи, переходя при этом в соли триазиоламино-симм-триазинов.



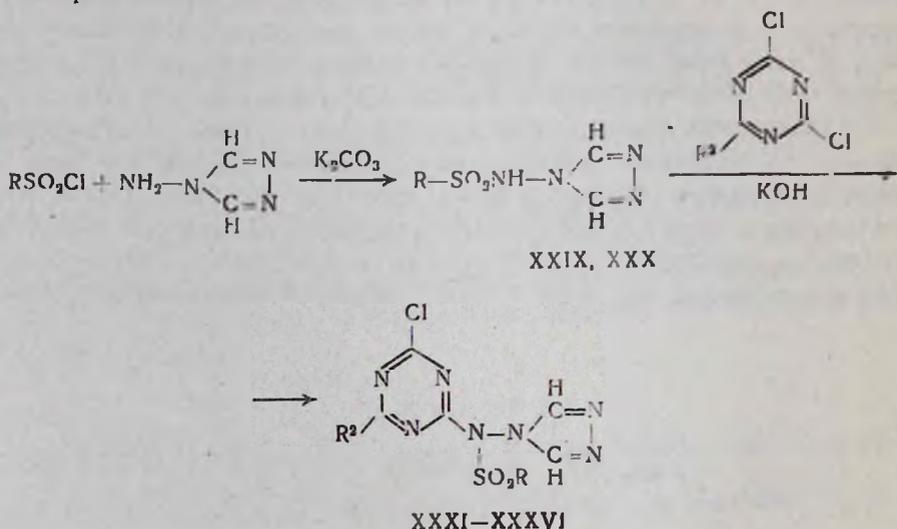
I. $R=R'=\text{N}(\text{CH}_3)_2$; II. $R=R'=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; III. $R=R'=\text{NHC}_2\text{H}_5$; IV. $R=\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$; $R'=\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -изо; V. $R=R'=\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -узо; VI. $R=\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}$; $R'=\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$ -трет; VII. $R=\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -изо; $R'=\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$ -трет; VIII. $R=\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}$ -узо; $R'=\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$ -втор.

Склонность полученных соединений к солеобразованию была использована для успешного алкилирования и ацилирования.



Известно, что некоторые 2-хлор-4,6-бис-алкил(диалкил)аминосимм-триазины являются эффективными гербицидами [5, 6], следовательно, аналогичные свойства могли проявить производные хлорсимм-триазины, содержащие остаток аминотриазола.

Поскольку непосредственным применением аминотриазола нам не удалось синтезировать 2,4-дихлор-6-триазилиламино-симм-триазины, поставленную цель осуществили иным путем—взаимодействием триазилиларилсульфонамидов с 2-алкил(диалкил)амино-4,6-дихлор-симм-триазины по схеме:



XXIX, XXX—XXXIII. R = 4-CH₃C₆H₄; XXX, XXXIV—XXXVI. R = 4-ClC₆H₄;
XXXI, XXXIV. R² = N(CH₃)₂; XXXII, XXXV. R² = NHC₂H₅;
XXXII, XXXVI. R² = NHC₄H₉-трет.

Полученные соединения могут представлять также и синтетический интерес, обусловленный возможностью осуществления многих реакций по месту подвижного атома хлора.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, масс-спектры—на «MX-1303» с прямым вводом образца в источник ионов при 50 эВ. Хроматографирование проведено на пластинках «Silufol UV-254» в системе гептан—ацетон—1:2 (I—VIII), гексан—ацетон—2:1 (XXXI—XXXV).

2,4-бис-Алкил(диалкил)амино-6-(1',2',4'-триазолил)амино-симм-триазины (I—VIII) (табл. 1). Соединение I [$R=R'=N(CH_3)_2$]. Суспензию 2 г (0,01 моля) 2-хлор-4,6-бис-диметиламино-симм-триазина, 0,84 г (0,01 моля) 4-амино-1,2,4-триазола и 1,4 г (0,02 моля) едкого кали в 20 мл диоксана кипятят 8 ч при 110—115°. Фильтруют, фильтр промывают эфиром и полученную высушенную соль растворяют в воде. Соединение I получают после подкисления раствора уксусной кислотой и отсасывания. Выход 2,2 г (88%), т. разл. 260—262°. Найдено, %: С 43,49; Н 6,29; N 50,30. M^+ 249. $C_9H_{15}N_9$. Вычислено, %: С 43,37; Н 6,02; N 50,60. M 249,29. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1520, 1560, 1610 (C=N сопр.), 3130 (=CH), 3320 (NH).

2,4-бис-Алкил(диалкил)амино-6-[N-алкил-N(1',2',4'-триазолил)]-амино-симм-триазины (IX—XX) (табл. 2). Соединение IX ($R^2=CH_3$). Смесь 2,5 г (0,01 моля) соединения I и 0,7 г (0,01 моля) едкого кали в 20 мл ацетона перемешивают до образования соответствующей соли. Прибавляют 1,8 г (0,012 моля) йодистого метила, смесь нагревают 2 ч при 55—60°, отгоняют ацетон и соединение IX осаждают водой. Фильтруют, высушивают на воздухе и получают 1,92 г (73%) продукта с т. пл. 197—200°. Найдено, %: С 45,90; Н 6,84; N 48,21. M^+ 263. $C_{10}H_{17}N_9$. Вычислено, %: С 45,62; Н 6,46; N 47,90. M 263,32. R_f 0,48 (ацетон—гексан, 2:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1510, 1530, 1560 (C=N сопр.), 3130, 3160 (=CH).

Таблица 1

Соединения I—VIII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %			R_f
			С	Н	N		С	Н	N	
I	88	260—262	43,49	6,29	50,30	$C_9H_{15}N_9$	43,37	6,02	50,60	0,40
II	96	173—175	50,80	7,10	41,69	$C_{13}H_{23}N_9$	51,14	7,54	41,31	0,47
III	88	218—220	43,52	6,20	50,93	$C_9H_{15}N_9$	43,37	6,02	50,60	0,38
IV	90	200—202	46,06	6,81	47,57	$C_{10}H_{17}N_9$	45,62	6,46	47,91	0,51
V	84	226—228	47,24	7,03	45,74	$C_{11}H_{19}N_9$	47,65	6,85	45,48	0,43
VI	76	140—142	47,70	6,54	45,69	$C_{11}H_{19}N_9$	47,65	6,85	45,48	0,46
VII	60	164—166	50,12	7,49	43,62	$C_{12}H_{21}N_9$	49,48	7,22	43,29	0,50
VIII	69	208—210	49,11	7,66	42,88	$C_{12}H_{21}N_9$	49,48	7,22	43,29	0,34

Соединение XXIII ($R^2=4-CH_3C_6H_4SO_2$). К 0,01 моля калиевой соли, полученной из 2,5 г (0,01 моля) соединения III и 0,7 г (0,01 моля) едкого кали в 20 мл ацетона, при перемешивании и охлаждении

до 0° прибавляют по порциям 1,9 г (0,01 моля) *n*-толуолсульфохлаорида. Реакционную смесь перемешивают при 20° 24 ч, затем приливают 30—40 мл воды и фильтруют соединение XXIII. Выход 3 г (75%), т. пл. 232—233°. Найдено, %: N 30,95; S 7,70. C₁₆H₂₁N₉O₂S. Вычислено, %: N 31,26; S 7,94. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1560, 1610 (C=N и C=C), 3150, 3180 (=CH), 1100—1140 (S=O).

Таблица 2

Соединения IX—XX

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
IX	73	197—200	0,48	45,90	6,84	48,21	C ₁₀ H ₁₇ N ₉	45,62	6,46	47,90
X	58	103—105	0,42	52,27	7,64	39,09	C ₁₄ H ₂₃ N ₉	52,66	7,84	39,50
XI	60	155—158	0,52	45,28	6,11	47,59	C ₁₀ H ₁₇ N ₉	45,62	6,46	47,90
XII	80	190—192	0,47	48,00	6,49	45,79	C ₁₁ H ₁₉ N ₉	47,65	6,86	45,48
XIII	72	216—219	0,56	49,20	7,60	43,72	C ₁₂ H ₂₁ N ₉	49,48	7,22	43,30
XIV	64	160—162	0,38	50,19	7,00	42,96	C ₁₂ H ₂₁ N ₉	49,48	7,22	43,30
XV	60	160—162	0,41	47,31	6,72	45,13	C ₁₁ H ₁₉ N ₉	47,65	6,86	45,48
XVI	65	102—105	0,42	53,87	8,41	37,57	H ₁₅ H ₂₇ N ₉	54,05	8,11	37,83
XVII	60	173—175	0,51	43,09	7,27	45,80	C ₁₁ H ₁₉ N ₉	47,68	6,86	45,48
XVIII	91	170—172	0,39	49,20	7,48	43,61	C ₁₂ H ₂₁ N ₉	49,48	7,22	43,30
XIX	80	210—212	0,47	50,91	7,17	41,0	C ₁₃ H ₂₃ N ₉	51,14	7,54	41,31
XX	89	186—187	0,45	51,30	7,76	41,59	C ₁₃ H ₂₃ N ₉	51,14	7,54	41,31

Таблица 3

Соединения XXI—XXVIII

Соединение	R _f	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
				N	S		N	S
XXI	0,37	65	220—221	31,61	8,19	C ₁₆ H ₂₁ N ₉ O ₂ S	31,26	7,94
XXII	0,37	85	156—157	27,74	7,20	C ₂₀ H ₂₉ N ₉ O ₂ S	27,45	6,97
XXIII	0,40	75	232—233	30,95	7,70	C ₁₆ H ₂₁ N ₉ O ₂ S	31,26	7,94
XXIV	0,41	55	218—219	29,82	8,01	C ₁₇ H ₂₃ N ₉ O ₂ S	30,21	7,67
XXV	0,47	70	200—209	29,64	7,07	C ₁₈ H ₂₅ N ₉ O ₂ S	29,23	7,42
XXVI	0,27	74	201—204	29,49	7,71	C ₁₈ H ₂₅ N ₉ O ₂ S	29,23	7,42
XXVII	0,28	79	204—205	28,76	7,52	C ₁₉ H ₂₇ N ₉ O ₂ S	28,31	7,19
XXVIII	0,25	75	209—210	27,95	6,92	C ₁₉ H ₂₇ N ₉ O ₂ S	28,31	7,19

4-*n*-Толуолсульфониламино-1,2,4-триазол (XXIX). Смесь 0,84 г (0,01 моля) 4-амино-1,2,4-триазола, 0,7 г (0,05 моля) поташа и 1,9 г (0,01 моля) *n*-толуолсульфохлаорида в 10 мл абс. толуола кипятят 8—9 ч. Фильтруют KCl, из фильтрата отгоняют толуол и после обработки остатка гексаном получают 2 г (70%) соединения XXIX с т. пл.

210—212°. Найдено, %: N 23,42; S 13,90. M⁺ 238. C₉H₁₀N₄O₂S. Вычислено, %: N 23,52; S 13,44. M 238,28. R_f 0,34 (ацетон—гексан, 1:1). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1510, 1540, 1560 (C=N и C=C), 3130, 3150 (=CH), 3300 (NH).

Таблица 4

Соединения XXXI—XXXVI

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			R _f
			Cl	N	S		Cl	N	S	
XXXI	91	83—84	9,13	28,46	8,47	C ₁₄ H ₁₅ N ₈ O ₂ ClS	8,99	28,39	8,11	0,35
XXXII	88	80—81	8,62	28,79	8,31	C ₁₄ H ₁₅ N ₈ O ₂ ClS	8,99	28,39	8,11	0,40
XXXIII	90	147—148	8,04	26,83	7,04	C ₁₆ H ₁₈ N ₈ O ₂ ClS	8,40	26,50	7,57	0,37
XXXIV	83	79—80	17,39	26,55	8,09	C ₁₃ H ₁₂ N ₈ O ₂ Cl ₂ S	17,10	26,98	7,71	0,47
XXXV	84	84—85	17,27	27,00	7,37	C ₁₃ H ₁₂ N ₈ O ₂ Cl ₂ S	17,10	26,98	7,71	0,42
XXXVI	95	165—166	15,73	25,51	7,90	C ₁₅ H ₁₆ N ₈ O ₃ Cl ₂ S	16,02	25,21	7,22	0,39

ИК спектр соединения XXXI, ν, см⁻¹: 1545, 1590, 1600 (C=N и C=C), 3130, 3175 (=CH), 1100, 1135 (S=O).

ИК спектр соединения XXXV, ν, см⁻¹: 1570, 1590, 1610 (C=N и C=C), 3130 (=CH), 1100, 1140 (S=O), 3260 (NH).

Аналогично получено соединение XXX с выходом 56%, т. пл. 217—220°. Найдено, %: Cl 14,23; N 21,80; S 12,49. C₈H₇ClN₄O₂S. M⁺ 258. Вычислено, %: Cl 13,73; N 21,66; S 12,36, M 258,69.

2-Алкил(диалкил)амино-4-хлор-6-[N-(1,2,4-триазолил)-N-арилсульфонил]амино-симм-триазины (XXXI—XXXV) (табл. 4). К 0,7 г (0,01 моля) едкого кали и 0,2 мл H₂O в 30 мл ацетона прибавляют 0,01 моля 4-арилсульфониламино-1,2,4-триазола и перемешивают до образования соли. При перемешивании по порциям добавляют 0,01 моля 2,4-дихлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина и смесь нагревают при 50—60° 3 ч. Фильтруют, из фильтрата отгоняют 20 мл ацетона, к остатку приливают 20 мл воды и отсасывают соединения XXXI—XXXVI.

ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 4-ԱՄԻՆԱ-1,2,4,-ՏՐԻԱԶՈՒԻ ՀԻՄՔԻ ՎՐԱ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Սինթեզված է տրիազոլիլամինա-սիմ-տրիազինների նոր շարք և իրականացված են վերջիններիս ալկիլման և ացիլման ռեակցիաները:

SYNTHESIS ON THE BASIS OF 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE

V. V. DOVLATIAN, A. M. HAKOPIAN and K. A. ELIAZIAN

A new series of triazolyl-amino-S-triazines have been obtained, their alkylation and acylation have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Greenfield Stanley A., Seidel Michael C., Von Meyer Villiam C. — С. А., 1970, v. 72, p. 1 0713g.
2. Tokuhashi, Rudt, Fujikawa, Konachi, Yokamichi Isuo — Japan Kokai 77.15.825. — С. А., 1977, v. 67, p. 34403v.
3. Крафтс А. — Химия и природа действия гербицидов. М., ИЛ, 1963, с. 141.
4. Ries S. K., Grigsby B. H., Donaldson H. — Weeds, 1959, № 7, p. 4.9.
5. Пат. 1172684 (1964), ФРГ/Schutz H., Schwarze W. — С. А., 1964, v. 61, P. 10092.
6. Пат. 166617 ('96'), СССР/Knuessel E. — С. А., 1964, v. 61, p. 11837.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 410—412 (1990 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.361.3.66.097.3

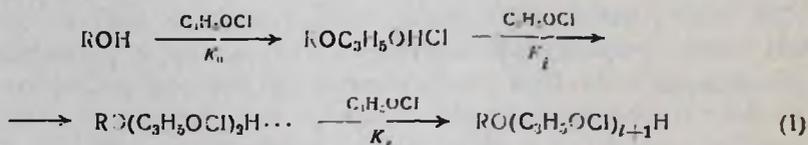
КИНЕТИКА И СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА С АЛЛИЛОВЫМ СПИРТОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ ЭФИРАТОМ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

М. М. СТЕПАНЯН, В. Д. ВАРДАНЯН, А. К. ГУСЬКОВ, А. А. ЕГОРЕНКОВ,
И. Ю. ЛИТВИНЦЕВ, Ю. Г. РУМЯНЦЕВА и Г. О. ТОРОСЯН

Ереванский завод химических реактивов
Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило 30 XII 1988

Эфират трехфтористого бора является одним из наиболее активных катализаторов оксиалкилирования спиртов.



Другим важным преимуществом данного катализатора является максимальное различие в константах скоростей первой и последующих стадий реакции (1), что позволяет получить наиболее селективно продукты присоединения одной молекулы эпихлоргидрина [1]. В данной работе исследованы кинетика и состав продуктов реакции эпихлоргидрина с аллиловым спиртом при катализе эфиратом трехфтористого бора.

Аллиловый спирт осушен и очищен по стандартной методике [2]. Эпихлоргидрин перегнан под вакуумом и осушен. Эфират трехфтористого бора квалификации «ч.» использован без дополнительной очистки. Продукты взаимодействия аллилового спирта с эпихлоргидрином выделяли из реакционной смеси вакуумной ректификацией.

Кинетику реакции исследовали в стеклянном реакторе объемом 100 см³, снабженном магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром, при 5 ÷ 20-кратном мольном избытке аллилового

спирта. За скоростью реакции следили по изменению концентрации эпихлоргидрина, определяемой по методике [3].

Для изучения состава продуктов реакции аллилового спирта с эпихлоргидрином реакцию проводили в запаянных стеклянных ампулах объемом 5 см³ при 50° до полного реагирования эпихлоргидрина (~ 10 ч). Содержание спирта и продуктов его оксиалкилирования определяли методом газо-жидкостной хроматографии. Использовали хроматограф «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором. Колонку длиной 3000 мм и диаметром 3 мм заполняли инертном—супер с 5% FFAP. Газ-носитель—азот, точность определения концентраций спиртов 5% (отн.).

В таблице приведены значения констант скорости реакции эпихлоргидрина с аллиловым спиртом, катализируемой эфиром трехфтористого бора при различных концентрациях эпихлоргидрина (концентрация катализатора $C_{кт} = 0,012$ моль/л, температура 40°), эфира трехфтористого бора (концентрация эпихлоргидрина $C_{эхг} = 0,5$ моль/л, температура 40°) и температурах ($C_{эхг} = 0,5$, $C_{кт} = 0,012$ моль/л).

Таблица

$C_{эхг}$, моль/л	$K^a \cdot 10^3$, с ⁻¹	$C_{кт}$, моль/л	$K^a \cdot 10^6$, с ⁻¹	Темпера- тура. °С	$K^b \cdot 10^2$, л/моль·с
0,5	13,4	0,003	3,48	40	1,10
1,0	13,2	0,006	6,11	50	2,43
1,5	13,6	0,012	13,40	60	5,39
2,0	13,2				

K^a — эффективная константа скорости, K^b — истинная константа скорости.

По результатам кинетических исследований реакция первого порядка по эпихлоргидрину и катализатору. Логарифм предэкспоненциального множителя равен $21,9 \pm 0,5$, а энергия активации реакции составляет 69 ± 1 кДж/моль.

Проведенное исследование показало, что кинетика реакции аллилового спирта с эпихлоргидрином при катализе эфиром трехфтористого бора полностью согласуется с закономерностями, полученными при оксигетилировании алифатических спиртов [1].

Состав продуктов последовательно-параллельных реакций оксиалкилирования аллилового спирта по реакции (1) определяется соотношением констант скоростей последовательных стадий (K_i/K_0) и числом присоединенных молей эпихлоргидрина на 1 моль исходного спирта (степенью оксиалкилирования m/p_{00}). Результаты анализов реакционной массы взаимодействия аллилового спирта с эпихлоргидрином приведены на рисунке в виде зависимостей мольных долей непрореагировавшего аллилового спирта (p_0/p_{00}) и аллилового эфира монохлоргидрина глицерина (p_1/p_{00}) от степени оксиалкилирования.

Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей мольных долей продуктов оксиалкилирования от степени оксиалкилирования позволяет подобрать численные значения соотношения констант K_1/K_0 , называемых коэффициентами распределения S_i . Подбор с помощью «ЭВМ СМ-4» значений S_i путем минимизации суммы квадратов отклонений расчетных n_i от экспериментальных [4] показал, что начиная со второй, константы скоростей последовательных стадий равны ($K_1=K_2=...$), а K_1/K_0 составило $0,136 \pm 0,003$.

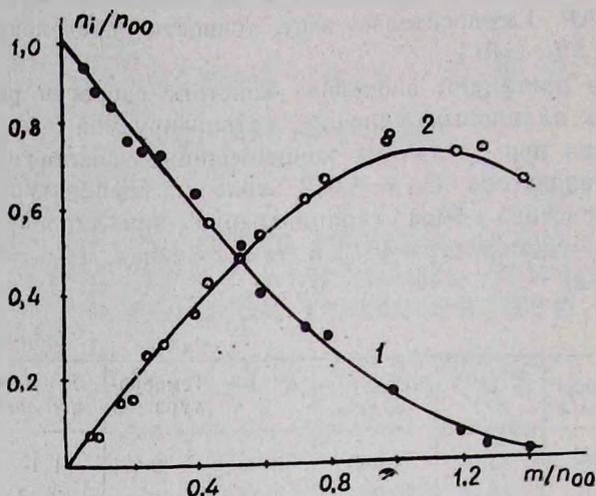


Рис. Расчетные (кривые) и экспериментальные (точки) зависимости мольных долей: 1 — непрореагировавшего аллилового спирта ($i=0$), 2 — аллилового эфира монохлоргидрина глицерина ($i=1$) от степени оксиалкилирования (m/n_{00}) при катализе эфиром трех тористого бора.

Данные исследования состава продуктов реакции аллилового спирта с эпихлоргидрином позволяют выбрать наиболее оптимальные условия синтеза аллилового эфира монохлоргидрина глицерина, являющегося многотоннажным продуктом тонкого органического синтеза, что составляют: соотношение эпихлоргидрин: аллиловый спирт = 0,2, температура 40° и концентрация катализатора 0,012 моль/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Швец В. Ф., Крылов Л. П., Макаров М. Г. — Каталитическая активность эфира трехфтористого бора в реакции окисл. этилена со спиртами. Ярославль, 1982, вып. 17, с. 25.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Гупе Э. — Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М., ИЛ, 1958, с. 325.
3. Сиггиа С., Хана Дж. Г. — Количественный органический анализ по функциональным группам. М., Химия, 1983, с. 240.
4. Швец В. Ф., Зуев А. П., Сайко Н. В. — Хим. промышленность, 1976. № 3. с. 582.

М. Г. ЗАЛИНЯН

Доктору химических наук, профессору Залиняну Мише Гарегиновичу исполнилось 60 лет.

М. Г. Залинян родился в мае 1930 г. в селе Кзгала Степанаванского района. Среднее образование получил в г. Кировакане, где в 1947 г. с отличием окончил школу. В том же году М. Г. Залинян поступил на химический факультет Ереванского государственного университета.

После окончания в 1952 г. химического факультета М. Г. Залинян был оставлен на кафедре органической химии, где под руководством профессора М. Т. Дангына впервые в Армении начал целенаправленные исследования в области химии лактонов. Его отличали настойчивость и целеустремленность, необычайное трудолюбие.

Кандидатская диссертация, которая была защищена в 1963 г., посвящена синтезу ациллактонов из соединений, представляющих промышленные отходы.

Впоследствии работы М. Г. Залиняна были посвящены расширению сферы исследований в области химии лактонов. Они были связаны с сочетанием ранее синтезированных соединений с различными O-, N- и S-содержащими гетероциклическими системами, с поиском новых физиологически активных соединений. Результаты систематических исследований были обобщены в защищенной в 1974 г. докторской диссертации.

С 1981 года профессор Залинян М. Г. заведует кафедрой естественных наук Ереванского института народного хозяйства. Здесь, благодаря его усилиям и настойчивости, за короткий срок был создан новый действенный очаг химической науки.

Круг научных интересов М. Г. Залиняна не ограничен академической наукой, его работы тесно связаны с производством. Он долгие годы активно и усиленно сотрудничает с различными промышленными и отраслевыми учреждениями, участвуя в решении возникающих в производстве проблем.

М. Г. Залинян—автор свыше 200 научных работ, в том числе 65 авторских свидетельств.

Научные исследования профессора М. Г. Залиняна всегда успешно сочетались с педагогической работой в университете, а в настоящее время—в ЕрНИХ. Свыше 30 бывших дипломников М. Г. Залиняна получили научные степени и звания.

М. Г. Залинян принимает активное участие в общественной жизни ЕрИНХ и республики. Он является членом Ученого совета ЕрИНХ, членом Спец. совета по присуждению ученых степеней химического факультета ЕГУ.

За активную научно-педагогическую деятельность М. Г. Залинян награжден Орденом Трудового Красного Знамени и медалями.

Химическая общественность республики, Отделение химических наук—АН Армянской ССР, редколлегия «Армянского химического журнала», поздравляя М. Г. Залиняна с юбилеем, желают ему новых творческих успехов и достижений.

