Издается с 1947 г.

Выходит 4 раза в год на русском, армянском и английском языках

ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ Ա.Հ. – գլխավոր խմբագիր
ԻՆՋԻԿՅԱՆ Մ.Հ. – գլխավոր խմբագրի տեղակալ
ՍԱՀԱԿՅԱՆ Ս.Ս. – պատասխանատու քարտուղար

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

ԲԱԴԱՆՅԱՆ Շ.Հ., ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Մ.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Շ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՍԱՑՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ Մ.Ա.

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՐՈՅԱՆ Ռ.Ա., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա., ՀԱԿՈԲՅԱՆ Լ.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

МАНТАШЯН А.А. – главный редактор
ИНДЖИКЯН М.Г. – заместитель главного редактора
СААКЯН С.С. – ответственный секретарь

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТЯН С.М., БАДАНЯН Ш.О., ГРИГОРЯН Г.О., ГРИГОРЯН С.Г. (ответств. редактор), ГЮЛЬНАЗАРЯН А.Х., КОСТАНЯН К.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Ш.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Э.А. МАЦОЯН С.Г. (ответств. редактор), СИРАКАНЯН М.А., ТАВАДЯН Л.А., ХАЧАТРЯН А.Г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВЕТИСЯН А.А., АКОПЯН Л.А., БАБАЯН Г.Г, БАБАЯН С.Г., ГАЙБАКЯН Д.С., ГЕВОРКЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ДОВЛАТЯН В.В., КАРАХАНЯН С.С., КУРОЯН Р.А., МАТНИШЯН А.А., НОРАВЯН А.С., СУКИАСЯН А.Г.

MANTASHYAN A.A. – Editor-in-chief
INJIKYAN M.H. – Deputy Editor
SAHAKYAN S.S. – Technical Editor

EDITORIAL BOARD

BADANYAN Sh.H., GRIGORYAN G.H., GRIGORYAN S.G. (executive editor), GULNAZARYAN A.Kh., HAYRAPETYAN S.M., KHACHATRYAN H.G., KOSTANYAN K.A. (executive editor), MARKARYAN E.A., MARKARYAN Sh.A. (executive editor), MATSOYAN S.G. (executive editor), SIRAKANYAN M.A., TAVADYAN L.A.

EDITORIAL COUNCIL

AVETISYAN A.A., BABAYAN G.G., BABAYAN S.G., DOVLATYAN V.V., GAYBAKYAN D.S., GEVORKYAN A.H., GRIGORYAN S.K., KUROYAN R.A., KARAKHANYAN S.S., MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

© Издательство "Гитутюн" НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 1998

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.6

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ХЛОРИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. О. ГРИГОРЯН, О. В. ГРИГОРЯН, Г. А. АРУТЮНЯН и Л. Г. БАГИНОВА

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 III 1997

Исследован процесс синтеза гидросиликата кадмия взаимодействием хлорида кадмия с гидрометасиликатом кальция (CSH). Изучено влияние температуры, продолжительности опыта, концентрации раствора солей и молярного соотношения $CdCl_2$/CSH в исходной смеси. Установлены оптимальные условия синтеза. Полученный гидросиликат кадмия идентифицирован методами ДТА, рентгенографического и ИК спектроскопического анализов. Изучено также взаимодействие 0,79N растворов $CdCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $CrCl_3$ и $FeCl_3$ с гидрометасиликатом кальция при соотношении MeCl/CSH=1. Установлена зависимость степени превращения CSH от константы диссоциации (pK_B) гидроксидов, образующихся при гидролизе солей.

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 5.

В работе [1] было изучено взаимодействие CSH с растворами $CuCl_2$, в которых $CuCl_2$ диссоциирует практически полностью.

В данной работе изучено взаимодействие CSH с не полностью диссоциированными растворами $CdCl_2$ [2], а также 0,79N растворами солей тяжелых металлов.

В табл.1 приведены значения констант диссоциаций, значения $pK_в$ и $pK_а$ гидроксидов некоторых тяжелых металлов, pH 0,79N растворов солей этих металлов [3].

Таблица 1

Значения констант диссоциации

Соединение	t, °C	$K_в$	$pK_в$	$pK_а$	pH 0,79N раствора хлорида при 25°
Кадмия гидроксид $Cd(OH)_2$	30	$5 \cdot 10^{-3}$	2,30	11,87	6,65
Марганца -"- $Mn(OH)_2$	30	$5 \cdot 10^{-4}$	3,30	10,87	5,70
Железа -"- $Fe(OH)_2$	25	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89	10,28	–
Кобальта -"- $Co(OH)_2$	25	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40	9,77	4,75
Никеля -"- $Ni(OH)_2$	30	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,60	9,57	4,10
Меди -"- $Cu(OH)_2$	25	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47	7,70	3,45
Алюминия -"- $Al(OH)_2$	25	$3,8 \cdot 10^{-9}$	6,86	5,31	2,85
Хрома -"- $Cr(OH)_2$	25	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99	4,18	2,00
Железа -"- $Fe(OH)_2$	25	$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87	2,30	1,25

Из приведенных данных табл.1 следует, что водный раствор 0,79N $CdCl_2$ имеет слабокислую реакцию (pH 6,65), а значения $pK_а$ и $pK_в$ гидроксида кадмия, образовавшегося при гидролизе $CdCl_2$, соответственно равны 11,87 и 2,30.

Так как при взаимодействии CSH (pH>7) с растворами солей (pH<7) происходят процессы катионообмена и нейтрализации, то, безусловно, на механизм реакции и скорость образования гидросиликата влияют кислотность водного раствора соли $pK_в$ и образующегося при гидролизе основания. В данной работе сделана попытка выявить эти зависимости.

Экспериментальная часть

Для синтеза использован CSH и раствор хлорида кадмия, приготовленный из соли марки "ч.д.а" (Гост – 4330 – 50).

Опыты проводились как в реакторе, помещенном в термостат, так и в автоклаве, снабженном мешалкой и электроподогревом. После опытов пульпа из реактора отфильтровывалась и проводился полный химический анализ фильтрата, промывных вод и осадка. Кадмий и кальций определялись методом комплексометрии и титрованием трилоном "Б" [4]. Осадок после

высушивания разлагался соляной кислотой, количество образовавшегося SiO_2 определялось весовым методом [5].

Для установления оптимальных параметров процесса синтеза изучено влияние температуры, продолжительности опыта, концентрации хлорида кадмия и соотношения исходных компонентов на превращение CSH в гидросиликат кадмия.

Температура опыта менялась от 20 до 200°С при молярном соотношении исходных компонентов $CdCl_2/CSH = 1{,}3$, концентрации — 50 *г/л* и продолжительности опыта 3 *ч*. Результаты приведены на рис.1.

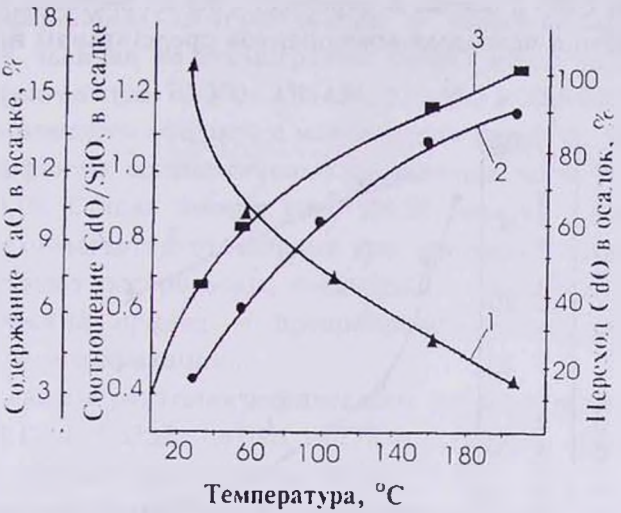


Рис.1. Зависимость содержания CaO (кр.1), соотношения CdO/SiO_2 в осадке (кр.2) и степени перехода CdO из раствора в осадок от температуры (кр.3).

Повышение температуры заметно влияет на процесс превращения и приводит к понижению содержания CaO в осадке от 16,8 до 3,5% (кр.1). При этом соотношение CdO/SiO_2 в осадке растет от 0,425 до 1,17 (кр.2), а степень перехода CdO из раствора в осадок — от 37 до 95,6% (кр.3).

Влияние концентрации хлорида кадмия изучалось в интервале 50—100 *г/л*, при соотношении $CdCl_2/CSH = 1{,}3$ и температуре 200°.

Установлено, что увеличение концентрации раствора выше 50 *г/л* приводит к снижению скорости реакции. Так, при концен-

трации 50 *г/л* выход CaO в раствор составлял 91,1, а при 100
— 85,9%.

Влияние продолжительности опыта изучалось при мол
ном соотношении $CdCl_2/CSH = 1,3$, температуре 80°C, прод
жительности 3 и 6 *ч*. Установлено, что увеличение врем
контакта приводит к увеличению выхода CaO в раствор ли
на 11,4%, т.е. концентрация окиси кальция изменяется от
до 84,2%.

Соотношение исходных компонентов $CdCl_2/CSH$ изме
лось от 0,9 до 2,6. Опыты проводились при температуре 200
концентрации $CdCl_2$ 50 *г/л*. Результаты опытов по зависимо
содержания CdO в осадке и перехода CdO из раствора в оса
от соотношения исходных компонентов представлены на рис

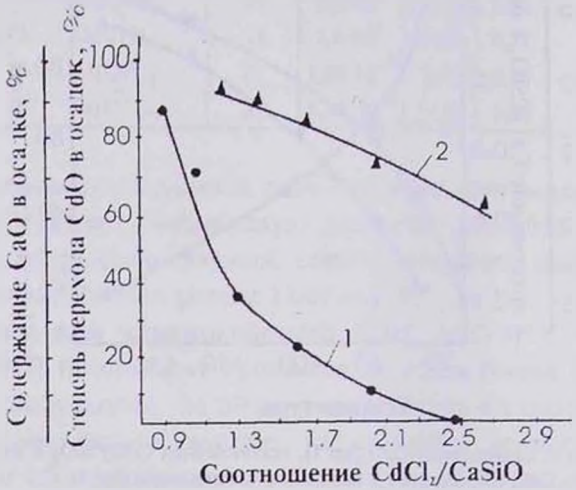


Рис.2. Зависимость содержания CaO (1) в осадке и степени перехода CdO из рас
в осадок (2) от соотношения исходных компонентов.

Как следует из рис.2, увеличение соотношения $CdCl_2/$
до 2,6 (кр.1) позволяет полностью вытеснить CaO из CS
раствор и получить гидрометасиликат кадмия, практически
содержащий окиси кальция. Однако при этом степень перех
CdO из раствора в осадок снижается до 60%.

На основе проведенных исследований рекомендую
следующие оптимальные условия синтеза гидросиликата
мия: температура — 150-200°C, продолжительность опыта —
концентрация раствора — 50 *г/л*, молярное соотноше

$CdCl_2$/CSH 1÷3. Полученный гидрометасиликат кадмия содержит (масс.%): CdO — 59,37; SiO_2 — 23,84; CaO — 3,50 и nnn — 13,13. Соотношение CdO / SiO_2 в осадке равно 1,16.

Продукт исследован при помощи ДТА, микроскопического и рентгеноструктурного методов анализа.

Микроскопическое исследование показало наличие новообразования, которое представлено в виде светло-желтых мелких кристаллических зерен величиной 3-5 *мкм*. Встречаются и более крупные агрегаты размером 150-200 *мкм*. Коэффициент преломления равен 1,63, в сокращенных николях — разноцветный двупреломленный, при повороте столика на 90° слабо угасает.

Дифференциально-термический и термовесовой анализы показали наличие на термограмме $CdSiO_3 \cdot nH_2O$ эндотермических эффектов при 70-300; 350-450; 510-590 и 680-850° и одного экзотермического эффекта с максимумом при 620°. Потери веса в эндоэффектах соответственно составляют (масс.%): 3,10; 1,40; 1,25 и 3,10. Общая потеря веса (10,31 масс.%) происходит до 850°. Предполагается, что первые три эндотермических эффекта соответствуют потере воды, четвертый — выделению CO_2, экзотермический эффект — превращению кристаллогидридов в безводную модификацию.

По данным рентгенографического анализа, имеются линии с d/n=3,1262; 2,3732; 1,8746; 1,7727 и 1,4437 Å, интенсивность которых соответственно равна 10; 9; 6; 5 и 1.

Сравнивая полученный экспериментальный материал по получению $CuSiO_3 \cdot nH_2O$ с данными исследования [1], видим, что снижение кислотности раствора и степени диссоциации солевого раствора резко ухудшают скорость взаимодействия и степень превращения CSH в силикат, что приводит к необходимости синтезировать его при более высоких температурах (в автоклаве) при молярном соотношении $CdCl_2$/CSH=1,3 и продолжительности процесса 3-4 *ч*.

Учитывая вышесказанное, были проведены опыты с растворами $MnCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$ и $FeCl_3$ при температуре 50°, соотношении MeCl/CSH=1,1, продолжительности 1 *ч* и концентрации солевых растворов 0,79N.

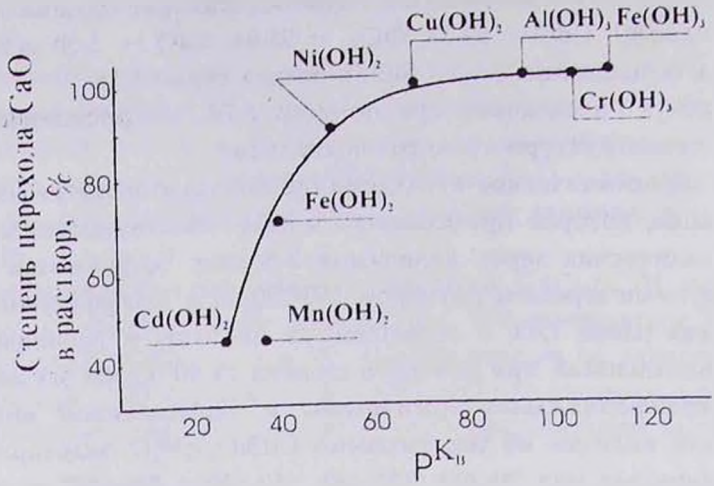


Рис.3. Зависимость степени перехода CaO в раствор от $pK_в$.

На рис.3 представлена зависимость степени перехода CaO в раствор от значения $pK_в$ гидроксидов, образующихся при гидролизе указанных солей. Как следует из рис.3, более активно вступает в реакцию с CSH и обеспечивает 100% переход CaO из CSH в раствор та соль, которая гидролизируется и у которой $pK_в$ выше 6 (pH исходного раствора ниже 3,5). В этих условиях полученные гидросиликаты рентгеноаморфны и степень превращения CSH равна 100%. При значении $pK_в$ гидроокисей ниже 6 реакция замедляется. Так, при использовании $CdCl_2$ с $pK_в$, равном 2,3 (pH солевого раствора — 6,65), степень превращения CSH составляет 42%, а полученный гидросиликат имеет кристаллическую форму. Интерес представляют кристаллы $NiSiO_3 \cdot nH_2O$, рентгенограмма которых идентична рентгенограмме CSH (см.табл.2), т.е. происходит катионообмен без разрушения структуры исходного CSH. Таким образом, в процессе синтеза происходило изоморфное замещение кальция катионом никеля.

Таблица 2

Рентгенограммы CSH и $NiSiO_3 \cdot H_2O$

CSH		$NiSiO_3 \cdot H_2O$ (NiSH)	
I	d/n	I	d/n
2	3,3041	1	3,3048
8	2,9672	8	2,9597
1	2,6957	1	2,6300
1	2,4724	1	2,4673
1	2,2439	2	2,2398
1	2,0921	2	2,0543
1	1,8757	3	1,8729
0,5	1,8489	3	1,8461
0,5	1,5691	2	1,7479
0,5	1,5029	2	1,6615

Зная значения констант диссоциации гидроксидов, образующихся при гидролизе растворов данных солей, при помощи графика 3 можно определить степень превращения CSH и рекомендовать оптимальные условия синтеза данного гидросиликата. Кроме того, можно установить последовательность разделения тяжелых металлов в сточных водах.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԻԼԻԿԱՏԻ (CHS) ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԾԱՆՐ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԱՂԵՐԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ

Ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի, տևողության, լուծույթի խտության, ինչպես նաև ելային խառնուրդում $CdCl_2$/CSH մոլյար հարաբերության ազդեցությունը CSH-ի և $CdCl_2$ ջրային լուծույթի փոխազդեցության պրոցեսի և ստացված վերջանյութի բաղադրության վրա: Որոշված են $CdSiO_3 \cdot nH_2O$ ստացման օպտիմալ պայմանները՝ ջերմաստիճանը՝ 150-200°, $CdCl_2$/CSH=1,3, փորձի տևողությունը 3 ժամ: Վերջանյութի քիմիական, թերմիկ, ռենտգենոգրաֆիկ ուսումնասիրություններով հաստատված է $CdSiO_3 \cdot nH_2O$ ստացումը: Ուսումնասիրված է աղերի՝ $CdCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$ և $FeCl_3$ լուծույթների փոխազդեցությունը կալցիումի մեթասիլիկատի հետ: Հաստատված է CSH փոխակերպման աստիճանի կախումը այդ աղերի հիդրոլիզից առաջացած հիդրօքսիդների դիսոցման աստիճանի (pK_B) հետ:

THE REACTION OF CALCIUM HYDROSILICATES (CSH) WITH WATER SOLUTIONS OF HEAVY METAL SALTS

G. H. GRIGORYAN, O. V. GRIGORYAN, G. A. ARUTUNYAN and L. G. BAGUINOVA

The influences of temperature, process duration, solution concentration as well as $CdCl_2$/CSH molar ratio on the reaction of CS'H with $CdCl_2$ have been studied. The optimal condition for reaction proceeding: 150-200°C, $CdCl_2$/CSH=1.3, τ=3h have been found.

Chemical, x-ray, thermal studies have proved $CdSiO_3 \cdot nH_2O$ composition for the finished product.

The reactions of water solutions of the following salts: $CdCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$ $NiCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$ and $FeCl_3$ with calcium methasilicate have been studied. Dependences of CSH conversion degrees on dissociation degrees of hydroxides formed as a result of the salts hydrolysis (pK_b) have been established.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Григорян Г.О., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г., Мурадян А.Б.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с11.

[2] *Альберт А., Сержений Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л., Химия, 1964, с.11.

[3] Справочник химика. М., 3 изд., 1985, т.III, с.81.

[4] *Шварцбах Г., Пршибл Р.* Комплексометрия. Сб. переводов. М., ГНТИ, Хим. лит., 1958, с.92.

[5] *Пономарев А.И.* Методы химического анализа силикатных и горных пород. М., 1961, с.21, 311.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 661.862(22+23):621.926.085:620.181.4

ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ НА СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО МАЛОЩЕЛОЧНОГО КОРУНДА

А. А. ХАНАМИРОВА, А. Р. АДИМОСЯН и Л. П. АПРЕСЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 2 IX 1997

Исследовано влияние механохимической активации на стадии, предшествующей кальцинации, и одностадийной термохимической активации в присутствии комплексных минерализаторов на физико-химические свойства гидроксидов алюминия различного происхождения и кинетику процесса термического разложения. Найдены оптимальные условия механической, термической и термохимической обработок гидраргиллита и байерита, при которых из них получается высокодисперсный малощелочной корунд в значительно более мягких условиях, чем по традиционным промышленным технологиям.

Табл. 2, библ. ссылок 13.

Высокодисперсный корунд (α-Al_2O_3), благодаря удачному сочетанию химических, физико-химических, механических свойств, находит широкое применение в различных областях народного хозяйства [1]. Такой корунд по существующим промышленным технологиям получают плавлением технического глинозема в дуговых электрических печах при температурах 2000-2400°С или двухстадийным обжигом технического гидроксида алюминия в присутствии минерализатора в барабанных вращающихся печах при 1300-1400°С с промежуточной обработкой глинозема раствором серной кислоты для удаления

примеси щелочи. Образующийся при обжиге технического гидроксида алюминия полидисперсный (1-45 *мкм*) корунд подвергается длительной трудо- и энергоемкой операции измельчения в стальных вибрационных мельницах до размера частиц 1-2 *мкм* с последующей отмывкой его от аппаратурного железа. Получение высокодисперсного малощелочного корунда указанными способами представляет сложную технологическую задачу, т.к. по мере увеличения содержания в глиноземе α-Al_2O_3 повышаются его твердость и абразивные свойства, что затрудняет его измельчение и увеличивает загрязнение аппаратурным железом.

Целью настоящей работы было исследование влияния механохимической и термохимической активаций крупнозернистого технического гидроксида алюминия (ТГА) и мелкозернистого осажденного из растворов гидроксида алюминия (ОГА) на получение из них высокодисперсного малощелочного корунда.

Экспериментальная часть

Объектом исследования были тригидроксиды алюминия – гидраргиллит (ТГА, образующийся при декомпозиции натриевых алюминатных растворов на глиноземных заводах) и байерит (ОГА, получаемый осаждением аммиаком из растворов нитрата алюминия). ТГА содержит 0,430% R_2O*, имеет размеры монокристаллов и агрегатов, соответственно 4-13 и 13-110 *мкм*. ОГА содержит 0,204% R_2O, размеры его монокристаллов и агрегатов составляют 0,7-40 и 4-60 *мкм*.

Для активирования исходных гидроксидов алюминия применялись механохимическая активация на стадии, предшествующей кальцинации, и термохимическая активация, осуществляемая одновременно с кальцинацией. Механохимическая активация гидроксидов алюминия проводилась в присутствии 3-5% дезагрегирующей добавки (карбоната аммония) в планетарной центробежной мельнице при ускорении центробежных сил 8-12 *g* и продолжительности вращения барабанов 5-45 *мин*. Исходные и механохимически активированные гидроксиды алюминия промывались горячей дистиллированной водой и

---

* Содержание R_2O ($\Sigma Na_2O + K_2O$) в $Al(OH)_3$ приводится в пересчете на Na_2O и отнесено к Al_2O_3.

подвергались термическому разложению в присутствии минерализаторов – (2% $(NH_4)_2CO_3$+0,5% AlF_3) – для ТГА и 0,2% AlF_3 – для ОГА при 1125°С. Эта температура близка к таммановской ($T_T \approx 0{,}55\ T_{ПЛ}$)*, при которой, согласно [2], в глиноземе происходят интенсивная диффузия атомов, разрыхление кристаллической решетки и рекристаллизация γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3. Одностадийная термохимическая активация ТГА и ОГА осуществлялась также при температуре 1125°С в присутствии минерализаторов с особыми свойствами, не образующих с корундом твердых растворов. При выборе минерализаторов принимались во внимание их предполагаемая роль в полиморфных превращениях γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3 [3-5], а также то, что все происходящие при термическом разложении гидроксидов алюминия изменения физико-химических свойств связаны с двумя процессами – дегидратацией $Al(OH)_3$ и дальнейшими его структурными преобразованиями. С учетом этих предпосылок были выбраны минерализаторы двух типов: термически нестойкие, разлагающиеся в температурном интервале дегидратации ТГА и ОГА (NH_4F, $(NH_4)_2CO_3$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), и термически устойчивый до ~1000°С AlF_3, разлагающийся в температурном интервале превращения метастабильных форм Al_2O_3 в α-Al_2O_3. Минерализаторы добавлялись к ТГА и ОГА в виде насыщенных растворов, смесь тщательно перемешивалась и высушивалась. Термическая обработка гидроксидов алюминия с минерализаторами проводилась в силитовой печи со скоростью подъема температуры 7 *град/мин*. Исходные, промежуточные и конечные пробы исследовались методами химического, фотометрического, кристаллооптического [6], рентгенографического, термографического, ИК-спектроскопического анализов по стандартным методикам.

Результаты изучения влияния механохимической активации с последующей кальцинацией активированных проб и одностадийной термохимической активации в присутствии комплексных минерализаторов на свойства ТГА и ОГА и кинетику образования из них α-Al_2O_3 приведены в табл.1 и 2. Установлены оптимальные условия механохимической и термохимической активаций, при которых из ТГА и ОГА образуется высокодисперсный малощелочной корунд.

---

* $T_{ПЛ}.Al_2O_3 = 2050$°С.

малощелочного α-Al_2O_3 при их термическом разложении при температуре 1125 С

Условия механохимической активации			Характеристика промытых активированных проб			Характеристика глинозема (содержание α-Al_2O_3,% / размер частиц, мкм), полученного при продолжительности нагревания:	
ускорение центробежных сил,	продолжительность,	добавка $(NH_4)_2CO_3$,	количество структурно-разупорядоченной фазы,	количество частиц размером ≤15 *мкм* (для ТГА) или ≤2 *мкм* (для ОГА),	содержание R_2O,		
g	*мин*	%	%	%	%	2 ч	3 ч
Технический гидроксид алюминия							
-	-	-	-	11	0,170	79/(4-97)	88/(4-84)
8	45	5	65	39	0,060	89/(0,7-4)	92/(0,7-3)
10	30	4	83	51	0,042	94/(0,7-3)	97/(0,7-3)
12	30	4	94	67	0,029	98/(0,7-2)	100/(0,7-2)
Осажденный гидроксид алюминия							
-	-	-	-	80	0,184	85/(0,7-10)	94/(0,7-6)
8	5	5	-	93	0,058	100/(0,7-1,5)	100/(0,7-1)
9	5	4	-	95	0,039	100/(0,7-1,5)	100/(0,7-1)
10	10	3	-	98	0,027	100/(0,7-1)	100/(0,7-1)

Таблица 2

Влияние термохимической активации гидроксидов алюминия при температуре 1125°С на образование из них высокодисперсного малощелочного α-Al_2O_3

Условия термохимической активации		Характеристика глинозема			
добавка минерализаторов	продолжительность, ч	размер монокристаллов, *мкм*	количество монокристаллов размером 0,7-2 *мкм*, %	содержание α-Al_2O_3, %	содержание R_2O, %
Технический гидроксид алюминия					
исходный	5	4-13	1	0	0,430
$4\%(NH_4)_2CO_3 + 4\%Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 0,5\%AlF_3$	5	0,7-3	94	100	0,069
$3\%(NH_4)_2CO_3 + 5\%Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 0,5\%AlF_3$	4	0,7-3	98	100	0,067
$5\%(NH_4)_2CO_3 + 5\%Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 0,5\%AlF_3$	2	0,7-3	98	98	0,067
$5\%(NH_4)_2CO_3 + 5\%Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 0,5\%AlF_3$	3	0,7-2	100	100	0,060
$5\%(NH_4)_2CO_3 + 3\%Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 0,3\%NH_4F + 0,3\%AlF_3$	3	0,7-2	100	100	0,060
Осажденный гидроксид алюминия					
исходный	3	0,7-40	80	85	0,204
$2\%(NH_4)_2CO_3 + 0,2\%AlF_3$	2	0,7-2	100	100	0,034
$3\%(NH_4)_2CO_3 + 0,2\%AlF_3$	3	0,7-1	100	100	0,030

Обсуждение результатов

Как видно из табл.1, при обработке ТГА в планетарной мельнице происходит значительное диспергирование его частиц, уменьшение содержания в нем примеси щелочных соединений, изменение его кристаллической структуры, а при термической обработке с минерализаторами промытых активированных проб — повышение скорости их превращения в высокодисперсный малощелочной корунд. При механической обработке ОГА, более дисперсного, чем ТГА, кристаллическая структура байерита не изменяется, а диспергирование частиц происходит в меньшей степени, чем при механической обработке ТГА.

При рассмотрении табл.2 можно заключить, что коллективный эффект действия минерализаторов при одностадийной термической обработке ТГА и ОГА приводит к существенному диспергированию их частиц, уменьшению содержания в них примеси щелочи и повышению количества α-Al_2O_3 в образующемся глиноземе.

Положительный технологический эффект, получаемый при механохимической и термохимической активациях ТГА и ОГА, достигается благодаря возникающим при этом изменениям их свойств.

Под действием механической обработки в планетарной мельнице происходит разупорядочение кристаллической структуры ТГА, образуются различные дефекты, разорванные химические связи как на поверхности, так и в объеме частиц, что приводит к уменьшению прочности кристаллических решеток ТГА и ОГА и их диспергированию [7,8]. Подведенная механическая энергия частично аккумулируется на дефектах кристаллической структуры и в объеме частиц гидроксидов алюминия, стимулирует процессы вакансионного массопереноса, повышает поверхностную активность частиц и их термодинамический потенциал и снижает эффективную энергию активации [7,8]. Механохимически активированные пробы обладают большой термической активностью, т.к. накопленная энергия деформации освобождается при их нагревании и реализуется в повышении скорости фазовых переходов и понижении температуры образования α-Al_2O_3 (табл.1). Добавка к ТГА и ОГА при

их механической обработке $(NH_4)_2CO_3$ способствует дополнительному измельчению их частиц благодаря тому, что карбонат аммония непосредственно в массе гидроксидов алюминия разлагается на NH_3 и CO_2, молекулы которых сорбируются на развивающихся поверхностях $Al(OH)_3$, проникают в межкристальное и межагрегатное пространство частиц по структурным дефектам, облегчая их упругую и пластическую деформацию и уменьшая величину минимального усилия, необходимого для раскола кристалла по спайности [9,10]. В процессе измельчения происходит диффузия ионов щелочи из межкристального пространства и объема кристаллов на поверхность частиц, с которой они затем удаляются при промывке активированных проб водой.

Термохимическая активация ТГА и ОГА обусловлена проведением их дегидратации в особых условиях — в присутствии дезагрегирующих, диспергирующих и минерализующих веществ, разлагающихся в процессе эксперимента на газы и аморфные гидроксиды и оксиды алюминия, которые физически и химически ускоряют кристаллообразование, изменяя энергетическое состояние кристаллической решетки $Al(OH)_3$. Применяемые при термохимической обработке ТГА и ОГА термически нестойкие минерализаторы разлагаются в температурном интервале превращения гидраргиллита (ГГ) и байерита (Бр) в бемит (Бе), когда они находятся в наиболее тонкодисперсном и активном состоянии, благодаря возникающим в кристаллических решетках гидроксидов алюминия анионным вакансиям за счет удаления из них паров воды. Молекулы газов (NH_3, CO_2, HF, N_2O_5), образующихся при разложении минерализаторов, сорбируются на поверхности ГГ и Бр и диффундируют в глубь их кристаллов, становясь центрами кристаллизации, дополнительно увеличивая дефектность кристаллической решетки гидроксидов алюминия, концентрацию активных центров на их поверхности, скорость диффузионных процессов [10], в результате чего ускоряются процессы дегидратации $Al(OH)_3$, диспергирования частиц и миграции ионов щелочи. Кристаллогидрат нитрата алюминия при нагревании разлагается с образованием аморфных гидроксидов и оксидов алюминия (180-525°С), которые затем превращаются в γ-Al_2O_3 (~850°С) и в α-Al_2O_3 (1000-1050°С) [11,12]. Аморфные гидроксиды и оксиды

Академия наук Армянской ССР
Фундаментальная библиотека

алюминия равномерно распределены по всей массе ТГА и ОГА и становятся центрами кристаллизации высокодисперсного α-Al_2O_3 при более низких температурах, чем обычно. Сорбированные газы и высокодисперсные гидроксиды и оксиды алюминия создают в системе большую степень пересыщения дисперсности и вакансий в кристаллических решетках, повышая в них запас свободной энергии, что приводит к отклонению системы от равновесия, повышению скорости топохимических реакций [13] и сдвигу превращения γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3 в область более низких температур. Фторид алюминия, применяемый в качестве термостойкого минерализатора, способствует снижению температуры и повышению скорости фазовых превращений $Al(OH)_3 \rightarrow AlOOH \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$. При этом протекает ряд процессов, возможные механизмы которых обсуждены в работе [1]. Наиболее вероятно, что при перекристаллизации γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3 в присутствии AlF_3 небольшие количества иона фтора внедряются в кристаллическую решетку γ-Al_2O_3, что изменяет ее энергетическое состояние и тем самым ускоряет превращение γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3. При 1000°С достигается предел растворимости AlF_3 в γ-Al_2O_3, выше этой температуры начинаются возгонка AlF_3 и уплотнение кристаллической решетки глинозема [1]. Ионы щелочи, мигрировавшей из объема кристаллов ТГА и ОГА на их поверхность в процессе термического разложения последних в присутствии минерализаторов, реагируют с молекулами газов, сорбированных на этих поверхностях, с образованием карбонатов, нитратов, фторидов и алюмофторидов натрия и калия, которые частично улетучиваются при температуре 1125°С, способствуя уменьшению остаточного содержания примеси щелочи в корунде. При введении указанных минерализаторов в различных соотношениях каждый из них сохраняет свое индивидуальное влияние на процесс термохимической активации, а их аддитивное действие обеспечивает полную перекристаллизацию ГГ и Бр в корунд при сравнительно низких температурах, высокую дисперсность корунда и малое содержание в нем примесей щелочи.

Высокодисперсный (0,7-2 *мкм*) малощелочной (0,027-0,069% R_2O) корунд, образующийся как при механохимической активации ГГ и Бр с последующей их кальцинацией, так и при одностадийной термохимической активации в присутствии дисперсных

комплексных минерализаторов в значительно более простых и экономичных условиях, чем по промышленным технологиям, обладает высокой спекательной активностью, большой прочностью и высокой полирующей способностью. Такой корунд без традиционного измельчения в вибрационных мельницах удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к полировальным материалам для оптико-механической и электронной промышленности.

ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԳԵՐՄԱՆՐ ՍԱԿԱՎԱՀԻՄՆԱՅԻՆ ԿՈՐՈՒՆԴԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Հ. Ռ. ՀԱԴԻՄՈՍՅԱՆ և Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Հետազոտված է մեխանիկա-քիմիական և կոմպլեքսային հանքարարաների ներկայությամբ միափուլ ջերմա-քիմիական ակտիվացման պայմանների ազդեցությունը ֆազային բաղադրության, անհավասարակշիռ ակտիվ կառուցվածքի առաջացման, մանրացվածության փոփոխման վրա, ինչպես նաև մասնիկների ծավալից մակերես հիմնային իոնների տեղափոխման և ալյումինի հիդրօքսիդների ջերմային քայքայման կինետիկայի վրա: Գտնված են ալյումինի հիդրօքսիդների մեխանիկա-քիմիական, ջերմային և ջերմա-քիմիական մշակման լավագույն պայմանները, որոնք թույլ են տալիս բացառել նմուշների ավանդական մանրացման գործողությունները և ստանալ սակավահիմնային գերմանր կորունդ, որը բոլոր ցուցանիշներով պիտանի է օպտիկական դետալների հղկման համար:

INFLUENCE OF THE ACTIVATION ON THE PROPERTIES OF ALUMINIUM HYDROXIDES AND KINETICS OF HIGH-DISPERSITY LOW-ALKALINE CORUNDUM FORMATION

A. A. KHANAMIROVA, H. R. HADIMOSYAN and L. P. APRESYAN

The influence of conditions of mechanachemical activation and one-step thermochemical activation with complex mineralizers on the phase composition, on formation of non-equilibrium active structure, on the change of dispersity, on the migration of alkaline ions from the volume of particles to their surface, as well as on the kinetics of thermal decomposition of aluminium hydroxides has been studied.

Optimal conditions of mechanachemical, thermal and thermochemical treatment of aluminium hydroxides, allowing completely to drop the traditional grinding of samples to obtain a high-dispersed low-alcaline corundum have been found. They are useful for polishing optical devices.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд.АН АрмССР, 1983, с.243.

[2] *Tamman G.* // Z. anorg. Chem., 1928, Bd.176, №1, s.46.

[3] *Белянкин Н.В., Филоненко Н.Е.* // ДАН СССР, 1935, т.2, №2, с.146.

[4] *Белов Н.В.* // ДАН СССР, 1950, т.71, №1, с.61.

[5] *Куколев Г.В.* Химия кремния и физическая химия силикатов. М., Высшая школа, 1966, с.463.

[6] Глинозем. СТ СЭВ 455-77.; ГОСТ 25733-83; ГОСТ 25734-83.

[7] *Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г.* // Усп.хим., 1971, т.40, №10, с.1833.

[8] *Бутягин П.Ю.* // Усп.хим., 1971, т.40, №11, с.1935.

[9] *Ребиндер П.А.* В кн.: VI съезд русских физиков. 15-16 авг. 1928 г. М., Госиздат, 1928, с.29.

[10] *Ходаков Г.С.* // Колл.ж., 1994, т.56, №1, с.113.

[11] *Калинина А.М., Порай-Кошиц Е.А.* // ДАН СССР, 1951, т.114, №2, с.365.

[12] *Захаров В.И., Матвеев В.А.* // ЖПХ, 1996, т.69, №4, с.556.

[13] *Рогинский С.З.* // ЖФХ, 1941, т.15, №1, с.1.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

FURTHER STUDY OF BETA-CORRECTION PRINCIPLE FOR ANALYSIS OF METAL CHELATE SOLUTIONS

HONG-WEN GAO

Huaibei Institute of Environment Science, Huaibei, AH 235000, P.R. CHINA

Further study of Beta-correction Principle has been made for the determination of metal chelates' characteristic parameters. The step stability constants for the chelates were formulized and determined. The reactions of nickel (II) and cobalt (II) with PAR at pH 9 have been used for the determination of the above parameters with the acceptable results.

Fig. 3, table 1, ref. 5.

In chelate chemistry the determination of a chelate characteristic parameters involves the following spectroscopic methods in spectrophotometry: Molar Ratio[1)], Continuous Variation[2)], Equilibrium Movement[3)], Yatzimirsky[4)], etc. They are usually confined because of their empiric character. The recent principle named Beta-correction theory was developed and applied for the determination of traces of metals (5a,b). In this paper this new principle has been further studied for the evelopment of the equation for metal chelates' stability constant calculation and is reported for the first time here. The two reactions of nickel and cobalt with PAR at pH 9 was used as example for the determination of the chelates' characteristic parameters. The results are satisfactory.

PRINCIPLE

Beta-correction Equations

The dual-wavelength principle can be illustrated by the following reaction of ligand (*R*) with metal (*M*).

$$aM + bR \rightarrow bMR_{\gamma} + cR$$

where, a is the added molar concentration of M at the reaction initial stage and b is that for R; c is the concentration of the excess of R at the reaction equilibrium; γ is the composition ratio of the formed chelate MR_{γ}. Figure 1 shows that at the wavelength λ, the real absorbance (Ac) of chelate MR_{γ} should be equal to the interval of curve 2 and 3. Its equation is:

$$Ac = \frac{\Delta A - \beta \cdot \Delta A'}{1 - \beta \cdot \alpha} \tag{1}$$

where ΔA and $\Delta A'$ are the absorbances of the above coloured solution, respectively, against a reagent at λ_2 and λ_1. We see that $\Delta A = MN$ and $-\Delta A' = QP$. Both α and β are so called correction coefficients and their equations are as follows:

$$\beta = Ao/Ao' \tag{2}$$

and

$$\alpha = A'_{\alpha}/A_{\alpha} \tag{3}$$

where Ao, Ao', A'_{α} and A_{α} are all measurable absorbances (Figure 1).

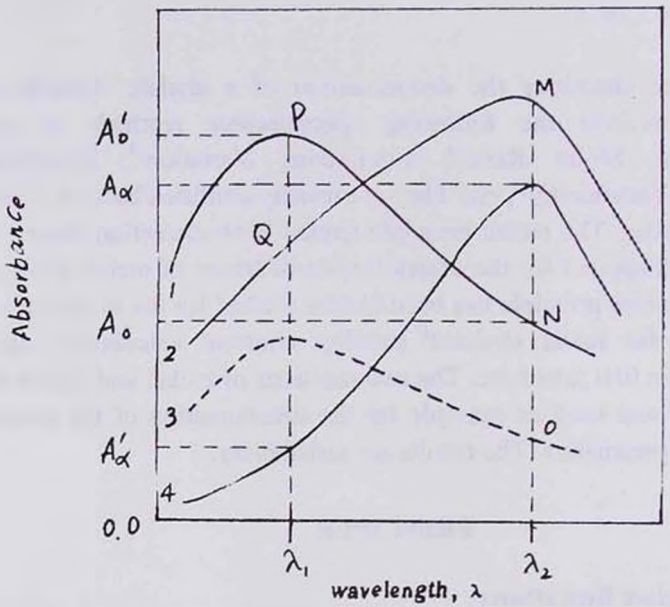


Figure. 1. Spectra of R, MR_{γ} and their mixture: 1, R (b amount); 2, R(b) + M(a); 3, R(c); 4, MR_{γ}. Aill against water.

The effecttive ratio (η) of R for complexation is expressed by [5b]

$$\eta = (Ac - \Delta A)/Ao \times 100\% \quad (4)$$

Its simplified equation is

$$\eta = \frac{\alpha \cdot \Delta A - \Delta A'}{(1 - \alpha \cdot \beta) Ao'} \times 100\% \quad (5)$$

From a value the complexation ratio (γ) can be determined according to the following equation in case if added M will react completely.

$$\gamma = 0{,}01\eta \cdot b/a \quad (6)$$

where a abd b have the same meanings as the avobe reaction.

When γ value will reach maximum and remain constant, the complexation will be completed, and this reaction will reach the maximal sensitivity. Therefore, this mzximal γ value presents the composition ratio of chelate MR_γ.

Development of Stability Constant Equation

In order to calculate the stability constant or the instability constant of chelate MR_γ, the following reaction solution, containing *a* mol/L of *M* and *b* mol/L of *R* at the start was used.

$$M + R \longrightarrow$$

at the start $\quad a \quad b \quad mol/L$

The possible equilibrium involves the following reactions where n corresponds to the maximal complexation ratio of *R* to *M*:

$$M + R \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} MR$$

at equilibrium $\quad a_0 \quad b_0 \quad a_1 \quad mol/L$

$$MR + R \underset{}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} MR_2$$

at equilibrium $\quad a_1 \quad b_0 \quad a_2 \quad mol/L$

$$MR_2 + R \underset{}{\overset{K_3}{\rightleftharpoons}} MR_3$$

at equilibrium $\quad a_2 \quad b_0 \quad a_3 \quad mol/L$

$$MR_{n-1} + R \underset{}{\overset{K_n}{\rightleftharpoons}} MR_n$$

at equilibrium a_{n-1} b_0 a_n *mol/L*

We calculate the n-th step stability constant, k_n, by the following equation:

$$k_n = \frac{a_n}{a_{n-1} b_0}$$

where $b_0 = b - a_1 - 2a_2 - 2a_3 - \ldots - (n-1)a_{n-1}.na_n = b - \sum ia_1$ and $a = a_0 + a_1 + a_2 + \ldots = \sum a_1$.

Because $(b-b_0)/b = \eta$, from the above equation,

$$k_n = \frac{a_n}{a_{n-1} b_{(1-\eta)}} \tag{7}$$

We think if γ average, calculated by Eqn 6, is more than *(n - 0,2)* the coloured solution is considered to contain the excess of *R*, MR_n and MR_{n-1} with the yield ratio to MR_{n-1} over 5, other chelates' concentrations should be omitted, for example MR_{n-2}, MR_{n-3}, ... *MR, M,* etc. If so,

$$a \approx a_{n-1} + a_n \tag{8}$$

and

$$\eta = \frac{na_n + (n-1)a_{n-1}}{b} \tag{9}$$

From the above equations 7,8 and 9 we may calculate k_n. Under the above condition, γ>n-0.1 the equation of the total stability constant (ξ_n) should be established by the following equilibrium:

$$nR + M \underset{}{\overset{\xi_n}{\rightleftharpoons}} MR_n$$

at the start b a o *mol/L*

at equilibrium $(b - na_n)$ $(a - a_n)$ a_n

where a_n is the formed chelates' concentration. We may calculate ξ value from the following equation:

$$\xi_n = \frac{a_n}{(a - a_n)(b - na_n)^n} \tag{10}$$

Because $na_n / b \approx \eta$, the instability constant of chelate MR_n may be expressed by

$$\xi_n \approx b^{1-n}(\eta)(a_n - b_\eta)^{-1}(1-\eta)^{-n} \quad (11)$$

$$\xi_n = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \ldots k_n \quad (12)$$

The step stability, k_{n-1}, k_{n-2} ... k_1, may be calculated by Eqns 11 and 12.

EXPERIMENTAL

Apparatus and Reagents

Visible spectra were recorded with Model 722 spectrophotometer (Made in Shanghai Third Analytical Instrument, CHINA).

The following reagent solution are necessary: standard Co(II) and Ni(II) solutions, both 5,00 *mg/L* dissolved in distilled water, EDTA, 5% used for masking other metal ions from distilled water, for example, Ca(II), etc, PAR, 1,00 *mmol/L* dissolved in ethanol for comlexing Co(II); ammonia buffer solution, pH 9 for controlling the acidity of chelating.

Recommended Procedure

The reaction solutions of Ni(II) and Co(II) with PAR were prepared by the following procedure, Add 10,0 *g* of Ni(II) or Co(II) (mol/L) in a 25 *ml* volumetric flask. Then add 2 *ml* of ammonia buffer solution (pH 9) and 1,00 *ml* of 1,00 *mmol/L* PAR. Dilut up to the mark. After 10 *min*, add 1,0 *ml* of 5% EDTA and mix well. Measure absorbances at 410 and 510 *nm* (Ni-PAR) or 410 and 510 *nm* (Co-PAR), respectively.

RESULT AND DISCUSSION

Absorption spectra

The absorption spectra of PAR and its Ni and Co coloured solutions have been shown in Figure 2. From curve 3, λ_1 = 410 (or 400) and λ_2 = 500 *nm* should be selected because of the maximal sensitivity. Both β and α values have been calculated from curves 1 and 2, respectively.

Determination of γ

Vary the concentrations of PAR in its Ni and Co coloured solutions and measure their absorbances. Calculate both η and γ and draw up their curves (Figure 3). From curve 1 we see that when the concentration of PAR exceeds $1.54 \cdot 10^{-5}$ *mol/L*, γ remains constant and reaches its maximal

value. The γ values present the chelate composition ratio of to Co. The formed chelates may be expressed by: Ni $(PAR)_2$ and $Co(PAR)_2$.

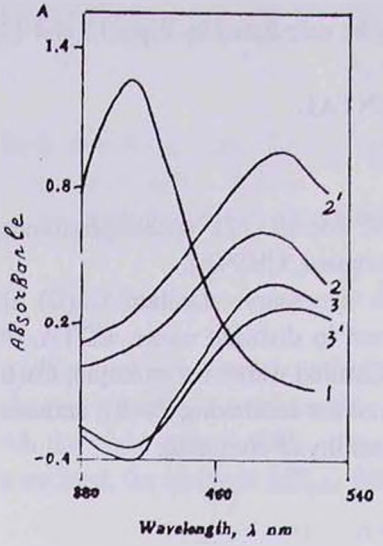


Figure 2. Absorption spectra: 1, PAR solution against water; 2, Ni-(2',Co-) chelate against water; 3, Ni coloured solution (3', that of Co) against a reagent blank.

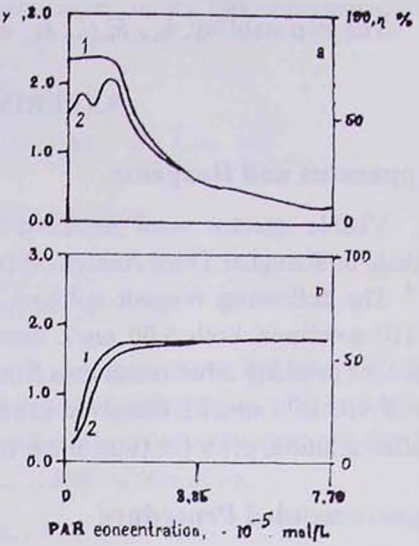


Figure 3. Curves of y and : a- 1, y of Ni-PAR chelate; b-1, y of Co-PAR chelate; a-2, of PAR in Ni solution; b-2, of PAR in Co coloured solution.

Calculation of stability constant

From the above Figures we selected the suitable coloured solution to calculate the chelates' total stability constant and its second-step one from Eqns 7,8,9 and 11 under the above described conditions. Their first-step stability constant has been also calculated from Eqn 12. The results (for 6 determinations) have been listed in Table. One can notice that $Co(PAR)_2$ is more stable than Ni at pH 9 by comparing their $\xi \cdot n$ values. Figure 3 (b) shows that PAR added up to $1.15 \cdot 10^{-5}$ *mol/L* contentration remains by 100% in C_O solution. It shows that the added PAR is in Co(II) chelate form, and the first-step chelate reaction has very high stability constant. Because η is less than 89% and its peaks appears at $5.77 \cdot 10^{-6}$ and $1.15 \cdot 10^{-5}$ *mol/L* of PAR, Figure 3 (a) shows that excess of PAR always exists in Ni coloured solution. This also proves that the first-step stability constant of $Co(PAR)_2$ is much greater than that of $Ni(PAR)_2$.

Table

Determination of stability constant of $Ni(PAR)_2$ and $Co(PAR)_2$

PAR concentration selected	n, η and γ	k_2. ξ_2 and k_1	a_2, a_1 and a_0 (*mol/L*)	precision of ξ_2
$6.54 \cdot 10^{-6}$ *mol/L* Ni(II) $1.92 \cdot 10^{-5}$ *mol/L* PAR	n=2 η=0.630 γ=1.9	$k_2=9.41 \cdot 10^5$ $\xi_2=2.19 \cdot 10^{11}$ $k_1=2.33 \cdot 10^5$	$a_2=5.56 \cdot 10^{-6}$ $a_1=9.84 \cdot 10^{-7}$ $a_0=5.94 \cdot 10^{-7}$	17%
$6.54 \cdot 10^{-6}$ *mol/L* Co(II) $1.54 \cdot 10^{-5}$ *mol/L* PAR	n=2 η=0.811 γ=1.91	$k_2=3.46 \cdot 10^6$ $\xi_2=2.50 \cdot 10^{12}$ $k_1=7.23 \cdot 10^5$	$a_2=5,95 \cdot 10^{-6}$ $a_1=5.91 \cdot 10^{-7}$ $a_0=2.81 \cdot 10^{-7}$	12%

ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՔԵԼԱՏՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՄԱՆ ՆՊԱՏԱԿՈՎ ԲԵՏԱ-ՇՏԿՄԱՆ ՍԿԶԲՈՒՆՔԻ ՀԵՏԱԳԱ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

ԽՈՆԳ-ՎԵՆ ԳԱՕ

Մետաղների քելատների բնութագրման պարամետրերի որոշման նպատակով իրականացվել է բետա-շտկման սկզբունքի հետագա ուսումնասիրումը: Ձևակերպվել և որոշվել են կայունության կոնստանտները: Վերը նշված պարամետրերի որոշման համար օգտագործվել են նիկելի (II) և կոբալտի (II) ռեակցիաները ՊԱՐ-ի հետ pH 9-*ի դեպքում:*

ДАЛЬНЕЙШЕЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИНЦИПА БЕТТА-КОРРЕКЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА РАСТВОРОВ ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

ХОНГ-ВЕН ГАО

Проведено дальнейшее исследование принципа бетта-коррекции для определения характерных параметров хелатов металлов.

Сформулированы и определены константы стабильности. Реакции никеля (II) и кобальта (II) с ПАР при pH 9 применены для определения вышеуказанных параметров.

REFERENCES

[1] *Harvey A.E.* // J. Amer.Chem.Soc., 1950, v.72, p.4488.
[2] *Likussar W.* // Anal.Chem., 1973, v.45, p.1926.
[3] *Lazarev A.I.* // Zavod.Lab., 1975, v.41, p.534.
[4] *Yatzimirsky K.B.* // Zhur.Neorg.Khim., 1956, v.1, p.2306.
[5] *Gao H.W., Zhang P.F.* // Analyst, 1994, v.119, p.2109;
[6] *Gao H.W.* // Recl.Trav.Chim. Pays-Bas, 1995, v.114, p.61.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 542.61+646.766+5467.42

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ В МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Ж. М. АРСТАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 XII 1996

Изучено взаимодействие хрома (VI) с основным красителем тиазинового ряда — метиленовым голубым. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, пределы подчиняемости основному закону фотометрии, избирательность экстракции и т.д. Метод применен для определения хрома в молоке, сметане и твороге.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 9.

Среди экологических проблем особое место занимает качество продуктов питания. Хром — необходимый микроэлемент, участвующий в углеводном обмене как кофактор инсулина. Однако в повышенных количествах (ПДК составляет 0,1 *мг/кг*), особенно хром (VI), токсичен [1]. Литературные данные по определению микроколичеств хрома в пищевых продуктах немногочисленны. Так, для определения общего хрома используют атомно-абсорбционный метод [2], а для хрома (VI) — фотометрический метод с дифенилкарбазидом [3]. Однако метод мало чувствителен ($\varepsilon = 4{,}9 \cdot 10^4$) и избирателен.

Экстракционно-фотометрические методы с применением основных красителей отличаются чувствительностью и избирательностью. Для определения хрома в почвах, растениях и

промстоках ранее нами были применены основные красители трифенилметанового [4-6], родаминового [7,8] и др. рядов.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения красителя тиазинового ряда – метиленового голубого (МГ) для определения микрограммовых количеств хрома в молоке и молочных продуктах.

Экспериментальная часть

Раствор хрома (VI) готовили растворением точной навески $K_2Cr_2O_7$ (высушенного при 140°С) в воде. Раствор красителя готовили по навеске препарата МГ марки "для микроскопии" в воде. Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16", а pH растворов – на потенциометре "ЛПУ-01" со стеклянным электродом.

Для выбора экстрагента были испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси. Опыты показали, что лучшими экстрагентами являются бинарные смеси дихлорэтана с бензолом (2:1) и дихлорэтана с толуолом (3:1). Далее была применена смесь дихлорэтана с толуолом (3:1), т.к. ОП холостого опыта при этом почти равняется нулю, и толуол менее токсичен, чем бензол. Максимальное светопоглощение экстрактов ионного ассоциата наблюдается при длинах волн $\lambda = 656\text{-}664$ *нм*. Далее измерения проводили при длине волны 660 *нм*. Хром (VI) практически полностью извлекается из 1-2 М HCl растворов (рис.1) в присутствии $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ до $3{,}12 \cdot 10^{-4}$М красителя однократной экстракцией. Фактор извлечения составляет $R = 0{,}97$.

Экстракционное равновесие создается в течение 0,5 *мин*. Оптическая плотность ионного ассоциата сохраняется в течение 36 *ч*. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрациях хрома 0,125-4,0 *мкг/мл*. Среднее значение кажущегося коэффициента молярного погашения равно $\varepsilon = (9{,}3 \pm 0{,}4) \cdot 10^4$. Исследовано влияние сопутствующих хрому многих элементов. Определению 2 *мкг* хрома не мешают: $1{,}3 \cdot 10^4$ – кратные количества Cu, Fe, $5{,}8 \cdot 10^3$ – кратные Zn, Cd, Al, $1{,}3 \cdot 10^3$ – кратные Pb, $3{,}6 \cdot 10^2$ – кратные Ge (VI). Определению хрома мешает никель.

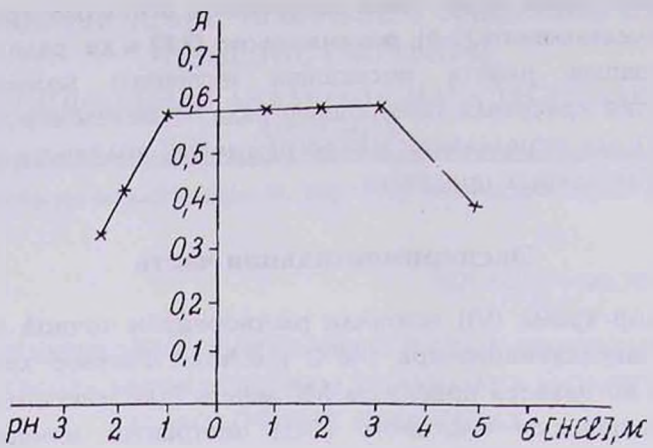


Рис.1. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата хрома (VI) с МГ от концентрации соляной кислоты. λ=660 *нм*, в = 0,1 *см*, [Cr(VI)] = $3{,}84 \cdot 10^{-5}$М.

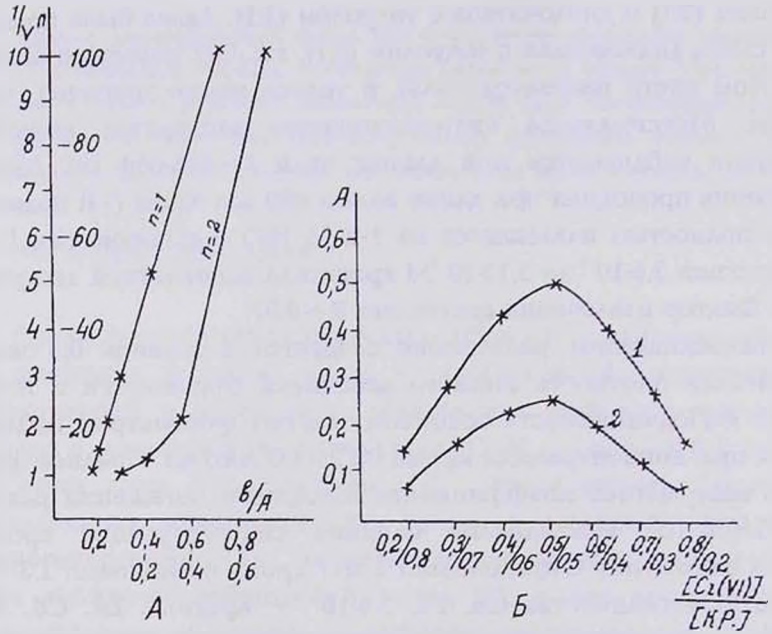


Рис.2. Определение мольного отношения хрома (VI) и катиона красителя в ионном ассоциате: А — методом прямой линии Асмуса, Б — методом изомолярных серий. Общая мольная концентрация: 1. $7{,}68 \cdot 10^{-4}$М; 2. $3{,}84 \cdot 10^{-4}$М.

Методами Асмуса (рис.2,А) и изомолярных серий (рис.2,Б) установлено, что мольное отношение хрома (VI) к катиону красителя в ионном ассоциате равно 1:1. Состав ионного ассоциата можно представить так: $[МГ]^+[HCrO_4]^-$

На основании полученных данных нами разработана методика, которая успешно применена для определения хрома в продажном молоке, сметане и твороге. Окисление хрома (III) до хрома (VI) проводили с помощью пероксида водорода [4]. Предварительную обработку молока проводили по [9].

Определение хрома в молоке

Пробу молока (10 *мл*) выпаривают на водяной бане в фарфоровой чашке досуха, обугливают, приливают 1 *мл* конц. HNO_3, выпаривают, затем прокаливают в муфельной печи при 450-500°С. К сухому остатку добавляют 5-7 *мл* 1 М раствора КОН, 0,4-0,5 *мл* 3% раствора H_2O_2, раствор нагревают до 70-80°С 5-10 *мин*, выпаривают досуха, приливают 5-7 *мл* воды, снова упаривают досуха. Затем добавляют 1 М раствора HCl, нагревают до 60-70°С, фильтруют и в мерной колбе емкостью 25 *мл* доливают до метки 1 М HCl.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (3 *мл*) приливают 1,5 *мл* HCl, 0,4 *мл* 0,1% раствора МГ, 5 *мл* смеси дихлорэтана с толуолом (3:1). После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстракта при длине волны $\lambda = 660$ *нм*, в = 0,1 *см*. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в сметане и твороге

Навеску сметаны (10 *г*) или творога (10 *г*) в корундовом или фарфоровом тигле обугливают на плите, приливают 1 *мл* конц. HNO_3, выпаривают, затем прокаливают в муфельной печи при 450-500°С. Далее определение хрома продолжают по вышеописанной методике для определения хрома в молоке.

Результаты приведены в таблице.

Таблица

Определение хрома в молоке, сметане и твороге. Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок (P = 0,95; *n* = 6).

Объект	Хром, *мкг*		$S_r \cdot 10^{-2}$	$\Delta\overline{C}_x \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, *мкг*
	введено	найдено		
Молоко	–	–	–	–
	5,0	5,10	0,37	5,10±0,040
	10	9,88	0,36	9,88±0,038
Сметана	–	–	–	–
	5,0	5,13	0,50	5,13±0,30
	10	10,10	0,90	10,10±0,015
Творог	–	–	–	–
	5,0	4,92	0,81	4,9210±0,042
	10	9,94	0,41	9,94±0,043

Разработанный нами метод отличается чувствительностью и избирательностью. Метод прост и доступен для применения в заводских лабораториях.

ՔՐՈՄԻ Է-ՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ– ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՊՈՒՅՏՈՎ ԿԱԹԻ ՄԵՋ ԵՎ ԿԱԹՆԱՄԹԵՐՔՆԵՐՈՒՄ

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քրոմի (VI) որոշման հնարավորությունը՝ թիազինային շարքի ներկանյութ մեթիլենային կապույտով: Հաստատված են առաջացած իոնական ասոցիատի լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները և այլն: Մեթոդը կիրառվել է վաճառքի կաթի, թթվասերի և լոռի մեջ քրոմի միկրոքանակների որոշման համար:

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM BY METHYLENES BLUE IN MILK AND MILK PRODUCTS

Zh. M. ARSTAMYAN

The reaction of chromium(VI) ion with methilene blue basic dye in the solutions of hydrocloric acid has been studied.

The optimal conditions for extraction of the ion associate, the acidity of the solution, the dye concentration, the limits of Lamberth-Beer law compliance have been determined.

The method used for determination of small amounts of chronium in milk, sour cream and curds.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Шапошников А.А., Габрук Н.Г.* // Молочная пром., 1994› №6, с.26

[2] Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1988, с.146.

[3] *Rowe C.* // J. Food analysis by atomic absorption. L., 1973, p.44.

[4] *Арстамян Ж.М., Шамилян К.А.* // Уч.зап.ЕГУ, 1988, №1, с83.

[5] *Арстамян Ж.М., Акопян С.В.* // Межвуз.сб.ЕГУ, химия и хим. технология, 1983, вып.2, с.64.

[6] *Арстамян Ж.М.* // Уч.зап.ЕГУ, 1986, №1, с.101.

[7] *Арстамян Ж.М., Каринян Р.С.* // Арм.хим.ж., 1990, т.43, №7, с.442.

[8] *Арстамян Ж.М.* // Уч.зап.ЕГУ, 1989, №2, с.77.

[9] *Barua S., Garg B.S., Singh R.P., Singh I.* // L. Indiom Chem. Soc., v.60, №1, p.64.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.473.2:547.789.1

СИНТЕЗ КАРБОЦИКЛОСПИРОБУТАНОЛИДОВ

Р. А. КУРОЯН, С. А. ПОГОСЯН и Н. П. ГРИГОРЯН

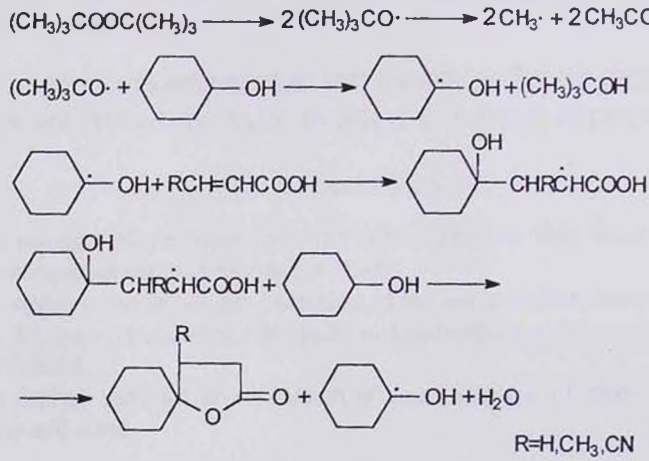
Институт тонкой органической химии А.Л.Мнджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 VIII 1995

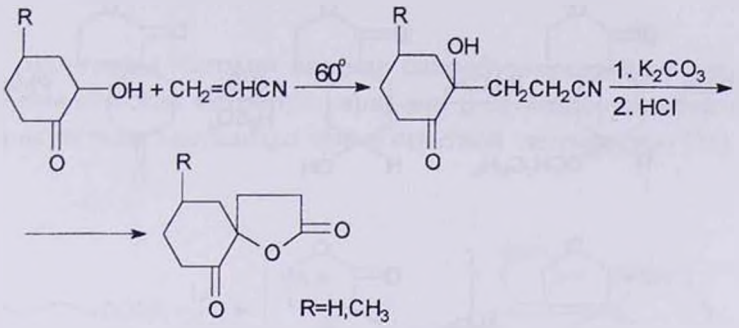
Систематизированы и обобщены данные о методах синтеза спироциклических соединений, в которых кольца бутанолида или бутенолида сочленены с карбоциклами. Приведены их биологические свойства.

Настоящий обзор является продолжением предыдущего [1], в котором обобщены данные о методах синтеза гетероциклоспиробутанолидов.

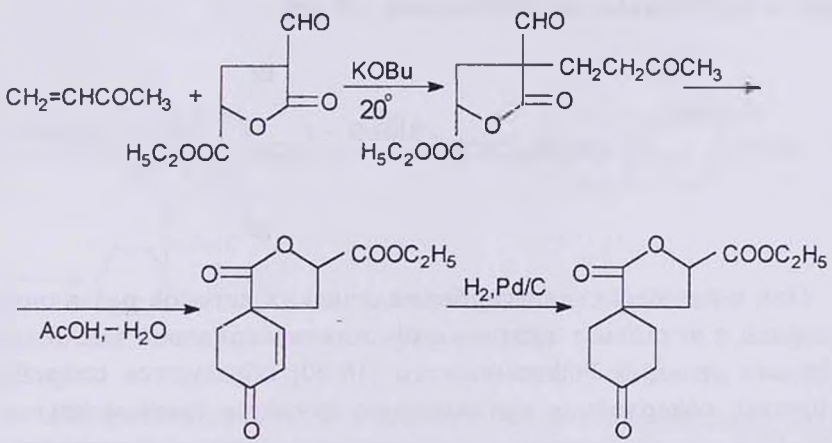
Одним из первых методов синтеза карбоциклоспиробутанолидов является присоединение циклогексанола к α,β-непредельным кислотам [2,3] или акрилонитрилу [4]. Установлено, что реакция протекает по свободнорадикальному цепному механизму по схеме:



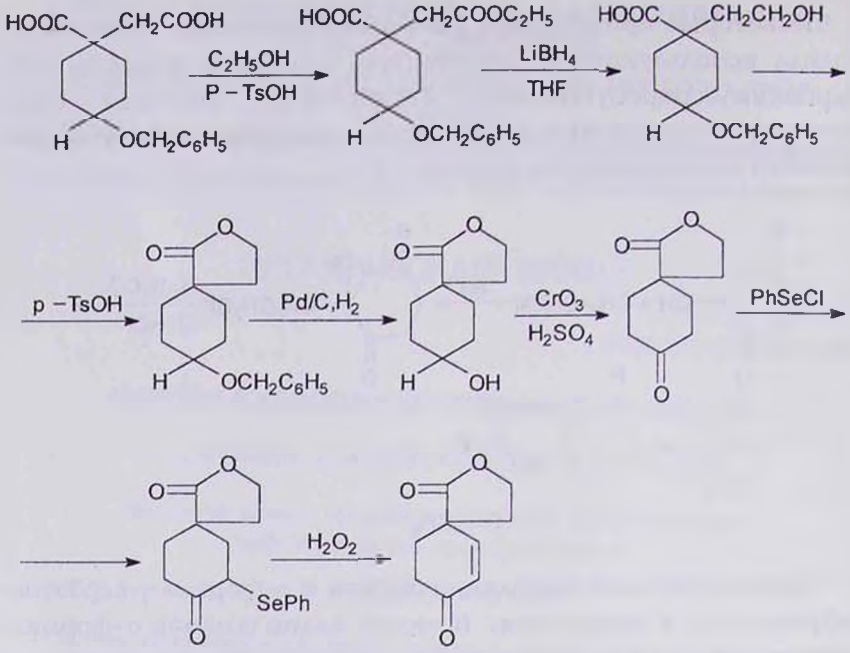
Некоторые производные указанного циклогексанспиробутанолида используются в композициях душистых веществ [5,6]. Карбоциклоспиробутанолиды аналогичного строения были получены цианэтилированием незамещенного и 4-метилзамещенного 2-оксициклогексанонов [7,8].



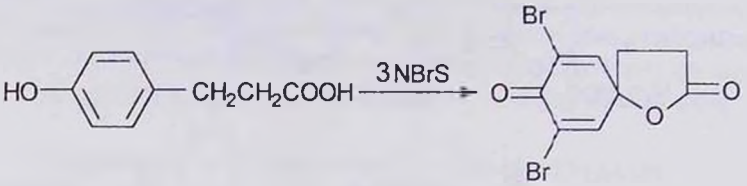
Присоединением метилвинилкетона к α-формил-γ-карбэтоксибутанолиду в присутствии бутилата калия получен α-формил-α-бутанон-3-ил-γ-карбэтоксибутанолид.Внутримолекулярная альдольная конденсация последнего в присутствии ацетата пиридиния приводит к непредельному спиробутанолиду, восстановление которого — к 3-карбэтокси-1,8-диоксо-2-оксаспиро/4,5/декану [9].



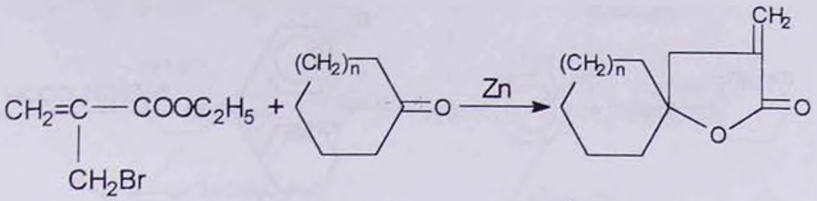
Исходя из этилового эфира (4-бензилокси-1-карбоксициклогексил) уксусной кислоты, разработан способ получения 1,8-диоксо-2-оксаспиро /4,5/ дец-6-ена [10].



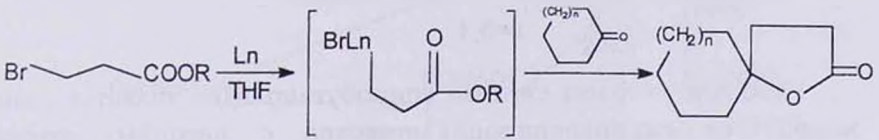
Аналогичные превращения проведены также с 4-бензилокси-1-карбокси-1-циклогексанпировиноградной кислотой [11]. Известны работы, в которых окислением N-бромсукцинимидом или кислородом β-(р-оксифенил) пропионовая кислота превращена в карбоциклоспиробутанолид [12-15].



При взаимодействии карбоциклических кетонов различного строения с этиловым эфиром α-бромметилакриловой кислоты в условиях реакции Реформатского [16-20] образуются спиробутанолиды, содержащие метиленовую группу в третьем поколении. При использовании ароматических кетонов полученные спиробутанолиды проявляют нейролептическое и спазмолитическое свойства [19-20].

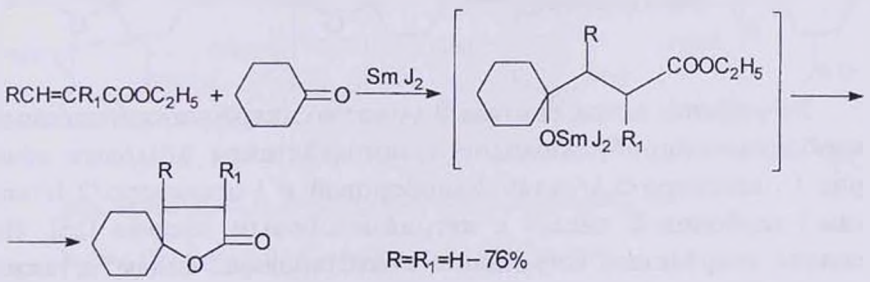


Доступным методом синтеза спиробутанолидов является реакция циклических кетонов с эфирами β-бромпропионовой кислоты в присутствии лантанидов при комнатной температуре [21].



R=CH_3,C_2H_5; Ln=La,Ge,Md,Sm; n= 0,1

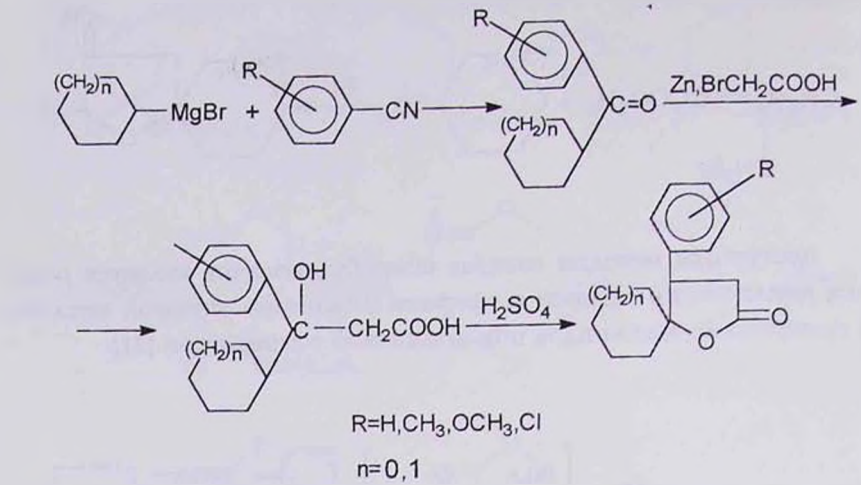
Аналогичная реакция проведена также с производными акриловой кислоты в присутствии самарийдийодида [22].



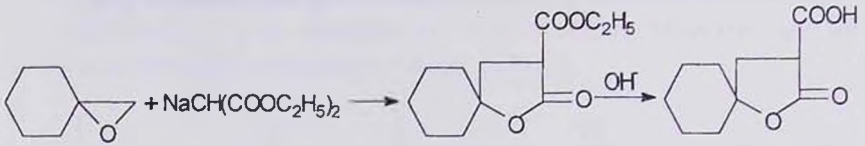
R=R_1=H – 76%

R=R_1=CH_3 – 63%

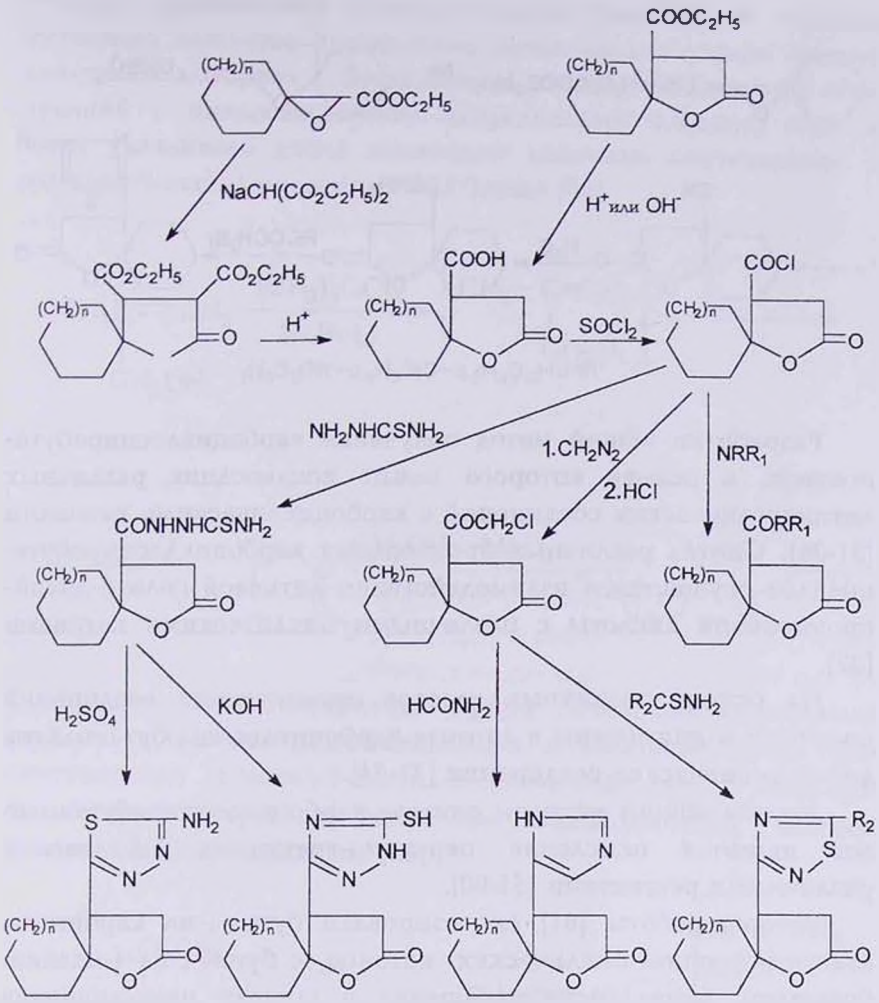
Исходя из циклоалкилмагнийбромида и замещенных бензонитрилов получены спиробутанолиды, содержащие в четвертом положении ароматическую группу [23].



Удобным методом синтеза спиробутанолидов является взаимодействие оксиранспироциклогексана с натриймалоновым эфиром, в результате которого получен циклогексанспиробутанолид, содержащий в третьем положении сложноэфирную группу, гидролизующуюся в 2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декан-3-карбоновую кислоту [24].



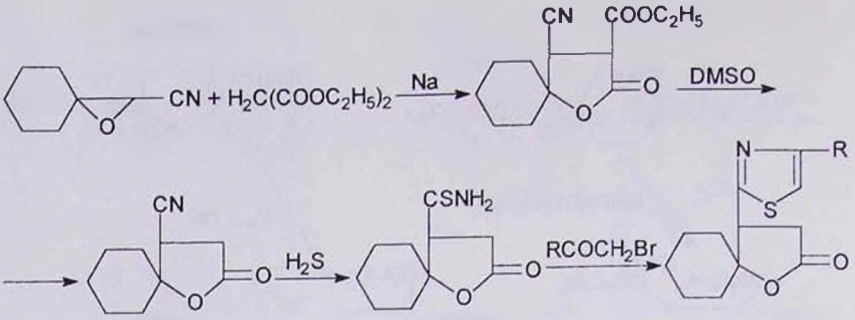
Разработан метод синтеза 3,4-диэтоксикарбонилзамещенных карбоциклоспиробутанолидов взаимодействием этиловых эфиров 1-оксаспиро/2,5/октан-2-карбоновой и 1-оксаспиро/2,4/гептан-2-карбоновой кислот с натриймалоновым эфиром [25]. На основе полученных соединений синтезированы амиды, а также тиазол, имидазол, тиадиазол- и триазолсодержащие карбоциклоспиробутанолиды [26-29].



$R=R_1=H$; $R=H, R_1=C_6H_5, CH_2C_6H_5$; $R=R_1=CH_3, C_2H_5, (CH_2CH_2)_2O$

$R_2=NH_2, CH_3, C_6H_5, n=0$; $R_2=NH_2, CH_3, C_6H_5,$, $n=1$;

Изучено также взаимодействие глицидного нитрила 1-оксаспиро/2,5/октан-2-карбоновой кислоты с натриймалоновым эфиром. На основе полученного 3-этоксикарбонил-4-циано-2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декана синтезированы тиазолзамещенные карбоциклоспиробутанолиды [30].



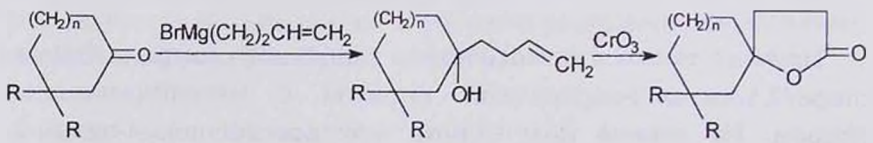
R=CH_3,C_6H_5,p−ClC_6H_4,p−$NO_2C_6H_4$

Разработан общий метод получения карбоциклоспиробутанолидов, в основе которого лежит конденсация различных литийорганических соединений с карбоциклическими кетонами [31-36]. Синтез различных производных карбоциклоспиробутанолидов осуществлен взаимодействием литиевой соли β-литийпропионовой кислоты с различными циклическими кетонами [32].

На основе различных классов органических соединений получены и применены в синтезе карбоциклоспиробутанолидов литийорганические соединения [37-54].

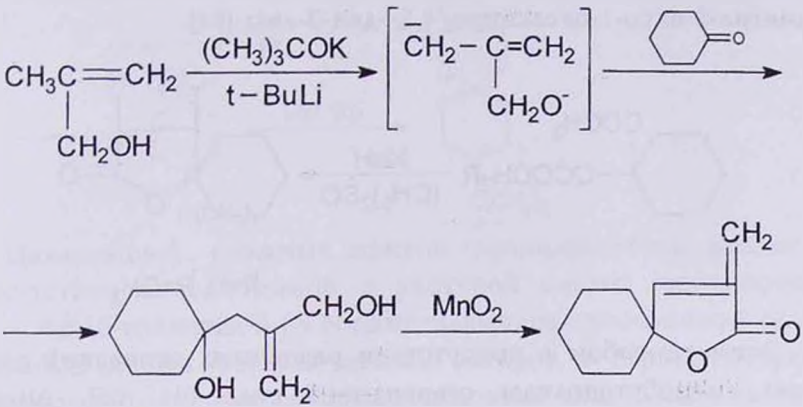
Другим общим методом синтеза карбоциклоспиробутанолидов является окисление первично-третичных 1,4-гликолей различными реагентами [55-60].

Авторы работы [61] синтезировали бутен-1-ил карбинолы взаимодействием циклических кетонов с бутен-1-ил-4-магнийбромидом, затем без превращения в гликоли ненасыщенная связь была окислена оксидом хрома (VI), в результате синтезированы спиробутанолиды.

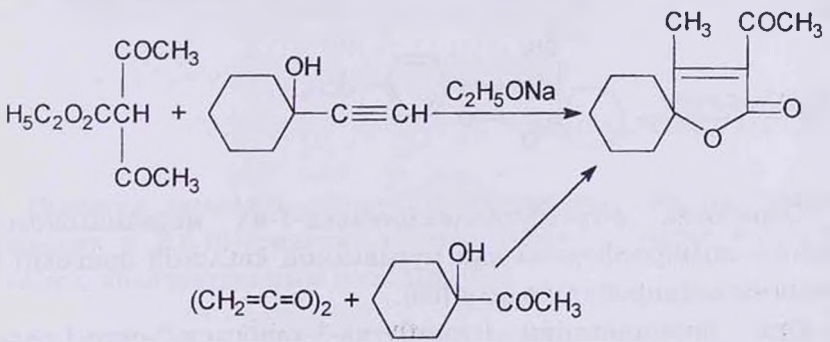


R=H,CH_3; n=1; R=H, n=2

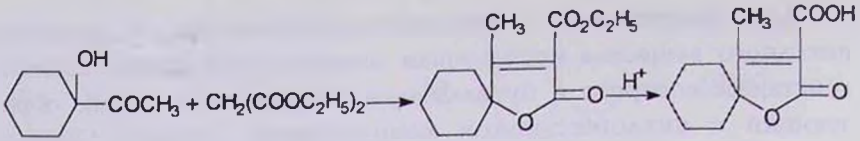
Для получения α-метиленспиробутанолида в качестве исходного вещества использован металлиловый спирт, взаимодействием которого с бутиллитием получается дианион, образующий с циклогексаноном непредельный 1,4-диол. Окислением указанного диола диоксидом марганца синтезирован 3-метилен-2-оксо-1-оксаспиро /4,5/декан [62].



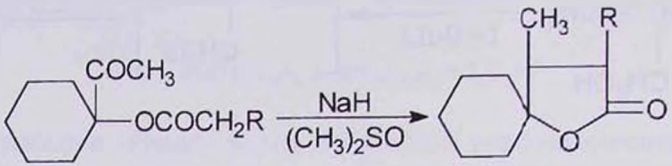
Конденсацией этилового эфира α-ацетилацетоуксусной кислоты с 1-этинилциклогексанолом в основной среде был синтезирован 4-метил-3-ацетил-2-оксо-1-оксаспиро /4,5/дец-3-ен, который получается также при взаимодействии 1-ацетилциклогексанола и дикетена [63].



Этот спиробутанолид получен также взаимодействием 1-ацетилциклогексанола и диэтилового эфира малоновой кислоты [63, 66].

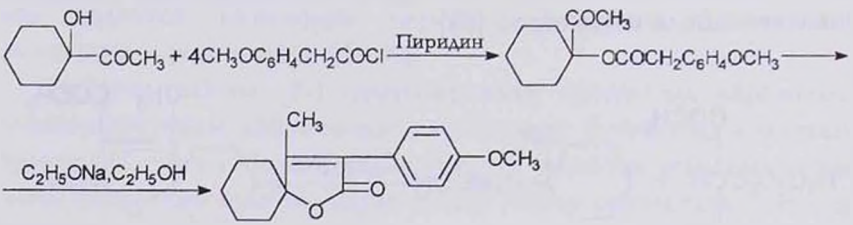


Другие авторы на основе 1-ацилокси-1-ацетилциклогексанов в присутствии гидрида натрия синтезировали 3-метил- и 3,4-диметил-2-оксо-1-оксаспиро/4,5/-дец-3-ены [64].



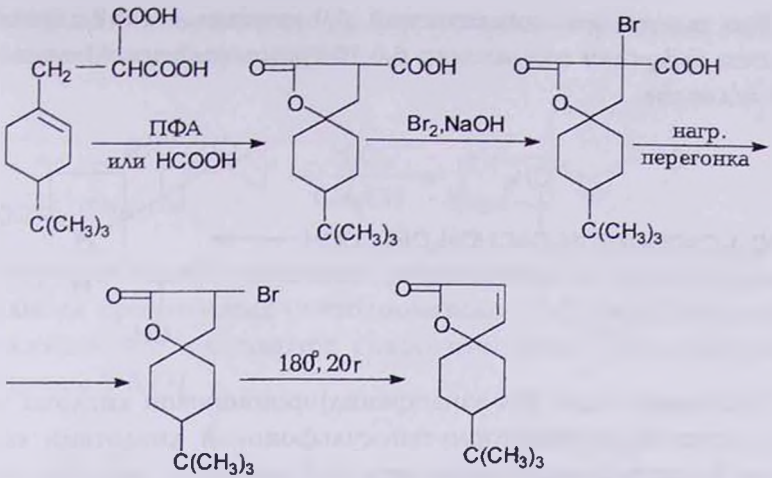
R=H, R=CH_3

Этим способом в присутствии различных оснований получены спиробутенолиды стероидного ряда [64, 65]. Другой способ синтеза спиробутенолидов состоит в конденсации 1-ацетилциклогексанола с хлорангидридом 4-метоксифенилуксусной кислоты в пиридине с дальнейшим кипячением в присутствии алкоголята натрия [67].

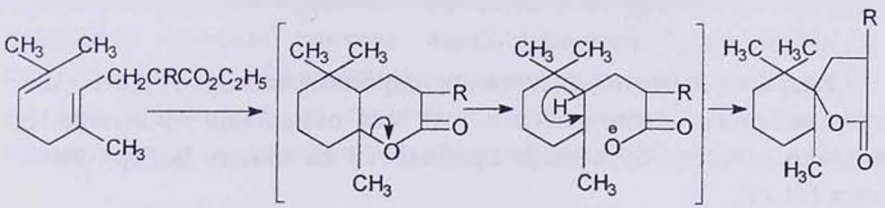


Обработка 4-третбутилциклогексен-1-ил метилмалоновой кислоты полифосфорной или муравьиной кислотой приводит к циклогексанспиробутанолиду [68].

При бромировании 4-третбутил-3-карбокси-2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декана с последующей перегонкой и обработкой в щелочной среде образуется 4-третбутил-2-оксо-1-оксаспиро/4,5/дец-3-ен.

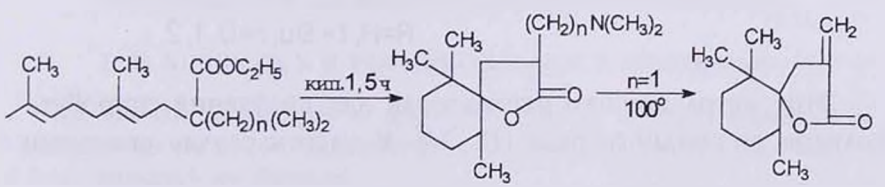


Циклизацией сложных эфиров геранилуксусных кислот в присутствии смеси соляной и уксусной кислот синтезированы 6,6,10-триметил-3-(N,N-диметиламиноалкил)-2-оксо-1-оксаспиро/4,5/деканы [69]. По мнению авторов, в первую очередь образуются β-лактоны, которые в условиях циклизации превращаются в более устойчивые спиро-γ-лактоны за счет разрыва С-О связи перециклизации по следующей схеме:

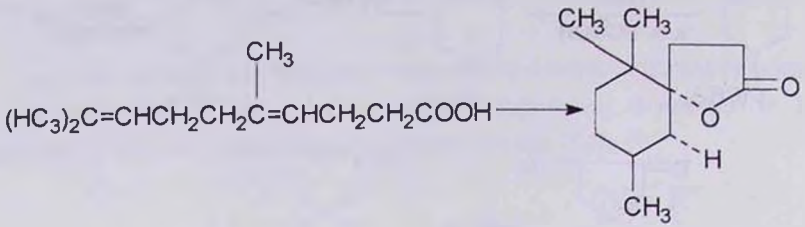


$R=(-CH_2)_nN(CH_3)_2$; n= 1, 2, 3

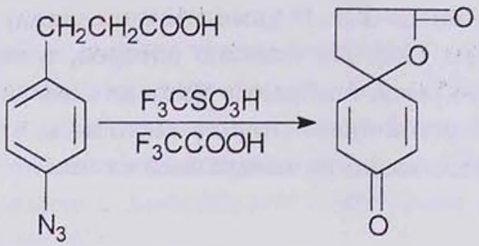
Попытка выделить аминоспиробутанолид при нагревании приводит к 6,6,10-триметил-3-метилен-2-оксо-1-оксаспиро/4,5/-декану с количественным выходом [69].



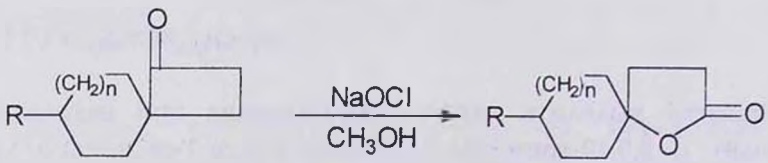
Эти же авторы циклизацией 5,9-диметилдека-4,8-диеновой кислоты получили цис-изомер 6,6,10-триметил-2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декана.



При циклизации β(4-азидофенил)пропионовой кислоты трифторуксусной и трифторметаносульфоновой кислотами образуется 8-амино-2-оксо-1-оксаспиро/4,5/декадиен, гидролиз которого приводит к 2,8-диоксо-1-оксаспиро/4,5/декадиену [70].



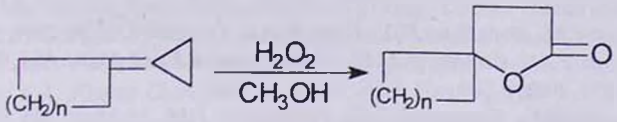
Разработан метод получения карбоциклоспиробутанолидов, суть которого заключается в том, что окисление производных карбоциклоспиробутанонов проводится по методу Байера-Вилигера [71,72].



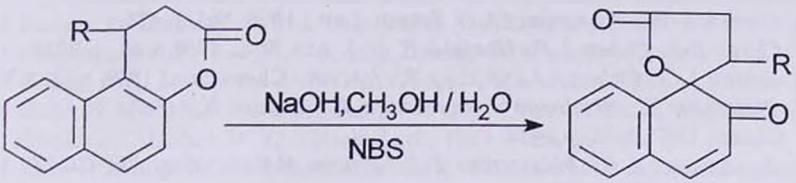
R=H, t−Bu; n=0,1,2

Этот метод широко использован для получения спиробутанолидов стероидного ряда [73, 74]. В другом случае окисление

циклопропилиденкарбоциклов осуществлено перекисью водорода в среде бензонитрила [75].



Изучено также щелочное расщепление и одновременное окисление производных бензохроманона 11-бромсукцинимидом и показано, что получаются спиро/нафтален-1,2-тетрагидрофуран/дионы [76,77].



R=H,C_6H_5

Таким образом, систематизированы и обобщены до сих пор известные методы синтеза карбоциклоспиробутанолидов, в которых карбоциклы спиросвязаны во всех возможных положениях бутанолида, но следует отметить, что биологическому исследованию подвергнуты не все соединения этого ряда.

ԿԱՐԲՈՑԻԿԼՈՍՊԻՐՈԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ս. Հ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Ն. Պ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Համակարգվել և ընդհանրացվել են այնպիսի սպիրոցիկլիկ միացություններրի սինթեզին վերաբերող տվյալները, որոնցում բուտանոլիդի կամ բուտենոլիդի օղակները համակցված են կարբոցիկլերի հետ:

SYNTHESES OF CARBOCYCLOSPIROBUTANOLIDES

R. H. KUROYAN, S. H. POGHOSSYAN and N. P. GRIGORYAN

The methods of synthesis of spirocyclic systems, in which butanolide or butenolide rings are coupled with carbocycles are reviewed. The biological activity of these compounds are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.24.

[2] *Никишин Г.И., Воробьев В.Д., Петров А.Д.* // ДАН СССР, 1961, т.136, с.360.

[3] *Никишин Г.И., Спектор С.С., Глуховцев В.Г.* // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1971, №2, с.389.

[4] *Глуховцев В.Г., Спектор С.С., Никишин Г.И.* // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, №7, с.1592.

[5] Пат. 3306798 (1984). Германия // С. А. 1985, v.102, №6183h.

[6] Пат. 105157 (1984). Европа // С. А. 1984, v.101, №54942f.

[7] *Colange I., Veginay V.* // Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, №11, p.3140.

[8] *Colange I., Brison P.* // Bull. Soc. Chim. Fr., 1962, №1, p.175.

[9] *Plieninger H., Ege G., Fischer H., Hofmann W.* // Chem. Ber., 1961, Bd.94, s.2106.

[10] *Plieninger H., Gramlich W.* // Chem. Ber., 1978, Bd.111, s.1944.

[11] *Gramlich W., Plieninger H.* // Tetrah. Lett., 1978, №5, p.475.

[12] *Corey E-J., Cohen L.F., Haefel L.F.* // J. Am. Soc., 1959, v.81, p.2225.

[13] *Schmir L.G., Cohen A.L., Witkop B.* // J. Am. Chem. Soc., 1959, v.81, p.2228.

[14] *Natsuura T., Nishinaga A., Matsuko K., Omura K., Oishi Y.* // J. Org. Chem., 1967, v.32, p.3457.

[15] *Володькин А.А., Малышева Р.Д., Ершов В.В.* // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1982, №7 с.1954.

[16] *Locffler A., Prott R.D., Pucknat I., Gelbat G.* // Dreiding-Chimia, 1969, v.23, p.413.

[17] *Mattes H., Benezza C.* // Tetrah. Lett., 1985, №26, p.5694.

[18] *Ohler E., Reininger K., Schmidt U.* // Angew. Chem., 1970, v.82, p.480.

[19] *Koiocouris N.M., Fytas G., Branet C., Layckx M.* // Chem. Chron., 1986, v.15, p.185.

[20] *Lehman I., Rasche T.* // Arch. Pharm., 1985, Bd. 318, s.763.

[21] *Fukuzawa S., Fujinami T., Sakai S.* // J Chem. Soc., Chem. Comm., 1986, №6, p.475.

[22] *Fukuzawa S., Nakanishi A., Fujinami T., Sakai S.* // J Chem. Soc., Chem. Comm., 1986, №8, p.642.

[23] *Tratsas G., Costakis E., Foscolos G.* // Pract. Acad. Athenon (Fr.)., 1982, v.57, p.529.

[24] Пат. 75135073 (1974) Япония // С. А. 1976, v.84, №150486m.

[25] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П. Алексанян М.С., Карапетян А.А., Линдеман С.В., Стручков Ю.Т.* // ХГС. 1991, №1, с.28.

[26] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П.* // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №6, с.364.

[27] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П.* // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №3, с.158.

[28] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П. Чачоян А.А., Гарибджанян Б.Т., Сукиасян Р.С.* // Хим. фарм. журн., 1991, т.25, с.54.

[29] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П.* // ХГС., 1995, с.120.

[30] *Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П.* // ХГС., 1991, №8, с.1027.

[31] *Greger P.L.* // J. Org. Chem., 1972, v.37, p.1907.

[32] *Caine D., Frobese A.S.* // Tetrah. Lett., 1978, №10, p.883.

[33] *Caine D., Frobese A.S.* // Tetrah. Lett., 1978, №52, p.5167.

[34] Пат. 75135075 (1974) Япония // С. А. 1976, v.84, №59167x.

[35] *Shishido K., Hiroja K., Fukumoto K.* // Tetrah. Lett., 1978, №27, p.971.
[36] *Drury C., Troy S.L.* // Synth. Comm., 1980, v.10, p.751.
[37] *Bodor A., Schwartz A., Gergely A.* // Rev. Chim. Rom., 1987, v.38, p.200.
[38] *Cella I.A., Brown E.A., Buetner R.R.* // J. Org. Chem., 1959, v.24, p.743.
[39] *Arth C.E., Schwan S., Soret L.H., Clitzen M.* // J. Med. Chem., 1963, v.6, p.617.
[40] *Leland I.C.* // J. Med> Chem., 1966, v.9, p.602.
[41] *Meyeis A.I., Knaus G.* // Tetrah. Lett., 1974, №14, p.133.
[42] *Meyata O., Schmidt R.R.* // Tetrah. Lett., 1982, №23, p.1793.
[43] *Ladlow M., Pattenden G.* // Synth. Comm., 1984, v.14, p.11.
[44] *Carlson R.M., Delane I.C., Lin L.T.* // Synth. Comm., 1985, v.15, p.657.
[45] *Carlson R.M., Oyler A.R.* // J. Org. Chem., 1976, v.41, p.4065.
[46] *Carlson R.M., Oyler A.R.* // Tetrah. Lett., 1975, v.47, p.4099.
[47] *Ray I.K., Harvey R.G.* // J. Org. Chem., 1982, v.47, p.3335.
[48] *Harvey R.G., Corter C.* // J. Org. Chem., 1987, v.52, p.283.
[49] *Jacobson R.M., Lahm G., Clader J.W.* // J. Org. Chem., 1980, v.45, p.395.
[50] *Barbier P., Benezza C.* // J. Org. Chem., 1983, v.48, p.2705.
[51] *Kozikowaki A.P., Yon Y.* // J. Org. Chem., 1980, v.45, p.2236.
[52] *Witiak D.T., Dubay W.* // J. Org. Chem., 1987, v.52, p.2324.
[53] *Black H.T., Dubay W., Tully P.S.* // J. Org. Chem., 1988, v.53, p.5922.
[54] *Black H.T., Dubay W.* // Tetrah. Lett., 1987, №28, p.4787.
[55] *Peter W., Helga M., Penninger I., Lutz W.* // Tetrah. Lett., 1987, v.43, p.5287.
[56] *Eaton P.E., Cooper G.E., Johnson R.C., Mueller R.H.* // J. Org. Chem., 1972, v.37, p.1623.
[57] *Bhanot O.S., Das T.K., Gupta J., Suri H.s., Dutta P.C.* // J. Org. Chem., 1977, v.42, p.1623.
[58] *Hess H.J.* // J. Org. Chem., 1962, v.27, p.1096.
[59] *Nickisch K., Bitter D., Laurent H., Losert W., Schensel J., Naschino Y., Schllinger E., Wiechert R.* // J. Med. Chem., 1987, v.8, p.1403.
[60] Пат. 1369960 (1964). Франция // С. А. 1965, v.62, №4096a.
[61] *Schlecht M.F., Ho.Yin Kin.* // Tetrah. Lett., 1985, v.26, №2, p.127.
[62] *Carlson R.M.* // Tetrah. Lett., 1978, №2, p.211.
[63] *Lacey R.* // J. Chem. Soc., 1960, v.7, p.3153.
[64] *Lehman H.G.* // Angew. Chem,m 1965, Bd.77, s.808.
[65] Пат. 6412872 (1965). Нидерланды // С. А. 1965, v.63, №16429e.
[66] *Аветисян А.А., Татевосян Г.Е., Мангасарян У.А., Мацоян С.Г., Дангян М.Т.* // ЖОХ, 1970, т.6, с.962.
[67] *Аветисян А.А., Джагацанян А.Н., Баятян Б.Э., Дангян М.Т.* // Арм. хим. ж., 1975, т.28, с.819.
[68] *Ricard P., Moulines.* // Bull. chim. Fr., 1974, №9-10, p.2256.
[69] *Яновская Л.А., Черкасова Р.Н., Богданов В.С., Коденцев В.И.* // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1987, №, с.1068.
[70] *Abramovitch R.A., Hawi A., Rodriguez J.A.R., Trombetta T.R.* // J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1986, №4, p.283.
[71] *Bogdanowicz J.M., Ambelang T., Troct B.M.* // Tetrah. Lett., 1973, v.95, p.5321.
[72] *Trost B.M., Bogdanowicz J.M.* // J/ Am. Chem. Soc., 1973, v.95, p.5321.
[73] Пат. 4076708 (1978). США // С. А. v.89, №110119r.
[74] Пат. 4079054 (1978). США // С. А. v.89, 1978, №110124p.
[75] *Marsel B., Alian M., Arlette T.* // Tetrah. Lett., 1982, №23, p.3691.
[76] *Berney D., Schuh K.* // Helv. Chim. Acta, 1978, v.61, p.1399.
[77] *Berney D., Schuh K.* // Helv. Chim. Acta, 1980, v.63, p.918.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 547.437

STUDIES OF THE REACTIONS OF ZIRCONIUM TETRAKIS(ACETYLACETONATE) IN ALCOHOLS MEDIA

S. G. GRIGORYAN, L. H. RASHIDYAN, S. V. ARAKELOVA, N. E. MKRTICHAN, A. M. ARZUMANYAN and A. L. MANUKYAN

Armenian Institute of Applied Chemistry-"ARIAC", 70 Bagratunyats Ave., 375029, Yerevan, Republic of Armenia

(Received March 10, 1998)

ABSTRACT. The reactions of zirconium tetrakis(acetylacetonate) in alcohols media have been studied. It has been shown that with the primary alcohols: n-butanol, iso-butanol, ethylene glycol, 2-methoxyethanol the zirconium alkoxides, containing at least one acetylacetonate group, are formed. Reaction with iso-propyl alcohol results in the formation of a stable cluster soluble both in polar and non-polar solvents, containing stabilizing acetylacetonate ligands. Heat treatment of the cluster due to the X-ray diffraction analysis leads to the formation of zirconium dioxide of cubic symmetry. The scheme of the reactions has been put forward that includes subsequent catalytic reactions, taking place in co-ordination sphere of zirconium. The reactions comprise the exchange of alkoxide ligands, hydride shift that results in the reduction of acetylacetone into pentanediol-1,4 with simultaneous formation of aldehyde. The zirconium precursors thus obtained were used in sol-gel process of preparation of ferroelectric lead zirconate titanate(PZT) thin films.

INTRODUCTION

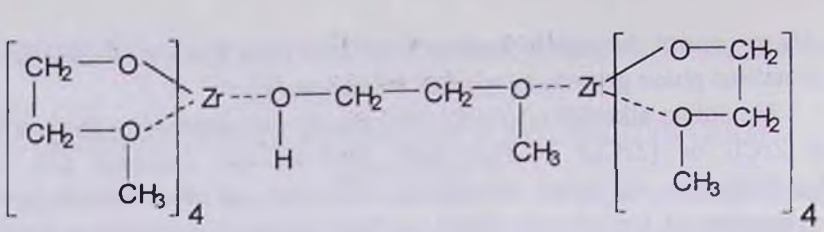
The considerable interest to the chemistry of zirconium-organic compounds particularly alkoxides can be explained by the progress for recent decade of chemical methods of preparation of ferroelectric thin films of crystalline structure. The structure of the alkoxides in the solution has significant influence on the initial stages of crystallization of ferroelectric films. The proper selection of alkoxides makes it easy not

only to control the stoichiometry of the thin films but also facilitates the crystalline phase growth on selected substrates [1].

Zirconium alkoxides (alcoholates) usually are prepared by the reaction of $ZrCl_4$ or $[ZrCl_6]$ $2C_2H_5N$ with alcohols and ammonia [2]. The disadvantages of using zirconium alkoxides in the technology of preparation of ferroelectric films are their extreme reactivity as well as tendency to hydrolysis in air. Nesmeyanov and coworkers described a method of preparation of zirconium alkoxides based on the exchange reaction of zirconium tetrakis(acetylacetonate) with alcohols, particularly with n-propyl, iso-propyl, n-butyl, and benzyl alcohols [3-5]. The authors assigned the tetralkoxide structure to the products of the exchange reaction with n-butyl and benzyl alcohols and structure with mixed ligands to the products of the reaction with n-propyl and iso-propyl alcohols, basing only on the elementary analysis data. The objective of the present work is to study regularities of the reactions of zirconium tetrakis(acetylacetonate) in alcoholic media as well as to develop methods of preparation of active precursors for synthesis of ferroelectric films in sol-gel process.

Results and discussions

It has been found that zirconium tetrakis(acetylacetonate)- $Zr(acac)_4$ is an active reagent for preparation of ferroelectric thin films. The pure reagent useful for preparation of PZT films has been prepared by recrystallization of the initial reagent grade $Zr(acac)_4$ from absolute iso-propyl alcohol. It appears to be a useful and stable reagent for preparation *in situ* of different zirconium alkoxides. Regularities of the reactions of $Zr(acac)_4$ in alcoholic media have been studied, and, depending on alcohol's nature, zirconium alkoxides of different composition have been obtained. On the basis of ^1H NMR and IR spectral data it has been established that the main product of the reaction of $Zr(acac)_4$ in 2-methoxyethanol environment is alkoxide of the following composition $Zr(OCH_2CH_2OCH_3)_3(acac)$. The complexes of the same structure have been obtained in the case of *n*-butyl and *iso*-butyl alcohols. ^1H NMR and IR spectral analysis data are in good accordance with the elementary analysis data for synthesized compounds. Zirconium (2-methoxy-ethanolato-O,O'), without acetylacetonate ligands, has been obtained by chemical exchange of OR groups in $Zr(OR)_4$ by 2-methoxyethanolate groups. ^1H NMR, IR spectral and elementary analysis data show that the dimmer form of the compound is the most feasible:



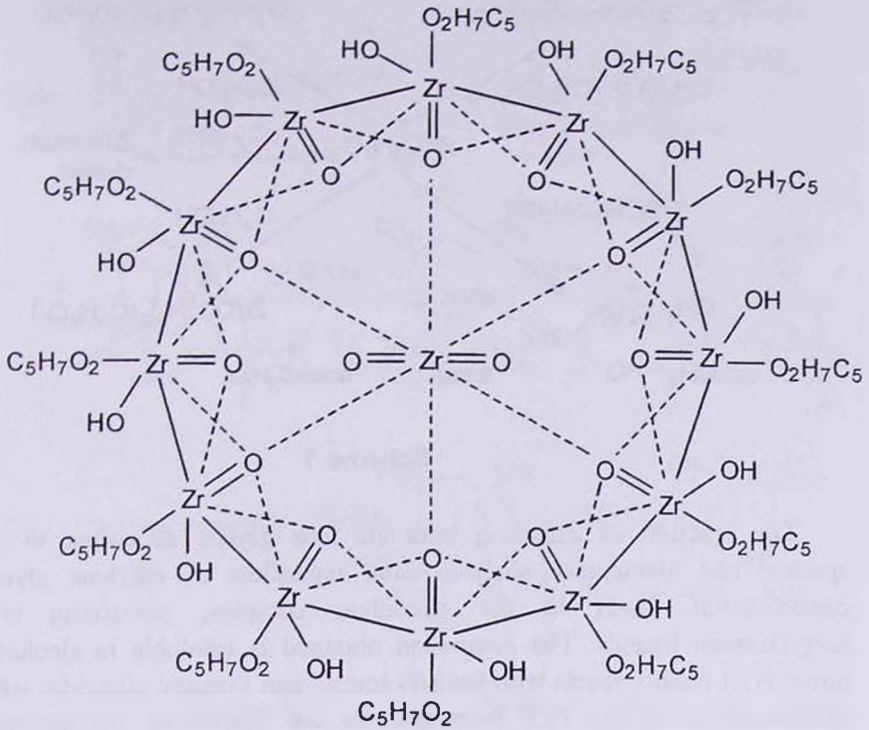
The reactions of zirconium tetraacetylacetonate in alcoholic media are presented in scheme 1. It has been mentioned above that iso-propyl alcohol is an appropriate solvent for recrystallization of zirconium tetraacetyl-acetonate, and no significant changes of composition of the latter compound even under reflux for many hours take place. However, it has been found that at 125°C $Zr(acac)_4$ readily reacts with iso-propyl alcohol resulting in the formation of a complex with the metal content of ≈41%. On comparing the X-ray diffraction patterns of $Zr(acac)_4$ and those of the unknown zirconium containing complex similarity in values of interplanar distances d was found (Table).

Table

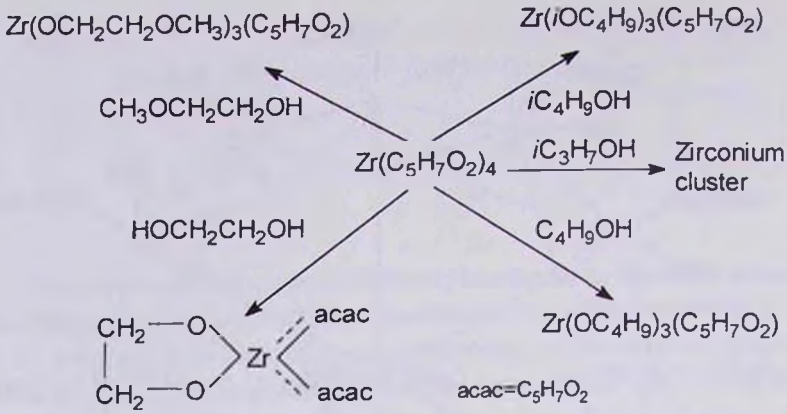
Interplanar Distances d,(and Peaks Intensities I,% for Zirconium Tetrakis(acetylacetonate) and the Zirconium Cluster

$Zr(C_5H_7O_2)_4$		Zirconium	cluster
d, Å	I/Io,%	d, Å	I/Io,%
9.56	100	9.60	100
7.65	9	7.69	63
7.07	3	7.17	12
5.06	2	6.89	10
3.78	2		
3.60	8	3.61	33
3.47	3	3.49	11

This is the evidence of certain resemblance of their structures and of presence of the same acetyacetonate ligands, which was proved by IR and ^{1}HNMR spectral data. However, contrasting to the zirconium tetakis(acetylacetonate), the latter compound contains O=Zr=O and Zr=O groups within the cluster type complex, which contains acetylacetonate ligands:



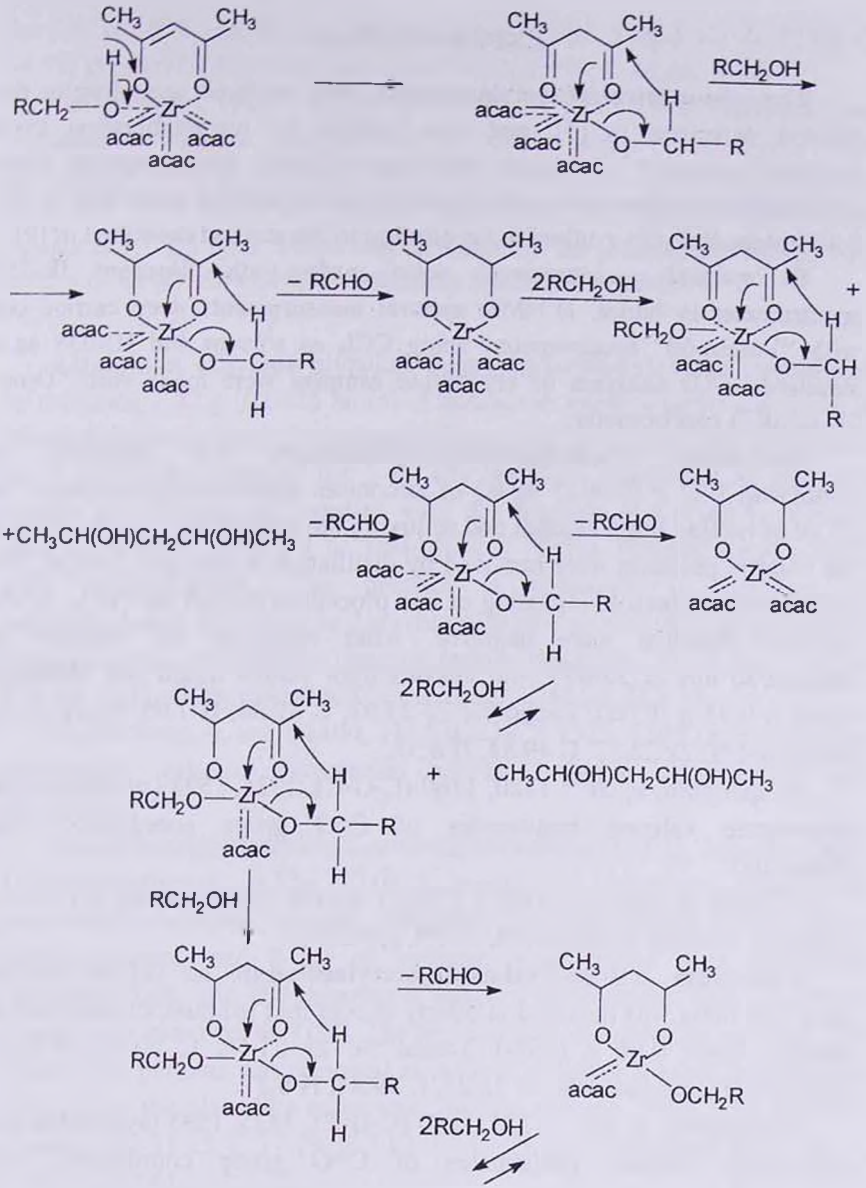
This was proved by X-ray diffraction studies of the samples undergone heat treatment at 300°C throughout 15-20 minutes resulting in the formation of zirconium dioxide of cubic symmetry. Their XRD data (d=2.93,1.80,1.54) are in good accord with ASTM 27-997 data. Since the cubic modification of zirconium dioxide is formed above 2300°C from common tetragonal zirconium dioxide, structure of dodecahedral type, containing zirconium dioxide, can be supposed for the cluster. X-ray analysis of $Zr(acac)_4$ treated under the same conditions shows the absence of the peaks of cubic ZrO_2 and the presence of remaining acetylacetonate ligands, which is the evidence that just the highly organized zirconium cluster is the source of cubic ZrO_2 The insoluble cluster with ≈60% metal content was obtained at 140°C.



Scheme 1

The reaction of $Zr(acac)_4$ with ethylene glycol, according to IR spectral and elementary analysis data, regardless of ethylene glycol concentration, leads to the zirconium complex, containing two acetylacetone ligands. The compound obtained is insoluble in alcohols, however, it readily reacts with lead(II) acetate and titanium alkoxides with the formation of the PZT homogeneous sol. Zirconium bis-(ethylene glycolate) without acetylacetonate ligands can be obtained by the reaction of zirconium tetra(iso-propoxide) with ethylene glycol [6].

In the course of studies of regularities of the reactions of zirconium tetrakis(acetylacetonate) in alcoholic media we observed an unknown in the literature catalysis related to the metal ligand interaction and transformations of the acetylacetonate ligands. The earlier detected reaction of $FeCl_3$ with the distillation products Nesmeyanov and coworkers explained by iron tris(acetylacetonate) formation [4,5]. According to the GLC analysis data irrespective of alcohol nature we detected the presence of pentane-1,4-diol and complete absence of acetylacetone in the reaction mixture. Moreover in the products of $Zr(acac)_4$ reaction with n-butyl alcohol, according to the GLC analysis data and the positive test for the reaction of image forming silver, butyric aldehyde has been detected. The data obtained indicate on the possibility of proceeding the stepwise catalytic reaction in the co-ordination sphere of zirconium, involving the exchanges of alkoxide ligands, hydride shifts, resulting in the reduction of acetylacetone and simultaneous formation of the aldehyde:


RCH2OH
− RCHO
2RCH2OH
+CH3CH(OH)CH2CH(OH)CH3
−RCHO
−RCHO
2RCH2OH
+
CH3CH(OH)CH2CH(OH)CH3
RCH2OH
−RCHO
2RCH2OH
Zr(OCH2)3(acac) + CH3CH(OH)CH2CH(OH)CH3 + RCHO

Scheme 2

EXPERIMENTAL

Zirconium tetrakis(acetylacetonate) was prepared according to the method described in [7], and was purified by recrystallization from isopropyl alcohol. Zirconium tetra(isopropoxide) was prepared from pyridinium hexachlorozirconate according to the method described in [8]. 2,4-Pentanediol was synthesized according to the method described in [9].

IR spectral measurements were made with "Specord IR-75" spectrometer in Nujol. H^1NMR spectral measurements were carried out with "Varian-60" spectrometer, using CCl_4 as solvent and HMDS as a standard. XRD analyses of crystalline samples were made with "Dron-2"(λCuK_α) spectrometer.

Zirconium tris(buthoxide)acetylacetonate was prepared by dissolving 1.22 *g* (0.0025 *mole*) of zirconium tetrakis(acetylacetonate) in 30 *ml* of boiling butyl alcohol and refluxing the mixture for 30 *min*. After it the volatile products were removed by distillation in nitrogen flow at 100-120°C. After threefold repeating of this procedure the test for $FeCl_3$ of the fractions distilled were negative. After removing the volatiles in vacuum/20 torr at 50-80°C the viscous light yellow liquid was obtained. Yield is 0.93 g (93%). Found %: Zr 23.07, C 49.34, H 7.95; $C_{17}H_{34}O_5Zr$, calculated %: Zr 22.27, C 49.84, H 8.37.

IR spectrum, ν, cm^{-1}: 1120, 1160 (C-O-C), 1525, 1595 (symmetric and asymmetric valence frequencies of C=O group coordinated with zirconium).

H^1NMR (δ, ppm): 1.1 (9H, t, CH_3), 1.42-1.6 (12H, m, CH_2), 2.1 (6H, s, CH_3CO), 3.8 (6H, m, CH_2OZr), 5.7(H, s, =CH-).

Zirconium tris(iso-buthoxide)acetylacetonate as yellow viscous glass like mass was obtained similarly except that iso-butanol was used as alcohol. Yield 0.98 g (96%). Found %: Zr 21.50, C 50.42, H 8.63; $C_{17}H_{34}O_5Zr$, calculated %: Zr 22.27, C 49.84, H 8.37.

IR spectrum, ν, cm^{-1}: 1120, 1150 (C-O-C), 1525, 1595 (symmetric and asymmetric valence frequencies of C=O group coordinated with zirconium).

H^1NMR (δ, ppm): 0.9 (18H, d, CH_3), 1.8 (3H, m, CH), 2.0 (6H, s, CH_3CO), 3.64 (6H, m, OCH_2), 5.6(H, s, =CH-).

Zirconium tris(2-methoxyethanolato-O,O')acetylacetonate as viscous glass like mass was obtained similarly except that 2-methoxyetanol was used as alcohol. Volatile products were removed by distillation in nitrogen flow at 70-80°C at 40 torr. The residue after removal of the volatile products was dissolved in light petroleum, filtered out, and dried

for 2 h at 50°C and 20 torr. Yield 0.89 *g* (86%). Found %: Zr 22.80, C 39.72, H 6.60; $C_{14}H_{28}O_8Zr$, calculated %: Zr 21.95, C 40.46, H 8.37.

IR spectrum, ν, cm^{-1}: 1120, 1160 (C-O-C), 1525, 1595 (symmetric and asymmetric valence frequencies of C=O group coordinated with zirconium). H^1NMR (δ, ppm): 2.1 (6H, s, CH_3CO), 3.30 (9H, s, OCH_3), 3.35 (6H, m, CH_2O), 3.9 (6H, m, Zr-OCH_2), 5.65 (H, s, =CH-), weak signals at 1.1-1.3 ppm, which can be related to the protons of CH_3 and CH_2 groups of $CH_3CHCH_2CHCH_3$ remaining zirconium ligands.

O^- O^-

Zirconium ethylene glycolate bis(acetylacetonate) was synthesized by refluxing 1.22 *g* (0.0025 *mole*) of zirconium tetrakis(acetylacetonate) in 25 *ml* of dry iso-propyl alcohol and 0.31 *g* (0.0005 *mole*) of ethylene glycol in 10 ml of dry benzene for 1 h. The resultant compound as insoluble residue was filtered off, washed with dry benzene and dried in nitrogen flow at 50°C/20 torr for 4 h. Yield 0.72 *g* (82%). Melting point ≈300°C with decomposition. The product is insoluble in benzene, 2-methoxyethanol, dissolved in 2-methoxyethanol on introducing pyridine or triethanolamine as complex forming agents. Found %: Zr 26.10, C 40.98, H 5.20; $C_{12}H_{18}O_6Zr$, calculated %: Zr 26.10, C 41.24, H 5.19.

IR spectrum, ν, cm^{-1}: 1100, 1165 (C-O-C), 1525, 1595 (symmetric and asymmetric valence frequencies of C=O group coordinated with zirconium).

Bis[zirconium tetrakis(2-methoxyetanolato-O,O')], complex with 2-methoxyethanol. 0.57*g* (0.0015 *mole*) of zirconium tetrakis(*iso-propoxide)-iso-propyl* alcohol complex, 0.9 *ml* (0.012 *mole*) of 2-methoxyethanol, and 8 ml of benzene were placed in a distillation columned flask and the azeotrope mixture of benzene with iso-propyl alcohol was removed at 71°C. The residue was dissolved in pentane, was filtered out, pentane was removed at reduced pressure at room temperature. The residue the glass like mass was dried in vacuum. Yield 0.43 *g* (73%). Found %: Zr 21.25, C 37.19, H 7.82; $C_{27}H_{64}O_{18}Zr_2$, calculated %: Zr 21.23, C 37.74, H 7.51.

IR spectrum, ν, cm^{-1}: 1130, 1070 (C-O-C), 3300-3500 (OH). H^1NMR (δ, ppm): 3.40 (27H, s, OCH_3), 3.80 (18H, m, CH_2O), 4.10 (18H, m, Zr-OCH_2).

The zirconium cluster was prepared by heating 1.22 *g* (0.0025 mole) of zirconium tetrakis(acetylacetonate) in 20 *ml* of dry iso-propyl alcohol in a sealed glass ampoule for 3 h. The resultant mixture was cooled, crystals of initial zirconium tetrakis(acetylacetonate) were filtered

off. The filtrate was distilled under reduced pressure for removal of the volatile products. The residue, the light yellow crystals, was dried at 50^0C/20 torr. Yield 0.35 *g*. The product is soluble in benzene and alcohols, decomposes above 250^0C. Found %: Zr 42.00, C 24.38, H 3.73; $C_{60}H_{96}O_{50}Zr_{13}$, calculated %: Zr 42.30, C 25.60, H 3.40.

IR spectrum, ν, cm^{-1}: 1525, 1595 (symmetric and asymmetric valence frequencies of C=O group coordinated with zirconium), 3200-3450 (OH).

The insoluble zirconium cluster was prepared similar except that the reaction was carried out at 140^0C. Found %: Zr 59.78.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the International Science and Technology Center under grant №022-96.

ՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՑԻՐԿՈՆԻՈՒՄԻ ՏԵՏՐԱԱՑԵՏԻԼԱՑԵՏՈՆԱՏԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Գ. ՌԱՇԻԴՅԱՆ, Ս. Վ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ն. Ե. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ և Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ցիրկոնիումի տետրաացետիլացետոնատի փոխարկումները սպիրտային միջավայրում: Ցույց է տրվել, որ առաջնային սպիրտների հետ (n–բուտիլ, իզոբուտիլ, էթիլենգլիկոլ, էթիլենգլիկոլի մոնոմեթիլեթեր) առաջանում են ցիրկոնիումի ալկոհոլատներ, որոնք պարունակում են գոնե մեկ մնացորդային ացետիլացետոնատային խումբ: Ցիրկոնիումի տետրաացետիլացետոնատը իզոպրոպիլ սպիրտի հետ առաջացնում է կայունացնող ացետիլացետոնատային լիգանդ պարունակող կայուն, ինչպես պոլյար, այնպես էլ ոչ պոլյար լուցիչներում լուծվող կլաստեր: Կլաստերի ջերմամշակումը, ըստ ռենտգենաֆազային անալիզի տվյալների, բերում է խորանարդային մոդիֆիկացիա ունեցող ցիրկոնիումի երկօքսիդի առաջացմանը: Առաջարկվել է սպիրտային միջավայրում ցիրկոնիումի տետրաացետիլացետոնատի փոխարկման սխեմա, որն իր մեջ ներառում է ցիրկոնիումի կոորդինացիոն ոլորտում ընթացող հաջորդական կատալիտիկ ռեակցիաներ, այդ թվում ալկօքսիդային լիգանդների փոխարկում, ացետիլացետոնը մինչև 2,4–պենտադիոլի վերականգնմանը և միաժամանակ ալդեհիդի առաջացմանը բերող հիդրիդային տեղաշարժ:

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕТРААЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЦИРКОНИЯ В СПИРТОВЫХ СРЕДАХ

С. Г. ГРИГОРЯН, Л. Г. РАШИДЯН, С. В. АРАКЕЛОВА, Н. Е. МКРТЫЧАН, А. М. АРЗУМАНЯН и А. Л. МАНУКЯН

Исследованы превращения тетраацетилацетоната циркония в спиртовых средах. Показано, что с первичными спиртами: н-бутиловым, изобутиловым, этиленгликолем, монометиловым эфи-

ром этиленгликоля образуются алкоголяты циркония, содержащие по крайней мере одну остаточную ацетилацетонатную группу. Тетраацетилацетонат циркония с изопропиловым спиртом образует устойчивый и растворимый как в полярных, так и неполярных растворителях кластер, содержащий стабилизирующие ацетилацетонатные лиганды. Термообработка кластера, по данным рентгенофазного анализа, приводит к образованию двуокиси циркония кубической модификации. Предложена схема превращения тетраацетилацетоната циркония в спиртовых средах, включающая последовательные каталитические реакции, протекающие в координационной сфере циркония, включающие обмен алкоксидных лигандов, гидридный перенос, приводящий к восстановлению ацетилацетона в 2,4-пентандиол и одновременному образованию альдегида. Синтезированные циркониевые прекурсоры использованы в золь-гель технологии получения сегнетоэлектрических тонких пленок цирконата титаната свинца.

REFERENCES

[1] *Xu Y., Mackenzie J.D.//* Integrated Ferroelectrics, 1, p.23 (1992).

[2] *Bradley D.C.//* Progr.Inorg.Chem., 2, p.303 (1960).

[3] *Freydlina R.Kh., Braynina E.M., Nesmeyanov A.N. //* Izv. AN USSR,o.kh.n., 1957, N01, p.43.

[4] *Braynina E.M., Freydlina R.Kh., Nesmeyanov A.N. //* Izv. AN USSR, o.kh.n., 1960, N01, p.63.

[5] *Braynina E.M., Freydlina R.Kh. //* Izv. AN USSR, o.kh.n., 1961, N09, p.1596. US Pat.N02,956,071.

[6] *Young R.C., Arch A. //* Inorg. Synth., 1946, v.2, p.121.

[7] *Bradley B.D., Abdel Halim F.M., Sadek E.A. //* J.Chem.Soc.,1952, pp.2032-2035.

[8] *Tanabe T. //* Bull. Soc. Chem. Jpn., 1973, v.46, p. 1482

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8547.491.8(088.8)547.71

НОВЫЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

А. А. НАЗАРЯН, К. А. КУРГИНЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х.Абовяна, Ереван
Институт прикладной химии "АРИАК" Республики Армения, Ереван

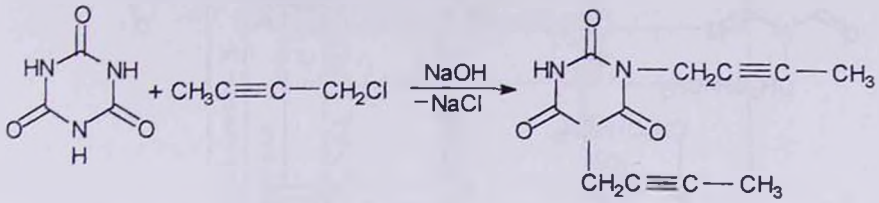
Поступило 16 I 1998

Получен ряд новых ненасыщенных производных изоциануровой кислоты. Взаимодействием циануровой кислоты с хлористым бутин-2-илом в щелочной среде получен 1,3-ди-(бутин-2'-ил)изоцианурат, а бромированием последнего – 1,3-ди-(2',3'-дибром-бутин-2'-ил)изоцианурат. Исследована реакция диглицидилового эфира гидрохинона с 1,3-диаллилиизоциануратом. Показано, что как при эквимольном соотношении компонентов, так и при избытке 1,3-диаллилиизоцианурата получается только 1,3-диаллил-5-[2-гидрокси-3(п-глицидилоксифениленокси)пролил]изоцианурат. Усовершенствован метод получения диглицидилового эфира гидрохинона.

Табл. 1, библ. ссылок 7

Ненасыщенные производные изоциануровой кислоты являются превосходными мономерами, на основе которых можно получить гомо- и сополимеры, отличающиеся повышенными физико-механическими показателями [1]. Ряд ненасыщенных производных изоциануровой кислоты используется также при модификации различных полимеров и смол [2,3]. С этой точки зрения исследования, направленные на получение новых представителей ненасыщенных производных изоциануровой кислоты и нахождение областей их применения, являются актуальными и в практическом отношении перспективными.

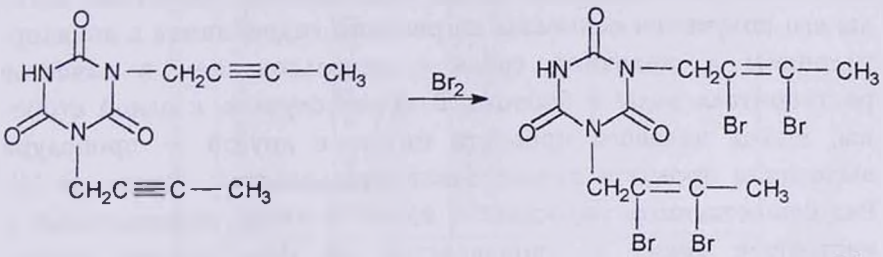
Нами взаимодействием изоциануровой кислоты с двумольным количеством хлористого бутин-2-ила в щелочной среде в присутствии каталитических количеств однохлористой меди получен 1,3-ди-(бутин-2'-ил)изоцианурат.



I

На основании соединения I и 1,3-диаллилизоцианурата получены новые функционально замещенные ненасыщенные производные изоциануровой кислоты.

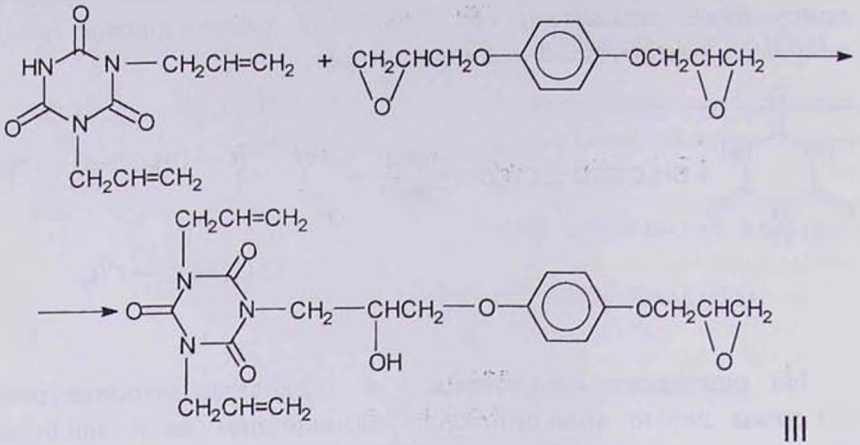
Бромирование соединения I в среде этанола привело к кристаллическому аддукту – 1,3-ди-(2',3'-дибром-бутин-2'-ил)изоцианурату.



II

С целью получения новых функционально замещенных ненасыщенных производных изоциануровой кислоты нами была изучена реакция с диглицидиловым эфиром гидрохинона 1,3-диаллилизоцианурата в присутствии катализатора межфазного переноса тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ). Исследования показали, что как при эквимольном соотношении компонентов, так и при двойном мольном количестве изоцианурата единственным продуктом реакции является 1,3-диаллил-5-[2-гидрокси-3(п-глицидилоксифениленокси)пропил]изоцианурат (выход 80%). Как ни удивительно, в продуктах реакции не обнаружен продукт присоединения второй молекулы изоцианурата. По всей вероятности, реакционноспособность диглицидилового

эфира гидрохинона превышает реакционноспособность его монозамещенного производного.



III

Все полученные соединения идентифицированы на основании данных ПМР, ИК спектров и элементного анализа (табл.).

В ходе исследований нами усовершенствована методика получения диглицидового эфира гидрохинона. Известные методы его получения основаны на реакции гидрохинона с эпихлоргидрином в щелочной среде с использованием в качестве растворителя воды и бензола. В обоих случаях, с одной стороны, выход целевого продукта низок, с другой — процедура выделения продукта представляет определенные трудности [4]. Ряд существенных недостатков имеет и метод, используемый в настоящее время в производстве на Шосткинском заводе химреактивов [5]. Согласно этой методике, расход исходного сырья и материалов большой, а выход конечного продукта составляет всего 20%. Достаточно упомянуть, что для получения 2 *кг* продукта требуются затраты примерно 60 *кг* ценного сырья.

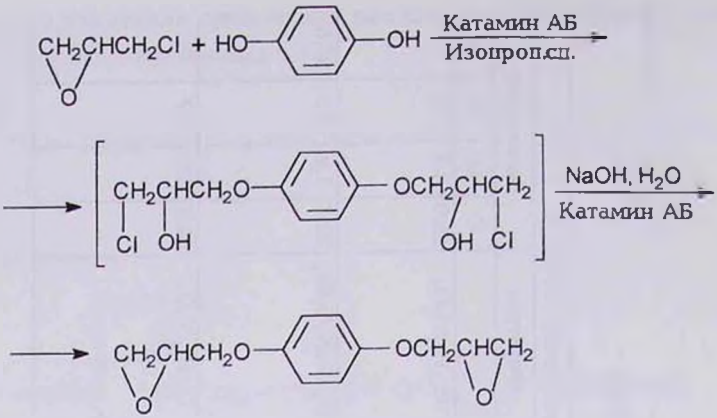
Использование метода межфазного катализа позволило нам внести существенные изменения в процесс синтеза, приведшие к увеличению выхода конечного продукта. Одновременно появилась возможность регенерировать сырье.

Показано, что используемый в этой реакции в качестве межфазного катализатора катамин АБ (диметилбензилалкил (С10-С18)аммоний хлористый) катализирует как конденсацию эпихлоргидрина с гидрохиноном, так и элиминирование хлористого водорода в образовавшемся хлоргидриновом эфире.

Таблица

Данные физико-химического анализа соединений I-III

Соединение	ИК спектры, γ, $см^{-1}$	ПМР спектры, δ, м.д.	Элементный состав, %								
			Найдено				Формула	Вычислено			
			C	H	N	Br		C	H	N	Br
I	763(сим.триаз.цикл) 1695 (>C=O), 2228 (−C≡C−); 2850-2880 (CH_2; CH_3)	2,18-2,2 с(6H,CH_3) 2,84-3,1 с (4H,NCH_2)	56,4	4,9	18,1	–	$C_{11}H_{11}N_3O_3$	56,6	4,7	18	–
II	760(сим.тр.ц), 500-525 (C−Br); 1570-1585 (BrC=CB) 1690 (>C=O); 2890 (CH_3)	2,2-2,3 с (6H,CH_3) 2,8-3,2 с (4H,NCH_2)	23,6	1,8	7,7	57,6	$C_{11}H_{11}N_3O_3Br_4$	23,8	1,9	7,6	57,8
III	763(сим.триаз.цикл) 932 (−C=C−H), 1640(>C=C<) 860,915,1260(–CH–CH_2), 1500,1600 (аром.кольцо), 3300-3400(OH)		58,6	5,6	9,9	–	$C_{21}H_{25}N_3O_7$	58,5	5,8	9,7	–



В процессе реакции почти в равных количествах образуются два изомера диглицидилового эфира гидрохинона — первый, высокоплавкий, с т.пл. 119°С, и второй, низкоплавкий, с т.пл. 89°С, представляющие собой, по-видимому, мезо- и d,l-формы. Низкоплавкому изомеру в литературе [6] приписывается 1-строение, что, на наш взгляд, неверно, поскольку нами показано, что он оптически инактивен.

Разработанная нами методика позволяет легко выделить из реакционной смеси как высокоплавкий, так и низкоплавкий изомеры в чистом виде, с выходами 30 и 25%, соответственно.

Экспериментальная часть

ИК и ПМР спектры сняты на приборах "ИК-20" и "Varian T-60" с рабочей частотой 60 *МГц*.

Циануровую кислоту очищают неоднократной перекристаллизацией из водного раствора, высушивают под вакуумом (2,5-5 *мм рт ст*) при 55-60°С в течение 12-15 *ч*. Используют бром марки "ч.д.а.". Диаллилизоцианурат получают и очищают согласно [7].

1,3-Ди-(бутин-2'-ил)изоцианурат (I). К раствору 2 *г* (0,05 *моля*) едкого натра в 30 *мл* воды при перемешивании добавляют 2,6 *г* (0,02 *моля*) циануровой кислоты и 0,06 *г* хлористой меди. После того как реакционная смесь становится гомогенной, при 50°С к ней прикапывают 3,5 *г* (0,04 *моля*) бутин-2-илхлорида и перемешивают 3 *ч*. Затем температуру реакционной смеси доводят до 80-90°С и перемешивание продолжают еще 2 *ч* при pH реакционной смеси 8-9. Фильтрат подкисляют соляной кислотой до

pH 1-2. Выпавший при этом осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 2 *г* (42%) 1,3-ди-(бутин-2'-ил)изоцианурата с т.пл. 190-191°С.

1,3-Ди-(2,3-дибром-бутин-2'-ил)изоцианурат. (II). К раствору 0,3 *г* (0,0013 *моля*) 1,3-ди-(бутин-2'-ил)изоцианурата в 3 *мл* этилового спирта добавляют 0,64 *г* (0,004 *моля*) брома. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат. Получают 0,6 *г* (86%) 1,3-ди-(2,3-дибром-бутин-2'-ил)изоцианурата с т.пл. 177-179°С.

1,3-Диаллил-5-[2-гидрокси-3(n-глицидилоксифениленокси)пропил]изоцианурат (III). В трехбусную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещают 50 *мл* бензола, 4,2 *г* (0,2 *моля*) диаллилизоцианурата, 2,2 *г* (0,1 *моля*) диглицидилового эфира гидрохинона, 0,1 *г* ТБАБ и при 75°С перемешивают 5 *ч*. Затем под техническим вакуумом отгоняют бензол. Оставшуюся массу растворяют в горячем изопропиловом спирте и перекристаллизовывают. Полученное кристаллическое вещество перекристаллизовывают еще раз из этилового спирта. Получают 5 *г* (80%) 1,3-диаллил-5-[2-гидрокси-3(n-глицидилоксифениленокси)пропил]изоцианурата в виде белых кристаллов. Т.пл. 103-105°С.

Диглицидиловый эфир гидрохинона. К 386 *г* (4 *моля*) эпихлоргидрина при 50-60°С добавляют 55 *г* (0,5 *моля*) гидрохинона и 4 *г* катамина АБ. Реакционную смесь перемешивают 1,3 *ч* при 110-115°С. Обратный холодильник заменяют нисходящим и при 80°/125-130 *мм* отгоняют избыток эпихлоргидрина в количестве 230 *г* (190-200 *мм*), который может быть использован после сушки в последующих синтезах.

К оставшейся в колбе вязкой реакционной массе при 80°С добавляют 300 *мл* изопропилового спирта и раствор 42 *г* едкого натра в 200 *мл* воды в течение 7-10 *мин*. После 5-минутного перемешивания, а затем 5-минутного отстоя реакционная масса расслаивается. Верхний органический слой переносят в литровый стакан и оставляют для охлаждения до комнатной температуры (23-24°С). Образовавшийся осадок отфильтровывают, к нему добавляют 1,1 *л* изопропилового спирта, нагревают до 78°С до полного растворения осадка. Осадок быстро фильтруют и оставляют на 3-4 *ч*. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат в сушильном шкафу при 45-50°С 16-20 *ч*. Получают 33,4 *г* (30%) диглицидилового эфира гидрохинона с т.пл. 116-117°С [4].

Из последнего фильтрата охлаждением до -10°С аналогично вышеописанному выделяют также 28 *г* (25%) низкоплавкой формы диглицидилового эфира гидрохинона с т.пл. 90-91°С [4].

ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱԹԹՎԻ ՆՈՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Ա. Ա. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՒՐԳԻՆՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Ստացվել են իզոցիանուրաթթվի նոր չհագեցած ածանցյալներ: Ցույց է տրվել, որ իզոցիանուրաթթվի փոխազդեցությամբ 1-քլորբուտին-2-ի հետ հիմնային միջավայրում ստացվում է 1,3-դի-(բուտին-2-իլ) իզոցիանուրատը, իսկ վերջինիս բրոմացմամբ՝ 1,3-դի- (2,3-դիբրոմբուտեն-2-իլ) իզոցիանուրատ: Ուսումնասիրվել է հիդրոխինոնի դիգլիցիդիլային եթերի ռեակցիան դիալիլիզոցիանուրատի հետ: Ցույց է տրվել, որ ինչպես ռեագենտների էքվիմոլ քանակների, այնպես էլ դիալիլիզոցիանուրատի ավելցուկի դեպքում ստացվում է միայն 1,3-դիալիլ-5-[2-հիդրօքսի-3- (n-գլիցիդիլօքսոֆենիլենօքսի) -պրոպիլ]իզոցիանուրատ: Կատարելագործվել է հիդրոխինոնի դիգլիցիդիլային եթերի ստացման եղանակը:

THE NEW UNSATURATED DERIVATIVES OF ISOCYANURIC ACID

A. A. NAZARYAN, K. A. KOURGINYAN and M. L. YERITSYAN

The new unsaturated derivatives of isocyanuric acid have been obtained. It has been shown that the reaction of cyanuric acid with 1-chlorobutene-2 in the presence of alkali leads to the 1,3-di(butine-2-yl)isocyanurate by bromination of which 1,3-di(2,3-dibromobutene-2-yl)isocyanurate was obtained. The reaction of diglycidylic ether of hydroquinone with diallyl isocyanurate has been investigated. It has been established that both in case of equimolar ratio of reagents and in case of exess of the diallyl isocyanurate 1,3-diallyl-5-(2'-hydroxy-3')n-glycidyloxyphenylenoxypropyl)isocyanurate is formed as a single reaction product. The method of preparation of diglycidylic ether of hydroquinone has been improved. We have shown that the usage of catamine AB (dimethylbenzylalkyl (C_{10}-C_{18}) ammonium chloride) as interphase catalyst catalyzes both the condensation of epichlorohydrine with hydroquinone and elimination of hydrogen chloride in the chlorohydrine ether of hydroquinone formed. Apparently meso- and d,l-forms with nearly equal amounts are formed. Our method allows to obtain both isomers.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Пат. США // 3046253. С.А., 1962, v.57, 615374.

[2] *Хоменкова К.К., Щербина Л.А., Кочнев К.А.* // Республиканский межведомственный сборник, Наукова думка, 1971, №9, с.46.

[3] *Ерицян М.Л., Золотухин В.В., Золотухина Г.И.* // Каучук и резина, 1976, №8, с.22.

[4] *Пакен А.М.* // Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962, с.285,286.

[5] Технологический регламент получения диглицидилового эфира гидрохинона №316-81, г.Шостка, з-д Химреактивов.

[6] *Малиновский М.С.* Окиси олефинов и их производные. Госхимиздат., М., 1961, с.165.

[7] *Шевляков, Ренгевич Е.Н., Киричек Р.С., Бравер А.В., Янушкевич О.Т.* А.С. 348566 (СССР), Б.И. 1972, №25.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.64:542.94

СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

А. А. МАТНИШЯН, Г. Р. МАРТИРОСЯН и Т. Л. АХНАЗАРЯН

Научно-производственное предприятие "Арев", Ереван

Поступило 16 XII 1996

Методами ЯМР ^1H, ^{13}C и ИК спектроскопии количественно охарактеризованы структурные особенности полиацетилена и его хлорированных производных. В зависимости от условий получения и хлорирования определены макромолекулярные характеристики ($\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ и ММР) полимеров, полученных в ДМФА, этаноле, ТГФ и пропиленкарбонате. Показано, что при хлорировании полиацетилена получаются растворимые негорючие полимеры типа хлоркаучуков. Обнаружено, что растворители при полимеризации ацетилена участвуют в реакции обрыва цепи, что приводит к уменьшению $\overline{M}_n$, значительным изменениям ММР и увеличению структурных дефектов полиацетилена, полученного в приведенном ряду растворителей.

Рис. 5, табл. 2, библ. ссылок 6.

Ранее было показано, что хлорирование стереорегулярного полиацетилена, полученного на металлокомплексной каталитической системе $Co(NO_3)_2 - NaBH_4$, или $NiCl_2 - NaBH_4$, приводит к растворимому продукту с содержанием хлора 56-70%, по своим свойствам близким к хлоркаучукам типа аллопрена, пергута, хлорированного ПВХ и т.д. [1,2].

Для первой стадии процесса предложен механизм ионного 1,4-присоединения хлора к стереорегулярному ПА с образованием продукта следующей структуры:

$$(\sim CHCl–CHCl\sim)_n(\sim CH=CH\sim)_m(\sim CH_2–CH_2\sim)_k,$$

где n = 1, m может меняться в пределах от 0,1 до 1,0 с уменьшением температуры и времени хлорирования, а k меняется от 0,03 до 0,19 в зависимости от условий как синтеза полиацетилена, так и хлорирования. Метод низкотемпературного хлорирования полиацетилена, не затрагивающего макромолекулярные параметры, позволил использовать его для исследования структуры и молекулярных особенностей строения полученных полимеров [2].

Целью настоящей работы является определение структурных особенностей полиацетилена и его хлорированных производных в зависимости от условий синтеза и последующего хлорирования.

Результаты и их обсуждение

Исследовались структурные особенности полиацетилена, полученного в ДМФА, этаноле, ТГФ и пропиленкарбонате, и их растворимые хлорированные производные.

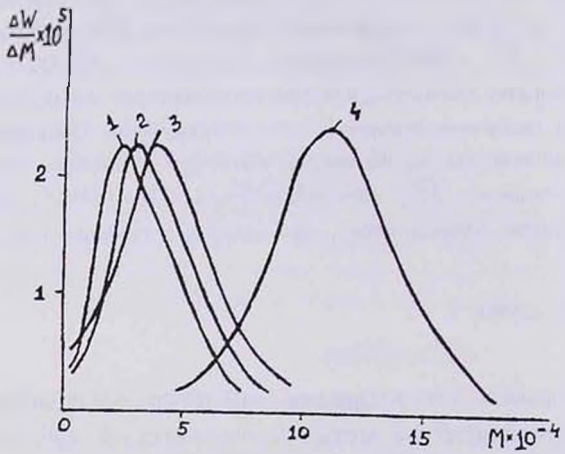


Рис.1 ММР полиацетилена, полученного в: 1 — пропиленкарбонате, 2 — ТГФ, 3 — этаноле, 4 — ДМФА и хлорированного в $CHCl_3$.

Показано, что хлорирование полиацетилена цисоидной или трансоидной структуры в интервале температур от -40° до 0°С и времени от 60 до 360 *мин* не приводит к заметным изменениям вязкости, ММР, ИК и ЯМР спектров полимеров (рис.1, табл.1,2). Повышение температуры хлорирования в присутствии

добавок в хлороформе приводит к заметному улучшению растворимости продукта, увеличению содержания хлора и значительным изменениям в их ИК и ЯМР спектрах (рис.4). При этом имеет место сужение и смещение кривых ММР в сторону уменьшения значения $\overline{M}_w$ от 48×10^3 до 11×10^3 (рис.2, табл.2).

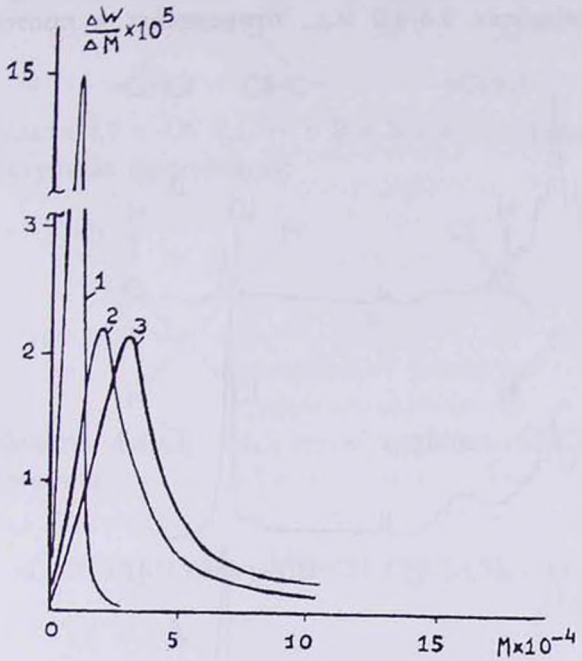


Рис.2 Характер изменения ММР полиацетилена, хлорированного при 64°С, (1), 20°С (2) и -5°С (3).

Применение ДМФА в качестве среды для хлорирования значительно упрощает технологический процесс получения хлорпроизводных, не влияя существенно на их молекулярные параметры, однако приводит к побочным процессам с участием растворителя, что сопровождается увеличением интенсивности поглощения в областях 1675 и 1740 $см^{-1}$ в ИК спектрах, уменьшением растворимости при выделении и хранении образцов. При замене хлороформа на CCl_4, кроме смещения кривых ММР, наблюдается падение растворимости и уменьшение характеристической вязкости.

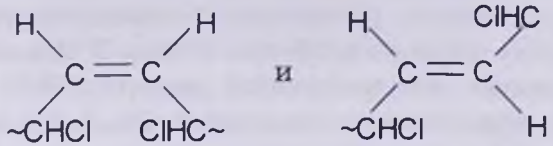
Анализ спектров ЯМР ^1H хлорированных полимеров показывает (рис.3), что во всех образцах наблюдаются в основном

три группы широких сигналов. Сигналы в области 6,2-5,6 м.д. характерны для олефиновых протонов [1]. При высокой напряженности магнитного поля с накоплением сигналов удается различить четыре сигнала в областях 6,1; 6,0; 5,9; 5,7 м.д. с расщеплением 14-20 *Гц*, связанных с присутствием различных структурных конфигураций цисоидных и трансоидных протонов (рис.3,4). В областях 5,4-4,0 м.д., отнесенных к протонам

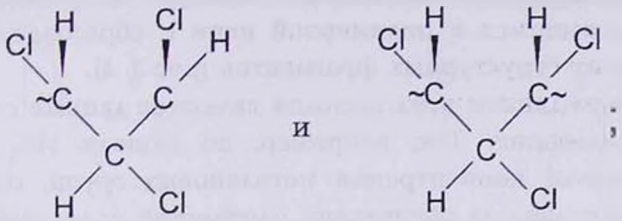
Рис.3 ЯМР H^1 спектры хлорированных полиацетиленов, полученных в: ДМФА (а),этаноле (б), пропиленкарбонате (в), ТГФ (г) и хлорированных в $CHCl_3$ при 0°С.

CHCl групп [2], при высоком разрешении спектров обнаруживается семь сигналов в областях 5,2; 4,9; 4,6; 4,5; 4,3; 4,25; 4,1 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 18:19:30:12:5:4:7, соответственно (рис.3(а)). Это соотношение меняется в значи-

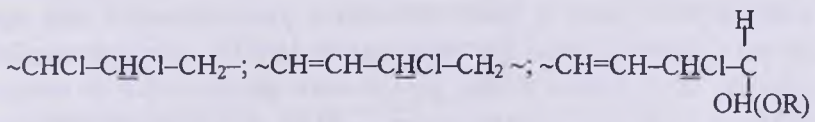
тельных пределах в зависимости от условий синтеза полиацетилена и условий его хлорирования (рис.3,4). Из анализа литературы [3-5] и результатов наших исследований мы предполагаем, что сигналы в областях 5,2 и 4,5 м.д. можно отнести к цис- и транс-CHCl группам в следующих структурных фрагментах:



в области 4,9 и 4,6 м.д. – к R и S конфигурациям CHCl групп в структурных фрагментах:



в области 4,4-4,0 м.д. – к группам CHCl в структурных фрагментах:



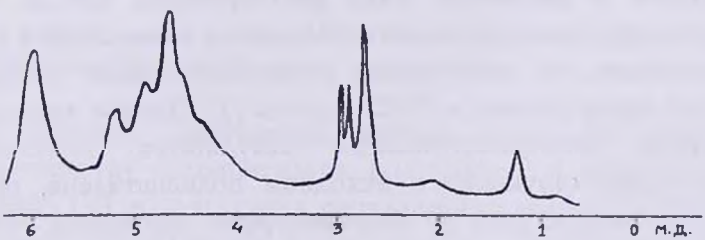


Рис.4 ЯМР ^1H спектр хлорированного полиацетилена, полученного в ДМФА и хлорированного в $CHCl_3$ при 64°C.

Подтверждением этих данных является то, что в образцах с низкой степенью хлорирования (m=0,6) интегральная интенсивность сигнала в области 4,5 м.д. увеличивается, а в области 4,9 м.д. уменьшается. В образцах полиацетилена, полученных с

высоким содержанием CH_2-групп (k = 0,19), интегральная интенсивность сигналов в области 4,2 и 4,1 м.д. возрастает.

В ЯМР ^1H спектрах всех образцов обнаруживаются также сигналы в областях 1,25 и 0,8 м.д., характерные для групп CH_2 и CH_3, соответственно. Их интенсивность соответственно возрастает для полиацетилена, полученного в следующем ряду растворителей: ДМФА, пропиленкарбонат, этанол, ТГФ (рис.3, табл.1).

На основании количественных расчетов ЯМР ^1H и ИК спектров мы предполагаем, что группы CH_2 и CH_3 образуются не только за счет восстановления полиацетилена в присутствии $NaBH_4$, как было показано ранее [1], но, возможно, и в результате взаимодействия активного центра с растворителем, присоединяющимся к полимерной цепи с образованием соответствующих структурных фрагментов (рис.3, 4).

Подтверждением этих выводов являются данные спектральных исследований. Так, например, по данным ИК спектров полиацетилена, концентрация метиленовых групп, определенная из соотношения оптических плотностей полос поглощения 2930 $см^{-1}$ (валентные колебания C=H в CH_2 группах) к 3010 $см^{-1}$ (валентные колебания C=H в =CH− группах) при постоянном соотношении цис- и транс-изомеров, увеличивается при проведении синтеза в ряду растворителей ДМФА, пропиленкарбонат, этанол, ТГФ. Аналогичное увеличение интенсивности сигнала в области 1,25 м.д. наблюдается в ЯМР ^1H спектрах продуктов, полученных в указанном ряду растворителей (рис.3). Ранее считалось, что из-за активности CH_2 групп, находящихся в цепи полиацетилена, их невозможно обнаружить после хлорирования из-за превращения в CHCl группы [3]. Однако, как следует из наших экспериментальных результатов, метиленовые группы, присутствующие в исходном полиацетилене, практически не хлорируются в температурном интервале -60°÷0°C (табл.1), что позволяет методом низкотемпературного хлорирования полиацетилена количественно определить их содержание.

Данные ЯМР ^{13}C спектров (рис.5) в основном качественно подтверждают выше полученные результаты, но не позволяют количественно оценить содержание идентифицированных групп. В области 135-127 м.д. в ЯМР ^{13}C спектрах наблюдается широкий сигнал, характерный для ненасыщенного атома углерода [4,5]. На спектрах, полученных при длительном накопле-

нии сигнала, после математической обработки удается различить мультиплеты в областях 132,4; 131,2; 130,0; 128,0 м.д. (рис.5а). В области 70-60 м.д., характерной для CHCl группы (рис.5б), можно выделить 6 уширенных сигналов при 67,3; 65,7; 64,5; 63,2; 62,1; 60,0 м.д., принадлежащих к атомам углерода в CHCl группах приведенных выше структурных фрагментов. В области 55 м.д. (рис.5) обнаружены сигналы, которые можно отнести к $CHCl_2$ группам, что, по-видимому, связано с присоединением хлороформа к полиацетилену. Обнаруживаются также слабые сигналы в областях 16,5-14 м.д., отнесенные нами к концевой метильной группе, и очень слабо выраженные сигналы в области 36-22 м.д., отнесенные к метиленовым группам.

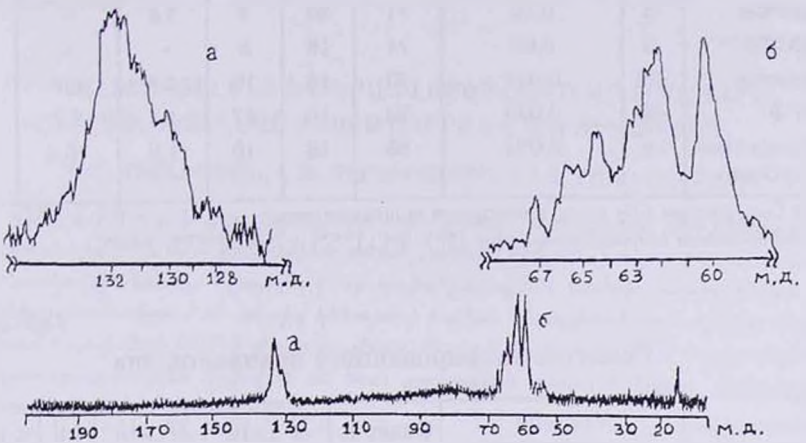


Рис.5а,б. ЯМР ^{13}C спектр хлорированного полиацетилена, полученного в ДМФА и хлорированного в $CHCl_3$ при 0°С.

Таким образом, полученные данные позволяют определить микроструктуру полиацетилена, полученного в различных условиях (табл.1,2), включающих растворители полимеризации, концентрации катализаторов и температуру. Обнаружено, что растворители, применяемые в процессе полимеризации, участвуют в реакциях обрыва активного центра, что приводит к изменениям ММР полимера (рис.1). Микроструктура хлорполимера, его макромолекулярные параметры и свойства зависят также от условий хлорирования, в частности, среды, температуры и длительности процесса (табл.2). Повышение температуры хлорирования приводит к присоединению растворителя к полимер-

ной цепи, что подтверждается наличием мультиплета в области 2,5-3 м.д. (рис.4), и к деструктивным процессам.

Таблица 1

Содержание основных структурных фрагментов хлорированных полиацетиленов

Условия синтеза			Содержание структурных фрагментов, мол.%					
Растворитель	T°C	Содерж. $NaBH_4$, вес. %	по данным ПМР спектров			по данным ИК спектров		
			-CHCl-	=CH-	$-CH_2-$	$-CH^{**}_2-$	$-CH^{***}_2-$	$-CH^{*}_2-$
ДМФА	-5	0,025	72	21	5	0,4	3,8	0,4
ДМФА	-5	0,10	71	20	7	3,8	—	3,7
ДМФА****	-5	0,05	74	16	8	—	—	—
Этанол	-60	0,025	70	18	10	1,5	6,7	1,4
ТГФ	-50	0,025	70	16	12	1,8	8,7	1,7
Пропилен-карбонат	-5	0,025	68	16	10	1,8	10,4	2,0

(*) Содержание CH_2 групп в исходном полиацетилене.
Хлорирование полиацетилена при: (**) -5°C; (***) +25°C; (****) +64°C.

Таблица 2

Свойства хлорированного полиацетилена

Растворитель полимеризации	Условия хлорирования		Содерж. хлора, вес %	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	[η]	% растворимости
	растворитель	T°,C					
Этанол	Хлороформ	-5	58	4,8	3,5	0,24	95
ДМФА	Хлороформ	-5	60	4,55	3,23	0,22	95
ТГФ	Хлороформ	-5	57	3,85	2,79	0,22	95
Этанол	Хлороформ	64	64,8	1,1	0,95	0,14	30
Этанол	ДМФА	-5	58	4,06	2,87	0,21	95
Этанол	CCl_4	-5	58	3,06	2,39	0,10	30
Этанол	Хлорбензол	100	67	—	—	0,15	98

Экспериментальная часть

Полиацетилен и хлорированный полимер получены по методике, описанной в работе [6]. Продукты хлорирования были очищены переосаждением из толуола и хлороформа эта-

нолом. Полученные образцы промывались и сушились в вакууме при 30°С.

ИК спектры пленок полиацетилена и хлорполимера получены на приборе "UR-20". ЯМР спектры снимали в растворах дейтерохлороформа и дейтероацетона на приборах "Брукер М-400", "AMX-400", "Тесла В8-587А"на частотах 80 *МГц* (1Н) и 20 *МГц* (^{13}С) при 25°С. Исследование ММР образцов хлорполимеров проводили методом гельпроникающей хроматографии на хроматографе ALC "GPC-244, Waters Ass". В качестве растворителя использован ТГФ, колонки "Styrogel", температура 25°С, для построения калибровочных кривых использовали образцы ПВХ. $\overline{M}_w$ определяли методом светорассеяния на приборе "Fica-43000".

ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՔԼՈՐԱՑՎԱԾ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ ԵՎ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՆ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Հ. Ռ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ

ՄՄՌ և ԻԿ սպեկտրալ մեթոդների օգնությամբ քանակապես բնութագրված են պոլիացետիլենի և նրա քլորացված ածանցյալների միկրոստրուկտուրային առանձնահատկությունները: Նկատվել է, որ պոլիմերիզացման համար օգտագործված լուծիչները մասնակցում են ակտիվ կենտրոնի խզման ռեակցիաներում, որն իր հերթին բերում է պոլիմերի ՄՄՔ-ի փոփոխության: Ցույց է տրված, որ ՄՄԲ և քլորպոլիմերի միկրոստրուկտուրան կախված են նաև քլորացման պայմաններից, միջավայրից, ջերմաստիճանից և ժամանակից:

STRUCTURE AND MOLECULAR CHARACTERISTICS OF POLYACETYLENE CHLORINATION PRODUCTS

H. A. MATNISHYAN, H. R. MARTIROSYAN and T. L. HACHNAZARYAN

The structural peculiarities of polyacetylene and its chlorinated derivatives on the basis of NMR ^{1}H, ^{13}C and IR-spectral data are quantitatively described. Seven proton signals of CHCl group for different structural fragments over the range 5,2:4,7:4,6:4,5:4,3:4,25 and 4,1 ppm with integral intensivity 18:19:30:12:5:4:7 and four olefine proton signals over the range 6,1:6,0:5,9 and 5,7 ppm have been identified. These results allow to characterize quantitatively the defects forming in polyacetylene chains on synthesis. They are the results of reduction of polyene and presence of solvent fragments as well as presence of different structural fragments of chlorinated products in polyacetylene. Depending on preparation and chlorination conditions the macro molecular characteristics ($\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ and molecular mass distribution) of polymers obtained in dimethyl formamide, ethanol,

tetrahydrofuran and propylene carbonate have been determined. It has been shown that by chlorination of polyacetylene the soluble incombustible polymers of chlororesin type are obtained. Their properties may be varied depending on conditions of synthesis and chlorination of initial polyacetylene. It is disclosed that by polymerization of acetylene solvents take part in chain termination that leads to $\overline{M}_n$ decrease, considerable changes of molecular mass distribution and increase of structural defects in polyacetylene. The properties and structure of chlorination products are greatly affected by nature of solvent. The fragments of solvents and other components in polymer chain of chlorinated products are identified.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Матнишян А.А., Давтян М.М., Мартиросян Г.Р.* // Высокомолекулярные соединения, Б., 1987, т.29, с.728.

[2] *Матнишян А.А., Мартиросян Г.Р. Матнишян Л.А.* // Высокомолекулярные соединения, Б., 1994, т.36, №12, с.2096.

[3] *Makani S., Brigodiot M. and Marechal E., Dawans F., Durand J.* // J. of Applied Polymer Science, 1984, v.29, p.4081.

[4] *Velichko F.K., Dostovalowa V.I., Kuzmina N.A., Fedin E.I., Freidlina R.Kh.* // Organic Magnetic Resonance, 1975, v.7, p.46.

[5] *Velichko F.K., Chukovskaya E.C., Dostovalowa V.I., Kuzmina N.A., Freidlina R.Kh.* // Organic Magnetic Resonance, 1975, v.7, p.361.

[6] *Матнишян А.А., Рашидян Л.Г., Аванзян Ш.К.* // Высокомолекулярные соединения, А., 1988, т.30, №12, с.2498.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.2.138.547

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТОВ НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

С. А. САРГИСЯН, А. В. МИРЗОЯН и К. С. МАРГАРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 IX 1997

В работе электрохимическим методом синтезированы 5-винилтетразольные полихелаты некоторых двухвалентных металлов. Установлено, что комплексообразование происходит в анодном пространстве. Исследовано термическое поведение полихелатов.

Табл. 1, библ. ссылок 6.

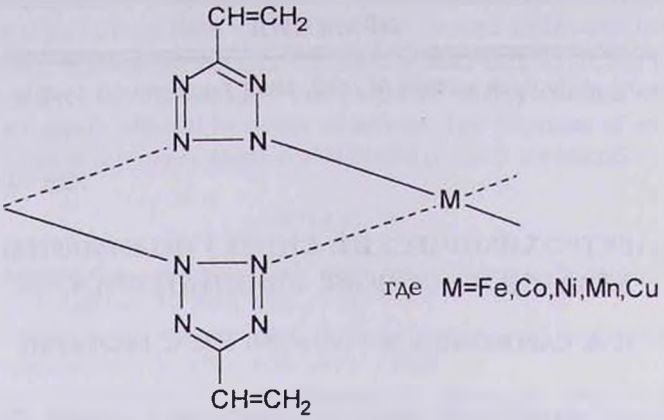
По литературным данным [1,2], в некоторых молекулярных комплексах металлов платиновой группы с винилазолами металл, кроме атома азота, координируется с двойной связью.

Для выяснения влияния винильной группы на процесс комплексообразования в настоящей работе исследована возможность электросинтеза 5-винилтетразольных полихелатов ряда металлов и изучены их свойства.

Установлено, что электролиз водных растворов 5-винилтетразола (ВТ) в присутствии индифферентных электролитов (хлориды щелочных металлов или $Et_4NCl(Br)$) при плотностях анодного тока 1-10 $A/м^2$ приводит к образованию с высокими выходами 5-винилтетразольных полихелатов.

Полихелаты ВТ, как и другие полихелаты ди- и триазолов [3,4], представляют собой окрашенные в характерные для соответствующего цвета неплавкие порошки, не растворимые в

воде и органических растворителях. Выходы и некоторые свойства синтезированных веществ приведены в таблице.



Электросинтез полихелатов в электролизере с катионообменной диафрагмой показал, что в водной среде хелатообразование происходит в анодном пространстве в результате электрорастворения анода в присутствии 5-ВТ. Первоначально происходит адсорбция 5-ВТ, последующее депротонирование которого приводит к образованию полихелатов, выпадающих из растворов.

Не исключено также, что 5-ВТ как слабая органическая кислота диссоцируется и образующиеся анионы соединяются с катионами металлов.

Результаты элементного анализа полученных соединений показывают, что на один атом металла приходятся две молекулы депротонированного 5-винилтетразола.

Состав и строение полученных полихелатов подтверждены данными ИК спектроскопии, результатами элементного и термогравиметрического (ТГ) анализов.

В ИК спектре ВТ наблюдаются полосы поглощения, характерные для тетразольного кольца (690,1075,1270,1450 $см^{-1}$), деформационные и валентные колебания винильных связей (980 и 1645 $см^{-1}$) и валентное колебание N-H связи в области 3200 $см^{-1}$. В конечных продуктах полосы поглощения тетразольного кольца претерпевают сдвиг на 5-20 $см^{-1}$ в высокочастотную область.

Таблица

Выходы и некоторые свойства полихелатов на основе 5-винилтетразола

Элементарное звено полихелата	Цвет полихелата	Нач. темп. разлож., 0°C	Количество связанной воды, %		Выход по азолу, %	Найдено/вычислено, %			
			вычислено	найдено по ТГА		C	H	N	M
$(C_3H_3N_4)_2Fe\cdot H_2O$	светло-коричневый	300	7,0	7,0-7,8	85	26,78 27,27	2,83 3,03	41,73 42,42	21,10 21,21
$(C_3H_3N_4)_2Co\cdot H_2O$	темно-красный	350	6,7	8,0	78	27,20 26,96	3,20 3,03	43,05 41,94	21,32 22,09
$(C_3H_3N_4)_2Ni\cdot H_2O$	сиреневый	295	6,7	7,2	81	26,02 26,95	2,85 3,02	42,14 41,92	22,95 22,08
$(C_3H_3N_4)_2Mn\cdot H_2O$	коричневый	330	6,8	7,0	75	26,33 27,39	2,96 3,04	43,20 42,58	21,02 2,93
$(C_3H_3N_4)_2Cu$	синий	280			72	28,93 28,34	2,95 2,36	43,52 44,09	25,21 25,19

Полоса поглощения в области 980 $см^{-1}$ полностью сохраняется, что свидетельствует о том, что винильные группы в этих условиях не полимеризуются; полоса в области 1645 $см^{-1}$ резко уширяется в результате накладывания полос поглощения винильных связей и деформационных колебаний связанной воды. Следует отметить, что валентное колебание C=C связи полностью сохраняется и в медных полихелатах, это легко может быть замечено, т.к. в них отсутствует связанная вода.

В отличие от спектра ВТ в ИК спектрах полихелатов полностью отсутствуют полосы поглощения валентных (3200 $см^{-1}$) и деформационных (1570 $см^{-1}$) [5] колебаний N-H связи и появляются новые полосы поглощения в низкочастотной (200-350 $см^{-1}$) области, которые характерны для связи ν_{M-N}[6].

Термогравиметрическое исследование полихелатов показывает, что термическое разложение имеет стадийный характер, при этом на первой стадии полихелаты теряют в весе 7,0-7,5%, что, по расчетным данным, соответствует одной молекуле связанной воды.

В пользу того, что на первой стадии выделяется именно связанная вода, свидетельствуют изотермическое нагревание образцов в температурной области 140-160°С и последующий анализ продуктов разложения.

Следует отметить, что при нагревании до 130-150°С полихелаты изменяют окраску, но при охлаждении восстанавливают ее, т.е. они термохромны.

Синтезированные полихелаты при высоких температурах (180-200°С) легко отверждают эпоксидные смолы (ЭД-20). Судя по значениям прочности клеевых соединений Ст-3 при сдвиге ($\sigma_{сд.}$ 19.2-23.2 *МПа*), целесообразно применение таких полихелатов в качестве отвердителей эпоксиолигомеров.

Экспериментальная часть

Электрохимический синтез полихелатов осуществляли по методике, описанной в работах [3,4], в электролизере с диафрагмой и без нее. В качестве растворителя использовали воду.

ИК спектры образцов снимали на приборе "UR-20" и "Specord UV-VIS" в вазелиновом масле или в виде прессованных таблеток с бромистым калием, ТГ анализ соединений

проводили на воздухе на дериватографе фирмы "МОМ" (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей. Навеска образцов составляла 50-80 *мг*, скорость повышения температуры 5°/*мин*.

Изотермическое нагревание образцов проводили в отвакуумированных (10^{-2} *Торр*) и запаянных стеклянных ампулах в течение 1 ч. Ампулы с образцами помещали в печь, нагретую до необходимой температуры, которая поддерживалась с точностью ±2. После нагревания ампулы охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и анализировали.

Исходные клеевые композиции готовили путем тщательного перемешивания при комнатной температуре навесок мелкоизмельченных отвердителей с эпоксидной смолой. В качестве последней использовали ЭД-20, а в качестве подложки — пластины из Ст.-3.

Поли[бис-(5-винилтетразола)железа (II) гидрат]. В электролитическую ячейку емкостью 70 *мл*, снабженную магнитной мешалкой, помещают 50 *мл* водного раствора, содержащего 1 *г* (10,4 *ммоля*) 5-винилтетразола и 0,18 *г* (0,003 *моля*) хлористого натрия. Раствор при перемешивании подвергают электролизу на железных электродах, с рабочей площадью 10 $см^2$, с плотностью тока 10 $мА/см^2$, при температуре 20-22°С в течение 1 *ч*. В процессе синтеза наблюдается выпадение из раствора электролита полихелата светло-коричневого цвета. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре горячей водой, затем эфиром и сушат до постоянной массы. Получают 1,16 *г* (85,0%) 5-винилтетразольного полихелата железа (II). Полученный продукт не растворим в воде и органических растворителях.

В аналогичных условиях получены остальные полихелаты металлов.

5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԽԵԼԱՏՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՄԻՐՋՈՅԱՆ և Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Էլեկտրաքիմիական մեթոդով սինթեզվել են մի շարք մետաղների 5-վինիլտետրազոլային պոլիխելատներ: Ցույց է տրվել, որ կոմպլեքսագոյացումը տեղի է ունենում անոդային մարզում: Ուսումնասիրվել են նրանց կառուցվածքը և թերմիկ հատկությունները:

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF POLYMERIC CHELATES ON THE BASIS OF 5-VINYLTETRAZOLE

S. H. SARGISSYAN, A. V. MIRZOYAN and K. S. MARGARYAN

It has been shown that electrolysis of aqueous solutions of 5-vinyltetrazole (5-Vt) on number of metals in the presence of alkali metal chlorides or $Et_4NCl(Br)$ as electrolities at anode current density 1-10 A/m^2 results in the formaion of 5-vinyltetrazolic polychelates.

Electrosynthesis of polychelates in electrolizer with cation-exchangable diaphragm showed that in aqueous medium formation of chelates takes place in anode space.

The reaction proceeds through subsequent stages of adsorption of 5-Vt and deprotonization, resulting in the formation of polychelates precipitizing from the solution.

The structure and composition of the chelates obtained have been studied by IR-spectral, elementary and thermogravimetrical analysis data. It has been shown that vinyl bonds don't take part in the polychelates formation process.

The synthesized polychelates at 180-200°C are good epoxy hardeners.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Скворцова Г.Г., Еськова Л.А., Домнина Е.С., Воронов В.К., Олвсон А.Н., Чипанина Н.Н., Шулунова А.М., Мабаракшина Н.С.* // Коорд. химия, 1982, т.8, №12, с.1629.

[2] *Воронов В.К., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г., Тетерин Ю.А., Баев А.С.* // Коорд. химия, 1986, т.12, №8, с.968.

[3] *Аракелян Н.М., Маргарян К.С., Папян С.А., Саргисян С.А.* // Арм. хим. ж., 1984, т.37, №8, с.518.

[4] *Маргарян К.С., Саргисян С.А., Гавалян В.Б.,, Асратян Г.В., Киноян Ф.С., Дарбинян Э.Г.* // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №10, с.635.

[5] *Кижняев В.Н., Круглова В.А., Ратовский Г.В., Протасова Л.Е., Верещагин Л.И., Гареев Г.А.* // ВМС, 1986, т.28А, №4, с.765.

[6] *Оглезнева И.М., Лавренова Л.Г.* // ЖНХ, 1985 т.30, №6, с.1473.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 628.543

ВЫДЕЛЕНИЕ ТАРТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕРАБОТКОЙ ВИННОКИСЛОТНОГО СЫРЬЯ

А. А. ПАШАЯН

Брянская государственная инженерно-технологическая академия, Россия

Поступило 1 X 1997

Изложены результаты исследований по прямой переработке любых видов виннокислотного сырья в тартраты щелочных металлов, минуя стадии выделения и очистки Д-винной кислоты. Выявлены оптимальные условия выделения гидротартрата калия и калий-натрий тартрата четырехводного реактивной квалификации.

Табл. 1, библ. ссылок 3.

Гидротартрат калия (KHBK) и сегнетову соль (калий-натрий виннокислый, тетрагидрат – KNaBK) в промышленности синтезируют нейтрализацией природной Д-винной кислоты (H_2BK) соответствующими гидроксидами. H_2BK, в свою очередь, выделяют переработкой виннокислотного сырья (ВКС) [1,2]. Упомянутый способ получения тартратов многостадиен, трудо- и энергоемок, что в совокупности делает эти продукты малодоступными и сверхдорогими.

Целью настоящей работы является обобщение накопленного экспериментального материала по выявлению путей и оптимальных условий, позволяющих осуществить прямую переработку ВКС в KHBK и KNaBK, минуя стадии выделения и очистки H_2BK.

Технические проблемы по выделению и очистке H_2BK заключаются в том, что все процедуры очистки H_2BK происходят

в водных растворах, где она находится в растворимой форме, а все примеси дробно удаляют в виде нерастворимых солей.

ВКС нами условно разделено на три вида и для каждого из них разработана соответствующая процедура переработки.

1. ВКС содержит только винный камень (КНВК). К образцам ВКС при перемешивании порциями добавляется 40% водный раствор NaOH и нагревается до 70-80°С. Добавление раствора NaOH прекращается, при pH суспензии 8-8,5 и в течение 30 *мин.* поддерживается постоянным. При этом винный камень растворяется в воде, переходя в KNaBK.

$$KHBK_{(BKC)} + NaOH \xrightarrow[pH\ 8\text{-}8{,}5]{H_2O} KNaBK_{(p\text{-}p)} + \text{осадок}$$

После удаления слизистого темно-коричневого осадка декантацией фильтрат нейтрализуется кислотой до pH 4,5-5 для выделения нерастворимой соли КНВК. Гидротартрат калия промывается водой.

$$KNaBK + H^{+} \xrightarrow[pH\ 4{,}5\text{-}5]{} KHBK + Na^{+}$$

В зависимости от содержания винного камня в ВКС (от 40, до 60% по H_2BK) получается КНВК различной чистоты и цвета, однако все образцы КНВК содержат катионы металлов (Fe^{3+}, Fe^{2+} и др.)>0,005%, что в 10 раз больше, чем это регламентируется в действующих ТУ. Тщательное промывание осадка водой приводит к потере осадка, но не меняет показателей качества. Поэтому перед подкислением щелочного фильтрата к нему добавляются комплексоны типа трилона "Б" или нитролотриуксусной кислоты в качестве не более 1,5% от массы КНВК, содержащегося в исходном ВКС. При этом катионы металлов с комплексонами оказываются в водорастворимой форме и смываются на стадии выделения кристаллов КНВК. Таким образом, выделяются качественные образцы КНВК ("ч.д.а") с содержанием Fe не более $5 \cdot 10^{-4}$%.

2. ВКС содержит только CaBK. К водной суспензии ВКС при перемешивании и нагревании (50-60°С) по порциям добавляется H_2SO_4 до достижения стабильных значений pH 1,0-1,5, осадок с гипсом удаляется фильтрацией, фильтрат делится на 2

части. Первую половину нейтрализуют добавлением КОН до pH 8-8,5 и в гомогенный раствор добавляется трилон "Б" (1% от $CaBK$); к этому раствору добавляется вторая (кислая) половина раствора H_2BK.

$$CaBK_{(BKC)} + H_2SO_4 \xrightarrow[pH\ 1{,}0\text{-}1{,}5]{H_2O} CaSO_4 + H_2BK$$

$$H_2BK_{(p\text{-}p)} + 2KOH \xrightarrow[трилон\ Б]{pH\ 8\text{-}8{,}5} K_2BK_{(p\text{-}p)} + 2H_2O$$

$$K_2BK_{(p\text{-}p)} + H_2BK_{(p\text{-}p)} \xrightarrow{pH\ 4{,}5} 2KHBK$$

Суспензию выдерживают до полной кристаллизации $KHBK$, pH корректируют до постоянного значения, равного 4,5, чистые кристаллы $KHBK$ отделяют фильтрацией и промывают холодной водой.

3. ВКС состоит из смеси винного камня и тартрата кальция в различных соотношениях. При щелочной обработке таких ВКС (п.1) вместе с осадком теряется $CaBK$, при кислотной (п.2) – катионы калия. Поэтому к смешанным ВКС необходимо применять дифференцированный подход.

К водной суспензии ВКС по порциям добавляют КОН до pH 8,5-9, осадок отделяют декантацией, к фильтрату добавляют комплексон (<1% от количества ВК в ВКС).

Осадок обрабатывают серной кислотой, как описано в п.2. Фильтрат после кислотной обработки порциями добавляют к щелочному раствору (с комплексоном). По достижении pH 4,5-5 суспензию выдерживают при комнатной температуре, выделяют чистые кристаллы $KHBK$ фильтрацией, промывают холодной водой.

$$KHBK_{(BKC)} + KOH \xrightarrow[комплексон]{pH\ 9} K_2BK_{(p\text{-}p)} + H_2O + осадок\ (CaBK)$$

$$\text{Осадок} + H_2SO_4 \xrightarrow[H_2O]{\text{pH 1,0-1,5}} CaSO_4 + H_2BK_{(p\text{-}p)}$$

$$K_2BK_{(p\text{-}p)} + H_2BK_{(p\text{-}p)} \xrightarrow{\text{pH 4,5}} 2KHBK$$

Для упрощения процедуры выделения КНВК и сокращения числа фильтрований разработана более универсальная и гибкая последовательность операций.

Все количество ВКС растворяют в растворе H_2SO_4, осадок ($CaSO_4$, гипс, клечатка и др.) удаляют фильтрацией и к фильтрату добавляют раствор, состоящий из смеси NaOH, KOH и трилона "Б". Соотношение NaOH и KOH зависит от соотношения КНВК:СаВК в исходном ВКС. Рассмотрим химизм происходящих процессов на примере ВКС, содержащего эквимолярные количества КНВК и СаВК.

$$\text{I. } KHBK_{(BKC)} + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{pH 1,0-1,5}} KHSO_4 + H_2BK_{(p\text{-}p)}$$

$$\text{II. } CaBK_{(BKC)} + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{pH 1,0-1,5}} CaSO_4 + H_2BK_{(p\text{-}p)}$$

$$\text{III. } H_2BK_{(I)} + KHSO_4 + H2BK_{(II)} + 2NaOH + KOH \xrightarrow[\text{трилон Б}]{\text{pH 1,0-1,5}} 2KHBK + Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Очевидно, что в случае $\upsilon_{KHBK} > \upsilon_{CaBK}$ имеем соотношение $\upsilon_{NaOH}: \upsilon_{KOH} > 2$ и наоборот.

Во всех обсужденных выше трех вариантах обработки ВКС выход КНВК из расчета на винную кислоту составляет 85-88%.

Выход KNaBK с учетом регенерации маточных растворов составлял 95-97% из расчета на КНВК.

Технологическое испытание лабораторных методик осуществлено на действующей промышленной установке синтеза KNaBK Ереванского завода химических реактивов. Ниже при-

ведены основные показатели процесса при эксплуатации промышленной установки.

Таблица

Удельные нормы расхода сырья (на одну тонну KNaBK)

Сырье и материалы	Расходные нормы*, т/т		
	Содержание ВК в ВКС		
	40-50	50-60	>60
Виннокислотное сырье	1,25-1,5	1,00-1,25	<1,0
Гидрокись натрия, "Ч"		0,145-0,15	
Гидрокись натрия, техн.		0,15-0,16	
Вода, конденсат		2,00-2,25	
Вода, дистиллированная		0,6-0,65	
Уксусная кислота, техн		0,25-0,30	
Трилон "Б"		0,010-0,015	

* Расходные нормы приведены для ВКС, содержащего только винный камень, поэтому в таблице отсутствует КОН.

Методика эксперимента

Качественно-количественный состав ВКС определяется растворением 10 *г* размельченного в порошок образца в кипящей воде в течение 30-40 *мин.* и определением pH водной вытяжки. Если pH = 7, то ВКС не содержит винного камня. При значениях pH<7 раствор титруется гидроксидом натрия и вычисляется в нем КНВК. Эти образцы ВКС обрабатываются NaOH, фильтруется, осадок обрабатывается H_2SO_4, гипс удаляется фильтрованием, фильтрат нейтрализуется добавлением КОН до pH 4,5 и фильтрованием выделяется КНВК. По массе КНВК определяется содержание количества CaBK в ВКС. Массовую долю железа определяют растворением 1,0 *г* препарата в 20 $см^3$ воды, добавлением надсернокислого аммония окисляют Fe^{2+} до Fe^{3+} и содержание последнего определяют роданидным методом по [3]. Содержание основного вещества в образцах КНВК определяют титрованием NaOH в присутствии фенолфталеина. Содержание основного вещества в образцах KNaBK определяют титрованием прокаленного остатка. Около

1,0 *г* препарата сжигают в муфельной печи при 500-600°С, к остатку добавляют 50 *мл* воды, несколько капель метилового оранжевого и титруют раствором HCl до перехода окраски в оранжевую. Массовую долю KNaBK (X,%) определяют по формуле:

$$X = Y \cdot 0{,}0705 \cdot 100/m,$$

где Y – объем раствора HCl, концентрации точно 0,5 *моль/л*, израсходованной на титрование, $см^3$; 0,0705 – масса KNaCBK, соответствующая 1 *мл* раствора HCl, концентрации точно 0,5 *моль/л*, *г*; m – масса навески образца препарата, *г*.

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՏԱՐՏՐԱՏՆԵՐԻ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ ԳԻՆԵԹԹՎԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔԻՑ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ

Քննարկված է ալկալիական մետաղների տարտրատների անջատումը գինեթթվային ցանկացած հումքից, որը չրջանցում է ճ–գինեթթվի անջատման և մաքրման փուլերը: Կախված միջավայրի pH–ից առաջարկված են տեխնոլոգիական տարբեր գործընթացներ:

A METHOD OF ALKALI METAL TARTRATES PREPARATION FROM CRUDE TARTARIC ACID

A. A. PASHAYAN

A method of preparation of alkali metal tartrates from crude tartaric acid that excludes purification procedure of D,L – tartaric acid has been discussed. A variety of procedures depending on pH of medium has been put forward. The optimal conditions of the tartrates separation have been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Гинберг Г.М.* Производство синтетической винной кислоты и области ее применения, Ереван, 1969.

[2] Постоянный технологический регламент получения раствора винной кислоты 40%, п/ф, Ер3ХР, Ереван, 1989.

[3] ГОСТ 1055-75 (СТ СЭВ 1748-79). Реактивы и особо чистые вещества. Колориметрические методы определения содержания примеси железа.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 661+664+668,394+668,395+668,7

НОВЫЙ МАЛООТХОДНЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ L-ПРОЛИНА ИЗ СМЕСИ АМИНОКИСЛОТ

А. С. САГИЯН, К. И. АТАЯН, Г. Ц. ОВСЕПЯН,
А. А. ВАРДАНЯН и А. С. ЗУРАБЯН

Научно-исследовательский институт "Биотехнология", Ереван

Поступило 25 IX 1997

Разработан малоотходный метод выделения L-пролина из смеси аминокислот, основанный на способности сопутствующих первичных аминокислот образовывать основания Шиффа с салициловым, 5-бром- и 5-сульфосалициловыми альдегидами на поверхности анионообменных смол "ЭДЭ-10п", "IRA-400" и "AB-17". Способ позволяет в одну стадию без использования каких-либо токсичных и концерогенных веществ с количественным химическим выходом очистить L-пролин от всех сопутствующих аминокислот.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 7

В последнее время в связи с созданием высокоактивных штаммов-продуцентов L-пролина микробиологический метод его получения вытесняет из практики применение в производстве таких методов, как химический синтез, выделение из белковых гидролизатов и т.д.

Особенности микробиологического синтеза L-пролина обусловлены также успешным решением вопроса его выделения из ферментационных растворов, содержащих наряду с целевым продуктом и другие сопутствующие аминокислоты.

Известные в литературе методы очистки пролина можно разделить на две группы:

1) способы, основанные на способности различных соединений (пикриновая кислота, хлорендиковая кислота, пентахлорфенол и другие) избирательно связывать пролин или отдельные сопутствующие аминокислоты [1-3]; 2) способы, основанные на структурном различии иминокислоты L-пролина и первичных сопутствующих аминокислот, например, с использованием реакции дезаминирования [4,5].

Все описанные способы выделения L-пролина из смеси аминокислот не обеспечивают полной очистки пролина, технологически сложны, связаны с использованием дорогостоящих и токсичных соединений и не обеспечивают высокие выходы (5-50%) и качество целевого продукта.

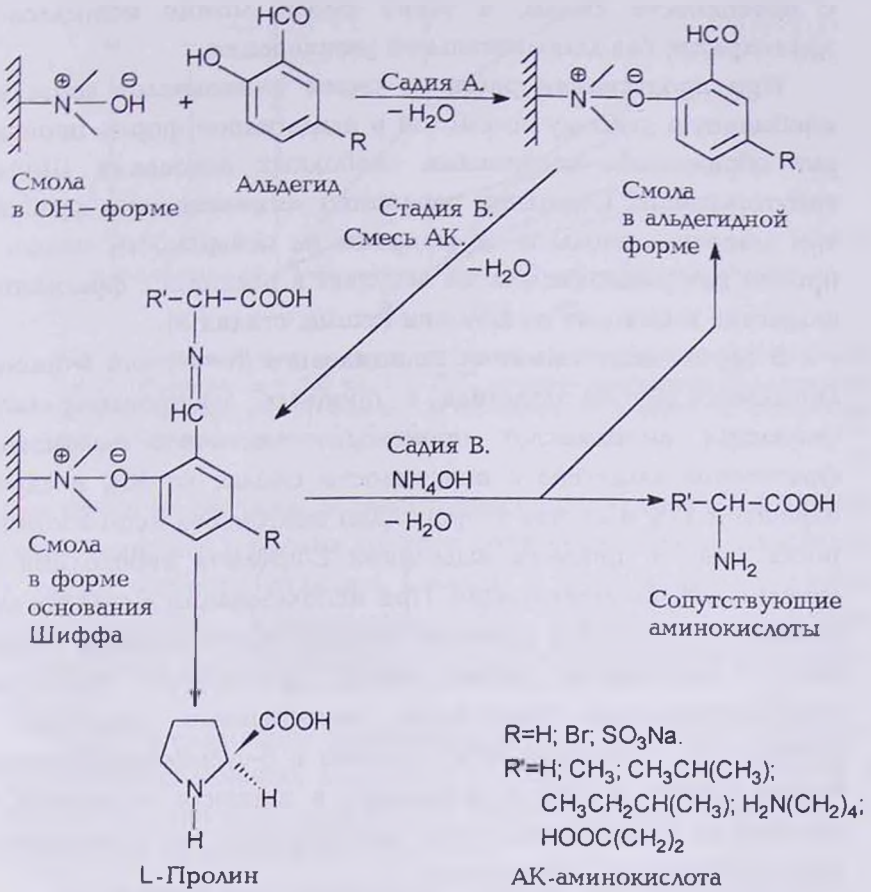
Ко второй группе методов относится также ранее разработанный метод выделения пролина из смеси аминокислот, основанный на способности первичных аминокислот, в отличие от пролина, образовывать медные комплексы оснований Шиффа с альдегидами в динамическом режиме с использованием анионообменных смол [6]. Данному способу также присущ ряд существенных недостатков: 1) использование солей меди резко уменьшает эффективную емкость смолы по альдегиду (~40%);

2) смола приобретает темно-зеленый цвет, для избавления от которого требуется длительное промывание водно-спиртовым раствором аммиака или соляной кислоты; 3) возможна нежелательная рацемизация сопутствующих аминокислот из-за высокой подвижности α-Н аминокислотных фрагментов комплексов.

В настоящей работе разработан оригинальный, простой и малоотходный метод выделения L-пролина из смеси аминокислот, обеспечивающий высокие выход (94-96%) и качество (>99%) целевого продукта. Способ основан на способности первичных аминокислот образовывать стабильные свободные основания Шиффа с альдегидами в динамическом режиме с использованием анионообменных смол, четвертичные аммониевые группы которых нейтрализованы ионизированным салициловым альдегидом или его производными – 5-бром- или 5-сульфосалициловыми альдегидами.

Полный перевод ионообменной смолы в альдегидную форму достигается пропусканием через колонку с анионообменной смолой в OH^- форме 1,5-2 объемов (по отношению к

объему смолы) 3-6% водно-спиртового раствора салицилового или 5-бромсалицилового альдегида, или 0,6-1,2 объемов 3-6% водного раствора 5-сульфосалицилового альдегида в направлении снизу вверх и со скоростью 0,4-0,6 объема раствора (по отношению к объему смолы) за 1 *ч* (схема, стадия А).



Обменную емкость смолы по альдегиду (количество альдегида на поверхности смолы) определяли исходя из количества альдегида в растворе до и после пропускания. Количественный анализ альдегидов осуществляли спектрофотометрическим методом при длине волны 250 *нм* (коэффициент молярной экстинкции составляет 11900 *л/мол·см*). В случае 5-сульфосалицилового альдегида его молекула дополнительно жестко связы-

вается с матрицей смолы за счет сильнокислотной SO_3^- группы, вследствие чего обменная емкость смолы по альдегиду уменьшается в два раза по сравнению с салициловым альдегидом. Как показали последующие эксперименты, фрагмент сульфосалицилового альдегида в процессе эксперимента не вымывается с поверхности смолы, и такие смолы можно использовать многократно без дополнительной регенерации.

При пропускании раствора смеси аминокислот через ионообменную колонку со смолой в альдегидной форме происходит образование стабильных свободных оснований Шиффа сопутствующих L-пролину первичных аминокислот с фрагментом альдегида смолы и их задержка на поверхности смолы. L-пролин как иминокислота не вступает в реакцию с фрагментом альдегида и выходит из колонки (схема, стадия Б).

В случае использования салицилового (R=H) или 5-бромсалицилового (R=Br) альдегида в процессе элюирования сопутствующих аминокислот происходит частичное вымывание фрагментов альдегида с поверхности смолы: до 30% в случае первого и 12% в случае второго. Для повторного использования таких смол в процессе выделения L-пролина необходима их дополнительная регенерация. При использовании 5-сульфосалицилового альдегида в процессе элюции сопутствующих аминокислот альдегидная форма смолы практически полностью восстанавливается; количество вытесненного альдегида в растворе не превышает 0,01%. Смолы в 5-сульфосалицилальдегидной форме можно использовать в процессе выделения L-пролина из смеси аминокислот многократно, без дополнительной регенерации (~100 циклов).

Динамические кривые выхода отдельных аминокислот с колонки в процессе выделения L-пролина из смеси аминокислот (схема, стадия Б), полученной из культуральной жидкости (ферментационный раствор микробиологического синтеза) с содержанием L-пролина — 55 *г/л*; L-валина — 5,1 *г/л*; D,L-аланина — 1,4 *г/л*; L-лизина — 0,9 *г/л*; L-изолейцина — 0,6 *г/л*; L-глутаминовой кислоты — 0,45 *г/л* представлены на рисунке.

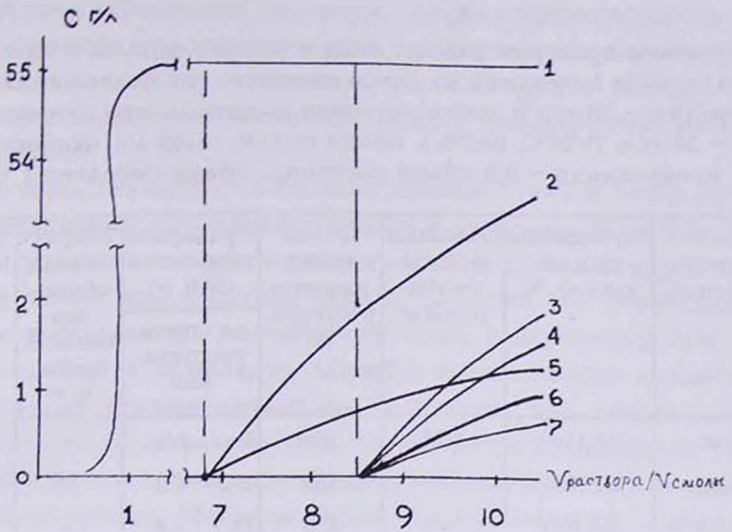


Рис. Динамические кривые выхода отдельных аминокислот с колонки со смолой АВ-17, объем смолы = 100 мл, Т = 25°С, скорость пропускания 50 мл раствора за 1 ч; 1) L-пролин; 2) L-валин; 3) DL-аланин; 4) L-лизин; 5) L-изолейцин; 6) L-глутаминовая кислота; 7) Глицин.

Как видно из рисунка, разработанный способ позволяет эффективно очистить L-пролин от всех сопутствующих аминокислот, а также частично отделить L-валин и L-изолейцин от других сопутствующих аминокислот, что значительно облегчает дальнейшую идентификацию отдельных сопутствующих аминокислот.

Были исследованы различные смолы (носители реакционноспособных молекул альдегида) и альдегиды (противоионы) в процессе отделения пролина от сопутствующих аминокислот. Результаты представлены в таблице.

Из полученных результатов следует, что наиболее эффективное отделение пролина от сопутствующих аминокислот с полным использованием сорбированного количества альдегида происходит в случае смолы АВ-17 в 5-сульфосалицилальдегидной форме с 50% насыщением альдегидом. При полном насыщении смолы сульфосалициловым альдегидом четвертичные аммониевые группы смолы связываются только за счет сильнокислотной SO_3^{-1} группы альдегида, в результате чего нейтрализуется ионизированная α-гидроксильная группа альдегида, что

Таблица

Результаты проверки разных смол в разных формах в процессе выделения L-пролина из смеси аминокислот, содержащей L-пролин – 70 *г/л* и сопутствующие аминокислоты суммарно – 30 *г/л*, T=25°C, pH=6,3, объем смолы – 100 *мл*, скорость пропускания – 0,6 объем раствора/ объем смолы за 1 *ч*.

Смола (носитель альдегида)	Противоион (форма смолы), %	Обменная емкость смолы *г-экв/л**	Объем пропущенного раствора, *мл*	Суммарное количество САК (г) до : после пропускания	Эффективная обменная емкость смолы, % **	Степень очистки пролина, %
ЭДЭ-10п	OH^- (100)	2,25	100	3 2,8	–	–
ЭДЭ-10п	Sal^- (100)	2,15	450	13,5 <0,1	25	>99
ЭДЭ-10п	Sal^-/OH^- (50/50)	–	450	13,5 6,8	–	49,7
ЭДЭ-10п	Sal^-/OH^- (75/25)	–	450	13,5 4,5	–	67,0
ЭДЭ-10п	5-BrSal$^-$(100)	2,1	420	12,6 <0,1	20	>99
ЭДЭ-10п	5-SO_3Sal^- (100)	2,1	400	12 10,5	–	7
ЭДЭ-10п	5-SO_3Sal^{-2} (50)	1,05	400	12 <0,1	12	>99
АВ-17	Sal^- (100)	0,8	450	13,5 <0,1	70	>99
АВ-17	5-SO_3Sal^{2-} (50)	0,4	400	12 <0,1	100	>99
IRA-400	Sal^- (100)	0,9	300	9 0,5	45	94,5
Фенолформальдегидная	Sal, ковалентно связанный по OH группе	–	100	3 2,6	–	13,4

* – количество г-экв противоиона на поверхности смолы;

** – эффективная обменная емкость рассчитана по соотношению Еэксп./Ерасч.х100%, где Ерасч. – расчетная обменная емкость данного объема смолы, г-экв.; Еэксп. – суммарное количество связанных сопутствующих аминокислот, г-экв. САК – сопутствующие аминокислоты, Sal – салициловый альдегид.

приводит к дезактивации его карбонильной группы в реакциях образования основания Шиффа. Сильным аргументом в пользу

такого пред положения является низкая эффективность отделения пролина от сопутствующих аминокислот в случае использования ковалентно связанных по ОН-группе салицилового альдегида полимерных смол на основе фенолформальдегида и полистирола.

Из представленных в таблице данных следует, что в процессе образования оснований Шиффа с α-аминокислотами более эффективно используется емкость смолы по альдегиду в случае смолы АВ-17, чем в случае смолы ЭДЭ-10п. ИК спектроскопическое исследование поверхности смол, содержащих салициловый альдегид и основания Шиффа салицилового альдегида с первичными α-аминокислотами, показало, что эффективность смолы АВ-17 обусловлена тем, что ее матрица содержит только четвертичные аммониемые группы в качестве положительно заряженных частиц. Матрица смолы ЭДЭ-10п содержит всего 25% четвертичных аммониевых групп и примерно 75% первичных и вторичных аммониевых групп. По данным ИК спектроскопии, на поверхности смолы ЭДЭ-10п в альдегидной форме около 70% фрагментов альдегида связаны с матрицей не ионной связью за счет ионизированной гидроксильной группы альдегида, а ковалентной — за счет карбонильной группы альдегида, например, в виде основания Шиффа с первичными аминогруппами смолы, вследствие чего эти фрагменты альдегида теряют способность образовывать основания Шиффа с первичными аминокислотами.

Выходящий с колонки раствор, кроме L-пролина, содержит также минеральные соли и примеси окрашенных пигментов. Для доочистки пролина от этих примесей раствор пропускается через последовательно соединенные ионообменные колонки с анионо- и катионообменными смолами в H^+ и OH^- формах, соответственно. Полученный таким образом раствор L-пролина, имеющий значение pH 6,3, что соответствует его изоэлектрической точке, направляется на стадию водно-спиртовой кристаллизации и сушки.

Выход L-пролина на стадии отделения от сопутствующих аминокислот составляет 96-98%, а общий выход кристаллического L-пролина в расчете на его исходное содержание в культуральной жидкости микробиологического производства 83%.

Экспериментальная часть

Анализ аминокислот проводили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинке "Silufol" и на автоматическом анализаторе аминокислот "ААА-339". В работе были использованы аминокислоты фирмы "Reanal" (Будапешт) и производства НИИБиотехнология (РА); ионообменная смола "IRA-400" – Merck (США); салициловый альдегид, 5-бромсалициловый альдегид, смолы "АВ - 17", "ЭДЭ-10п" и "Ку-2х8" – Реахим (СССР). 5-Сульфосалициловый альдегид был синтезирован по методике [7]. Регенерацию смол АВ-17, ЭДЭ-10п, IRA-400 в OH^- форме и Ку-2х8 в H^+ форме осуществляли согласно ГОСТ СССР N° 10896-78, их обменная емкость составляла соответственно 0,8; 2,2; 0,9 и 1,9 *г-экв/л*. Анализ салицилового, 5-бром- и 5-сульфосалициловых альдегидидов проводили на спектрофотометре "Specord M-40" при $\lambda max = 255$ и 254 *нм*, соответственно, по корреляционным диаграммам.

ИК спектры образцов смолы ЭДЭ-10п в OH^- и салицилальдегидной формах получены на приборе "Specord JR-75" в таблетках с KBr. В спектре ЭДЭ-10п в OH^- форме имеются следующие полосы поглощения, υ, $см^{-1}$: 3427-3294 с; 2880 ср; 1641 ср; 1454 с; 1054 ср (колебания внутренней структуры смолы). В спектре ЭДЭ-10п в салицилальдегидной форме, кроме этих полос поглощения, имеются также 2280 с; 1687 с; 1643 ($V_{C=N}$ основания Шиффа салицилового альдегида и аминогруппы смолы); 1627 ср;

1454 с и 1267 ср ($\upsilon_{C=O}$ и υ_{CHO} групп салицилового альдегида, связанного ионной связью со смолой).

Перевод анионообменных смол ЭДЭ-10п, АВ-17 и IRA-400 в салицил-, 5-бромсалицил- и 5-сульфосалицилальдегидные формы осуществляли пропусканием 8% водно-спиртового раствора салицилового и 5-бромсалицилового альдегидов и 5% водного раствора 5-сульфосалицилового альдегида через 100 *мл* смолы в OH^- форме в направлении снизу вверх со скоростью 50 *мл* раствора за 1 *ч*. Пропускание раствора продолжали до полного выравнивания концентрации альдегида в исходном и выходящем растворах. Расход салицилового и 5-бромсалицилового альдегидов при этом составлял 68 *г* для ЭДЭ-10п, 48 *г* для IRA-400 и 44 *г* для АВ-17, а 5-сульфосалицилового альдегида – 25 *г*

для ЭДЭ-10п, 10 *г* для IRA-400 и 9 *г* для АВ-17. Затем смолы промывали дистиллированной водой до полного отсутствия следов альдегида в выходящем из колонки растворе.

Для изучение процесса отделения L-пролина от других аминокислот был использован стандартный раствор смеси аминокислот состава, *г/л*: L-пролин – 70; L-валин – 15; L-изолейцин – 3,4; L,D-аланин – 5,8; L-лизин – 1,5; L-глутаминового кислота – 2,1 и глицин – 2,8. Использованы также растворы смеси аминокислот с общим содержанием сопутствующих аминокислот, %: 5, 15, 20, 25 и 30.

Растворы аминокислот с pH 6,3 – 6,6 пропускали через колонку со 100 *мл* смолы. В отдельных случаях изготовленный раствор подкисляли или подщелачивали с помощью H_2SO_4 или NaOH для изучения влияния pH исходного раствора на эффективность процесса.

В выходящем из колонки растворе определяли количество L-пролина и сопутствующих аминокислот.

Для расчетов эффективной емкости смол пропускание раствора продолжали до сравнения суммарного количества сопутствующих аминокислот в исходном и выходящем из колонки растворах; при этом раствор чистого L-пролина собирали отдельно. Очищенный от сопутствующих аминокислот раствор L-пролина обессоливали пропусканием через 10-15 *мл* катионообменный смолы Ку-2х8 в H^+ форме и 20-25 *мл* анионообменной смолы АВ-17 в OH^- форме. Полученный раствор упаривали досуха и L-пролин кристаллизовали из этилового спирта.

Раствор смеси аминокислот, собранный после "проскока" сопутствующих аминокислот, использовали для последующих опытов. Выход L-пролина с учетом количества, возвращенного обратно в цикл, составляет 69-98% от теоретического.

Далее смолы промывали дистиллированной водой до содержания СВ (сухие вещества) выходящего раствора <1% и элюировали сопутствующие аминокислоты пропусканием 4-5 объемов 5% водного раствора аммиака. Из элюата смесь сопутствующих аминокислот выделяли ионообменным методом. Полученный раствор упаривали досуха и сушили при 50°С. Выход сопутствующих аминокислот с учетом количества возвращенного в цикл составляет 85-90%.

С целью повторного использования смол в салицил- и 5-бромсалицилальдегидных формах после элюции сопутствующих аминокислот промывали дистиллированной водой (4-5 объемов), пропускали 2-2,5 объема 8-10% водно-спиртового раствора салицилового или 5-бромсалицилового альдегида и промывали, как описано выше.

Смолы в 5-сульфосалицилальдегидной форме после элюции сопутствующих аминокислот промывали только дистиллированной водой (400-500 *мл*) и использовали повторно. Ощутимого уменьшения эффективной обменной емкости этих смол в процессе 5-6-кратного использования не наблюдается.

ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻՑ L-ՊՐՈԼԻՆԻ ԱՆՋԱՏՄԱՆ ՆՈՐ ՓՈՔՐԱԾԱՎԱԼ ԹԱՓՈՆԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ա. Ս. ՍԱՂՅԱՆ, Կ. Ի. ԱԹԱՅԱՆ, Գ. Տ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ,
Ա. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Ս. ՋՈՒՐԱԲՅԱՆ

Մշակված է ամինաթթուների խառնուրդից L-պրոլինի անջատման փոքրաթափոնային եղանակ, որը հիմնված է L-պրոլինին ուղեկցող առաջնային ամինաթթուների Շիֆֆի հիմք առաջացնելու ունակության վրա՝ սալիցիլային, 5-բրոմսալիցիլային և 5-սուլֆոսալիցիլային ալդեհիդների հետ "ЭДЭ-10п", "АВ-17" և "IRA-400" անիոնափոխանակման խեժերի մակերեսների վրա: Եղանակը թույլ է տալիս, առանց որևէ թունավոր և կաղցերոգեն նյութ օգտագործելու, քիմիական քանակական ելքով L-պրոլինը անջատելու նրան ուղեկցող բոլոր ամինաթթուներից:

L-PROLINE SEPARATION FROM THE MIXTURE OF AMINO ACIDS

A. S. SAGHIYAN, K. I. ATAYAN, G. C. HOVSEPYAN,
A. A. VARDANYAN and A. S. ZURABYAN

An almost waste-free method of L-proline separation from the mixture of amino acids has been worked out. The method is based on the ability of amino acids with primary amino group, which accompany L-proline in the reaction mixture, to form stable Shiff's base with salicylic, 5-bromosalicylic or 5-sulfosalicylic aldehydes, immobilized on EDE-10p, AB-17 or IRA-400 ion-exchange resins.

While the mixture of amino acids was passed through the ion exchange resins other amino acids accompanied L-proline were immobilizing on the resin surface as Shiff's bases and L-proline was separated from the column. The dynamics of the Shiff's bases formation from the primary amino acids with the aldenhyde fragments have been investigated. It has been shown that the most effective separation of proline from the amino acids mixture was in case of AB-17 resin and 5-sulfosalicylic aldehyde.

IR-spectroscopy revealed that the most reactive aldehyde fragments are those, which contain the quarternary ammonium groups on the resin matrix. This accounts for low efficiency of EDE-10p resin, the surface of which contains only 25% of quarternary ammonium groups and 75% of primary and secondary ammonium groups on.

Resins with 5-sulfosalicylic aldehyde are of multiple use since 5-sulfosalicylic aldehyde is fixed on the resin by SO_3 group and can't be washed out from the resin surface.

The method developed allows to separate L-proline from the mixture of accompanying amino acids almost completely in one step without using the toxic or cancerous substances.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Пат. No359888 38 (1971), США // С.А. 1971, v.74, 6223.

[2] Пат. No1177125 (1970), Великобритания // С.А. 1970, v.72, 794781.

[3] *Selim A.S., Ramandan M.E.* // J. Biol. Chem., 1957, v.227, p.871.

[4] *Levint M.S.* // J. Biol. Chem., 1959, v.234, p.1731.

[5] Пат. No35-3371 (1955), Япония // С.А. 1959, v.352, 443c.

[6] *Сагиян А.С., Каграманян С.Р., Овсепян Г.Ц., Джамгарян С.М., Басенян К.Е., Акопян Э.М., Григорян С.К., Селеменьев Ф.В., Капанцян Э.Е., Оганесян З.М.* // Арм. хим. ж., 1992, т.45, №3-4, с.270.

[7] *Belokon' Yu.N., Tararov V.I., Savel'eva T.F., Saporovskaja M.B., Belikov V.M.* // Makromol, chem., 1986,

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ СУЛЬФИДА МЕДИ (II) МЕТАЛЛИЧЕСКИМ МАГНИЕМ

Т. А. КОСТАНЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 IV 1998

При механической обработке в вибрационной мельнице порошков оксидов и сульфидов металлов более активными металлами (Mg, Al) происходит взрывное восстановление последних [1,2]. В других системах [3] процесс механической обработки не заканчивается взрывом. Отмечается также [2,4], что во "взрывающихся" системах до взрыва продукты восстановительной реакции образуются в аморфном состоянии. Причины, по которым в одних системах наблюдается взрывной механизм восстановления металла, а в других нет, неясны. Выяснение этих причин, а также механизма протекания механохимических реакций восстановления в системах типа [$Me^{I}S$-Me^{II}] ($Me^{I}O$-Me^{II}) требует привлечения новых методов и охвата более широкого спектра объектов.

В настоящей работе рассматриваются результаты механохимического восстановления сульфида меди (II) металлическим магнием (CuS-Mg), протекающего со взрывом, так же, как и в системах MoS_2-Mg [2] и CuO-Al [4]. В качестве реагентов использовались сульфид меди (II), синтезированный методом [5], порошок металлического магния ("ч."), с размером частиц 1-30×10^{-6} *м*. Условия опыта описаны в работе [4]. В этом случае

взрыв происходит через 27 *мин* после начала механической обработки. Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре "Дрон-3" с Cu-(K) излучением. Проводились также электронно-микроскопические исследования посредством сканирующего электронного микроскопа ("Тесла", Чехословакия).

На рисунке представлены результаты рентгенофазового анализа реакционной смеси CuS-Mg. После взрыва (рис. c) идентифицируются характерные пики MgS и Cu при отсутствии пиков исходных (CuS, Mg), что свидетельствует о полноте протекания реакции $CuS + Mg = MgS + Cu$ (I). В активированной смеси (до взрыва) наблюдается значительное падение интенсивности пиков исходных веществ (рис. б), причем пики, соответствующие продуктам реакции (I), отсутствуют. При обработке активированной смеси водой при комнатной температуре наблюдается слабое взаимодействие с выделением сероводорода, что говорит о наличии в смеси MgS. Такое несоответствие данных рентгенофазового анализа и результатов взаимодействия смеси с водой может быть обусловлено либо мелкодисперсностью образовавшихся продуктов, либо их аморфностью. Электронно-микроскопические исследования как исходной, так и активированной смесей пока-

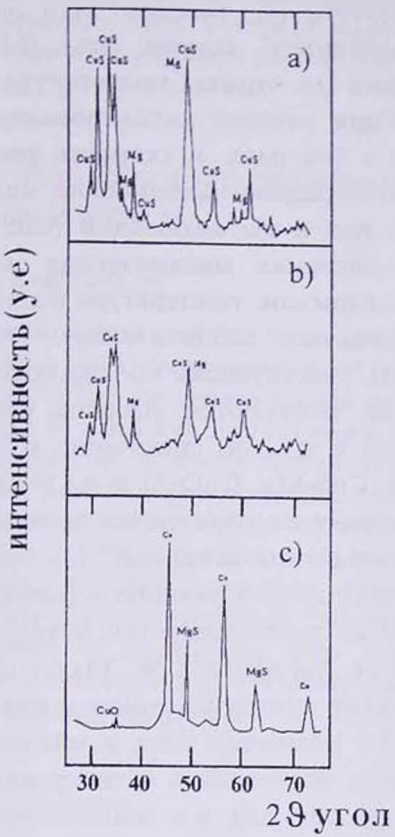


Рис. Рентгенограммы смеси [CuS–Mg]: a) исходная смесь, b) активированная смесь (после 22 *мин.* обработки), c) после взрыва.

зывают, что размеры частиц лежат в интервале 10-40×10^{-6} *м*, так что данные, полученные на рентгенограмме активированной смеси, не могут быть следствием мелкодисперсности компонент смеси. Можно предположить, что уже в активированной смеси частично протекает реакция (I), причем продукты реакции образуются в аморфном состоянии.

В работе [3] показано, что при механической обработке "взрывающихся" систем типа [$Me^{I}S$-Me^{II}] в активированном состоянии (до взрыва) температура инициации реакции (температура при которой активированная смесь взрывается) уменьшается в 2-3 раза, а скорость реакции увеличивается на несколько порядков. Дальнейшая механическая обработка таких систем, как и исследованной (CuS-Mg), приводит к взрыву. В других системах, механическая обработка которых не протекает со взрывом, температура инициации (как и скорость реакции) меняется незначительно. Отмечено [3], что сульфиды (оксиды), участвующие во взаимодействии в "невзрывающихся" системах, отличаются высокой симметрией кристаллов (TiO_2, FeO, ZnS и т.д.) по сравнению с "взрывающимися" (MoS_2-Mg, WO_3-Al, CuS-Mg, CuO-Al и т.д.). Кроме того, во "взрывающихся" системах не образуются интерметаллические соединения и соединения типа шпинелей [3], одной из причин чего может быть значительная разница в размерах ионных радиусов участвующих во взаимодействии металлов [6] (в данном случае Cu-96×10^{-12} *м*, Mg-65×10^{-12} *м*). Таким образом, механическая обработка таких систем приводит к нарушениям в кристаллической структуре реагентов (чем и объясняется значительное уширение пиков реагентов в активированной смеси по сравнению с исходным, рис. а,б), и к возникновению локальных напряжений. Вследствие практического отсутствия промежуточных реакций в этих системах механическая обработка приводит к накоплению энергии до некоторого предела, что приводит к взрыву [4].

ՊՂՆՁԻ ՄԵԽԱՆՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՊՂՆՁԻ ՍՈՒԼՖԻԴԻՑ (II) ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄՈՎ

Տ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Յույց է տրված, որ մեխանիկական մշակման հետևանքով CuS-Mg *համակարգում տեղի է ունենում մետաղական պղնձի պայթյունային վերականգնում, ընդ որում մինչև պայթյունը (ակտիվացած խառնուրդում) ռեակցիայի արգասիքները ա-*

ուաջանում են ամորֆ վիճակում: Ցույց է տրված նաև, որ $Me^{I}O\text{-}Me^{II}$ ($Me^{I}S\text{-}Me^{II}$) *համակարգերում, որոնց մեխանիկական մշակումն անցնում է պայթյունով, օքսիդները (սուլֆիդները) ունեն բյուրեղի ավելի ցածր սիմետրիա, քան այն օքսիդները (սուլֆիդները), որոնց մեխանիկական մշակումն անցնում է առանց պայթյունի: Բայի դրանից նչվում է, որ «պայթող» համակարգերում չեն առաջանում ինտերմետալական ֆազեր և չափնելների տիպի միացություններ, որի պատճառներից մեկը կարող է հանդիսանալ փոխազդող մետաղների իոնական շառավիղների զգալի տարբերությունը: Այսպիսով, այդպիսի համակարգերի մեխանիկական մշակումը բերում է նյանյութերում կառուցվածքային փոփոխությունների և տեղային լարվածությունների առաջացմանը, և միջանկյալ ռեակցիաների բացակայության պատճառով տեղի է ունենում էներգիայի կուտակում, որը բերում է պայթյունի:*

MECHANOCHEMICAL REDUCTION OF COPPER FROM SULFIDE (II) WITH MAGNESIUM

T. A. KOSTANYAN

The results of solid-phase chemical reduction of CuS by metalic Mg under influence of impulse mechanical alloying (IMA) are presented. It has been shown that as a result of mechanical alloying in CuS-Mg system explosive reduction of metallic copper takes place. It should be noted that in pre-explosive stage (the active mixture) the intermediary products are in amorphous state. In has been shown that in $Me^{I}O\text{-}Me^{II}$ ($Me^{I}S\text{-}Me^{II}$) systems mechanochemical treatment of which proceed with explosion the oxides (sulfides) have lower crystallographic symmetry than those oxides (sulfides), mechanochemical treatment of which proceed without explosion. It has been noticed that in case of so called explosive systems the intermetallic and spinel type phases are not formed. The reason of that may be the considerable differences in ionic radius sizes. Hence, the mechanochemical treatment of such system results in the structural changes and leads to local strains, and, because the intermediary reactions are not taken place, the energy accumulation causes the explosion.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Rusanov V., Chakurov C.* //J. of Solid State Chemistry, 1989, v.79, №2, p.181.

[2] *Danelyan N.G., Janazyan S.K., Melnichenko V.V., Yenikalopyan N.S.* //Modern Physics Lettrs B, 1991, v.5, №19, p.1301.

[3] *Danelyan N.G., Janasyan S.K., Melnichenko V.V.* // Modern Physics Lettrs B, 1991, v.5, №20, p.1355.

[4] *Костанян Т.А., Торосян А.Р., Мартиросян В.Г.* // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.129.

[5] *Брауер Г.* Руководство по неорганическому синтезу, М., Мир, 1985, т.4, с.1073.

[6] *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения, М., Мир, ч.1, с.436.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 666.1.543.5

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF

М. М. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 1 V 1998

Фторсодержащие боратные стекла представляют определенный практический и теоретический интерес. Более подробно исследованы стекла системы MeB_2O_4-Me'_2F-(-Me''_2F)-Al_2O_3 и другие аналогические системы, содержащие фториды щелочноземельных металлов [1-4]. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования в области стеклообразования, коэффициента линейного термического расширения (ТКЛР,α), температуры стеклования (t_g), дилатометрической температуры начала деформации (t нд) и плотности стекол (d) системы ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF.

Синтез стекол проводился по методике, принятой в работе [1]. Были использованы реактивы ZnB_2O_4 ("х.ч."), Al_2O_3 ("х.ч.") и LiF ("ос.ч."). Шихта тщательно перемешивалась в фарфоровой ступке. Варка стекол проводилась в электрической печи с силитовыми нагревателями в корундовом и платиновом тиглях при температуре 1100-1200°С. При варке в корундовых тиглях наблюдался заметный переход Al_2O_3 в стекло — 0,7-3,0 масс% [1] в зависимости от составов и температуры варки стекла. С целью исключения влияния материала варочного сосуда на границы области стеклообразования стекла в основном синтезировались в платиновом тигле. Для определения областей стеклообразования стекла варились в количестве 10 *г*. Расплав отливался на

холодную металлическую плиту. Стекла без признаков кристаллизации относились к области стеклообразования, а в частичной или поверхностной кристаллизацией – к границе области. Образцы для измерения свойств были получены отливкой стекломассы в графитовые формы с последующим отжигом в муфельной печи при температуре 450-500°С.

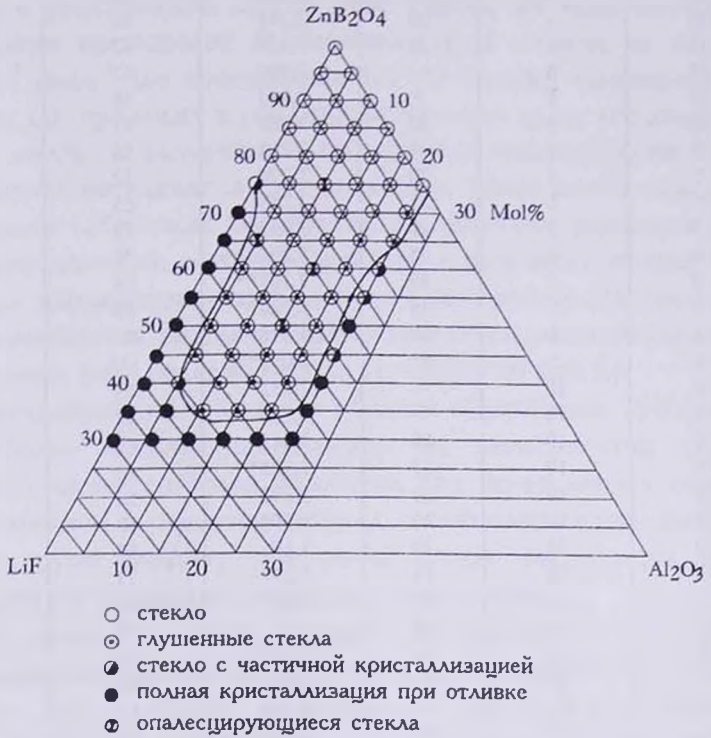


Рис. Область стеклообразования в системе ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF.

На рисунке приведена граница области стеклообразования в исследованной системе. В псевдобинарных системах ZnB_2O_4-Al_2O_3 и ZnB_2O_4-LiF она ограничивается 25 *мол.*% Al_2O_3, 25 *мол.*% LiF. В псевдотройной системе выявлена довольно обширная область стекол, содержащих до 55 *мол.*% LiF, 5-20 *мол.*% Al_2O_3. Стекла, содержащие более 30-35 *мол.*% LiF, получались (при отливке на металлическую плиту) опалесцирующимися, а при отливке в горячие формы – глушенными, что свидетельствует о ликвационных процессах в стеклах. Процесс глушения стекол можно объяснить увеличением как доли фторидных и алюминатных группировок [AlO_6], так и увеличением размеров микронеоднородностей в структуре стекла [5].

Таблица

Плотность, ТКЛР (α) и tg стекол системы ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF

ZnB_2O_4	Al_2O_3	LiF	d,г/см^3	$\alpha\frac{1}{°C}\times10^{-7}$	t_g,°C
100	–	–	3,346	49	550
95	–	5	3,378	47	540
90	–	10	3,392	50	510
85	–	15	3,343	53	495
80	–	20	3,391	59	435
75	–	25	3,167	62	410
95	5	–	3,292	51	535
90	5	5	3,344	45	508
85	5	10	3,305	47	496
80	5	15	3,291	51	474
75	5	20	3,270	52	449
70	5	25	3,253	65	422
65	5	30	3,201*	72	415
60	5	35	3,252**	76	420
55	5	40	3,167**	98	409
50	5	45	3,120**	86	414
45	5	50	3,116**	97	428
40	5	55	3,051**	114	424
90	10	–	3,257	53	536
85	10	5	3,265	41	518
80	10	10	3,245	43	504
75	10	15	3,225*	48	478
70	10	20	3,342	52	452
65	10	25	3,194	60	444
60	10	30	3,195	67	418
55	10	35	3,248	73	424
50	10	40	3,09**	87	436
45	10	45		97	422
40	10	50	2,915**	96	423
35	10	55	2,993**	95	420
85	15	–	3,249	54	540
65	15	20	3,083**	43	461
60	15	25	2,855*	56	452
55	15	30	3,090	63	422
50	15	35	3,291*	75	440
45	15	40	2,648**	86	423
40	15	45	2,967**	103	426
35	15	50	2,894**	94	413
30	15	55	2,66**	102	404
80	20	–	3,246	54	570
55	20	25	2,948**	58	432
50	20	30	2,935**	67	450
45	20	35	2,891**	75	418
40	20	40	2,931**	80	408
35	20	45	2,527**	88	406
75	25	–		53	590

* – опалесцирующиеся стекла, ** – глушенные стекла
Данные приведены в зависимости от концентрации.

Измерение ТКЛР стекол проводили по методике, принятой в работе [1], на дилатометре "ДКВ-4". В псевдобинарной системе ZnB_2O_4-LiF ТКЛР возрастает с 48,1 до 59×10^{-7} *град*$^{-1}$ (LiF 60 *мол.*%). В таблице приведены результаты измерения ТКЛР и tg, для системы ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF.

Как видно из таблицы, при постоянном содержании AlO_3 5 *мол.*% с увеличением LiF за счет ZnB_2O_4 во всем интервале стеклования происходит повышение ТКЛР стекол от 46,7 до $115,9\times10^{-7}$ *град.*$^{-1}$ (до содержания LiF 55 *мол.*%). Одновременно введение LiF приводит к резкому снижению tg до его содержания 30 *мол.*%, а дальнейшее повышение концентрации LiF в стекле почти не влияет на эту величину. Такое изменение tg от содержания LiF можно объяснить увеличением размеров микронеоднородностей, которые приводят к глушению стекла. Аналогичные закономерности, но менее выраженные, наблюдаются и на зависимостях состав-свойства других разрезов исследованной системы (при содержании Al_2O_3 10, 15, 20 *мол.*%).

В псевдотройной системе в области содержания 25-30 *мол.*% LiF и более ниспадающие линии на зависимостях состав-свойства становятся более пологими, что, по-видимому, связано с образованием в структуре стекла литийсодержащих оксифторидных групп $Li(O,F)_4$, где ионы фтора закреплены более прочно, чем в боратных структурных единицах.

Для стекол, составы которых располагаются на другой ветви концентрационного треугольника исследованной системы (сторона ZnB_2O_4-Al_2O_3), наблюдается небольшое увеличение ТКЛР (от 48,1 до 54×10^{-7} *град*$^{-1}$) с нарастанием концентрации Al_2O_3 в стекле, что объясняется близостью параметров боратных $[BO_4]$, алюминатных $[AlO_4]$ и фторидных групп [6].

Плотность стекол определялась по методике, принятой в работе [1]. В целом, по всем исследованным разрезам, с увеличением содержания LiF в стекле плотность стекол уменьшается (табл.). На кривых зависимостей плотности от содержания LiF при постоянном содержании Al_2O_3 (5, 10, 15) наблюдаются максимумы, а затем – резкое снижение плотности. Последнее связано, по-видимому, с увеличением количества фторидных (LiF) микрообразований, обусловливающих глушение этих стекол, при котором легкие атомы Li и F вводятся за счет ZnB_2O_4.

ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Նշված համակարգում որոշվել է ապակեգոյացման տիրույթը, չափվել են ստացված ապակիների խտության, գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի ապակեացման և դեֆորմացիոն սկզբնական ջերմաստիճանները: Ցույց է տրված, որ LiF-ի 30-35 մոլ. %-ից ավելի պարունակության դեպքում ապակիները խլանում են, որն իր ազդեցությունն է թողնում խտության, գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի, ապակեացման և դեֆորմացման սկզբնական արժեքների վրա:

INVESTIGATION OF GLASS FORMATION AND SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES IN ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF GLASS SYSTEM

M. M. GEVORGYAN

In the title systems the conditions for glass formation were determined. The density, the linear expansion coefficient, the initial temperature for glassforming and deformity have been determined.

It has been shown that in case of 30-35 mol% excess of LiF content, a deafness of glasses is observed. This phenomenon influences on density, on linear expansion coefficient and on initial values of glassforming and deformity.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Галоян К.К., Князян Н.Б.* // Арм. хим. ж., 1987, т.40, №7, с.438.

[2] *Кумкумаджян Е.В., Князян Н.Б.* // Арм. хим. ж., 1987, т.40, №6, с.356.

[3] *Абраамян Г.М., Князян Н.Б.* // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №5, с.283.

[4] *Тороян В.П., Оганесян Р.М., Костанян К.А.* // Арм. хим. ж., 1932, т.35, №10, с.635.

[5] *Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Роскова Т.П., Филипович В.Н.* Явления ликвации в стеклах. Л., Наука, 1974, с.220.

[6] *Аппен А.А.* Химия стекла. Л., Химия, 1974, с.351.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 542,936+547,42

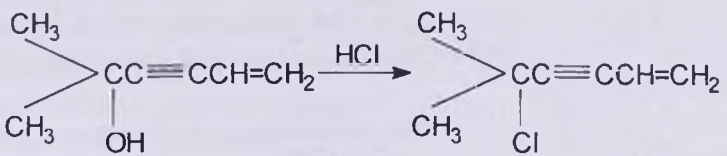
О ДЕГИДРАТАЦИИ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА ГАЛОИДОВОДОРОДНЫМИ КИСЛОТАМИ

К. А. КУРГИНЯН, А. А. НАЗАРЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

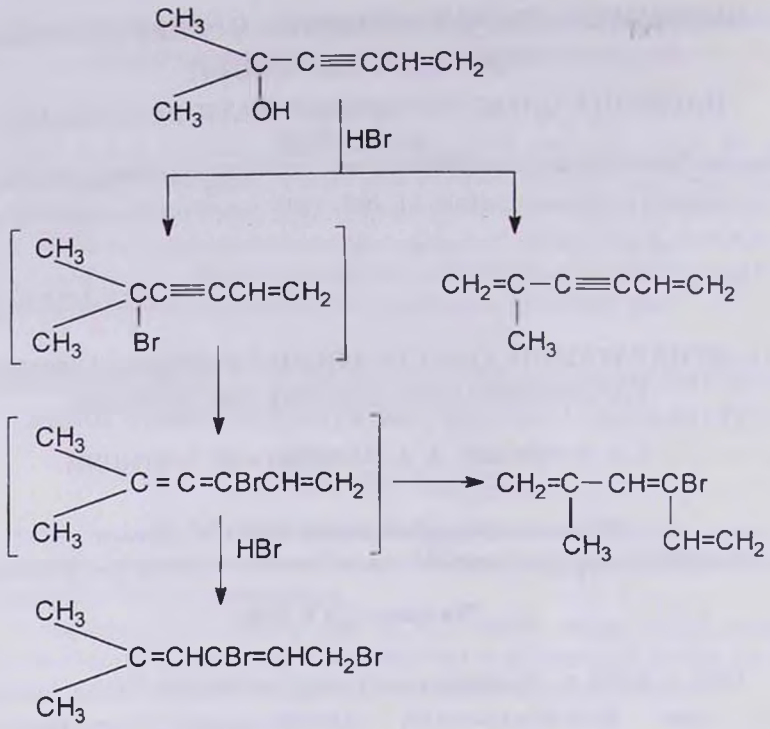
Институт прикладной химии "АРИАК", Ереван
Ереванский государственный педагогический институт им. Х.Абовяна

Поступило 25 V 1998

Еще в 1938 г. Назаровым с сотрудниками было показано, что при взаимодействии диметилвинилэтинилкарбинола (карбинол) на холоду с концентрированной соляной кислотой или газообразным хлористым водородом образуется диметилвинилэтинилкарбинилхлорид [1,2].



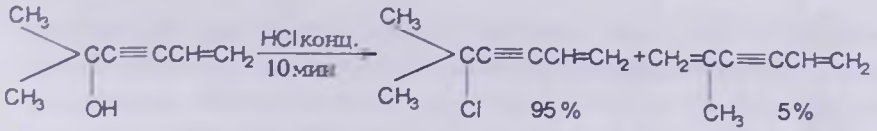
Было также отмечено, что картина резко меняется при переходе к бромистоводородной кислоте [3]. Продуктами этой реакции являются триеновые монобромиды, причем ход реакции в сильной степени зависит от взятого количества бромистоводородной кислоты. Так, в случае 2,5-мольного избытка бромистоводородной кислоты получается смесь 16% винилизопропенилацетилена, 37% триенового монобромида и 28% дибромида, в случае же 4-мольного избытка имеет место исключительное образование дибромида с выходом 80%. Авторы предлагают следующую схему реакции:



Как видно из схемы, первоначальный продукт реакции — диметилвинилэтинилкарбинилбромид, в момент образования претерпевает галотропную изомеризацию с последующими прототропной изомеризацией или присоединением бромистого водорода. Винилацетиленовый и алленовый бромиды авторами не были выделены.

При попытке получения названных галогенидов реакцией карбинола с галогеноводородными кислотами мы столкнулись с некоторыми интересными фактами. Обнаружено, что в зависимости от концентрации галогеноводородной кислоты, температуры и продолжительности реакции резко меняется ее направление.

Так, при взаимодействии при комнатной температуре карбинола с концентрированной соляной кислотой при соотношении 1:3,5 уже через 10 *мин* почти количественно образуется диметилвинилэтинилкарбинилхлорид наряду с ~5% винилизопропенилацетилена.



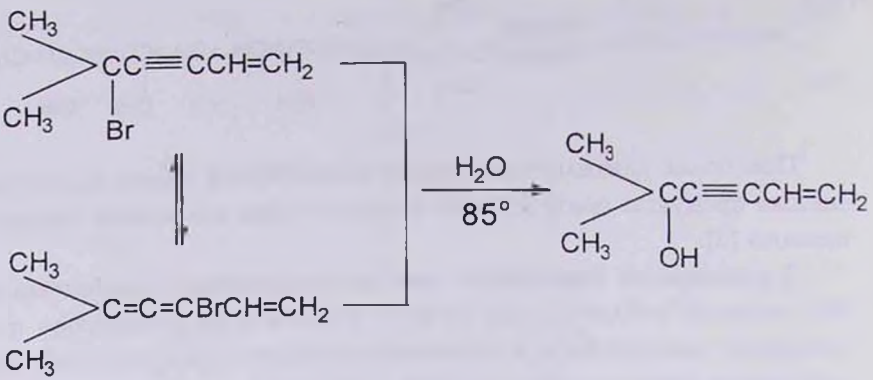
При более длительном стоянии реакционной смеси вышеуказанные продукты подвергаются последующим известным превращениям [3].

В отличие от сказанного при взаимодействии карбинола с 20% соляной кислотой при 85-95°С практически полностью подавляется замещение и в качестве основного продукта реакции получается продукт дегидратации карбинола — винилизопропенилацетилен.

Следует отметить, что выбор 20% соляной кислоты не случаен — он обусловлен ее высокой температурой кипения (108°С), позволяющей осуществить дегидратацию карбинола в каталитическом варианте с достаточно большой скоростью. Столь же успешно нам удалось осуществить дегидратацию карбинола и в более разбавленном растворе соляной кислоты ~6%.

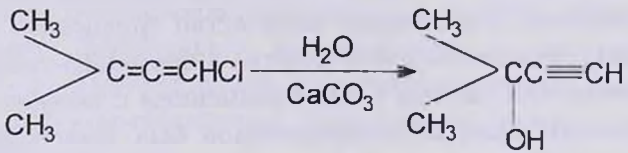
Подробное изучение взаимодействия диметилвинилэтинилкарбинола с бромистоводородной кислотой с помощью ГЖХ показало, что на начальной стадии реакции в основном образуются винилацетиленовый и алленовый бромиды почти в равных количествах и некоторое количество триенового монобромида, представляющего собой 2-метил-4-бром-1,3,5-гексатриен.

На основании данных ГЖХ (сравнением с заведомо известным образцом) один из монобромидов был идентифицирован как диметилвинилэтинилкарбинилбромид. Имеющаяся в ИК спектре полоса поглощения при 1960 $см^{-1}$, характерная для алленовой системы связей, дает основание предполагать о наличии в реакционной смеси изомерного алленового бромида. Разделить указанные бромиды перегонкой нам не удалось. Исходя из литературных данных [2] о том, что диметилвинилэтинилкарбинилхлорид легко гидролизуется водой, и предполагая, что алленовый бромид в этих условиях не должен гидролизоваться, мы подвергли смесь бромидов гидролизу в воде при 85°С. Однако, вопреки ожиданиям, оба бромида с большой скоростью перешли в исходный карбинол.

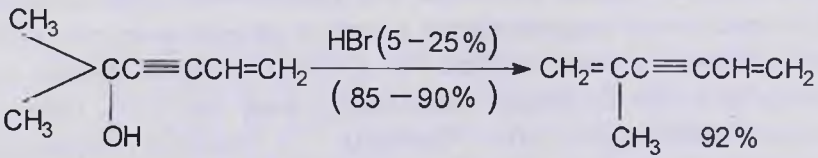


Образование диметилвинилэтинилкарбинола из алленового бромида можно представить себе протекающим как непосредственно из него путем аномального нуклеофильного замещения, так и из продукта его галотропной изомеризации – диметилвинилэтинилкарбинилбромида.

Такие перегруппировки, имеющие место при гидролизе алленовых галогенидов, в литературе известны. Так, например, при действии воды и мела на алленовый хлорид Фаворская наблюдала аллен-ацетиленовую перегруппировку с образованием ацетиленового спирта [4].



Опыты показали, что при переходе к разбавленным растворам бромистоводородной кислоты (2% и ниже), как и в случае соляной кислоты, имеет место исключительное образование продукта дегидратации – винилизопропенилацетилена.



Небезынтересно отметить, что в качестве дегидратирующего агента карбинола нами был успешно применен и такой

необычный для таких реакций реагент, как азотная кислота. Было показано, что наиболее высокий выход винилизопропенилацетилена обеспечивается при использовании 20-25% азотной кислоты. При более высоких концентрациях наблюдается бурное окисление карбинола, приводящее к сложной смеси продуктов.

Экспериментальная часть

Диметилвинилэтинилкарбинилхлорид. Смесь 17,7 *г* (0,16 *моля*) карбинола, 75 *мл* конц. соляной кислоты при 15-20°С перемешивали 10 *мин*. Органический слой отделяли, промывали дважды 20 *мл* воды, сушили над безводным хлористым кальцием. Получили 19 *г* (92%) диметилвинилэтинилкарбинилхлорида, n_D^{13} 1,4785, идентифицированного сравнением с известным образцом [1].

Дегидратация карбинола растворами соляной кислоты. Смесь 70 *мл* воды, 40 *мл* конц. соляной кислоты нагревали до 92-94°С и при перемешивании сразу добавляли 33 *г* (0,3 *моля*) диметилвинилэтинилкарбинола. Примерно через 3-5 *мин* начиналась перегонка азеотропной смеси винилизопропенилацетилен-вода. Через 0,5 *ч* реакция заканчивалась, азеотропная смесь расслаивалась. Верхний слой отделяли и сушили над сульфатом магния. Получили 25,4 *г* (92%) винилизопропенилацетилена с n_D^{20} 1,4935 [1], идентифицированного ГЖХ.

Аналогичные результаты получали при использовании раствора 25 *мл* конц. соляной кислоты в 50 *мл* воды и 20 *мл* конц. соляной кислоты в 100 *мл* воды. Согласно хроматографическим данным, в обоих случаях диметилвинилэтинилкарбинилхлорид почти не образуется. Обработанную соляную кислоту можно использовать многократно.

Взаимодействие карбинола с конц. бромистоводородной кислотой и гидролиз полученных продуктов. Смесь 45 *мл* (0,32 *моля*) бромистоводородной кислоты и 11 *г* (0,1 *моля*) карбинола при 18°С перемешивали 20-25 *мин*. Органический слой отделяли, промывали водой и сушили над сернокислым магнием. Согласно данным ГЖХ, реакционная смесь содержала 3,6% винилизопропенилацетилена, 76% смеси диметилвинилэтинилкарбинилбромида и 4-бром-2-метил-2,3,5-гексатриена почти в равных

количествах и 17,5% исходного карбинола. В ИК спектре смеси имелась полоса поглощения при 1960 $см^{-1}$, характерная для алленовой группировки.

К полученной реакционной смеси добавляли 30 *мл* воды, 1 *г* карбоната кальция и перемешивали 30 *мин* при 85°С. Охлаждали, органический слой отделяли и хроматографировали. Согласно данным ГЖХ, диметилвинилэтинилкарбинилбромид и 4-бром-2-метилгексатриен полностью превратились в исходный карбинол.

Дегидратация карбинола бромистоводородной кислотой. Смесь 35 *мл* 45% бромистоводородной кислоты (d 1,44) и 50 *мл* воды нагревали до 92-94°С и при перемешивании прикапывали в течение 25-30 *мин* 44 *г* (0,4 *моля*) карбинола. Примерно через 2-3 *мин* начиналась перегонка азеотропной смеси винилизопропенилацетилен-вода. После прикапывания карбинола опыт продолжали еще 10-15 *мин* для завершения реакции. После отстоя отгон расслаивался. Верхний слой отделяли и сушили над сульфатом магния. Получили 35 *г* (95%) винилизопропенилацетилена, n_D^{20} 1,4940 [1].

Аналогично из раствора 70 *г* ~45% бромистоводородной кислоты в 25 *мл* воды и 33 *г* (0,3 *моля*) карбинола получили 18 *г* (65%) винилизопропенилацетилена.

Дегидратация карбинола азотной кислотой. Аналогично вышеописанному из 30 *мл* ~51% азотной кислоты (d 1,35), 110 *мл* воды и 33 *г* (0,3 *моля*) карбинола получили 21 *г* (76%) винилизопропенилацетилена.

ՀԱԼՈԳԵՆԱՋՐԱԾՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԴԵՀԻԴՐՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Ա. ԿՈՒՐՂԻՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՆԱՋԱՐՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի (կարբինոլ) փոխազդեցությունը հալոգենաջրածնական թթուների հետ: Ցույց է տրված, որ թթվի խտությունից և ջերմաստիճանից կախված ռեակցիան կարելի է ուղղել հիդրոքսիլ խմբի հալոգենով տեղակալման կամ կարբինոլի դեհիդրման կողմը:

Ցույց է տրված նաև. որ խիտ բրոմջրածնական թթվի և կարբինոլի փոխազդեցության նախնական փուլում ստացվում են դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլբրոմիդ և 2-մեթիլ-4-բրոմհեքսատրիեն-2,3,5, որոնց հիդրոլիզը ջրում բերում է ելային կարբինոլի:

Ցույց է տրված, որ կարբինոլի դեհիդրման համար կարելի է օգտագործել տվյալ ռեակցիայի համար այնպիսի անսովոր ռեագենտ, ինչպիսին ազոտական թթուն է:

DEHYDRATION OF DIMETHYLETHYNYLCARBINOL BY HYDROHALOIDE ACIDS

K. A. KOURGINYAN, A. A. NAZARYAN and M. L. ERITSYAN

The reaction of dimethylvinilethynylcarbinol (carbinol) with hydrohaloide acids has been studied. It has been shown that the reaction way be directed to substitution of hydroxyl group by halogen or dehydration of carbinol depending on concentration of acid and temperature. It has been established that interaction of conc. hydrobromic acid with carbinol on the initial reaction stage the dimethylvinilethynylcarbinyl bromide and 2-methyl-4-bromohexatriene-2,3,5 are obtained. By interaction with water they are transformated to initial carbinol. It has been shown that as dehydrating mean for carbinol may be used the such an unusual for such reactions reagent as nitric acid also.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Назаров И.Н.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1938, №3, с.695.

[2] *Назаров И.Н., Янбиков Я.М.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1942, №1, с.66.

[3] *Назаров И.Н., Янбиков Я.М.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1942, №1, с.43; *Назаров И.Н.* // Избранные труды, М., 1944, с.136.

[4] *Фаворская Т.А.* // ЖОХ, 1939, т.9, с.386; *Фаворская Т.А.* Курс теоретических основ органической химии. М., Химия, 1968, с.688.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 547

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1-(β-АЦЕТОКСИЭТИЛ) ПИРАЗОЛОВ

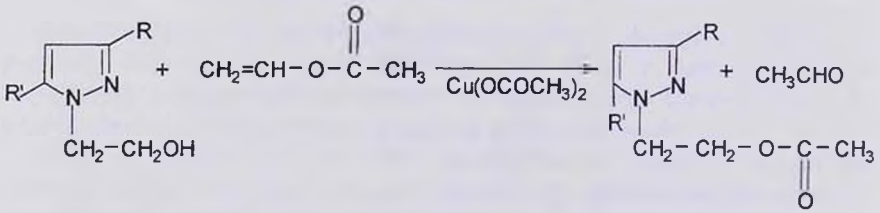
О. С. АТТАРЯН, А. Дж. ГРИГОРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 14 XI 1997

Как известно [1,2], 1-(β-ацетоксиэтил) пиразолы являются ценными полупродуктами для получения N-винилпиразолов методом пиролиза. В патентной литературе описан способ получения 1-(β-ацетоксиэтил)-3,5-диметилпиразола обычным путем ацетилирования 1 — (β-оксиэтил)-3,5-диметилпиразола уксусным ангидридом в мольном соотношении 1:4, при температуре 110°С, с выходом целевого продукта 63% [1].

Нами разработан удобный способ получения 1-(β-ацетоксиэтил)пиразолов взаимодействием 1-(β-оксиэтил)пиразолов с винилацетатом в присутствии каталитического количества ацетата меди. Реакция протекает при более низкой температуре 70-75°С, выходы целевых продуктов составляют более 85%.



R=CH_3 , R'=H ; R'=CH_3 , R=H ; R=R'=CH_3

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометре "UR-20" (тонкий слой), ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛХМ-8МД" колонка 1,5 *м* × 3 *мм*, заполненная инертоном AW-HMД (0,20-0,25*мм*), пропитанным 10% карбоваксом 20М. Скорость газа-носителя (гелия) 50 *мл/мин*.

1-(β-Ацетоксиэтил)-3,5-диметилпиразол. Смесь 14,0 *г* (0,1 *моля*) 1-(β-оксиэтил)-3,5-диметилпиразола, 12,9 *г* (0,15 *моля*) винилацетата и 0,5 *г* ацетата меди нагревают при температуре 70°С в течение 3 *ч*. После охлаждения смесь декантируют и перегоняют в вакууме. Получают 15,6 *г* (86%) 1-(β-ацетоксиэтил)-3,5-диметилпиразола с т.кип. 90-91°/1 *мм.рт.ст*; n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,0800. Найдено, %: С 59,41; Н 7,75; N 15,30 $C_9H_{14}N_2O_2$. Вычислено, %: С 59,32; Н 7,73; N 15,37.

1-(β-Ацетоксиэтил)-3(5)-метилпиразол. Аналогичным образом из 12,4 *г* (0,1 *моля*) 1-(β-оксиэтил)-3(5)-метилпиразола [3], 8,6 г (0,1 *моля*) винилацетата и 1 г ацетата меди получают 14,4 г (86%) 1-(β-ацетоксиэтил)-3(5)-метилпиразола с т.кип. 71-74°С/1 *мм рт ст*; n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,0970. Соотношение изомеров по ГЖХ составляет 60:40. Найдено, %: С 57,14; Н 7,14; N 16,65; $C_8H_{12}N_2O_2$. Вычислено, %: С 57,14; Н 7,18; N 16,65. ИК спектр, $см^{-1}$: 1530 (пиразольное кольцо), 1730 (C=O).

1(β-ԱՑԵՏՕՔՍԻԷԹԻԼ) ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Ա. Ջ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Մշակվել է 1 (β-ացետօքսիէթիլ) պիրազոլների ստացման հարմար եղանակ 1 (β-օքսիէթիլ) պիրազոլների և վինիլացետատի փոխազդեցությամբ կատալիտիկ քանակի պղնձի ացետատի ներկայությամբ: Ռեակցիան ընթանում է 70-75°C և նպատակային նյութերը ստացվում են 85% և ավելի ելքերով:

NEW SYNTHESIS OF 1-(β-ACETOXYETHYL)PYRAZOLES

H. S. ATTARYAN, A. D. GRIGORYAN and S. G. MATSOYAN

A new method of synthesis of 1-(β-acetoxyethyl)-pyrazoles by the reaction of 1-(β-oxyethil)pyrazoles with vinyl acetate in the presence of catalytic amounts of copper acetate has been developed. The finished products yields were reached as high as 85% when the reaction was carried out at 70-75°C.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Пат. №3063978 (1962), США // РЖХ, 1964, №24, с.219.
[2] *Flowers R.*, Som. // J.Am.chem. Soc., 1948, v.70, p.3013.
[3] *Дарбинян Э.Г., Элиазян Г.А., Абрамян Т.Г., Муший Р.Я., Мацоян С.Г.* // Арм.хим.ж., 1974, т.27, №9, с.790.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.127

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ПИЩЕВЫЕ СТАБИЛИЗАТОРЫ ИЗ СЕМЯН ЯГОД И ФРУКТОВ

В качестве ингибиторов для стабилизации органических веществ и полимерных материалов широко применяются фенолы и ароматические амины [1,2]. Однако, поскольку они, как и продукты их превращения, являются токсичными веществами, их не используют для стабилизации пищевых продуктов.

Таблица

Периоды индукции поглощения кислорода при окислении кумола и кубанского масла в присутствии 8 вес. % экстрактов из семян шиповника (I), грецкого ореха (II) и фундука (III). Температура 348°К.

Окисляемое вещество	τ, *мин*		
	I	II	III
Кумол	60	65	40
Кубанское масло	40	38	25

Пищевые ингибиторы — α-токоферолы, содержатся в растительных маслах (в расчете на одну ОН группу от 10^{-4} до 10^{-3} *моль/л*) [3]. С целью изыскания новых источников нетоксичных пищевых ингибиторов нами изучена ингибирующая способность экстрактов из семян шиповника, грецкого ореха и фундука в процессах инициированного ($Vi = 5 \cdot 10^{-7}$ *моль/л·с*) окисления кумола и автоокисления кубанского масла (ТУ 10-04-02-02-86). О наличии и количестве антиоксидантов-ингибиторов в исследуемых образцах судили по периодам индукции (τ) окисления. Методика проведения эксперимента и способы очистки реактивов приведены в работе [4]. Результаты приведены в

таблице, откуда следует, что все три экстракта содержат ингибиторы в количестве $4 \cdot 10^{-4} \div 9 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*.

Выделенные из экстрактов антиоксиданты могут быть использованы для стабилизации таких пищевых продуктов, как масло, маргарин, вина, напитки и др.

ՄՆՆԴԱՅԻՆ ԿԱՅՈՒՆԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐ ՀԱՏԱՊՏՈՒՂՆԵՐԻ ԵՎ ՄՐԳԵՐԻ ՍԵՐՄԵՐԻՑ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՎԱՆԵՍՅԱՆ և Լ. Ռ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է պնդուկի, ընկույզի և մասուրի սերմերից ստացված մզվածքների ազդեցությունը կումոլի հարուցված օքսիդացման և կուբանյան յուղի ինքնաօքսիդացման վրա: Ցույց է տրված, որ այդ նմուշները պարունակում են օքսիդացման կայունացուցիչներ 4.10−4-ից (պնդուկի մզվածքի մեջ) մինչև 9.10−4 մոլ/լ (մասուրի կորիզում): Ենթադրվում է, որ այդ մզվածքները կարելի է օգտագործել սննդամթերքների և հյութերի կայունացման համար:

THE FOOD STABILIZERS FROM BERRIES AND FRUIT SEEDS

R. L. VARDANYAN, A. G. VANESYAN and L. R. VARDANYAN

The influence of extracts obtained from chestnut, hazel-nut and dog-rose seeds both on the initiated oxidation of cumene, and autooxidation of Kuban vegetable oil has been investigated.

It has been shown that these systems contain oxidation stabilizers, amounts of which vary from $4 \cdot 10^{-4}$ *mol/l* (the hazel-nut extract) up to $9 \cdot 10^{-4}$ *mol/l* (the chestnut extract).

It has been suggested that these extracts can be used as stabilizers for food and juices.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Эмануэль Н.М., Заиков З.А., Денисов Е.Т.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.

[2] Старение и стабилизация полимеров / под ред. М.Б.Неймана. М., Наука, 1964.

[3] *Варданян Р.Л., Парсян Г.В., Казарян Р.В., Кудинова С.П.* // Арм.хим.ж., 1990, т.43, №7, с.427.

[4] *Варданян Р.Л.* Автореферат дисс. "Окисление и стабилизация холестериновых эфиров" доктора хим. наук. Черноголовка, 1986.

Р.Л. Варданян
А.Г. Ванесян
Л.Р.Варданян

Горисский филиал Государственного инженерного университета Армении

Поступило 5 XII 1997

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

ЮБИЛЕИ

Академику Национальной Академии наук Армении

СТЕПАНУ ГРИГОРЬЕВИЧУ МАЦОЯНУ

75 лет

Президиум НАН Республики Армения, Проблемный совет по химическим наукам, редколлегия "Химического журнала Армении" поздравляют видного ученого-химика Степана Григорьевича Мацояна со славной юбилейной датой, желают ему здоровья и новых творческих успехов.

Академик НАН РА Степан Григорьевич Мацоян является одним из тех видных ученых, с научной деятельностью которого связано становление и развитие органической химии в Армении.

Окончив химико-технологический факультет Ереванского политехнического института с отличием в 1948 г., он поступает в аспирантуру Института органической химии АН СССР (г.Москва). Здесь под руководством академика И.Н.Назарова защищает кандидатскую диссертацию и возвращается в Армению, в Институт органической химии АН АрмССР, где и развивается вся его последующая научная и научно-организационная деятельность. Исследования начального периода С.Г.Мацояна в Ереване, внесшие значительный вклад в органическую химию, посвящены разработке методов синтеза и изучению химических превращений непредельных соединений. Исходя из интересов республики в 1959г. С.Г.Мацоян создает лабораторию химии мономеров и полимеров. Под его руководством она расширилась до отдела высокомолекулярных соединений, состоящего из пяти лабораторий, руководимых его учениками. После создания лаборатории диапазон его научных интересов расширяется: органическая химия, химия мономеров и полимеров, химическая технология. Им открыто несколько новых реакций. С.Г.Мацоян является одним из основоположников нового направления в полимерной химии – циклополимеризации нетрадиционных мономеров (изолированных диенов, диинов, триенов, енинов и др.). В ходе своих фундаментальных исследований С.Г.Мацоян всегда думал о применении их результатов в народном хозяйстве. Открытая им реакция гидразина с енинами и дииновыми соединениями, приводящая к азольным гетероциклам, была внедрена в Северодонецке.

Большой интерес представляют работы Степана Григорьевича Мацояна в области превращения ацетиленовых соединений на металлокомплексах, синтеза и полимеризации замещенных стиролов, функционализации *симм*-триазинов и поликонденсационных полимеров на их основе.

Свою научную деятельность С.Г.Мацоян сочетает с научно-организационной. На протяжении многих лет он был директором ИОХ НАН РА. Благодаря незаурядным качествам его характера – трудолюбию, принципиальности, уважению к коллегам и доброте, эти годы явились для Института органической химии периодом бурного развития, высоких достижений в науке, роста научных кадров.

Научные открытия С.Г.Мацояна нередко получали применение на практике. Так, его нововведение – организация им на НПО "Поливинилацетат" лаборатории технологического профиля (входящего в отдел высокомолекулярных соединений ИОХ), позволило впервые в мировой практике внедрить в промышленность процесс радикальной олигомеризации винилацетата, а также технологию комплексной утилизации парогазовых выбросов производства винилацетата.

Степан Григорьевич Мацоян состоял членом Научных советов АН СССР по тонкому органическому синтезу и химии высокомолекулярных соединений. Ныне является председателем Совета по защите кандидатских и докторских диссертаций по специальностям "Органическая химия" и "Химия высокомолекулярных соединений" при ИОХ НАН РА, советником при дирекции ИОХ, заместителем председателя Проблемного совета по химическим наукам НАН РА, членом редколлегии "Химического журнала Армении". Он является автором более 440 научных публикаций, в том числе 130 авторских свидетельств, 5 патентов и 2 монографий. Судя по цитированным работам в мировой литературе, труды С.Г.Мацояна известны широкому кругу ученых-химиков ближнего и дальнего зарубежья.

Под руководством С.Г.Мацояна защищены 5 докторских и 42 кандидатские диссертации.

Он особое внимание обращает на подготовку молодых научных кадров. Его ученики, которых сегодня можно встретить в различных научных, педагогических и промышленных учреждениях Армении, с любовью вспоминают годы обучения или работы у С.Г.Мацояна.

Степан Григорьевич Мацоян заслуженно пользуется глубоким уважением своих коллег и химической общественности в целом.

От имени учеников
д.х.н. Л. А. Акопян

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

Академику Национальной Академии наук Армении

ВРАМУ ВАГИНАКОВИЧУ ДОВЛАТЯНУ

75 лет

Президиум НАН Республики Армения, Проблемный совет по химическим наукам, редакция "Химического журнала Армении" и вся химическая общественность Армении поздравляют Врама Вагинаковича Довлатяна со славным юбилеем, желают ему здоровья и новых творческих успехов.

Исполнилось 75 лет со дня рождения академика НАН РА, доктора химических наук, профессора, заведующего проблемной лабораторией по синтезу и испытаниям пестицидов Армянской сельскохозяйственной академии, заслуженного деятеля науки Врама Вагинаковича Довлатяна.

Завидная молодость в 75 лет, неиссякаемая энергия. Счастливое сплетение научной и педагогической деятельности. Врам Довлатян — ученый с мировым именем, создавший и развивший в республике новое направление синтетической органической химии — химию пестицидов. Профессор Довлатян никогда не думал о немедленной продуктивности своих исследований, он рисковал, не ожидая быстрого результата, вел перспективные исследования, не заботясь о сиюминутном успехе. Именно такие поисковые исследования приводят к наиболее ценным теоретическим и практическим результатам. Еще в 50-ых годах, задолго до появления и утверждения в химии понятия "межфазный катализ", им была опубликована серия работ по синтезу сложных эфиров различных карбоновых кислот с применением в качестве катализатора четвертичных аммониевых солей.

В ходе синтеза новых пестицидов профессором Довлатяном открыта реакция хлорметоксиметилирования ацетоуксусного эфира и осуществлены различные реакции гетероциклизации с применением хлораля, изоцианатов, фосгена, тионил-, сульфурилхлоридов, тиониланилинов и дитиокарбаматов.

В 60-ых годах профессору Довлатяну удалось блестяще разрешить проблему эффективной утилизации отхода хлоропренового каучука — 1,3-дихлорбутена-2, на основе которого им получен гербицид кротилин, получивший широкое применение во всех сельскохозяйственных зонах бывшего Союза.

Широкие исследования проведены В.В.Довлатяном в области химии *симм*-триазина, а в последние годы и пиримидина. Изучены реакции их хлорпроизводных и соответствующих четвертичных аммониевых солей с многочисленными O-,N-,S-бифункциональными нуклеофилами. В ходе исследований разработаны в большинстве своем не имеющие альтернативы способы получения функциональных производных указанных азинов.

Им открыта также своеобразная перегруппировка хлоралкокси (тио, амино)-*симм*-триазинов в конденсированные гетеро-*симм*-триазины.

Врам Вагинакович Довлатян по праву считается основателем химии цианамино-*симм*-триазинов. Им разработан новый эффективный способ их получения, запатентованный за рубежом (Германия, Швейцария, Япония). Цианамино-*симм*-триазины, обладающие высокой реакционной способностью, стали доступным и неиссякаемым источником синтеза производных *симм*-триазина.

Академик Довлатян осуществляет целенаправленный синтез химических средств защиты растений, будучи убежденным в том, что они еще долго будут являться наиболее эффективным и доступным средством борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и сорняками.

Учитывая это, он в 60-ых годах создал при кафедре общей химии Арм.СХИ, которой заведовал более тридцати лет, проблемную лабораторию по синтезу и испытаниям пестицидов, успешно действующую и ныне. Многие препараты — гербициды метазин, сульфазин, фенагон, лавин, антигор, сурам, рекомендованы для применения на посевах многих ценных сельскохозяйственных культур и превосходят аналогичные зарубежные препараты высокой эффективностью и экологической чистотой. Придавая экологии большое значение, академик Довлатян уделяет особое внимание получению так называемых граммовых гербицидов (25-50 г/га), применение которых поможет разрешить важнейшую задачу — значительно понизить экологическую нагрузку гектара почвы гербицидами. Из синтезированных им фунгицидов трисурон успешно применяется для борьбы с грибковыми болезнями сельскохозяйственных культур. Большинство указанных препаратов приводится в

монографиях, справочниках по пестицидам, а также в учебных пособиях по общему земледелию и защите растений.

Внедрение препаратов академика Довлатяна происходит под его руководством и при его непосредственном участии. Каждый исследователь знает, сколько тратится при этом труда и здоровья, однако ничто не может отбить у В.В.Довлатяна всепоглощающего интереса к результатам своих исследований. В настоящее время на Заводе химических реактивов по технологии, разработанной им, начато производство гербицида фенагон, пользующегося огромным спросом как в Армении, так и за ее пределами.

Профессор Довлатян является примером исследователя и блестящего лектора. Он новатор в преподавании органической химии в сельскохозяйственном вузе. Студенты заслушиваются его лекциями. Его непререкаемый авторитет, не давящий, не подчиняющий, основан на глубоком взаимном уважении профессора и студентов. Он ждет от каждого из них не пассивного восприятия преподносимого ему материала, а активности, проявления личной инициативы. Того же требует от своих сотрудников, преданных ему и их общему делу.

Академик Довлатян автор более 320 научных работ, в числе которых 111 авторских свидетельств и 12 патентов. Под его руководством и на основе его разработок защищены 3 докторские и 34 кандидатские диссертации. Его заслуги оценены по достоинству. Ко всем его званиям и титулам прибавилось признание его "Человеком года — 97" и "Человеком века" Американским биографическим институтом с одновременным включением его в список 500 влиятельных лидеров в области мировой науки. Однако он не любит почивать на лаврах. Он полон идей и интересных замыслов, отличающихся широтой исканий.

Доброжелательность, желание помочь и поддержать достойных известны всем, кто его знает.

Портрет профессора Довлатяна был бы неполным без признания его высочайшей эрудиции в музыке, литературе, истории, спорте и личного обаяния.

Заведующая кафедрой общей химии Арм.СХА,
профессор Таира Папоян

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. "Химический журнал Армении" публикует на русском, армянском и английском языках оригинальные статьи, письма в редакцию, краткие сообщения, а также обзорные статьи по специальному заказу редакции. В журнале публикуются статьи, посвященные вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии элементоорганических, высокомолекулярных, природных, биологически активных соединений, а также химической технологии.

2. Объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 10-12 страниц, обзорной — 25 страниц машинописного текста.

3. Письма в редакцию должны содержать существенно новые результаты, требующие закрепление приоритета. Объем не должен превышать 2-х страниц. В виде кратких сообщений (не более 4-х страниц машинописного текста) может быть опубликован материал, дополняющий или корректирующий ранее опубликованный, но не требующий публикации в виде полной статьи.

Необоснованное разделение материала по одному вопросу на несколько статей не рекомендуется. Редакция сохраняет за собой право принимать решение о сокращении и объединении материалов.

4. Текст статьи должен быть напечатан через 2 интервала, заголовки не подчеркиваются. Формулы и буквенные обозначения следует четко вписывать черными чернилами.

5. Авторы должны снабжать статьи индексом Универсальной десятичной классификации (УДК).

6. В статьях должно быть принято в основном следующее расположение материала:

а) Заглавие статьи, инициалы и фамилии авторов, полное название учреждения и города.

б) Краткое резюме (500-600 знаков), содержащее изложение основных результатов исследования. Использование сокращений и условных обозначений в резюме недопустимо. К статьям, написанным на русском языке, дополнительно следует представить резюме на армянском и английском языках. Английское

резюме рекомендуется представить объемом в одну полную страницу в тщательно отредактированном виде.

в) Вводная часть, содержащая краткое критическое рассмотрение ранее опубликованных работ в данной области и цель работы.

г) После вводной части следуют разделы: 1) "Методика эксперимента"; 2) "Результаты экспериментов"; 3) "Обсуждение результатов"; 4) "Выводы" (при необходимости). По усмотрению авторов разделы 2 и 3 можно объединить в раздел "Результаты и их обсуждение". Соблюдение данной структуры статьи преследует цель четко выделить в разделе "Методика эксперимента" методы и технику эксперимента, использованные реагенты и аппаратуру, условия проведения эксперимента (состав реагирующей системы, давление, концентрация, диапазон температур и т.п.). В разделе "Результаты эксперимента" приводятся основные экспериментальные данные, включая таблицы, графики. Обсуждение результатов содержит интерпретации экспериментальных зависимостей и фактов, выявление новых характеристик и закономерностей на их основе, а также обобщение и выводы.

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

Примерные образцы библиографических описаний

Книги, монографии

[1] Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М., Мир, 1974, с.255.

Статьи из журналов

[1] Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г., Григорян О.В. //Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №1, с.35.

Авторские свидетельства и патенты

[1] Лукьянова Р.С., Панасевич-Коляда В.И., А.с. 371220 (1972) //Б.И. 1973, №11.

[2] Пат. 2309747 (1973). ФРГ//С.А. 1973, vol.79, №126622.

Авторефераты диссертаций

[1] Кулешов В.Г. Автореф. дисс. "....." канд. хим. наук. М., МГУ, 1979.

7. Все вновь полученные соединения должны быть названы. Для названий следует пользоваться номенклатурой, рекомендованной ИЮПАК (см. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М., 1979).

8. Для краткости и наглядности соединения рекомендуется нумеровать, используя римские цифры; при многократном упоминании соединений дается ссылка на их номер. Для распространенных реагентов, растворителей допускается использование буквенных сокращений (напр., ТГФ, ДМСО и т.п.). В остальных случаях сокращения не допускаются.

9. Рисунки выполняются на белой бумаге форматом А4 или А5 четко, черными чернилами или тушью и прилагаются к статье. Размер рисунка не должен превышать 150-200 мм. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, расшифрованными в подписях к рисункам, которые сдаются на отдельных листах бумаги. В тексте статьи указывается место рисунка. На обороте рисунков карандашом указываются фамилии авторов, название статьи, номер рисунка. Не допускается дублирование материала в таблицах, на рисунках и в тексте.

10. Размерность единиц дается в соответствии с Международной системой единиц СИ.

11. Рукопись представляется в трех экземплярах, подписанных всеми авторами. Следует также приложить текст статьи, набранный на дискете.

12. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в Редакцию вместе с исправленным текстом. При задержке статьи автором более чем на 1 месяц без уважительных причин первоначальная дата поступления не сохраняется.

13. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе.

14. Редакция может обеспечить авторов оттисками опубликованной статьи за наличный счет.

15. Рукопись статьи представляется в редакцию с приложение обычной документации (направление, акт экспертизы), точного адреса и телефона автора, с которым следует вести переписку.

16. Сокращения названий журналов проводить в соответствии с принятыми в "Реферативном журнале".

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

Գրիգորյան Գ.Հ., Գրիգորյան Օ.Վ., Հարությունյան Գ.Ա., Բագինովա Լ.Գ. *Կալցիումի հիդրոսիլիկատի (CHS) փոխազդեցությունը ծանր մետաղների աղերի ջրային լուծույթների հետ* 3

Խանամիրովա Ա.Ա., Հադիմոսյան Հ.Ռ., Ապրեսյան Լ.Պ. *Ակտիվացման ազդեցությունն ալյումինի հիդրօքսիդների հատկությունների և գերմանը սակավահիմնային կորունդի առաջացման կինետիկայի վրա* 11

Խոնգ-Վեն Գաո. *Մետաղների քելատների լուծույթների հետազոտման նպատակով բետա-չտկման սկզբունքի հետագա ուսումնասիրումը*.. 21

Առստամյան Ժ.Մ. *Քրոմի էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշումը մեթիլենային կապույտով կաթի մեջ և կաթնամթերքներում* 28

Օրգանական քիմիա

Կուռոյան Ռ.Հ., Պողոսյան Ս.Հ., Գրիգորյան Ն.Պ. *Կարբոցիկլոսպիրոբուտանոլիդների սինթեզը* 34

Գրիգորյան Ս.Գ., Ռաշիդյան Լ.Գ., Առաքելովա Ս.Վ., Մկրտչյան Ն.Ե., Արզումանյան Ա.Մ., Մանուկյան Ա.Լ. *Սպիրտային միջավայրում ցիրկոնիումի տետրաացետիլացետոնատի փոխարկման ուսումնասիրությունը*..... 48

Նազարյան Ա.Ա., Կուրղինյան Կ.Ա., Երիցյան Մ.Լ. *Իզոցիանուրաթթվի նոր չհագեցված ածանցյալները* 58

Մատնիշյան Հ.Ա., Մարտիրոսյան Հ.Ռ., Հախնազարյան Տ.Լ. *Պոլիացետիլենի և նրա քլորացված ածանցյալների մոլեկուլյար բնութագիրը և ստրուկտուրան* 65

Սարգսյան Ս.Հ., Միրզոյան Ա.Վ., Մարգարյան Կ.Ս. *5-Վինիլտետրազոլի պոլիմերային խելատների էլեկտրաքիմիական սինթեզ*..... 75

Փաշայան Ա.Ա. *Ալկալիական մետաղների տարտրատների անջատումը գինեթթվային հումքից* 81

Սաղյան Ա.Մ., Աքայան Կ.Ի., Հովսեփյան Գ.Ց., Վարդանյան Ա.Ա., Զուրաբյան Ա.Ս. *Ամինաթթուների խարնուրդից L-պրոլինի անջատման նոր փոքրածավալ թափոնային եղանակ*..... 87

Կարճ հաղորդումներ

Կոստանյան Տ.Ա., *Պղնձի մեխանոքիմիական վերականգնումը պղնձի սուլֆիդից (II) մետաղական մագնեզիումով*..... 98

Գևորգյան Մ.Մ. *Ապակեգոյացումը և* ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF *համակարգի ապակիների որոշ ֆիզիկաքիմիական հատկությունները*..... 102

Կոտղինյան Կ.Ա., Նազարյան Ա.Ա., Երիցյան Մ.Լ. *Հալոգենաջրածնական թթուներով դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի դեհիդրման մասին* 107

Աթթարյան Հ.Ս., Գրիգորյան Ա.Ջ., Մացոյան Ս.Գ. *1-(β-ացետօքսիլէթի-) պիրազոլինի ստացման եղանակ* 114

Նամակներ խմբագրությանը

Վարդանյան Ռ.Լ., Վահեսյան Ա.Ղ., Վարդանյան Լ.Ռ. *Մննդային կայունացուցիչներ հատապտուղների և մրգերի սերմերից* 116

Հոբելյաններ

Մացոյան Ս.Գ. *(ծննդյան 75-ամյակի առթիվ)* 118

Դովլաթյան Վ.Վ. *(ծննդյան 75-ամյակի առթիվ)* 121

Կանոններ հեղինակների համար 125

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая и аналитическая химия

Григорян Г.О., Григорян О.В., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г. Взаимодействие гидрометасиликата кальция с водными растворами хлоридов тяжелых металлов ... 3

Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. Влияние активации на свойства гидроксидов алюминия и кинетику образования высокодисперсного малощелочного корунда ... 11

Хонг-Вен Гао. Дальнейшее исследование принципа бетта-коррекции для анализа растворов хелатов металлов ... 21

Арстамян Ж.М. Экстракционно-фотометрическое определение хрома метиленовым голубым в молоке и молочных продуктах ... 28

Органическая химия

Куроян Р.А., Погосян С.А., Григорян Н.П. Синтез карбоциклоспиробутанолидов ... 34

Григорян С.Г., Рашидян Л.Г., Аракелова С.В., Мкртычан Н.Е., Арзуманян А.М., Манукян А.Л. Исследование превращения тетраацетилацетоната циркония в спиртовых средах ... 48

Назарян А.А., Кургинян К.А., Ерицян М.Л. Новые ненасыщенные производные изоциануровой кислоты ... 58

Матнишян А.А., Мартиросян Г.Р., Ахназарян Т.Л. Структура и молекулярные характеристики продуктов хлорирования полиацетилена ... 65

Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. Электрохимический синтез полимерных хелатов на основе 5-винилтетразола ... 75

Пашаян А.А. Выделение тартратов щелочных металлов переработкой виннокислотного сырья ... 81

Сагиян А.С., Атаян К.И., Овсепян Г.Ц., Варданян А.А., Зурабян А.С. Новый малоотходный метод выделения L-пролина из смеси аминокислот ... 87

Краткие сообщения

Костанян Т.А., Механохимическое восстановление меди из сульфида меди (II) металлическим магнием ... 98

Геворкян М.М. Стеклообразование и некоторые физико-химические свойства стекол системы ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF ... 102

Кургинян К.А., Назарян А.А., Ерицян М.Л. О дегидратации диметилвинилэтинилкарбинола галоидоводородными кислотами ... 107

Аттарян О.С., Григорян А.Дж., Мацоян С.Г. Способ получения 1-(β-ацетоксиэтил) пиразолов ... 114

Письма в редакцию

Варданян Р.Л., Ванесян А.Г., Варданян Л.Р. Пищевые стабилизаторы из семян ягод и фруктов ... 116

Юбилеи

Мацоян С.Г. (к 75-летию со дня рождения) ... 118

Довлатян В.В. (к 75-летию со дня рождения) ... 121

Правила для авторов ... 125

CONTENTS

Inorganic and analitic Chemistry

Grigoryan G.H., Grigoryan O.V., Harutunyan G.A., Baguinova L.G., The reaction of calcium hydrosilicates (SCH) with water solutions of heavy metal salts 3

Khanamirova A.A., Hadimosyan H.R., Apresyan L P.. Influence of the activation on the properties of aluminium hydroxides and kinetics of high-dispersity low-alkaline corundum formation 11

Hong-Wen Gao Further study of beta-correction principle for analysis of metal chelate solutions 21

Arstamyan Zh.M. Extraction-photometric determination of chromium by methilene blue in milk and milk products 28

Organic Chemistry

Kuroyan R.H., Poghossyan S.H., Grigoryan N.P. Syntheses of carbocyclo-spirobutanolides 34

Grigoryan S.G., Rashidyan L.H., Arakelova S.V., Mkrtichan N.E., Arzumanyan A.M., Manukyan A.L. Studies of the reactions of zirconium tetrakis(acetylacetonate) in alcohols media 48

Nazaryan A.A., Kourginyan K.A., Yeritsyan M.L The new unsaturated derivatives of isocyanuric acid 58

Matnishyan H.A., Martirosyan H.R., Hachnazaryan T.L. Structure and molecular characteristics of polyacetylene chlorination products 65

Sargissyan S.H., Mirzoyan A.V., Margaryan K.S Electrochemical synthesis of polymeric chelates on the basis of 5-vinyltetrazole 75

Pashayan A.A.. A method of alkali metal tartrates preparation from crude tartaric acid 81

Saghiyan A.S., Atayan K.I., Hovsepyan G.C., Vardanyan A.A., Zurabyan A.S. L-Proline separation from the mixture of amino acids 87

Short Communications

Kostanyan T.A. Mechanochemical reduction of copper from sulfide (II) with magnesium 98

Gevorgyan M.M. Investigation of glass formation and some physicochemical properties in ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF glass system 102

Kourginyan K.A., Nazaryan A.A., Yeritsyan M.L. Dehydratation of dimethylvinilethynylcarbinol by hydrohaloide acids 107

Attaryan H.S., Grigoryan A.D., Matsoyan S.G. New synthesis of 1-(β-acetoxvethyl) pyrazoles 114

Letters to the editor

Vardanyan R.L., Vanesyan A.G. Vardanyan L.R. The food stabilizers from berries and fruit seeds 116

Anniversaries

Matsoyan S.G. (on the 75th birthday anniversary) 118

Dovlatyan V.V. (on the 75th birthday anniversary) 121

Rules for Authors 125