

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.2/7

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМАМИ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА + ДИМЕТИЛ-, ДИЭТИЛАНИЛИНЫ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Г. С. СИМОНЯН и Э. Р. САРУХАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 VI 1996

Исследована кинетика полимеризации акрилонитрила (АН) в диметилформамиде (ДМФ), иницированной системами пероксид бензоила (Р) + диметил-, диэтиланилины (А).

Показано, что уравнение начальной скорости полимеризации АН в ДМФ имеет вид: $W_{\text{ин}}^0 = k_{\text{эф}}[P]_0^{0.5} \cdot [A]_0^{0.5} \cdot [АН]_0$, а скорость иницирования: $W_{\text{ин}}^0 = k_0[P]_0 \cdot [A]_0$.

Для определения коэффициента эффективности иницирования (F) использовано предложенное одним из авторов сочетание двух известных уравнений:

$$W_{\text{ин}} / [I]_0 = 2Fk_{\text{расп}} \quad \text{и} \quad \ln \frac{[M]_0}{[M]_{\infty}} = \frac{k_p}{\sqrt{k_{\text{ог}}}} \left(\frac{F}{2k_{\text{расп}}} \right)^{0.5} \cdot \ln \frac{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0.5} + 1}{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0.5} - 1}$$

Последнее уравнение описывает процесс радикальной полимеризации, который не протекает до конца и останавливается из-за быстрого израсходования инициатора. В литературе это явление получило название "полимеризация, не доходящая до конца". Предельное значение конверсии ($[M]_{\infty}$) определено на основании кинетических данных. Найдены значения F для системы Р + диметиланилин (ДМА) — 0,55, а для Р + диэтиланилин (ДЭА) — 0,44.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 14.

Известно [1], что скорость инициирования ($W_{ин}$) радикальной полимеризации при достаточно большой концентрации мономера ($[M]_0$) выражается уравнением:

$$W_{ин} / [I]_0 = 2Fk_{расп} [I] \quad (1)$$

где $[I]$ — концентрация инициатора, $k_{расп}$ — константа его распада, а F — эффективность инициирования. Указанное условие полностью выполняется, когда полимеризация ведется в массе.

Из (1) следует, что

$$2Fk_{расп} = W_{ин} / [I]_0 = k_0 \quad (2)$$

Несмотря на то, что $W_{ин}$ легко определяется (например, методом ингибиторов), тем не менее в (2) имеется два неизвестных: F и $k_{расп}$. В литературе описаны методы определения F на основании экспериментальных данных по определению степени полимеризации и с использованием меченых атомов.

В 1958г. Тобольским [2] был предложен другой метод для определения F . Суть метода заключается в следующем. Когда процесс протекает в стационарном режиме, кинетика полимеризации описывается уравнением:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [R][M] = \frac{k_p}{\sqrt{2k_{расп}}} (W_{ин})^{0,5} [M] = \frac{k_p}{\sqrt{k_{расп}}} (2k_{расп}[I]_0)^{0,5} [M]. \quad (3)$$

Для случая, когда при полимеризации расходуется малая доля инициатора, концентрацию инициатора можно принять постоянной величиной ($[I] \neq f(t)$) и (3) легко интегрируется.

Однако, если в условиях полимеризации инициатор быстро расходуется (температура высокая, инициатор очень активен и т.д.), тогда следует считать $[I] = f(t)$ и интегрирование (3) проводить с учетом этого обстоятельства.

На кинетических кривых расход инициатора отражается запределением конверсии и процесс останавливается. Именно это явление было названо Тобольским "полимеризация, не доходящая до конца" (Dead-end polymerization).

Если инициатор распадается по закону 1-го порядка, тогда при интегрировании (3), когда $t \rightarrow \infty$ получается выражение:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_\infty} = 2 \frac{k_p}{\sqrt{k_{o6}}} \left(\frac{F}{k_{расп}} \cdot [I]_0 \right)^{0,5} \quad (4)$$

Значение $[M]_\infty$ легко определяется из кинетической кривой. Тобольским использовано ур.(4) для полимеризации стирола (Ст) при 373 К [инициатор – динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК)], константа скорости распада которого в ряде растворителей известна, известно было также $k_p / \sqrt{k_{o6}}$ для Ст при 373 К. Этот подход был использован О'Дрисколем и другими [3-5] для определения F для иницирующей системы ПБ+диметиланилин (ДМА). Полагая, что стехиометрия реакции $P+A=1:1$, т.е. $[(I)_t = [P_0 - x] \cdot [A_0 - x]$, они получили:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_\infty} = \frac{k_p}{\sqrt{k_{o6}}} \left(\frac{F}{k_{расп}} \right)^{0,5} \cdot \ln \frac{\left(\frac{[A]_0}{[P]_0} \right)^{0,5} + 1}{\left(\frac{[A]_0}{[P]_0} \right)^{0,5} - 1} \quad \text{при } t \rightarrow \infty. \quad (5)$$

Для полимеризации Ст с использованием данных по $k_{расп}$, полученных не в стироле, были определены значения $F=0,10 \div 0,11$, которые мало зависят от температуры [3-5].

Однако, по нашему мнению, полученные значения $F \cdot k_{расп}$, определенные не непосредственно в данном мономере, нельзя считать достаточно корректными, т.к. $F \cdot k_{расп}$ зависит от природы растворителя, в частности, мономера. Кроме того, согласно нашим данным [6], для бимолекулярной реакции диацил пероксидов (ПБ, персульфат калия) с аминами, являющимися неслабыми основаниями, стехиометрия имеет вид: $1(P):2(A)$, т.к. продуктом распада данного пероксида является кислота (C_6H_5OON в случае ПБ и HSO_4^- в случае персульфата). В таком случае $[(I)_t = [P_0 - x] \cdot [A_0 - 2x]$ и

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_{o6}}} (F \cdot k_{расп})^{0,5} \cdot ([P_0 - x] \cdot [A_0 - 2x])^{0,5} \cdot [M] \quad (6)$$

Интегрирование (6) при условии $t \rightarrow \infty$ приводит к уравнению:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_\infty} = \frac{k_p}{\sqrt{k_{0.6}}} \left(\frac{F}{k_{расп}} \right)^{0.5} \cdot \ln \frac{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0.5} + 1}{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0.5} - 1} \quad (7)$$

Из уравнений (5) и (7) следует, что $[M]_0/[M]_\infty$ зависит от $[A]_0/[P]_0$. Таким образом, для определения искомых параметров имеются два уравнения: (2) и (4), в случае, когда инициатором является только одно вещество (например, ДАК, ПБ, персульфат), или (2) и (7) (когда иницирующая система состоит из пероксида и амина) с двумя неизвестными (F и $k_{расп}$). Это дает возможность легко определить $k_{расп}$ и F для данного мономера, используя предельные конверсии мономера ($[M]_\infty$) при данном соотношении $[A]_0/[P]_0$.

Такой подход предложен одним из нас [6] для определения F и $k_{расп}$ для различных пар ПБ+амин (аминоспирты, аралкиламины) в различных мономерах. Например, для пар ПБ+этилдистаноламин (ЭДЭоЛА), диэтилдистаноламин (ДЭЭоЛА) при полимеризации метилметакрилата [6,7], винилацетата в присутствии 15% метанола [инициатор ПБ+триэтанолламин (ТЭоЛА)] [6], а также при полимеризации акрилонитрила (АН) в растворе диметилформамида (ДМФ) для пар ПБ+ДЭЭоЛА, ЭДЭоЛА, ТЭоЛА и фенилдистаноламин [8] и ПБ+ $(C_2H_5)_2NC_nH_{2n-1}OH$, где $n=2\div 8$ [9].

Настоящая работа посвящена определению F и $k_{расп}$ для систем ПБ+ДМА и ПБ+диэтиланилин (ДЭА) при инициированной полимеризации АН в растворе ДМФ с использованием вышепредложенного подхода.

Известно, что системы ПБ+амин широко используются для полимеризации АН [8-11].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

АН, ДМФ, ПБ и амины очищали по описанным в [12] методикам. Полимеризацию проводили при температуре 298 К, когда можно пренебречь скоростью термического разложения ПБ. Скорость полимеризации определяли dilatометрически, а скорость инициирования — методом ингибиторов в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксида (RNO). По-

лимеризация проводилась в растворе ДМФ, т.к., во-первых, полиакрилонитрил растворяется в ДМФ, но не растворяется в своем собственном мономере, что в отсутствие растворителя может привести к осложнению кинетики (система из гомогенной превращается в гетерогенную); во-вторых, если полимеризация проводится в массе, даже при очень малых превращениях вязкость (η) системы значительно увеличивается, а согласно уравнению Багдасарьяна [13], выход (F) первичных радикалов из "клетки" пропорционален η^{-1} . Проведение полимеризации в растворе даст возможность избежать вышеуказанных недостатков. Следует отметить, что работы [2-5] проведены в массе.

Опыты показали, что уравнение начальной скорости полимеризации АН в ДМФ, инициированной системой ПБ + ДМА и ПБ + ДЭА, имеет вид:

$$W_n^0 = k_{\text{эф}} ([\text{ПБ}]_0 \cdot [\text{А}]_0)^{0,5} \cdot [\text{АН}]_0, \quad (8)$$

а скорость инициирования — $W_{\text{ин}}^0 = k_0 [\text{ПБ}] \cdot [\text{А}]_0$ (9)
(порядок реакции определялся с точностью $\pm 0,02$).

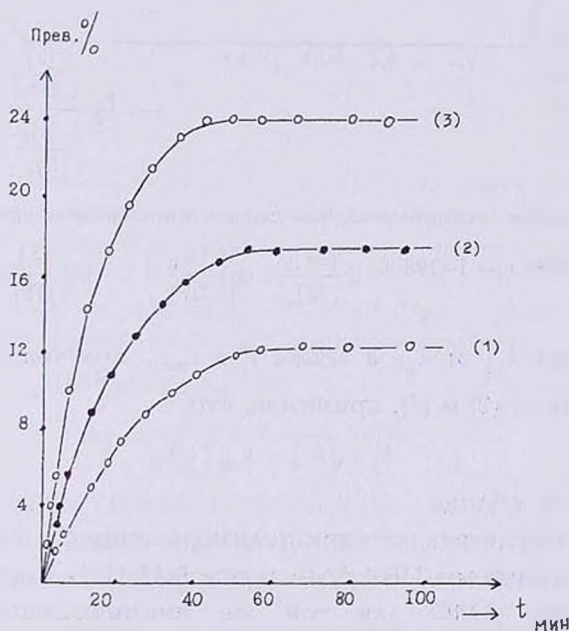


Рис.1. Кинетические кривые полимеризации АН при $[\text{АН}]_0 = 1,5 \text{ М}$, $[\text{ДМА}]_0 = 0,2 \text{ М}$ и разных начальных концентрациях пероксида: $[\text{ПБ}]_0 = 0,005 \text{ М}$ (1); $0,01 \text{ М}$ (2); $0,02 \text{ М}$ (3). $T = 298 \text{ К}$.

Экспериментальные данные по кинетике превращения мономера в полимер показывают, что в использованных нами условиях полимеризация запределивается, причем, согласно (7), $[M]_0 / [M]_\infty \sim [A]_0 / [P]_0$ (рис.1). Рис.2 показывает, что в данном случае (7) выполняется. На рис.1 и 2 приведены данные для пары ПБ+ДМА. Аналогичные закономерности получены и для пары ПБ+ДЭА.

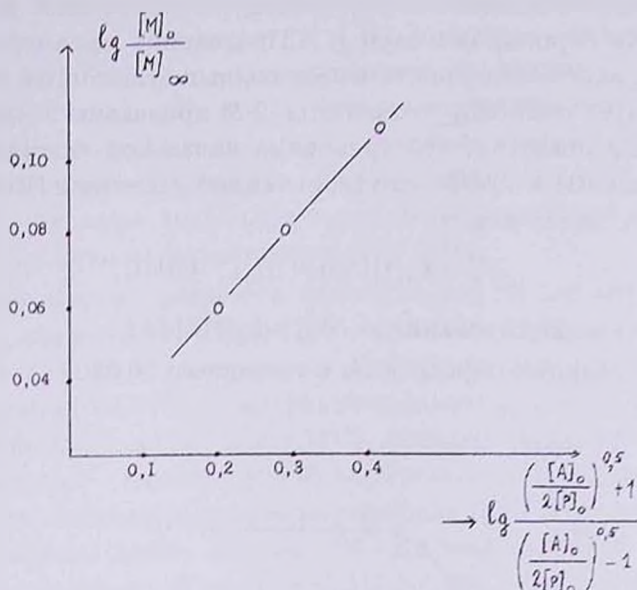


Рис. 2. Построение экспериментальных данных в координатах уравнения (7) для системы ПБ+ДМА при $T=298$ К. $\lg \frac{[M]_0}{[M]_\infty} + \lg \left[\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0.5} + 1 / \left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0.5} - 1 \right]$

Значения $k_{эф}$ и k_0 , а также F и $k_{расп}$, полученные совместным решением (2) и (7), принимая, что

$$k_p / \sqrt{k_{o6}} = k_{эф} / \sqrt{k_0} \quad (10)$$

приведены в таблице.

Следует отметить, что при полимеризации Ст в присутствии ДМФ F для системы ПБ+ДМА равна 0,45 [14], а согласно [3-5], в отсутствие ДМФ для той же иницирующей системы $F=0,10 \div 0,11$. (В случае метилметакрилата $F=0,095$ [5]). По нашему мнению, это несоответствие может быть обусловлено рядом обстоятельств, не учтенных авторами [3-5].

Некоторые параметры полимеризации АН в ДМФ,
инициированной системой ПБ + Амин, при T=298 K

Амин	$10^3 k_{\text{эф}} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	$10^3 k_0 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	$10^3 k_{\text{расп}} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	F±0,02
ДМА	2,1±0,1	3,8±0,1	3,45±0,08	0,55
ДЭА	2,0±0,1	3,0±0,1	3,41±0,08	0,44

Таким образом, предложенный нами подход можно использовать при полимеризации любого мономера и определить $k_{\text{расп}}$ и F для данного инициатора независимо от природы последнего.

ԴԻՍԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻՆԻՍԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴ + ԴԻՍԵԹԻԼ
ԵՎ ԴԻԵԹԻԼԱՆԻԼԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՎԵՏՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ և Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլֆորմամիդում հոմոգեն պայմաններում բենզոիլ պերօքսիդ $/P\eta/$ + դիմեթիլ- և դիէթիլանիլին $/Ամին/$ համակարգերով հարուցված ակրիլոնիտրիլի պոլիմերացման կինետիկան նպատակ ունենալով որոշել նշված հարուցիչների արդյունավետությունը $/F/$: Այն որոշված է երկու անհայտ պարունակող հետևյալ հավասարումների

$$W_{\text{հար}}^0 / [I]_0 = 2k_{\text{fայ}} \cdot F \quad \text{և} \quad \ln \frac{[M]_0}{[M]_{\infty}} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \left(\frac{F}{2k_{\text{fայ}}} \right)^{0,5} \cdot \ln \frac{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0,5} + 1}{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0,5} - 1}$$

(երբ $t \rightarrow \infty$) համատեղ լուծելու միջոցով: Երկրորդ ինտեգրալ հավասարումը ստացված է օգտագործելով Տորոսկու կողմից առաջարկված "Ավարտին չհասած պոլիմերացում" մեթոդը այն դեպքի համար, երբ պերօքսիդ-ամին ռեակցիայի ստեխիոմետրիան $1 P\eta + 2 Ամին$ է:

Ցույց է տված, որ պոլիմերացիան և շղթաների հարուցման սկզբնական արագությունները նկարագրվում են հետևյալ հավասարումներով

$$W_{\text{պ}}^0 = k_{\text{արդ}} ([P\eta]_0 [Ամին]_0)^{0,5} [M] \quad \text{և} \quad W_{\text{հար}}^0 = k_0 [P\eta]_0 [Ամին]_0:$$

Պարզված է, որ $F_{\text{դիմեթիլ}} = 0,55$ և $F_{\text{դիէթիլ}} = 0,44$:

ON THE INITIATION EFFICIENCY OF ACRYLONITRILE
POLYMERIZATION INITIATED WITH BENZOYL
PEROXIDE+DIMETHYL- AND DIETHYLANILINE SYSTEMS

N. M. BEYLERYAN, G. S. SIMONYAN and E. R. SAROUKHANYAN

To determine the initiation efficiency (F) it has been used an approach proposed by one of the authors cosolving the following two equations:

$$R_i^0 / [I]_0 = 2k_d F \text{ and } \ln \frac{[M]_0}{[M]_\infty} = \frac{k_p}{k_t^{0.5}} (2Fk_d)^{0.5} \cdot \ln \frac{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0.5} + 1}{\left(\frac{[A]_0}{2[P]_0} \right)^{0.5} - 1} \text{ when } t \rightarrow \infty$$

which include two unknowns: k_d – the initiator decomposition rate constant in that medium ($[I]_0$ is the initiator initial concentration) and F is the initiation efficiency. The second integral equation is derived using proposed by Tobolsky the “Dead-end polymerization” method for the case when the stoichiometry of the peroxide-amine reaction is $1 \text{ BP} + 2\text{A}$.

For this aim the acrylonitrile (AN) homogeneous polymerization kinetics in DMF has been studied. It has been shown that the initial rates of polymerization and initiation obey the following laws:

$$R_p^0 = k_{eff} ([BP]_0 \cdot [A]_0)^{0.5} \cdot [AN]_0 \text{ and } R_i^0 = k_0 [BP]_0 \cdot [A]_0$$

when benzoyl peroxide (BP) + amine (A) systems have been used as initiator. According to obtained kinetic data $F_{BP+DMA} = 0,55$ and $F_{BP+DEA} = 0,44$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций, Черноголовка, 1997, гл.3, с.35.
- [2] Tobolski A. // JACS, 1958, v.80, p.5927.
- [3] O'Driscoll K.F., McArdle S.A. // J.Poly.Sci., 1959, v.40, p.557.
- [4] O'Driscoll K.F., Schmidt I.F. // J.Poly.Sci., 1960, v.45, p.189.
- [5] Nishiura N. // J.Poly.Sci., Pt-A 1, v.7, p.2015.
- [6] Бейлерян Н.М. Системы амин-перекись как источник свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации. Докт.дисс., 1974, Ереван.
- [7] Бейлерян Н.М., Погосова Ж.А. // Арм.хим.ж., 1975, т.27, №2, с.83.
- [8] Симонян Г.С., Согомоян Б.М., Бейлерян Н.М. // Кинетика и катализ, 1987, т.27, вып.1, с.198.
- [9] Симонян Г.С., Карамян Э.Г., Арутюнян Р.С., Вартамян Р.Л., Бейлерян Н.М. // Арм.хим.ж., 1983, т.46, №3-4, с.280.
- [10] Imoto M., Choe S. // J.Inst.Polyt., Osaka Univ., 1953, v.4, p.115
- [11] Matsuda M., Tokura N. // J.Poly.Sci., 1964, Pt-A 2, p.4281.
- [12] Торонцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., Химия, 1972.
- [13] Багдасарьян Х.С. // ЖФХ, 1967, т.41, №7, с.1697.
- [14] Симонян Г.С., Саруханиян Э.Р., Бейлерян Н.М. // Химия и хим.технология. Межвуз.сб.научн.трудов, Ереван, 1991, вып.6, с.113.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1 + 543.5

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В АЛЮМОБОРАТНЫХ СИСТЕМАХ

М. М. ГЕВОРКЯН, Г. Г. ЧАЛЯН, Н. Б. КНЯЗЯН и К. А. КОСТЯНЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 1 V 1998

Исследованы стеклообразование и кристаллизационная способность стекол систем $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ (металл — Zn, Cd, Pb). Изучены концентрационные зависимости температуры ликвидуса ($t_{\text{л}}$) и температурный интервал кристаллизации ($\Delta t_{\text{кр}}$) стекол. Проведен ДТА, РФА и ИК спектроскопический анализ стекол и продуктов их кристаллизации. Сделаны предположения о координационных состояниях бора, алюминия и модифицирующих катионов в структурном каркасе алюмоборатных стекол.

Рис. 2, библиограф. ссылок 11.

Создание стеклообразных материалов, обладающих новыми ценными свойствами, является важной задачей современного материаловедения. Алюмоборатные системы представляют интерес в качестве основы для синтеза легкоплавких припоечных стекол, стекол, поглощающих тепловые нейтроны, оптических стекол с особым ходом дисперсии, радиационно-защитных стекол и т.д. [1].

Из оксидов двухвалентных металлов побочных подгрупп периодической системы для синтеза алюмоборатных стекол наи-

более часто применяются ZnO , CdO , PbO . Поведение этих оксидов в целом идентично с поведением щелочно-земельных оксидов, однако в ряде случаев наблюдаются существенные отличия. Стекла, содержащие катионы с внешней оболочкой 18 (Zn^{2+} , Cd^{2+}) или 18+2 электронов (Pb^{2+}), имеют более низкую температуру размягчения, чем стекла, содержащие катионы того же радиуса, но типа благородного газа с внешней электронной оболочкой из 8 электронов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) [2].

В настоящей работе исследованы стеклообразование и физико-химические свойства алюмоборатных стекол в системах $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ (где Me — это Zn , Cd , Pb).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез стекол проводился при температуре 900–1300°C в течение 60 мин в платиновом тигеле в электрической печи. Составы стекол контролировались химическим анализом. Области стеклообразования лежат в интервале составов, содержащих 0÷25 мол.% Al_2O_3 для системы $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, 0÷40 мол.% для системы $\text{CdB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, и 0÷45 мол.% Al_2O_3 для системы $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$.

ДТА стекол составов ZnB_2O_4 , CdB_2O_4 и PbB_2O_4 показывают 2 ярко выраженных пика, соответствующих низко- и высокотемпературным боратам. Основными кристаллическими фазами являются: в цинкоборатной системе — $4\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-5ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, кадмиеборатной — $2\text{CdO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{CdO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, свинцовоборатной — $\beta\text{-PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. При введении Al_2O_3 наблюдается постепенное уменьшение до полного исчезновения (при содержании $\text{Al}_2\text{O}_3 > 20$ мол.%) пика, соответствующего низкотемпературному борату. Одновременно все сильнее проявляются пики кристаллизации с максимумами при температурах 930°C (система $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$), 894°C ($\text{CdB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$) и 785°C ($\text{PbB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$). Рассмотрение температуры ликвидуса t_L в стеклообразующих системах как критерия стеклообразования целесообразно, т.к. для образования стекол необходимо сочетание высокой силы межатомных связей с низкой температурой плавления [3]. Важную роль в этих закономерностях играет природа модифицирующего катиона. Ионы Zn^{2+} .

Cd^{2+} и Pb^{2+} характеризуются сильно выраженной поляризуемостью и их связь с кислородом имеет ковалентный направленный характер, благодаря чему метабораты цинка, кадмия и свинца можно получить в стеклообразном состоянии. Метабораты щелочно-земельных металлов не стеклуются, несмотря на близость их ионных радиусов с радиусом вышеперечисленных катионов [4-6]. Гомогенные стекла получают начиная с определенного соотношения $\text{B}_2\text{O}_3/\text{MeO}$, при этом область стеклообразования и стабильность стекол возрастают с увеличением ионного радиуса вводимого катиона модификатора в ряду $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$.

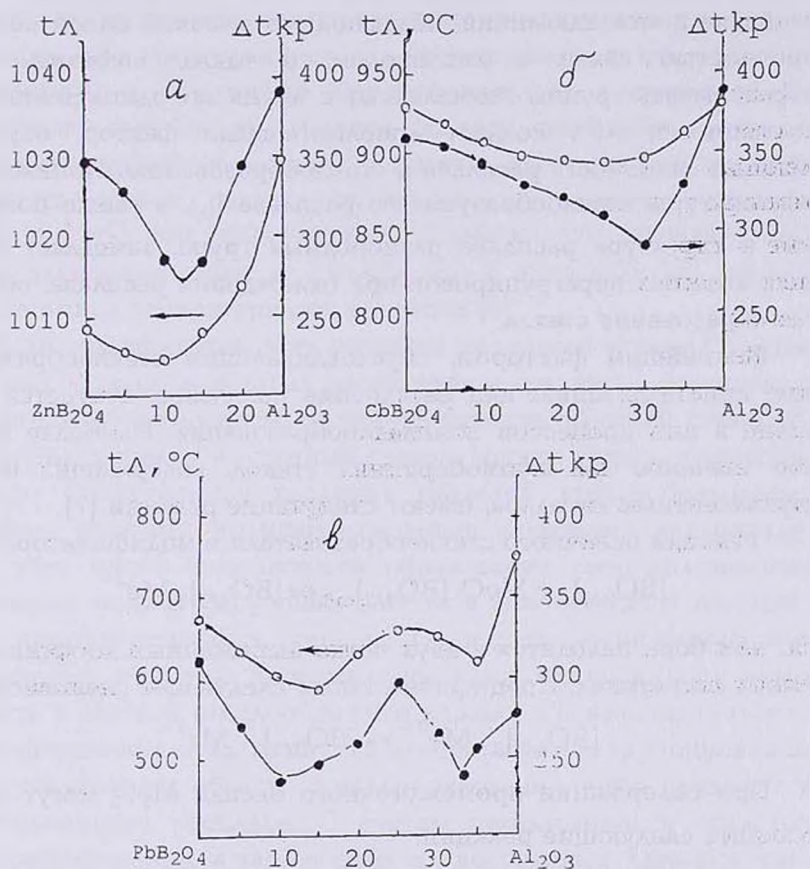
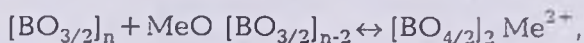


Рис.1. Изменение температуры ликвидуса ($t_{\text{л}}$) и температурного интервала кристаллизации ($\Delta t_{\text{кр}}$) стекол систем: а) $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$; б) $\text{CdB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$; в) $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$.

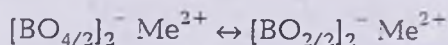
При рассмотрении зависимостей t_A в псевдобинарных системах (рис.1) видно, что при введении Al_2O_3 t_A снижается, кривая проходит через минимум при содержании 10 и 25 мол.% Al_2O_3 для систем $ZnB_2O_4-Al_2O_3$ и $CdB_2O_4-Al_2O_3$, соответственно. Ход температур ликвидуса в этих системах относится к простому эвтектическому типу. Для систем $PbB_2O_4-Al_2O_3$ с появлением дополнительного максимума на кривой t_A образуются не одна, а две эвтектики при содержании Al_2O_3 15 и 25 мол.%. Таким образом, введение алюминия понижает температуру ликвидуса, снижает величину энергии, необходимой для разрыва бесконечных борокислородных цепей с образованием более коротких $B_2O_5^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$ групп. Появление в расплаве ионов алюминия, обладающего высокой силой поля и прочностью связи с кислородом, а также возможностью образовывать группы (комплексы) с двумя координационными состояниями Al^{3+} , создает дополнительный фактор, определяющий склонность расплава к стеклообразованию. Понижение температуры стеклообразующего расплава (t_A), а также появление в структуре расплава разнородных групп, замедляет процесс атомных перегруппировок при охлаждении расплава, облегчая образование стекла.

Важнейшим фактором, обуславливающим стеклообразование, кристаллизацию или расслоение расплавов, считается наличие в них процессов комплексообразования. Наиболее важное значение для алюмооборотных стекол, содержащих ионы двухвалентных металлов, имеют следующие реакции [7].

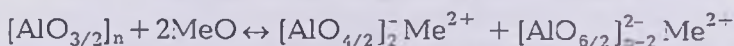
Реакция основного стеклообразователя и модификатора:



т.к. ион бора находится в двух четко выраженных координационных состояниях. Специфично также следующее равновесие:



При содержании промежуточного оксида Al_2O_3 могут происходить следующие реакции:



Однозначно выявлено, что в четырехкоординированном состоянии алюминий выступает в роли стеклообразователя, а шестикординированный является модификатором [8]. Учитывая также то обстоятельство, что четверная координация для алюминия более устойчива, чем для бора, можно предположить, что ионы алюминия входят в каркас стекла преимущественно в виде групп $[\text{AlO}_4]$, а во всем интервале вводимого Al_2O_3 происходят координационные переходы $[\text{BO}_4] \rightarrow [\text{BO}_3]$.

Таким образом, в присутствии оксидов MeO (где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$), вносящих легкополяризуемые ионы кислорода, ионы Al^{3+} и B^{3+} образуют алюмокислородные и борокислородные комплексы, а прекращение стеклообразования следует рассматривать, по-видимому, как проявление несовместимости борокислородных треугольников и алюминатных тетрагональных комплексов в отсутствие борокислородных тетраэдров. Из сказанного следует, что граница области стеклообразования в изученных системах в своих максимальных значениях может достигать линии эквимолекулярного соотношения оксидов Al_2O_3 и MeO , что неоднократно подтверждено проведенными нами экспериментами и согласуется в определенной мере с имеющимися литературными данными [9].

Если модифицирующие катионы находятся в своих максимальных координационных состояниях и связаны в боратные и алюминатные комплексы, то протяженность областей стеклообразования для всех изученных систем должна быть одинаковой. Однако существенное различие областей стеклообразования систем с разными модифицирующими катионами предопределяет учет также возможности образования координационных полиэдров модифицирующих катионов с возможным наименьшим координационным числом. Полиэдры модифицирующих катионов с низкими координационными числами (4,6) могут входить в единый стеклообразный каркас, а совместимость или несовместимость этих групп с алюмоборатными группировками либо увеличивает область стеклообразования, либо приводит к кристаллизации расплава. С учетом протяженности областей стеклообразования, а также силовых постоянных катионов рассчитаны степени способности катионов к построению своих координационных полиэдров с наименьшим координационным числом $\text{Zn} - 0,6$, $\text{Cd} - 0,3$, $\text{Pb} - 0,3$.

Кристаллизационная способность стекол оценивалась температурным интервалом кристаллизации ($\Delta t_{кр}$) [4]. Ход изменения $\Delta t_{кр}$ стекол коррелирует с изменением температуры ликвидуса. Уменьшение значений $\Delta t_{кр}$ во всех трех системах свидетельствует об увеличении устойчивости стекол к кристаллизации. Стекла, содержащие 10-15% (системы $ZnB_2O_4-Al_2O_3$, $PbB_2O_4-Al_2O_3$) и $\approx 30-33\%$ (системы $PbB_2O_4-Al_2O_3$, $CdB_2O_4-Al_2O_3$), наиболее устойчивы к кристаллизации. Диаграмма указывает также на область составов, наиболее перспективных для разработки практических некристаллизующихся стекол. Среди исследованных стекол свинцовооборатные отличаются как легкоплавкостью, так и высокой стойкостью к кристаллизации.



Рис.2. ИК спектры поглощения стекол и продуктов их кристаллизации в системах $MeB_2O_4-Al_2O_3$ (Me-Zn, Cd, Pb): 1 - ZnB_2O_4 закрис. стекло; 2 - ZnB_2O_4 стекло; 3 - 10, 4 - 20 мол % Al_2O_3 ; 5 - CdB_2O_4 закрис. стекло; 6 - CdB_2O_4 стекло; 7 - 10, 8 - 20, 9 - 30; 10 - 40 мол % Al_2O_3 ; 11 - PbB_2O_4 закрис. стекло; 12 - PbB_2O_4 стекло; 13 - 10, 14 - 20, 15 - 30, 16 - 40 мол.% Al_2O_3 .

ИК спектры поглощения стекол исследованных систем (рис.2) содержат ряд полос в областях проявления валентных колебаний связей В-О и BO_3 группировок ($1350-1220\text{ см}^{-1}$), BO_2 группировок ($1050-960\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний связей В-О ($750-400\text{ см}^{-1}$) BO_4 группировок ($1050-960\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний связей В-О ($750-400\text{ см}^{-1}$) [10]. На спектре кристаллического метабората цинка наблюдаются поглощение в области проявления колебаний тетраэдрических группировок бора ($1080, 1040, 420\text{ см}^{-1}$) и очень незначительные полосы поглощения, соответствующие колебаниям тригональ-

ных группировок бора ($1370, 1300, 1240 \text{ см}^{-1}$). При переходе в стеклообразное состояние происходит резкое увеличение количества группировок BO_3 ($1350, 1260 \text{ см}^{-1}$) за счет координационного перехода $\text{B}^4 \rightarrow \text{B}^3$, причем интенсивность поглощения в области проявления колебаний связей в группировках BO_3 выше, чем в области поглощения колебаний BO_4 группировок. Соединение состава метабората кадмия CdB_2O_4 в системе $\text{CdO-B}_2\text{O}_3$ не обнаружено. Он является эквимолекулярной смесью двух боратов состава $3\text{CdO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_4$ и $2\text{CdO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_4$. Структурный мотив обоих боратов строится полиионами из BO_3 треугольников. Сравнение ИК спектров стекла состава $\text{CdO-B}_2\text{O}_3$ и продуктов его кристаллизации показывает следующее: в спектре закристаллизованного стекла отчетливо проявляются полосы, характерные только для колебаний атомов в группировках BO_3 с максимумами в диапазоне $1250-1100 \text{ см}^{-1}$, а наличие полос поглощения с максимумами $1350, 1260$ и $1050, 950 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие в стекле бора как тригональной, так и тетраэдрической координации, причем значения интенсивностей полос поглощения в обоих областях соизмеримы. ИК спектры стекла состава PbB_2O_4 и закристаллизованного стекла указывают в обоих случаях на наличие бора как в тройной, так и в четверной координации по кислороду. Во всех случаях в тонкой структуре полос в спектре стекла отчетливо обнаруживаются полосы поглощения в тех спектральных областях, где находятся минимумы в спектре закристаллизованного стекла. ИК спектры стекол, содержащих до 20 мол.% Al_2O_3 , по своему характеру очень близки к спектрам соответствующих стеклообразных боратов. Наиболее существенные изменения происходят в области $1100-800 \text{ см}^{-1}$ (уменьшается общая интенсивность полос) и $700-400 \text{ см}^{-1}$ (усиливается поглощение с максимумом 420 см^{-1}), т.е. происходит уменьшение тетраэдрических групп BO_4 в связи с переходом их в тригональные. Координационные переходы $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ происходят во всем интервале вводимого Al_2O_3 , что еще раз указывает на подавляющее действие иона алюминия при образовании тетраэдров BO_4 в стекле. В спектрах стекол, содержащих более 30 мол.% Al_2O_3 , появляется и усиливается широкая полоса $500-550 \text{ см}^{-1}$, приписываемая нами колебаниям связей Al-O в тетраэдрах AlO_4 . Смещение этой полосы в низкочастотную область, по сравнению с

ее обычным положением ($800-600 \text{ см}^{-1}$) [11], связано, по-видимому, с взаимодействием боратных и алюминатных группировок, слагающих структурный каркас стекла. При прекращении стеклообразования атомы бора, как показывают ИК спектры, находятся преимущественно в тройной координации.

Таким образом, показано, что стеклообразование в алюмо-боратных системах имеет место лишь при определенном соотношении тригональных и тетраэдрических группировок $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$. В случае наличия только тригональных группировок бора стеклообразование прекращается.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԼՅՈՒՄՈՐՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ԵՎ ՀՍԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Մ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Գ. Հ. ԶԱԼՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$) համակարգի ապակիների ապակեառաջացման հատկությունները: Քննարկվել է ապակիների բաղադրությունների կախվածությունները t_g և Δt_{90} արժեքներից: Կատարվել է վերահիշյալ համակարգի ապակիների և նրանց բյուրեղացման արդյունքների ԴԻՍ, ՌՖՍ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ անալիզ:

Առաջարկված են ալյումորորատային ապակիների կառուցվածքների կմաղքում բորի, ալյումինի և կառննային մոդիֆիկատորների կոորդինացիոն վիճակներին վերաբերող վարկածներ:

INFLUENCE OF ALUMINIUM OXIDE ON PROPERTIES AND STRUCTURE OF ALUMOBORATE GLASSES

M. M. GEVORGYAN, G. H. CHALYAN,
N. B. KNYAZYAN and K. A. KOSTANYAN

The glass formation and crystallization tendencies in $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ systems, where $\text{Me}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$ have been investigated. Crystallization products of $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ systems have been investigated by means of IR spectroscopy, X-ray and thermal phase analysis.

On the basis of IR spectral data assumption have been made about the coordination state of the boron and aluminum atoms in the glasses in questions. It has been shown that coordination transitions of $[\text{BO}_4]\rightarrow[\text{BO}_3]$ take place in the whole interval of introduced concentrations of Al_2O_3 .

On the basis of data obtained the conclusion about the nature Al_2O_3 influence on the properties and structure of alumoborate glasses has been made.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Справочник по производству стекла. т.1, М., с.1026.
- [2] *Weyl W.* // Journ.Phys.Chem., 1955, v.59, №2, p.147.
- [3] *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. М., Мир, 1970, с.312.
- [4] *Галоян К.К., Князян Н.Б., Костянян К.А.* // Арм.хим.ж. 1989, т.42, №9, с.563.
- [5] *Кумкумаджян Е.В., Князян Н.Б.* // Арм.хим.ж. 1987, т.40, №6, с. 356.
- [6] *Абрамян Г.М., Князян Н.Б.* // Арм.хим.ж. 1991, т.44, №5, с. 283.
- [7] *Шульц М.М., Мазурин О.В.* Современные представления о строении стекла и их свойствах. Л., Наука, 1988, с.198.
- [8] *Аппен А.А.* Химия стекла. Л., Химия, 1974, с. 352.
- [9] *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Шванконская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник, т.3, ч.2, Л., Наука. 1979, с.486.
- [10] *Weir C.E., Schoeder R.A.* // J. Res. Nat. Bur. Stand., 1964, v.68A, №5, p.465.
- [11] *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов, Л., 1968, с.348.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РАСТВОРИМЫХ АЛЮМИНАТОВ
НЕФЕЛИНОВОГО СПЕКА В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ
КОЛЕБАНИЙ

С. Н. ЕНГИБАРЯН и С. В. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 II 1998

Изучено влияние ультразвуковых (УЗ) колебаний на процесс выщелачивания растворимых алюминатов из капиллярно-пористых нефелиновых спеков. Показано, что при равномерном распределении частичек спека и кавитационных полостей в зоне УЗ обработки суспензии и соотношении диаметров излучателя и выщелачивателя, равном $0,9 \div 1,0$, скорость выщелачивания резко повышается, обеспечивая максимальные выходы за время менее 3 мин и минимальные вторичные потери глинозема и щелочей.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Несмотря на многократные усовершенствования аппаратурно-технологических схем выщелачивания растворимых алюминатов из капиллярно-пористых нефелиновых спеков [1] вторичные потери глинозема и щелочей в производственных условиях продолжают оставаться высокими. Они обусловлены побочно протекающими процессами разложения двукальциевого силиката с переходом в раствор кремнезема и синтезом малорастворимого щелочного гидроалюмосиликата. Из-за повышенного содержания глинозема и щелочей огромные количества белитового шлама не находят применения в производстве цемента. Низкая скорость извлечения растворимых ком-

понентов из капиллярно-пористых веществ наблюдается также и в других системах [2-4]. Попытка устранения диффузионных сопротивлений в капиллярах и порах путем дополнительного измельчения в случае нефелиновых спеков не пригодна, т.к. с ростом скорости извлечения увеличиваются также и вторичные потери глинозема и щелочей.

В работах [2-4] показано, что на процессы массопереноса в капиллярах и порах сильное влияние оказывают УЗ колебания.

Целью настоящей работы является повышение скорости и глубины извлечения растворимых алюминатов из капиллярно-пористых нефелиновых спеков с помощью УЗ колебаний.

Экспериментальная часть

Исследования проведены преимущественно на калиевом нефелиновом спеке, полученном спеканием насыщенных шихт концентрата армянского нефелинового сиенита с известняком при температуре 1275°C со следующими молярными отношениями окислов: $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2,0 \pm 0,05$; $\text{R}_2\text{O}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,0 \pm 0,05$.

Стандартное выщелачивание измельченного спека с размером частиц $d, \leq 0,0125 \text{ см}$ при непрерывном перемешивании проводили в течение 15 мин при температуре $68 \div 70^{\circ}\text{C}$ содово-щелочным раствором, взятым в количестве, обеспечивающем весовое отношение жидкой и твердой фаз $\text{Ж}:\text{Т} = 3$. Полученный шлам отделяли от раствора на воронке Бюхнера и промывали на фильтре горячей водой. Содово-щелочной раствор содержал количество соответствующих щелочей, обеспечивающее дозировку 1 моля $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КБ}}$ и 0,25 моля $\text{Na}_2\text{O}_{\text{КТ}}$ на 1 моль окиси алюминия в спеке. Эксперименты были проведены в кажущейся кинетической области.

В табл.1 приведены химические составы спека и полученного в условиях стандартного выщелачивания белитового шлама. По содержанию щелочей $\text{R}_2\text{O} = 1,48\%$ полученный белитовый шлам считается кондиционным для производства портландцемента, т.к. $\text{R}_2\text{O} \leq 2,0\%$. Однако в производственных условиях, вследствие многократного увеличения времени выщелачивания, повышается также содержание глинозема и щелочей в шламах. В результате шлам становится непригодным для производства цемента.

Химический состав спека и шлама стандартного выщелачивания

Наим.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп + вл
спек	24,27	15,34	3,49	0,36	43,34	2,71	9,85	1,13
шлам	30,04	2,86	4,65	0,44	55,70	0,46	1,02	4,75

Учитывая возможность активации процессов переноса в капиллярах и порах путем проникновения в них с большой скоростью микропотоков жидкости, образующихся при захлопывании кавитационных полостей, исследования процессов выщелачивания проводили в поле УЗ колебаний. Источником УЗ колебаний служил ультразвуковой диспергатор "УЗДН-1" с частотой 22÷44 кГц и акустической мощностью 50 Вт/см². Однако первые эксперименты в аппаратах различных конструкций показали, что вследствие неравномерного распределения частичек спека и кавитационных полостей в зоне обработки суспензии и наличия мертвых зон выходы глинозема и щелочей невысокие. Равномерное распределение не обеспечивают также существующие аппараты УЗ обработки суспензии [5,6], вследствие чего иногда дополнительно применяют механическое перемешивание [6].

С целью равномерного распределения частичек спека и кавитационных полостей в зоне обработки суспензии, исключения "мертвых" зон и максимально эффективного использования кавитационной энергии нами разработан аппарат УЗ обработки суспензии [7], (рис.).

Для достижения указанной цели магнитострикционный излучатель 1 установлен на уровне перехода верхней части 3 сосуда 2 в нижнюю часть 4, диаметр сечения которой равен или больше диаметра сечения излучателя на 0,5÷1,0 см. С целью предотвращения "мертвых" зон циркуляционная труба 5 одним концом присоединена к днищу цилиндрического сосуда 2 в самой нижней точке наклонного днища, а другим — к верхней части 3 сосуда 2. В самой нижней части циркуляционной трубы 5 устанавливается насос или аэролифт 6, с помощью которого суспензия непрерывно циркулирует. При периодическом режиме работы установки в рубашку термостатирования 9 подают теплоагент (вода, масло) с определенной температурой. Ком-

прессором в аэролифт 6 подают инертный газ, в аппарат 2 заливают определенный объем суспензии и включают магнито-стрикционный излучатель 1. Аппарат может работать также и в непрерывном режиме при помощи штуцеров 7 и 8.

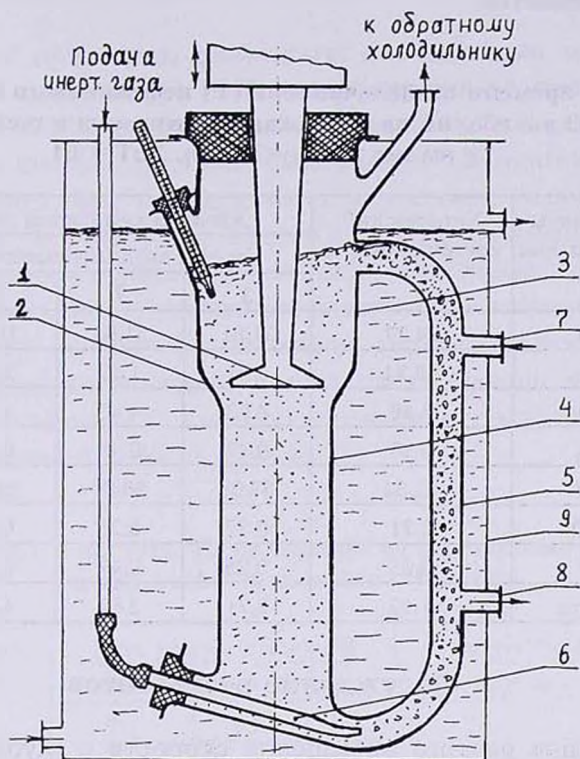


Рис. Аппарат ультразвуковой обработки суспензии: 1 — магнито-стрикционный излучатель; 2 — цилиндрический сосуд с наклонным дном; 3 — верхняя цилиндрическая часть; 4 — нижняя цилиндрическая часть; 5 — цилиндрическая труба; 6 — насос или аэролифт; 7,8 — штуцера подвода и отвода суспензии; 9 — рубашка термостатирования.

Влияние УЗ колебаний на глубину процессов извлечения растворимых алюминатов изучено в вышеуказанном аппарате при непрерывной циркуляции суспензии стандартного выщелачивания.

Результаты исследований показывают (табл.2), что в поле УЗ колебаний с частотой 22 кГц и акустической мощностью 50 Вт/см^2 процесс извлечения глинозема и щелочей практически за-

вершается менее чем за 3 мин, обеспечивая максимальные выходы и минимальные вторичные потери глинозема и щелочей. Полученные выходы на много превышают выходы стандартного выщелачивания за 15 мин. При увеличении времени выщелачивания с 3 до 15 мин содержание глинозема и щелочей в шлаках повышается.

Таблица 2

Влияние времени выщелачивания (τ) нефелинового спека в поле УЗ колебаний на содержание глинозема и щелочей в шламе при $\nu=22$ кГц, Ж:Т = 3:1

Компоненты спека и шлама	Химический состав спека, %	Химический состав шламов, %			
		Время выщелачивания, τ , мин			
		3	7	11	15
Si ₂ O	24,27	31,81	31,63	31,07	31,35
Al ₂ O ₁	15,34	1,64	1,83	2,01	2,12
Fe ₂ O ₃	3,49	4,63	4,45	4,52	4,55
TiO ₂	0,36	0,47	0,48	0,47	0,46
CaO	43,34	57,03	56,80	55,63	56,21
Na ₂ O	2,71	0,22	0,25	0,23	0,31
K ₂ O	9,85	0,25	0,47	0,54	0,55
ППШ + вл	1,13	3,71	3,84	5,36	5,11

Обсуждение результатов

Причина резкого повышения скорости и глубины извлечения обусловлена суммарным воздействием на систему кавитации, акустических течений и радиационного давления. В частности, образовавшиеся при захлопывании кавитационных полостей микропотоки жидкости, проникая с большой скоростью в объем капилляров и пор, завихряют жидкость в них, местами разрушая диффузионную пленку жидкости. При этом происходит также обновление жидкости в них, что обеспечивает турбулентный подвод свежего растворителя к поверхности раздела и турбулентный отвод от нее продуктов реакции (алюминатов натрия и калия). В результате массоперенос на поверхности капилляров и пор из области молекулярной диффузии переходит в область турбулентной.

Благодаря большой разнице между скоростями извлечения растворимых алюминатов и побочно протекающих процессов синтеза щелочного гидроалюмосиликата и устранению диффузионных сопротивлений массопереносу в капиллярах и порах вторичные потери глинозема и щелочей многократно уменьшаются.

В табл.3 приведены результаты исследований по влиянию частоты УЗ колебаний и Ж:Т на глубину извлечения глинозема и щелочей. Эти эксперименты проведены на заводском некондиционном спеке с низкими щелочным и силикатным модулями. Выявлено, что при постоянном времени выщелачивания увеличение частоты УЗ колебаний с 22 до 44 *кГц* сопровождается уменьшением глубины извлечения растворимых алюминатов. На наш взгляд, это обусловлено увеличением вторичных потерь за счет роста скоростей разложения двухкальциевого силиката и синтеза щелочного гидроалюмосиликата. Однако, несмотря на некоторое уменьшение глубины извлечения, содержание глинозема и щелочей в шлаках низкое.

Таблица 3

Влияние Ж:Т и частоты УЗ колебаний на содержание глинозема и щелочей в шлаке при $\tau = 3$ мин

Компоненты шламов	Хим. состав шламов, %			Хим. состав шламов, %	
	Ж:Т, при $\nu = 22$ <i>кГц</i>			ν , <i>кГц</i> , при Ж:Т=3:1	
	2:1	3:1	4:1	22,0	44,0
Si ₂ O	31,63	31,75	31,58	31,57	31,28
Al ₂ O ₃	1,94	2,03	1,97	1,95	2,14
Fe ₂ O ₃	4,71	4,60	4,55	4,65	4,44
TiO ₂	0,48	0,46	0,47	0,47	0,45
CaO	57,15	57,05	56,72	56,90	56,23
Na ₂ O	0,27	0,28	0,27	0,26	0,34
K ₂ O	0,33	0,39	0,43	0,35	0,52
ппп + вл	3,72	3,85	4,04	3,95	4,88

Изменение Ж:Т суспензий в пределах Ж:Т=2÷4 практически не влияет на глубину извлечения растворимых алюминатов, о чем свидетельствует содержание глинозема и щелочей в шла-

мах. Аналогичные результаты получены также при разложении шеелита соляной кислотой в поле УЗ колебаний [6].

Сравнение результатов глубины извлечения растворимых алюминатов в поле УЗ колебаний и при стандартном выщелачивании показывает, что из-за малой скорости извлечения и значительных вторичных потерь результаты стандартного выщелачивания значительно ниже, поэтому они не могут служить критерием оценки процесса выщелачивания в производственных условиях.

Таким образом, УЗ колебания промышленной частоты являются мощным средством интенсификации и повышения глубины извлечения растворимых алюминатов из капиллярно-пористых нефелиновых спеков.

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ԲՈՎՎԱԾՔԻ ԼՈՒՑԵԼԻ ԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐԻ ԿՈՐՁՈՒՄԸ ՈՒԼՏՐԱՍՈՆԱՅԻՆ ՏՍՏԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ԳԱՇՏՈՒՄ

Ս. Ն. ԵՆԳԻԲԱՐՅԱՆ և Ս. Վ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ

Հաստատված է, որ խողովակալոր կորզիչի ուլտրաձայնային մշակման գոտում, լուծվածքի մասնիկների ու կալիտացիոն խոռոչների հավասարաչափ բաշխման և ճառագայթիչի ու կորզիչի տրամագծերի որոշակի հարաբերության (0,9+1,0) դեպքում, բովվածքի լուծելի ալյումինատները գործնականում լրիվ կորզվում են երեք րոպեից քիչ ժամանակում, ապահովելով կավահողի և հիմքերի առավելագույն ելքեր և նվազագույն երկրորդային կորուստներ: Կավահողի և հիմքերի ստացված ելքերը գերազանցում են 15 րոպեում ստանդարտ կորզման ելքերին: Ցույց է տրված, որ կորզման ժամանակը մեծացնելու դեպքում, ի տարբերություն ստանդարտ կորզման, կավահողի և հիմքերի ելքերը նվազում են: Ելքերի նման վարք նկատվում է նաև ուլտրաձայնային տատանումների հաճախականության մեծացման դեպքում: Նյութի հեղուկ և պինդ բաղադրամասերի կշռային հարաբերության փոփոխությունը գործնական ազդեցություն չի թողնում ելքերի վրա:

LEACHING THE SOLUBLE ALUMINATES OF THE NEPHELIN SINTER IN ULTRASONIC FIELD

S. N. YENGIBARYAN and S. V. GEVORKYAN

It has been shown that at even distribution of spec particles and cavitational spaces in ultrasonic field the maximum outputs of soluble aluminates is obtained during the period of time less than three minutes providing maximum output and minimum secondary losses of alumina and alkali.

It has been shown that increasing of leaching time and ultrasonic vibration frequency is accompanied by alumina and alkali outputs reduction and alteration of weight correlation between liquid and solid phases of suspension, which doesn't practically affect the outputs.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Абрамов В.Я., Еремин Н.И.* Выщелачивание алюминатных спеков, М., Metallurgy, 1976, с.199.
- [2] *Бершицкий А.А.* Применение УЗ в металлургических процессах / сб. статей М., Metallurgy, 1971, вып.67, с.74.
- [3] *Кортнев А.В., Вартонов Е.Г.* Акустика и УЗ техника / сб. статей, Киев, Техника, 1973, вып.8, с.19.
- [4] *Кортнев А.В., Макаров Т.В.* Акустика и УЗ техника / сб. статей. Киев, Техника, 1966, вып.1, с.28.
- [5] *Гершгал Д.А., Фридман В.М.* Ультразвуковая технологическая аппаратура. М., Энергия, 1976, с.207.
- [6] Ультразвуковая технология / Под ред. Б.А.Аграната. М., Metallurgy, 1974, с.348, с.359.
- [7] А.с. 882645 СССР, В 06 В 1/08 // Б.И. №43, 1981.

ОДНОСТАДИЙНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОЩЕЛОЧНОГО ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КОРУНДА

А. А. ХАНАМИРОВА, А. В. АВЕТИСЯН, В. Г. АВЕТИСЯН,
А. Р. АДМОСЯН и А. П. АПРЕСЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 17 ІУ 1998

Исследовано влияние солей алюминия и аммония в качестве минерализаторов, а также солей двухвалентных элементов в качестве модификаторов на процесс одностадийного термического разложения гидрагиллита. Найдены оптимальные условия температуры и продолжительности нагревания, вещественного и количественного составов комплексных добавок химических веществ, при которых гидрагиллит превращается в малощелочной высокодисперсный корунд, обладающий высокими механическими, абразивными и эксплуатационными свойствами. Разработанный способ эффективнее традиционных.

Табл. 2, библиограф. ссылок 27.

В многочисленных областях техники в качестве основы для получения конструкционных, абразивных, огнеупорных материалов, биокерамики и тонкой корундовой керамики применяются беспористые высокодисперсные неагрегированные порошки глубокопрокаленного ("неметаллургического") глинозема [1-3].

Продолжают оставаться актуальными исследования, направленные на поиск новых путей и совершенствование уже известных технологий получения корунда с регулируемыми физико-химическими и механическими свойствами.

Качественными показателями глубокопрокаленного глинозема, применяемого в различных отраслях техники, являются минимальное содержание примеси щелочных соединений, высокое содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и высокая дисперсность [3,4].

В настоящее время на глиноземных заводах специальные марки глинозема получают, осуществляя двухстадийную схему обжига, цель которой на первой стадии ($1200\text{-}1250^\circ\text{C}$) перевести технический гидроксид алюминия (ТГА) в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и частично запассировать его для последующей обработки серной кислотой, в процессе которой происходит нейтрализация щелочи. На второй стадии ($1300\text{-}1400^\circ\text{C}$) основная часть промытого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращается в полидисперсный ($1\text{-}45\text{ мкм}$) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд). Для повышения дисперсности глубокопрокаленного глинозема он подвергается длительному измельчению в стальных вибрационных мельницах с дальнейшей многосуточной отмывкой от намолотого аппаратурного железа соляной кислотой и водой. Получение малощелочного ($0,1\text{-}0,2\%$ R_2O) высокодисперсного ($\sim 2\text{ мкм}$) глубокопрокаленного ($85\text{-}95\%$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) глинозема [3] по приведенной технологии является трудо-, материало- и энергоемким процессом и сопровождается появлением большого количества промывных вод.

Ранее нами было показано [5], что в определенных условиях термохимической активации ТГА может быть получен малощелочной высокодисперсный корунд, не требующий ни гидрохимической обработки, ни измельчения в мельницах, и пригодный для мягкого полирования оптических деталей.

Целью настоящей работы являлось исследование условий получения при одностадийной термической обработке ТГА малощелочного высокодисперсного корунда (МВК) с повышенными значениями агрегативной устойчивости, прочности, жесткости, износостойкости.

В научно-технической литературе [6] имеются сведения о том, что прочность, жесткость и износостойкость частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ повышают ионы Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , которые одновременно способствуют полной корундовой кристаллизации Al_2O_3 в более мягких условиях [7-9]. Известно также, что между твердостью оксидов ряда элементов и их полирующей способностью отсутствует корреляция [10]. Так, по данным [10], MnO , ZnO , NiO , имеющие твердость по минералогической шка-

ле Мооса, равную 4,5-5, обладают приблизительно такой же полирующей способностью, что и Al_2O_3 с твердостью, равной 9. Эти данные служат косвенным доказательством того, что полирование представляет собой сложный механохимический процесс, а эффективность полировальных порошков определяется совокупностью их химических и физико-химических свойств [10-12].

Исходя из вышеизложенного для получения корунда с заданными технологическими показателями в данной работе применялись комплексные добавки к ТГА, которые состояли из двух групп химических веществ. К первой группе относятся минерализаторы ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AlF_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4F), не образующие с MBK соединений, т.к. в условиях термической обработки они разлагаются на газы и высокодисперсный Al_2O_3 . Ко второй группе добавок относятся модификаторы (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), которые входят в состав конечного продукта термической обработки ТГА либо в виде твердых растворов, либо в виде включений второй фазы, локализующейся на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в зависимости от размера катионов и элементарных ячеек кристаллических решеток, химического сродства и т.д. [13,14].

Экспериментальная часть

Объектом исследования был ТГА, выделенный при декомпозиции натриевых алюминатных растворов и представленный гидраргиллитом (ГГ). Он содержит 34,5 % п.п.п. и в качестве основной примеси 0,430% R_2O .¹ Размеры монокристаллов 4-13 мкм, количество отдельных монокристаллов 1%. Размеры агрегатов 13-110 мкм (из них 10 % размером 13-15, 4 % размером 15-20, 34% размером 20-45, 52 % более 45 мкм).

Все химические вещества, характеристика которых приведена в табл.1, имели реактивные квалификации "ч.д.а." и "ч." (AlF_3) и добавлялись к ТГА в различных количествах и сочетаниях. Их содержание в смесях изменялось в следующих пределах, масс. %: (2-5) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, (2-5) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (0,3-0,5) AlF_3 , (2-5) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (2-5) NH_4Cl , (0,3-1) NH_4F , (0,5-1,5) кристаллогид-

¹ Содержание R_2O ($\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) приведено в пересчете на Na_2O и отнесено к Al_2O_3 .

ратов нитратов марганца, цинка, кобальта, никеля (в пересчете на их оксиды).

Приготовление смеси ТГА с химическими веществами осуществлялось следующим образом. К порошку ТГА в виде насыщенных растворов при $\text{pH} = 3-3,5$ (оптимальных значениях для формирования высокодисперсных частиц) добавлялись минерализаторы и модификаторы. Пульпа в течение 30 мин тщательно встряхивалась и высушивалась на воздухе. Такой способ приготовления многокомпонентных порошков обеспечивает тонкое и равномерное распределение малых количеств дисперсных добавок по всему объему крупнозернистого гидраргиллита, гомогенность смеси, сохраняющуюся и в частицах образующегося глинозема, интенсивное взаимодействие всех компонентов и активацию процесса превращения $\text{Al}(\text{OH})_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16].

Термическое разложение ТГА с добавками осуществлялось в силитовой печи при постоянной скорости подъема температуры 7 град./мин при температурах 1050-1175°C и экспозициях 1-5 ч.

Исходные и конечные продукты исследовались методами химического, кристаллооптического, рентгенографического, ИК спектроскопического и термографического анализов по стандартным методикам.

Оценку свойств порошков МВК проводили путем непосредственного производственного опробования их в конкретных технологических условиях.

Результаты экспериментальных исследований показали, что изменение химического, фазового и дисперсного составов Al_2O_3 определяется комбинированным воздействием на ТГА параметров термического процесса, составом и количеством минерализаторов и модификаторов.

В процессе термического разложения ТГА в присутствии только минерализаторов (пр.1-6, табл.1) повышение температуры от 1050 до 1175°C приводит к образованию МВК при меньших экспозициях и количествах добавок, а увеличение продолжительности в пределах 2-5 ч содействует образованию МВК более упорядоченной микроструктуры. Но во всех случаях при одностадийной термической обработке ТГА оптимальными являются температура 1125°C, близкая к температуре Таммана ($T_f \approx 0,55T_{\text{пл}} \text{Al}_2\text{O}_3$), при которой происходит интенсивная диф-

фузия атомов в Al_2O_3 и его рекристаллизация [17], и экспозиция 3 ч, которая обеспечивает высокое содержание α - Al_2O_3 в глиноземе и высокую дисперсность его частиц. Однако решающее влияние на образование МВК оказывают количество, характер разложения и соотношение индивидуальных минерализаторов в композициях. В табл.2 представлены экспериментально установленные оптимальные вещественные и количественные составы композиций из шести минерализаторов (пр.1-8), в присутствии которых в оптимальных условиях термической обработки (1125°C , 3 ч) ТГА превращается в МВК.

Таблица 1

Характеристика минерализаторов и модификаторов,
добавляемых к ТГА

№	Химическое вещество	Кол. частиц (%) размером (мкм)			Температура плавления, $^\circ\text{C}$ [15]	Температура кипения (разложения, возгонки), $^\circ\text{C}$ [15]
		0,7-2	2-20	20-45		
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	31	28	31	—	770
2	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49	47	4	—	179,7
3	AlF_3	78	12	10	1040	1279
4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	26	51	20	—	355;513
5	NH_4Cl	30	53	17	—	337,8
6	NH_4F	32	49	19	126	168
7	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	81	18	1	25,8	129,4
8	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	80	19	1	36,4	105-131
9	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	78	21	1	55	100
10	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	77	20	3	56,7	136,7

Добавка модификаторов — катионов Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} — к смеси ТГА с солями алюминия и аммония способствует снижению температуры образования МВК и увеличению его дисперсности. В конечном продукте термической обработки смесей ТГА с минерализаторами и модификаторами уже при температурах 1050°C (для Mn^{2+}) и 1075°C (для Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) содержалось ~98 % α - Al_2O_3 . При повышении температуры нагревания таких смесей соответственно до 1075 и 1100°C образующийся МВК имел более упорядоченную кристаллическую решетку и более однородную микроструктуру, повышение же температуры до 1125°C и продолжительности от 3 до 4-6 ч прак-

тически не влияло на характеристику MBK. Исходя из этого оптимальными условиями термического разложения ТГА в присутствии минерализаторов и модификаторов можно считать температуры 1075-1100°C и экспозицию 3 ч. Оптимальные составы минерализаторов и модификаторов, в присутствии которых в указанных оптимальных условиях температуры и экспозиции ТГА превращается в MBK с заданными свойствами, приведены в табл.2 (пр.9-16).

Таблица 2

Состав композиций химических веществ, добавляемых к ТГА при его превращении в малощелочной высокодисперсный корунд в оптимальных условиях термической обработки

№	Состав композиций
1	4,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,5% AlF_3
2	4,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,3% NH_4F + 0,3% AlF_3
3	3,5% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 5% NH_4Cl + 0,5% AlF_3
4	3,5% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 3% NH_4Cl + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,8% NH_4F
5	3,5% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2% NH_4Cl + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,3% NH_4F + 0,3% AlF_3
6	2% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,5% AlF_3
7	2% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 5% NH_4Cl + 1% NH_4F
8	2% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 2% NH_4Cl + 0,5% AlF_3
9	4,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,5% AlF_3 + 1% MnO
10	4,5% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,3% NH_4F + 0,3% AlF_3 + 1% ZnO
11	3,5% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 5% NH_4Cl + 0,5% AlF_3 + 1% CoO
12	3,5% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 3% NH_4Cl + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,8% NH_4F + 1% NiO
13	3,5% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2% NH_4Cl + 2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,3% NH_4F + 0,3% AlF_3 + 1% MnO
14	2% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,5% AlF_3 + 1% ZnO
15	2% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 5% NH_4Cl + 1% NH_4F + 1% CoO
16	2% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ + 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 2% NH_4Cl + 0,5% AlF_3 + 1% NiO

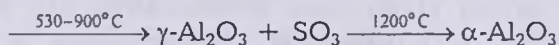
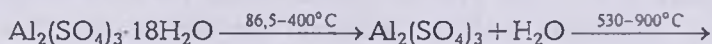
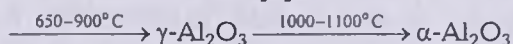
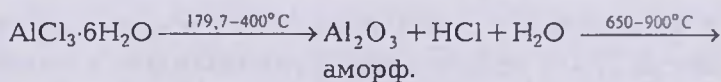
В приведенных в табл.2 оптимальных условиях термической обработки ТГА в присутствии минерализаторов и модификаторов образуется малощелочной (0,060-0,072% R_2O) высокодисперсный (0,7-2 мкм) глубокопрокаленный (98-100% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) глинозем, имеющий кристаллическую структуру $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и пластинчатую форму кристаллов, необходимую для хорошего контакта частиц с полируемой поверхностью и обеспечения высокой полирующей способности порошков [10]. Получаемый

МВК обладает заданными механическими свойствами и агрегативной устойчивостью.

Обсуждение результатов и выводы

При термическом разложении ГГ и минерализаторов образуются пары воды, газы и высокодисперсные оксиды алюминия. Пары воды и газы (SO_3 , HCl , NH_3 , HF) сорбируются на поверхности ГГ, бемита (Бе) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, увеличивая дефектность их кристаллических решеток, подвижность атомов, концентрацию вакансий, скорость диффузионных процессов, и выполняют роль катализаторов фазовых переходов. Оксиды алюминия, образующиеся при разложении мелкодисперсных кристаллогидратов солей алюминия, наследуют размеры их частиц [18] и являются высокодисперсными, активными и очень реакционноспособными [19]. Они равномерно распределены по всей массе Бе и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и потому становятся центрами кристаллизации высокодисперсного корунда и способствуют повышению скорости топомических реакций [20] и сдвигу превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в область более низких температур.

Корунд, образующийся при разложении ГГ в присутствии $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, сравнительно менее дисперсный (~ 2 мкм) и менее чистый ($\sim 0,072\%$ R_2O), чем корунд, получаемый в присутствии $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,07\text{--}1$ мкм, $0,060\%$ R_2O). Это объясняется, по-видимому, не только различной дисперсностью исходных солей, но и различным характером их термических превращений. Кристаллизация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при нагревании $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ происходит после дегидратации ГГ и разложения соли, сопровождающегося полной аморфизацией вещества. Кристаллогидрат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ разлагается при температурах $770\text{--}900^\circ\text{C}$, лежащих значительно выше области стабилизации аморфного Al_2O_3 , и потому $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется одновременно с разложением соли [21,22].



Фторид алюминия способствует снижению температуры, повышению скорости фазовых превращений в системе $\text{Al}(\text{OH})_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образованию кристаллов пластинчатой формы. Можно предположить также, что формирование пластинчатого габитуса кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит и потому, что при дегидратации ГГ, происходящей под пленкой сорбированных на его поверхности паров воды и газов, движение частиц, вследствие тепловой диффузии, ограничено в двух направлениях и они развиваются только в одной плоскости.

При повышении скорости дегидратации ГГ под воздействием минерализаторов облегчаются условия удаления из его кристаллической структуры на поверхность примеси щелочных ионов [23]. Ионы щелочи, по-видимому, взаимодействуют с газами, сорбированными на поверхности ГГ и Бе, образуя соответствующие соли натрия, которые при повышении температуры частично улетучиваются.

При внесении в систему, состоящую из смеси ТГА и минерализаторов, солей марганца, цинка, кобальта, никеля в ней при нагревании повышается содержание паров воды и газов (N_2O_5) и появляются высокодисперсные оксиды этих металлов с большой дефектностью кристаллической решетки, что дополнительно увеличивает пересыщение дисперсности системы [20]. Твердофазное взаимодействие между Al_2O_3 и этими оксидами будет складываться из переноса вещества в реакционной зоне, главным образом, путем диффузии катионов и собственно химических реакций [14]. Оксиды двухвалентных металлов концентрируются на дислокациях и в поверхностных слоях ГГ и Бе и при этом, исходя из термодинамического уменьшения свободной энергии системы, происходит их поверхностная самодиффузия и взаимная объемная диффузия ионов Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и иона Al^{3+} , движение вакансий и дислокаций [14,24]. Добавка к ТГА катионов Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} с большими радиусами (91; 83; 78; 74 Å соответственно [15]), чем у иона Al^{3+} (57 Å), способствует возникновению в кристаллической решетке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растягивающих напряжений и, как следствие, новых вакансий, в результате чего ее энергия уменьшается и она становится менее стабильной [20]. Уменьшение стабильности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к снижению кажущейся энергии активации [20] и температуры процесса превращения

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в более устойчивый $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и повышению его дисперсности.

Комбинированное воздействие минерализаторов и модификаторов на процесс термического разложения ТГА имеет синергический характер [25].

Получаемый разработанным способом МВК был испытан в виде водной суспензии при полировании ювелирных и драгоценных камней Армении (мраморного оникса, обсидиана, нозеана, яшмы, черного агата, нефрита), а также изделий из серебра, мельхиора, латуни. Полирование проводилось на полировальном станке при частоте вращения 300 об/мин с использованием кожаных и войлочных полировальников. Испытания показали, что при зеркальном полировании указанных образцов (до $R_z \approx 0,06$ мкм [26]) водной суспензией МВК длительность полирования уменьшается в 1,7-1,9 раза, а интенсивность увеличивается в 1,5 раз по сравнению с полированием оксидом хрома при прочих равных условиях. Кроме того, МВК несравненно лучше, чем Cr_2O_3 , полирует камни, склонные к недополировке, т.е. к образованию неровной поверхности типа "лимонной корки". Водные суспензии МВК обладают высокими эксплуатационными свойствами — они устойчивы к фазовому и дисперсному разделению при многократном применении, сохраняют первоначальную степень дисперсности в течение длительного времени, не требуют рекомендованных [10,27] добавок стабилизаторов и диспергаторов. В отличие от оксида хрома МВК гигиеничен в работе, не токсичен, легко смывается с любых поверхностей холодной водой. МВК эффективно может быть использован для финишного полирования изделий с высокими требованиями к шероховатости поверхности [26] в приборостроительной, радиоэлектронной, ювелирной промышленности, при производстве измерительных приборов, инструментов, облицовочных, ювелирных и поделочных камней, товаров народного потребления.

Разработанный способ получения малощелочного высокодисперсного корунда является полностью бессточным, более простым, эффективным и технологичным, чем традиционные промышленные способы.

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Հ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Վ. Հ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,
Հ. Ռ. ՀԱԳԻՄՈՍՅԱՆ և Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Հետազոտվել է ալյումինի և ամոնիումի աղերի՝ որպես հանքայնարարներ և երկարժեք մետաղների աղերի՝ որպես բարեփոխիչներ, ազդեցությունը Հիդրարգիլիտի միափուլ ջերմային քայքայման պրոցեսի վրա: Ցույց է տրվել, որ տաքացման ջերմաստիճանի և տևողության լավագույն պայմաններում, ինչպես նաև կոմպլեքսային քիմիական հավելանյութերի նյութեղեն և քանակային կազմերի օպտիմալ ընտրության դեպքում Հիդրարգիլիտը վերածվում է սակավաճիմնային գերմանրատված կորունդի, որն օժտված է բարձր մեխանիկական, ոլորկման, եռակայման և շահագործողական հատկություններով: Կորունդի ստացման եղանակը միափուլ է, լիովին անջրթող, պակաս աշխատատար և նյութատար, ավելի պարզ, տեխնոլոգիամետ և շահավետ, քան ավանդական երկփուլ արդյունաբերական եղանակները: Այն չի պահանջում ելային կամ վերջնական արտադրանքի հիլոքսիմիական մշակում, ինչպես նաև նրանց երկարատև և էներգատար մանրացման պրոցես:

ONE-STEP PRODUCTION OF LOW-ALKALINE HIGHLY-DISPERSED CORUNDUM

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

It has been studied the influence of complex mineralisers ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AlF_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4Cl , NH_4F), modifiers (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) and conditions of one-step thermal decomposition process on phase composition changes, advancement of dispersion, alkaline ions content diminution, kinetics of thermal decomposition of aluminium hydroxide, its full phase transformation into $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, improvement of corundum mechanical properties.

It is shown, that under optimal, conditions of temperature ($1075\text{-}1100^\circ\text{C}$), exposition time (3 hours), substantial and quantitative composition complex additives chemical substances hidrargillit transforms into low-alkaline (0,060-0,072% R_2O) highly-dispersed (0,7-2 mkm), deep-calcined (98-100% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) alumina. Such alumina to possess a high mechanical, polishing, caking properties.

As a result of the investigations it has been developed an effective and simplified method of low-alkaline, highly-dispersed, deep-calcined alumina production, suitable for producing fine corundum ceramics for final polishing of products with high requirements to roughness of surface.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] MacZura G., Moody K.J., Anderson E.M., Kinka M.K. // Amer.Ceram. Soc.Bull., 1995, v.74, №6, p.91,92,95,97.

- [2] *Emploi accrue de la bauxite et de l'alumine dans les ceramiques* // Ind. Ceram., 1993, №5, p.302.
- [3] ГОСТ 6912.1-93. Глинозем. Технические условия. Введен 01.01.95. Минск, Изд-во стандартов, 1994, с.13.
- [4] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван. Изд-во АН АрмССР, 1983, с.243.
- [5] *Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Алресян Л.П.* // Хим.ж.Армении, 1998, т.51, №2, с.11.
- [6] *Павлушкин Н.М.* Спеченный корунд. М., Госстройиздат, 1961, с.209.
- [7] *Алдриялов Н.Т., Махначев П.П., Фатеева Л.В., Цаткин Р.Б.* // Электрон. пром., 1977, №3, с.11.
- [8] *Верещагин В.И., Зеленский В.Ю., Хабас Т.А., Колова Н.Н.* // ЖПХ, 1982, т.55, №9, с.1946.
- [9] *Семин Е.Г., Бербеницкая Т.И., Матросов В.Н.* // ЖПХ, 1979, т.52, №7, с.1465.
- [10] *Ходаков Г.С., Кудрявцева Н.А.* Физико-химические процессы полирования оптического стекла. М., Машиностроение, 1985, с.224.
- [11] *Рсбиндер П.А., Шрейнер Л.А., Жигал К.Ф.* Понижители твердости при бурении. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1944, с.199.
- [12] *Ходаков Г.С.* // Коллоид.ж., 1994, т.56, №1, с.113.
- [13] *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия, М., Химия, 1978, с.359.
- [14] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции, М., Химия, 1978, с.370.
- [15] Справочник химика. т.1. Л.-М., Химия, 1962, с.1071; т.2, Л.-М., Химия, 1964, с.1166.
- [16] *Лукин Е.С.* // Огнеупоры и техн. керамика, 1996, №9, с.2.
- [17] *Tatman G.* // Zeit. anorg. Chem., 1925, Bd.149, Hf.1, s.61.
- [18] *Далков П.Д.* // ДАН СССР, 1939, т.24, №6, с.544.
- [19] *Куколев Г.В., Леве Е.Н.* // ЖПХ, 1955, т.28, №9, с.909.
- [20] *Рогинский С.З.* Электронные явления в гетерогенном катализе. М., Наука, 1975, с.269.
- [21] *Калинина А.М.* // Химия и технология глинозема /Труды IV Всесоюз. совещ., 19-22 апр.1965 г. Новосибирск, Наука, 1971, с.360.
- [22] *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. ч.1, Л., Химия, 1974, с.792; ч.2, Л., Химия, 1974, с.1656.
- [23] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В., Симонян Б.Н.* // Комплексное использование минерального сырья, 1985, №2, с.56.
- [24] *Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М., Наука, 1984, с.312.
- [25] *Хакен Г.* Синергетика: иерархия неустойчивости в самоорганизующихся системах и устройствах. М., Мир. 1985, с.423.
- [26] ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. Введен 01.01.75. (без изменен. на 01.01.98). М., Изд-во стандартов, 1974, с.12.
- [27] *Hidber P.C., Graule T.J., Caucler L.J.* // J.Amer.Ceram.Soc., 1996, v.79, №7, p.1857.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Ինստիտուտի փհմրալաի հանդիս 52, №1-2, 1999 Химический журнал Армении

УДК 661.183.6

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ПРИ ПОМОЩИ
ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ (CSH)

Г. О. ГРИГОРЯН, А. Г. БАГИНОВА, Г. А. АРУТЮНЯН и А. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 II 1998

Изучено последовательное разделение катионов тяжелых металлов из растворов гидрометасиликатом кальция. Установлена зависимость разделения катионов от константы диссоциации (pK_B) гидроксидов, образующихся при гидролизе этих солей.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Ранее нами было изучено взаимодействие CSH с растворами тяжелых металлов и была установлена зависимость степени превращения CSH от константы диссоциации гидроксидов (pK_B), образующихся при гидролизе солей [1,2].

В проведенном исследовании изучено последовательное разделение катионов тяжелых металлов из растворов гидрометасиликатом кальция. Опыты проводили с искусственно приготовленными растворами, содержащими Cu^{2+} и Fe^{3+} ; Zn^{2+} и Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} (табл.). Количество CSH в опытах рассчитывали исходя из стехиометрии.

Смесь перемешивали в реакторе, снабженном мешалкой, при температуре 80° и продолжительности опыта 1 ч. Исследовали раствор, содержащий Cu^{2+} и Fe^{3+} . Концентрацию Cu^{2+} изменяли в исходных растворах от 6 до 15, Fe^{3+} — от 4 до 12 г/л.

После опытов пульпа из реактора отфильтровывалась и проводился полный химический анализ фильтрата, промвод и осадок.

Концентрация катионов в фильтрате и промводах в расчете на один литр приведена в таблице.

Таб

Последовательное осаждение катионов

Растворы	Катионы	Количество катионов			Степень пер да катион осадок, мас
		в исходном р-ре, г/л	Фильтрат + промводы, г/л	осадок, г	
Исходные растворы, содержащие Cu^{2+} и Fe^{3+}					
I	Cu^{2+}	6,0	6,0	отсут.	0,00
	Fe^{3+}	4,0	отсут.	4,0	100
II	Cu^{2+}	9,0	9,0	отсут.	0,00
	Fe^{3+}	6,0	отсут.	6,0	100
III	Cu^{2+}	12,0	11,65	0,35	2,91
	Fe^{3+}	8,0	0,50	7,50	93,75
IV	Cu^{2+}	15,0	13,10	1,90	6,67
	Fe^{3+}	10,0	1,28	8,72	87,20
Исходные растворы, содержащие Zn^{2+} и Fe^{3+}					
I	Zn^{2+}	4,60	4,60	отсут.	0,00
	Fe^{3+}	2,70	0,10	2,6	97,80
II	Zn^{2+}	7,00	7,00	отсут.	0,00
	Fe^{3+}	4,00	0,21	3,79	94m75
III	Zn^{2+}	10,00	10,00	отсут.	0,00
	Fe^{3+}	5,72	0,76	4,87	86,74
IV	Zn^{2+}	20,00	20,00	отсут.	0,00
	Fe^{3+}	11,45	1,83	9,62	84,02
Исходные растворы, содержащие Cu^{2+} ; Pb^{2+} ; Zn^{2+} и Cd^{2+}					
I	Cu^{2+}	1,99	следы	1,99	100
	Pb^{2+}	2,68	2,68	отсут.	0,00
	Zn^{2+}	2,00	2,00	отсут.	0,00
	Cd^{2+}	3,11	3,11	отсут.	0,00
II	Pb^{2+}	2,60	0,13	2,47	95,00
	Zn^{2+}	1,94	1,75	0,19	10,00
	Cd^{2+}	3,06	3,06	отсут.	0,00
III	Pb^{2+}	0,127	отсут.	0,127	100
	Zn^{2+}	1,71	1,07	0,64	37,5
	Cd^{2+}	2,98	2,86	0,12	4,1
IV	Zn^{2+}	0,96	0,34	0,62	37,5
	Cd^{2+}	0,92	отсут.	0,92	100

Как следует из полученных результатов, при концентрации Fe^{3+} до 6 и Cu^{2+} до 9 г/л степень перехода железа в раствор

составляет практически 100%, тогда как концентрация Cu^{2+} в растворе не изменяется, т.е. происходит полное разделение Fe^{3+} и Cu^{2+} . При концентрации Cu^{2+} 12-15 и Fe^{3+} 8-10 г/л степень перехода Fe^{3+} в осадок снижается и соответственно составляет 93,75 и 87,2 масс.%. При этом степень перехода Cu^{2+} в осадок составляет 2,91 и 6,67%, т.е. увеличение концентрации Fe^{3+} и Cu^{2+} до 12 и 8 г/л приводит к частичному осаждению также и Cu^{2+} . Следовательно, для полного разделения рекомендуется оптимальная концентрация Cu^{2+} и Fe^{3+} в растворе 9 и 6 г/л.

Разделение железа и цинка происходит практически полностью даже при концентрации Zn^{2+} и Fe^{3+} в растворе 20 и 11,45 г/л. При этом степень перехода Fe^{3+} составляет при его концентрации в растворах (г/л): 2,70; 4,00; 5,72; 11,45, соответственно, 97,80; 94,75; 86,74; 84,02 масс.%. Для полного перехода Fe^{3+} в осадок необходимо количество CSH в растворе увеличить до 20% от стехиометрического.

Для изучения последовательного разделения Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} из раствора опыты проводили следующим образом. Вначале в раствор подавали CSH, рассчитанный для полного осаждения Cu^{2+} , далее CSH в растворе доводили до количества, необходимого для осаждения Pb^{2+} . Как следует из таблицы, степень осаждения Pb^{2+} составляла 95,0%. Установлено частичное (10% от общего количества) осаждение Zn^{2+} . Дальнейшее увеличение количества CSH приводило к полному осаждению Pb^{2+} , 37,5% Zn^{2+} и 4,1 — Cd^{2+} . При дальнейшей добавке CSH Cd^{2+} полностью переходил в раствор, а количество Zn^{2+} , перешедшее в осадок, составило 37,5%, т.е. очередность осаждения катионов следующая: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Полученные результаты показывают возможность последовательного разделения катионов тяжелых металлов из растворов при помощи гидрометасиликата кальция; катион же Zn^{2+} не подчиняется указанной закономерности.

ԿԱԼՅԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՍԻԼԻԿԱՏԻ (CSH) ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԾԱՆՐ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ՀԱԶՈՐԴԱՐԱՐ ԱՆՋԱՏՈՒՄԸ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ,
Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Հետազոտված է կալցիումի հիդրօսիլիկատի օգնությամբ լուծույթներից ծանր մետաղների կատիոնների անջատման հաջորդականությունը:

Հաստատված է անջատման հաջորդականության կապը այդ մետաղների լուծույթների հիդրոլիզից առաջացած հիդրօքսիդների զիտցման աստիճանից (pK_B):

SEQUENTIAL SEPARATION OF HEAVY METAL CATIONS BY CALCIUM HYDROMETASILICATE

G. H. GRIGORYAN, L. G. BAGINOVA,
A. A. HARUTUNYAN and A. A. KHACHATRYAN

The dependence of interaction of transformation extend on dissociation constant (pK_B) of the hydroxides obtained on interaction 0,75 N solutions $CdCl_2$, $MgCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $CrCl_2$ and $FeCl_3$ with water suspension of calcium hydrometasilicate has been investigated.

Experiments were carried out using solutions containing Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} cations, as well as on the Cu^{2+} and Fe^{3+} cations in the reactor with agitator at $80^\circ C$ and the duration – 60 min.

High degree of separation was observed (practically with 100% yield) for the cations in the concentration range of 6-20 g/l, and the interrelation of the sequential separation of the cations of heavy metals and the dissociation constant (pK_B) of the hydroxides was determined when hydrolysis of the takes place.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян Г.О., Григорян О.В., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г. // Хим.ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.11.
- [2] Григорян Г.О., Григорян О.В., Арутюнян Г.А., Багинова Л.Г. // Хим.ж. Армении, 1998, т.51, №2, с.3.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**
**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №1-2, 1999 Химический журнал Армении

УДК 542.61 + 546.766 + 543.3 + 666.3

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХРОМА НИЛЬСКИМ СИНИМ "А" В ПРОМСТОКАХ,
ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ**

Ж. М. АРСТАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 XII 1996

Исследовано взаимодействие хрома (VI) с основным красителем оксазинового ряда — нильским синим "А". Установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии и т.д. Метод применен для определения хрома в промстоках гальванического производства, почве и горохе.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Одним из источников загрязнения окружающей среды являются сточные воды предприятий электронной промышленности и гальванических цехов заводов. Содержащиеся в сточных водах ионы металлов (в частности, хрома) относятся к особенно вредным в экологическом отношении веществам [1].

Ранее для определения ряда металлов, нами был применен экстракционно-фотометрический метод с использованием основных красителей трифенилметанового [2-5] и родаминового [6,7] рядов.

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности применения красителя оксазинового ряда — нильского синего "А" (НСА), для определения микрограммовых количеств хрома в объектах окружающей среды.

Экспериментальная часть

Раствор хрома (VI) готовили по точной навеске $K_2Cr_2O_7$ (высушенного при $140^\circ C$) растворением в воде. Навеску препарата-красителя марки "индикатор, ч.д.а.", растворяли в воде. Оптическую плотность (ОП) экстракта измеряли на спектрофотометре "СФ-16".

Для выбора экстрагента были использованы различные растворители: бензол и его гомологи, уксуснокислые эфиры, хлорпроизводные предельных углеводородов и др. Опыты показали, что для извлечения образующегося соединения наиболее эффективным является дихлорэтан. ОП "холостого раствора" равна нулю. Другие растворители не экстрагируют ни ионный ассоциат, ни простую соль красителя. Максимум светопоглощения дихлорэтановых экстрактов наблюдается при длинах волн $\lambda = 642-650$ нм. Далее измерения проводили при $\lambda = 646$ нм. Ионный ассоциат хрома (VI) с НСА практически полностью извлекается однократной экстракцией из растворов с pH 1 до 3,0 М (по HCl) (рис.1). Далее опыты проводили в 1,0 М растворах. Оптимальная концентрация красителя в водной фазе составляет $6,05 \cdot 10^{-4}$ - $8,47 \cdot 10^{-4}$ М. Дальнейшее повышение концентрации красителя приводит к возрастанию ОП "холостого раствора", в результате ОП ионного ассоциата уменьшается. Экстракционное равновесие создается в течение 2 мин. ОП дихлорэтановых экстрактов сохраняется постоянной в течение 2 ч. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R = 0,92$.

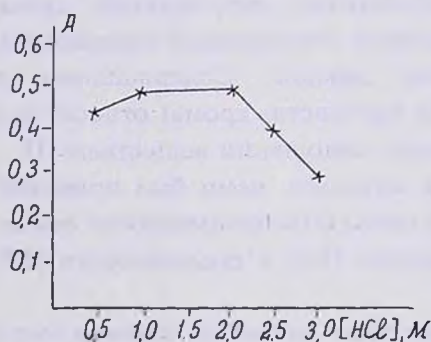


Рис.1. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата хрома (VI) с нильским синим "А" от концентрации соляной кислоты: $[Cr(VI)] = 3,84 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda = 646$ нм, $v = 0,3$ см.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации хрома 0,2-5,0 мкг/мл. На основании данных калибровочного графика рассчитано среднее значение молярного коэффициента погашения $\bar{\epsilon}_{646} = 41200 \pm 500$. Чувствительность метода, рассчитанная по 3s-критерию, составляет 0,125 мкг/мл.

Исследовано влияние многих элементов, сопутствующих хрому в объектах окружающей среды. Определению 2 мкг хрома не мешают: $2,3 \cdot 10^4$ -кратные количества Fe(III); $1,28 \cdot 10^4$ -кратные Mn(II), Ni; $1,3 \cdot 10^3$ -кратные Ca, Al; 650-кратные Cd; 130-кратные Co(II), Cu. Мешают олово, таллий, свинец.

Мольное отношение компонентов в ионном ассоциате, установленное методами Асмуса и сдвига равновесия, равно 1:1 (рис.2). Состав ионного ассоциата можно представить как $[\text{HCA}]^+[\text{HCrO}_4]^-$.

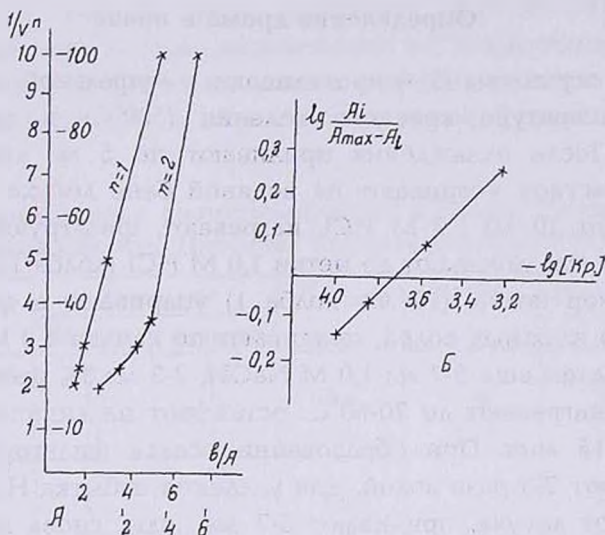


Рис.2. Определение мольного отношения аниона хрома (VI) и катиона HCA в ионном ассоциате: А — методом прямой линии Асмуса, Б — методом сдвига равновесия.

На основании полученных данных разработанная методика была применена для определения микрограммовых количеств хрома (VI) в промстоках гальванического производства, в почве на территории завода микроэлектроники и в горохе.

В промстоках проводили контроль оставшегося в воде хрома (VI) после очищения сбросных вод от хрома (VI) восстановлением его до хрома (III) бисульфитом натрия. В почве и горохе определяли суммарное содержание хрома в виде хрома (VI) после предварительного окисления хрома (III) пероксидом водорода в щелочном растворе [5].

Определение хрома в промстоках

Пробу воды (25 мл) упаривают досуха, остаток растворяют в 1,0 М HCl, раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доливают до метки 1,0 М HCl. В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 3,5 мл 1,0 М HCl, 0,5 мл 0,05% раствора HCA, 5 мл дихлорэтана. После 2-минутного встряхивания отделяют и измеряют ОП экстракта при $\lambda = 646$ нм, $v = 0,3$ см. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в почве

Навеску почвы (3 г) прокаливают в муфельной печи 1,5-2 ч при температуре красного каления (500°C) в фарфоровой чашке. После охлаждения приливают по 5 мл конц. HCl и HNO₃. Раствор упаривают на водяной бане досуха. К остатку приливают 10 мл 1,0 М HCl, нагревают, фильтруют в мерной колбе (25 мл), доливают до метки 1,0 М HCl (колба 1).

Раствор почвы (10 мл, колба 1) упаривают в фарфоровой чашке до влажных солей, приливают по каплям 1,0 М NaOH до pH 7-8, затем еще 5-7 мл 1,0 М NaOH, 2-3 мл 3% раствора H₂O₂. Раствор нагревают до 70-80°C, оставляют на кипящей водяной бане 10-15 мин. При образовании осадка фильтруют, осадок промывают 2-3 раза водой. Для удаления избытка H₂O₂ раствор упаривают досуха, приливают 5-7 мл воды, снова выпаривают досуха (полноту удаления H₂O₂ проверяют KMnO₄ в капле раствора на часовом стекле). Сухой остаток растворяют в 1,0 М HCl и в мерной колбе (25 мл) доливают до метки 1,0 М HCl (колба 2).

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл, колба 2) приливают 3,5 мл 1,0 М HCl, проводят определение хрома (VI) по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Определение хрома в горохе

Навеску пробы (3 г) озоляют в корундовом или фарфоровом тигле при 500-600°C. Остаток смачивают водой, приливают 2,0 мл HNO₃ (пл.1,40). Раствор упаривают, затем тигель ставят в слабонагретый муфель на 10 мин, охлаждают, к сухому ос-

татку приливають 5-7 мл 1,0 М NaOH и проводят определение хрома по вышеописанной методике. Результаты приведены в таблице.

Таким образом, исследовано взаимодействие хрома (VI) с основным носителем оксазинового ряда — нильским синим "А". Установлены оптимальные условия экстракции образующегося ионного ассоциата. Наиболее эффективным экстрагентом является дихлорэтан. Ионный состав хрома (VI) с нильским синим практически полностью извлекается однократной экстракцией растворов с рН 1 до 3,0 М (по HCl). Оптимальная концентрация красителя в водной фазе составляет $6,05 \cdot 10^{-4}$ - $8,47 \cdot 10^{-4}$ М. Чувствительность метода, рассчитанная по 3s-критерию, составляет 0,125 мкг Сг/мл. Исследовано влияние многих элементов, сопутствующих хрому, в объектах окружающей среды.

Таблица

Определение хрома в промстоках, почве и горохе. Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок (P=0,95; n=6)

Объект	Хром, мкг		$\bar{C}_x$, мкг	$Sr \cdot 10^{-2}$	$\bar{C}_x \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
	введено	найдено			
Промстоки	—	2,8			
	10	12,7	9,9	1,98	9,9±0,18
	10	12,9	10,1	2,10	10,1±0,12
Почва	—	4,8			
	5,0	9,63	4,83	6,6	4,83±0,32
	5,0	9,75	4,95	5,6	4,95±0,28
Горох	—	—			
	10	9,86	9,86	4,5	9,86±0,40
	10	9,95	9,95	3,3	9,95±0,30

На основании полученных данных разработанная методика применена для определения микрограммовых количеств хрома (VI) в промстоках, в почве на территории завода микроэлектроники и в горохе.

**ԿԵՂՏԱԶՐԵՐՈՒՄ, ՀՈՂՈՒՄ ԵՎ ԲՈՒՅՍԻ ՄԵՋ ՔՐՈՄԻ ԷՍՏՐԱԿՅՈՒՆ-
ՅՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՆԵՂՈՍՅԱՆ ԿԱՊՈՒՅՏՈՎ**

Ժ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ

Հետազոտված է քրոմի (VI) փոխազդեցությունը նեղոսյան կապույտի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը լուծահանված է դիքլորէթանով:

Գտնված են խոնական աստղիատի լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջալայնի թվիկուլցումը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, ընտրողականությունը և այլն: Եզրանակը կիրառվել է գալվանական աբսոլյուտացիայի կենդանի օրգանիզմներում, հողում և ուտի մեջ քրոմի միկրոքանակների որոշման համար:

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM BY NILE BLUE "A" IN WASTE WATERS, SOIL AND PLANTS

Zh. M. ARSTAMYAN

Chromium (VI) interacts with oxasine basic dye – Nile blue "A" in hydrochloric acid solutions.

It has been shown that the coloured ion associate could be extracted by the dichloroethane.

The optimal conditions of the extraction are given.

The method suggested is applicable for chromium ion determination in waste waters of galvanic plants in soils and pea plants.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Куманова Б.К., Велинова Р.Р., Димитров Д.И. // Химия и хим. техн. воды, 1985, т.7, №6, с.52.
- [2] Арстамян Ж.М., Акопян С.В. // Межвуз. сб. "Химия и хим. технология", 1983, вып.2, с.64.
- [3] Арстамян Ж.М. // Уч.записки ЕГУ, 1985, №1, с.86.
- [4] Арстамян Ж.М. // Уч.записки ЕГУ, 1986, №1, с.101.
- [5] Арстамян Ж.М., Шамян К.А. // Уч.записки ЕГУ, 1988, №1, с.83.
- [6] Арстамян Ж.М., Каринян Р.С. // Арм. хим.ж., 1990, т.43, №7, с.442.
- [7] Арстамян Ж.М. // Уч.записки ЕГУ, 1989, №2, с.77.

ОРГАНИЧЕСКАЯ И ПОЛИМЕРНАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944.1

ГАЛОИДИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ, РЕАКЦИИ, ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН и Т. А. СААКЯН

Научно-исследовательский центр НП АОЗТ "Наирит", Ереван
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 9 VIII 1996

Введение

Одна из наиболее часто встречающихся реакций в органической химии — реакция галогенирования, осуществляется в основном двумя способами: прямым галогенированием свободными галогенами, либо взаимодействием с различными галогенсодержащими соединениями, называемыми в дальнейшем галогенирующими агентами (ГА).

Галогенирование свободными галогенами имеет ряд недостатков: выделение галогенводородов делает невозможным галогенирование ацидофобных субстратов; несмотря на все предосторожности (охлаждение, разбавление) реакция протекает столь бурно, что может привести к побочным продуктам или к полному разрушению галогенируемого соединения; зачастую невозможно остановить реакцию на продуктах моногалогенирования.

Для устранения указанных недостатков, а также расширения круга реакций галогенирования, уже многие годы используются различные галогенирующие агенты. В качестве таковых были использованы многие органические и неорганические

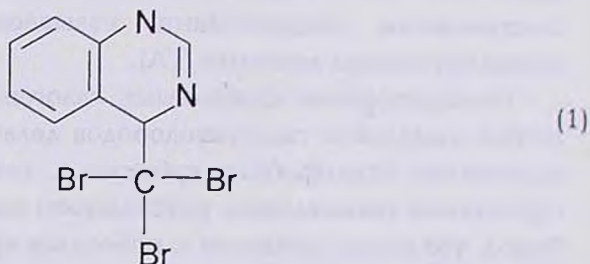
соединения — гипогалогениды кислот и их соли, амиды и ими-
ды, полигалогеналканы, арилгалогениды, N-галогенамины и
имины, а также комплексные галогенпроизводные соединений
азота, кислорода и т.д. Вопрос этот обсужден во многих книгах
и обзорах, из которых необходимо особо упомянуть обзор
Терентьева и Яновской (1957 г.), посвященный заместительному
бромированию ГА [1].

Нами обобщен литературный материал по галоидированию
галогенирующими агентами за последние 25 лет, а также осве-
щен вопрос образования комплексов с переносом заряда (КПЗ)
при взаимодействии галогенов с аминами, тесно связанный с
данной проблемой. Следует отметить, что, хотя и некоторые
представители КПЗ амин-галоген уже много лет используются в
качестве ГА, их структура и механизм действия очень часто
интерпретируются неоднозначно.

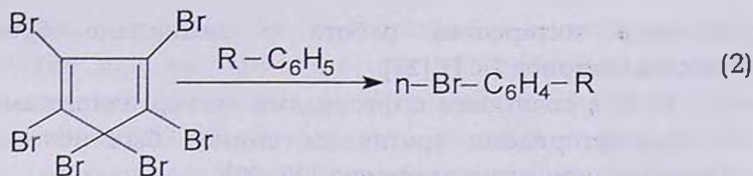
1. Галоидирующие агенты, реакции, получение

В последние десятилетия галоидирование с помощью ГА все
шире внедряется в практику органического синтеза. Наряду с
традиционными ГА, такими, как N-бромсукцинимид (БСИ), N-
бромацетамид [2,3], диоксандибромид [4], пиридинийбромид-
пербромид [5], начали использоваться и весьма непривычные.

Так, Манкарелли с сотр. [6] для региоспецифичного α-
бромирования кетонов и орто- и пара-бромирования фенолов
использовали 4-(трибромметил)хиназолин (1).

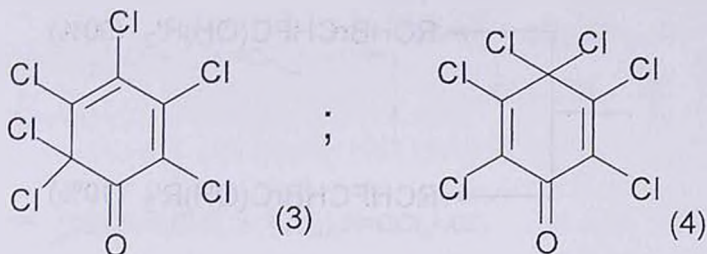


Гексабромциклопентадиен (2) предложен для бромирования
функционально замещенных ароматических соединений в пара-
положение [7].



где $\text{R} = \text{NR}'_2, \text{NR}'(\text{OH}), \text{CH}_3$ и т.д.

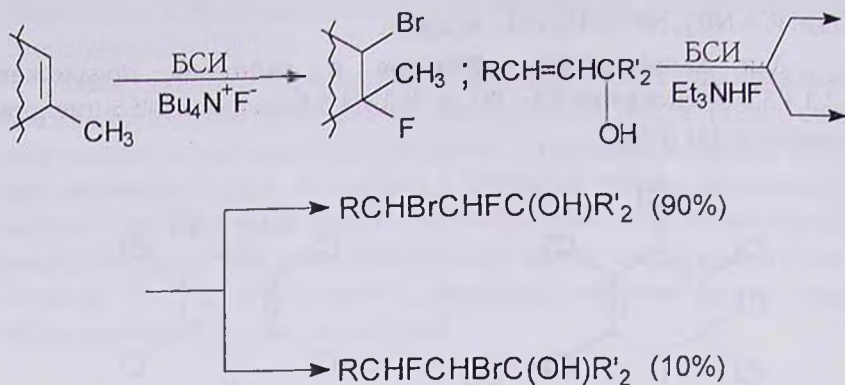
Для хлорирования фенолов и нафтолов предложены 2,3,4,5,6,6-гексахлор-2,4- (3) и 2,3,4,4,5,6-гексахлор-2,5-дихлоргексадиены (4) [8,9].



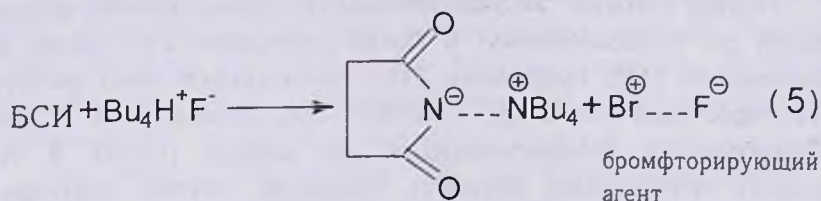
Наряду с этими "нетрадиционными" продолжают исследования по использованию и более известных ГА, таких, как бромамины [10], хлорамины [11], комплексные соли металлов [12], бромциан [13] и др., а также "классических" ГА — диоксандибромида, N-галогенамидов или имидов [14-16]. В этом аспекте необходимо отметить обзорную статью Лайбеша и Петрова, посвященную галогенированию различных непредельных соединений N-галоген- и N,N-дигалогенамидами карб-, сульфо- и фосфорных кислот и их эфиров [17]. Наиболее распространенный в ряду этих ГА — бромсукцинимид (БСИ), был использован для бромирования различных гетероциклических соединений — индолов, бензимидазолов, пирролов, краун-эфиров и т.д. [18-21]. Он был использован также для замещения гидроксила на бром в замещенных индолах [22], водорода на бром в тиацеталах [23], сопряженного бромирования циклических олефинов [24], бромирования в цепь 2- и 4-метил-1,3-бензолдiazоцианитов [25]. На примере 2,3-дигидро-1H-1,5-бензолдiazопиненов-2 Соболев с сотр.[26] установили, что если бромирование БСИ приводит к индивидуальным соединениям, то бромирование бромом — к трудноразделяемым смесям.

Имеется интересная работа о механизме бромирования циклоалканонов БСИ [27].

БСИ в сочетании с фторидами четвертичного аммония или с гидрофторидами третичных аминов был использован для бромфторирования олефинов [28, 29].



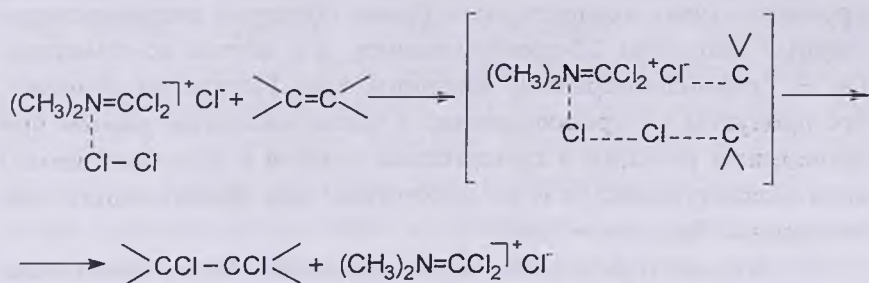
Предложен следующий механизм реакции:



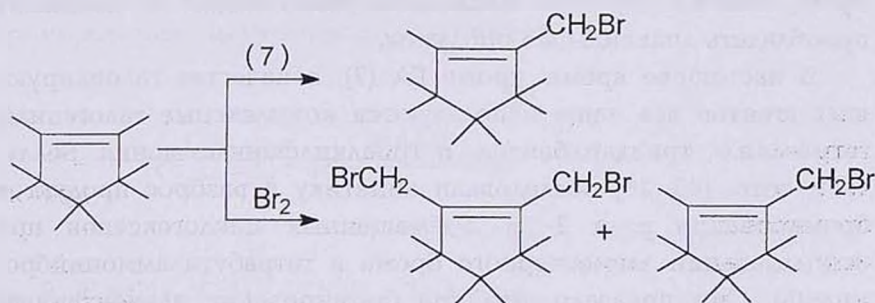
Другой общеизвестный ГА — диоксандибромид, был применен Алиевым и Трофимовым для бромирования органических сульфидов [30], а Злотским — для бромирования 4,4-диметил-1,3-диоксана [31]. Он же сообщает об использовании диоксандийодида для йодирования того же субстрата. Диоксандибромидом осуществлено и бромирование производных пиррола [32]. Скристыныш с сотр. [33, 34] применили диоксандибромид, а также БСИ, N-бромацетамид, пиридинийбромид-пербромид для бромирования 2,6-диметил-3,5-диметоксикарбонил-4-(2-дифторметоксифенил)-1,4-дигидропиридина (форидона).

Начиная с 70-х годов в качестве ГА начали повсеместно использоваться комплексы галогенов с солями аммония или иммония. Эти комплексы ("полигалогениды аммония") [35], содержащие анион Hal_3^- , реже Hal_5^- , имеют ряд преимуществ

по сравнению с прочими ГА. Как правило, в мягких условиях бромирования или хлорирования они обеспечивают высокую регио- и стереоселективность, а в некоторых случаях также стереоспецифичность галоидирования. Из работ по использованию комплексных солей иммония можно отметить исследования Мироновой с сотр. [36,37] по хлорированию олефинов и ароматических соединений комплексами хлора с N,N-диметилхлорметилиммонийхлоридом (6). Ими был предложен циклический механизм реакции:



Одним из наиболее распространенных ГА в ряду комплексных солей аммония является пиридиныйбромид-пербромид (7). Шарма с сотр. [39] использовали ГА (7) для бромирования метильных групп октаметилциклопентена.



Ими показано, что если реакция с элементарным бромом приводит к смеси моно- и дибромаддуктов, то с ГА (7) — исключительно к моноаддукту.

ГА (7) был использован также для бромирования алленил- и пропаргилртутных соединений [40], дикетонатов металлов [41]. Были подвергнуты бромированию ацетилцетонаты Co^{+3} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} и т.д. Авторы отмечают, что данный метод имеет

ряд преимуществ по сравнению с бромированием тех же соединений БСИ.

Геслей и Бранди [24] исследовали соотношение продуктов бромирования бутадиена, изопрена, пиперилена, 2,4-гексадиена и 1-фенилпропена элементарным бромом, ГА(7) и комплексом пиридиний-бромид (Py-Br_2)*. Ими установлено, что при бромировании первых трех соединений комплексносвязанным бромом выходы продуктов 1,4-присоединения значительно ниже, чем при бромировании элементарным бромом.

Транс-транс, цис-транс, цис-цис-2,4-гексадиены, 1-фенилпропен в случае элементарного брома образуют нестереоспецифичные продукты 1,2-присоединения, а в случае комплексных ГА — стереоспецифичные антипродукты. Интересно отметить, что продукты 1,4-присоединения к вышеуказанным диенам при проведении реакции в присутствии аминов в основном имеют анти-конфигурацию, а в их отсутствие при бромировании элементарным бромом — син.

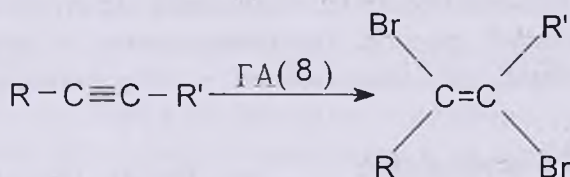
Из большого ряда работ по галоидированию комплексными соединениями в стереохимическом отношении интересны работы Беллучи с сотр. [43, 44], где показано, что при бромировании замещенных циклогексенов применение элементарного брома приводит в основном к диэкваториальным продуктам, при этом доля побочных продуктов очень высока. При бромировании же Py-Br_2 или ГА (7) доля последних резко падает и начинают преобладать диаксильные продукты.

В настоящее время, кроме ГА (7), в качестве галоидирующих агентов все чаще используются комплексные галогениды тетраалкил-, триалкилбензил- и триалкилфениламмония. Беллучи и сотр. [45, 46] исследовали кинетику и разброс продуктов бромирования ряда 2- и 3-замещенных циклогексенов при использовании элементарного брома и тетрабутиламмонийбромида(8). Они показали, что при бромировании элементарным бромом в апротонных растворителях (CHCl_3 , дихлорэтан) реакция имеет третий порядок, а при галоидировании ГА (8) — второй. В первом случае она нестереоспецифична и приводит к смеси диаксильных и диэкваториальных продуктов, во втором, в основном образуются диаксильные продукты (70-90%). Соглас-

* О комплексе Py-Br_2 см. во второй части обзоров.

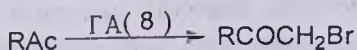
но авторам, механизм бромирования элементарным бромом включает определяющую порядок реакции ионизацию КПЗ олефин- Br_2 с последующим быстрым образованием дибромаддуктов, в случае же ГА (8) предполагается равновесие между олефином и анионом Br_3^- . Беллучи и сотр. показали, что при бромировании галоидирующими агентами сопряженных кратных связей, содержащих анион Br_3^- , образуется больше продуктов 1,2-анти-присоединения, чем при применении молекулярного брома. Это авторы связывают с изменением механизма реакции. По их мнению, "использование КПЗ галогенов, т.е. солей с Br_3^- анионом, весьма применимо в органической химии, в то время как КПЗ типа амин-бром (броаммонийбромиды типа пиридинийбромиды ($\text{Py}-\text{Br}_2$)) очень нестойки, что приводит к усложнению реакции бромирования и разбросу продуктов. Авторы полагают, что применение аниона Br_3^- — самый простой метод стереоселективного анти-галоидирования производных циклогексена. Ими же приведены подробные механизмы бромирования элементарным бромом и ГА (8).

Аналогичные результаты получены Буклессом с сотр. [47] при бромировании цис- и транс-стильбенов элементарным бромом и ГА (8). И в этом случае применение комплексных солей приводит к стереоселективному анти-присоединению. ГА (8) предложен Бергло с сотр. [48] для стереоселективного транс-бромирования ацетиленовых соединений.

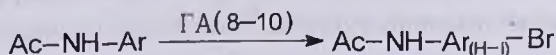


где $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOH}, \text{CHO}$ и т.д.

ГА (8), триметилбензиламмонийтрибромид (9) и триметилбензиламмонийдибромхлорид (10) были использованы для бромирования ацетанилидов, а ГА (8) — и в реакциях бромирования ароматических ацетопроизводных [49, 50]. Кроме того, с помощью ГА (10) было осуществлено галоидирование ряда ароматических аминов и фенолов [51, 52].

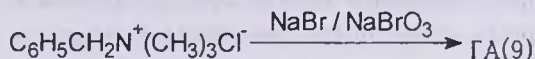


где $R = C_6H_5, CH_3C_6H_4, CH_3OC_6H_4, ClC_6H_4, BrC_6H_4, O_2C_6H_4$ и т.д.

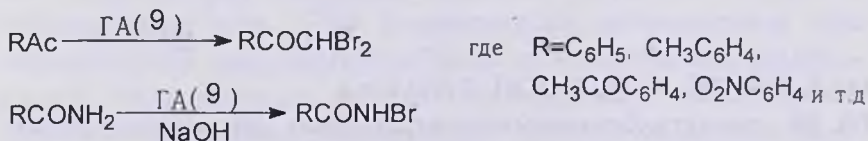


где $Ar = C_6H_5, 2-$ или $3-CH_3C_6H_4, 2,3-$ или $3,5-(CH_3)_2C_6H_3, 2-HO-C_6H_4, 3-O_2NC_6H_4$ и т.д.

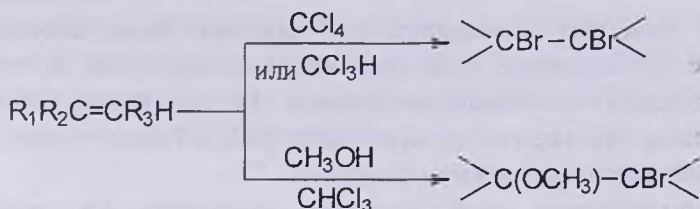
В области применения комплексных солей аммония в качестве галоидирующих агентов большой вклад имеют японские ученые. Так, серия работ Кайигаэши с сотр. [53-59] посвящена бромированию различных классов органических соединений ГА (9). Отметим, что галоидирующий агент (9) авторы получают не непосредственным бромированием соответствующей бромистой соли, а косвенным путем, что, вероятно, связано с большей доступностью хлористой соли.



Ими были подвергнуты бромированию фенол, его окси-, алкокси-, алкилпроизводные, резорцин, а также ряд ароматических эфиров. Для бромирования производных фенола авторами был использован также ГА (9) на полимерной подложке. При бромировании алкилароматических соединений образуются продукты с бромалкильной группой, ацилпроизводных — соответствующие дибромиды, а из амидов кислот — N-бромамиды.

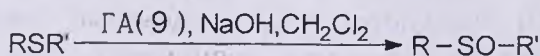
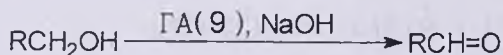
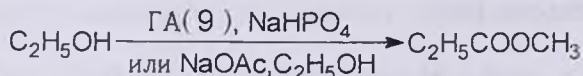


Взаимодействие функционально замещенных непредельных соединений с ГА (9) в апротонных растворителях приводит к образованию дибромаддуктов, в метаноле же получают продукты сопряженного присоединения.



где $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{Алкил}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CHO}, \text{COOH}, \text{COOCH}_3$ и т.д.

Этой же группой авторов было осуществлено окисление спиртов и органических сульфидов в присутствии ГА (9). При этом в случае спиртов, в зависимости от условий реакции, были получены как соответствующие эфиры, так и альдегиды. Сульфиды были окислены до соответствующих сульфоксидов [60-62].



Была изучена также бромлирующая способность пара-замещенных бензилтриметиламмонийбромидов в зависимости от электронного характера заместителей в пара-положении [63].

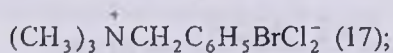
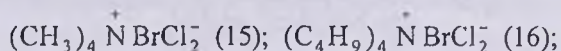
п $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4 \text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{Br}_3^-$, где $\text{R} = \text{H}$ (9), CH_3 (9a), O_2N (9б).

Оказалось, что электронодонорные заместители (9a) повышают бромлирующую способность комплекса, в то время как электроноакцепторные — понижают ее.

Аналогичным галоидирующим агентом — триэтилбензиламмонийтрибромидом (11), осуществлено бромирование производных анилина [64]. При этом с высокими выходами были получены различные трибром-, метилдибром- и дибромизотиоциан-анилины и т.д. Те же авторы в тех же целях использовали и комплексные соли фосфония $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^+ \cdot \text{Br}_3^-$ ГА (12) [65].

В качестве галоидирующих агентов были использованы также комплексные соли фенилтриалкиламмония. С помощью фенилтриметиламмонийтрибромида (13) китайские авторы осуществили бромирование ксантонов [66], а Рабаш с сотр. [67] — окисление органических сульфидов.

Комплексные соли аммония использовались также для йодирования, йодхлорирования и бромхлорирования различных соединений. Обзор Кайигаеши и Какинами [68] посвящен методам получения и применения бензилтриметиламмонийдихлорйодида (14) в реакциях йодирования ароматических колец, хлорйодирования олефинов и прочих соединений. Цикл работ Негоро и Икеды [69-74] посвящен изучению регио- и стереохимии бромхлорирования различных непредельных соединений тетраметил- (15), тетрабутил- (16), триметилбензиламмонийдихлорбромидами (17).

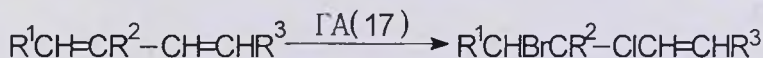


Было показано, что при бромхлорировании алкенов хлоридом брома (BrCl) образуются трудноразделимые смеси продуктов бромирования, хлорирования, бромхлорирования и т.д., в то время как в случае использования ГА (15-17) из стирола получается исключительно 2-бром-1-хлорфенилэтан.

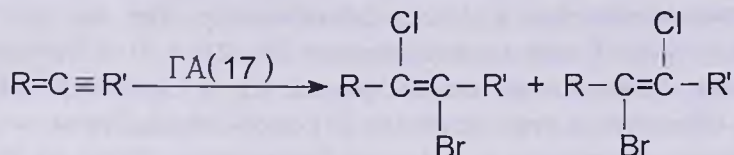
Здесь также при проведении реакции в кислотах или спиртах образуются продукты сопряженного присоединения — 1-ацил- или 1-алкокси-2-бромаддукты.

Было установлено, что галоидирование ГА (15-17) имеет стереоспецифичный характер транс-присоединения, приводя в случае Е-алкенов к мезо-, а Z-алкенов — к D,L-продуктам. В случае стирола реакция хотя и стереоспецифична, но не региоселективна, т.к. наряду с продуктами по Марковникову образуются и анти-марковниковские продукты. Реакция этих же соединений с BrCl и нестереоспецифична, и нерегиоселективна.

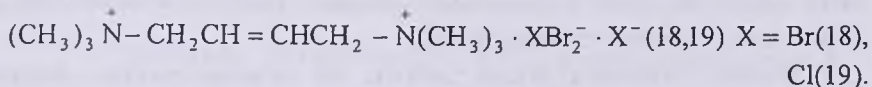
Для реакции ГА (17) с сопряженными данными предложен механизм AdEC_2 присоединения. При этом в основном (до 85%) образуются продукты 1,2-присоединения по Марковникову.



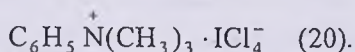
По аналогичному механизму протекает и бромхлорирование ацетиленовых соединений. Если реакция с ГА (17) приводит к Е- и Е-анти-продуктам Марковникова с преобладанием первых, то с BrCL — к смеси Е- и Z-изомеров.



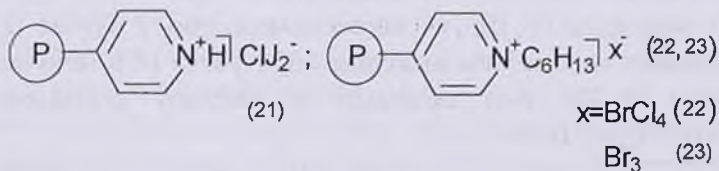
В последнее время в качестве бромлирующих агентов для непредельных соединений, элемент-Н кислот и ароматических соединений предложены комплексы брома с 1,4-бисаммониевыми солями, содержащими 2,3-непредельную общую группу [75-78]. Комплексы доступны, отличаются большой стабильностью и обеспечивают галоидирование в мягких условиях.



Как было отмечено в начале обзора, в качестве галоидирующих агентов были использованы и комплексы, содержащие анион Hal_5^- . Число таких работ сравнительно невелико. Можно отметить исследования Тайигаепи с сотр. [79-81] по хлорированию ряда ароматических соединений, в том числе многоядерных, триметилбензиламмонийтетрахлоридом (20).

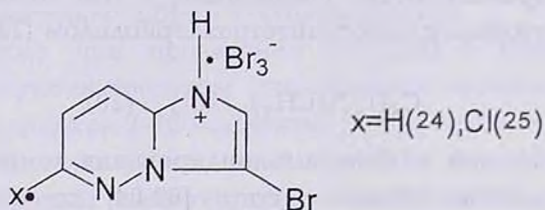


Новым словом в области галоидирования комплексными ГА являются работы Зупана с сотр. [82-84] по использованию комплексных ГА на полимерной подложке. В качестве таковых были использованы сополимеры стирола с 4-винилпиридином и 4-винил N-гексилпиридинийбромидом.

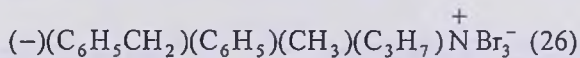


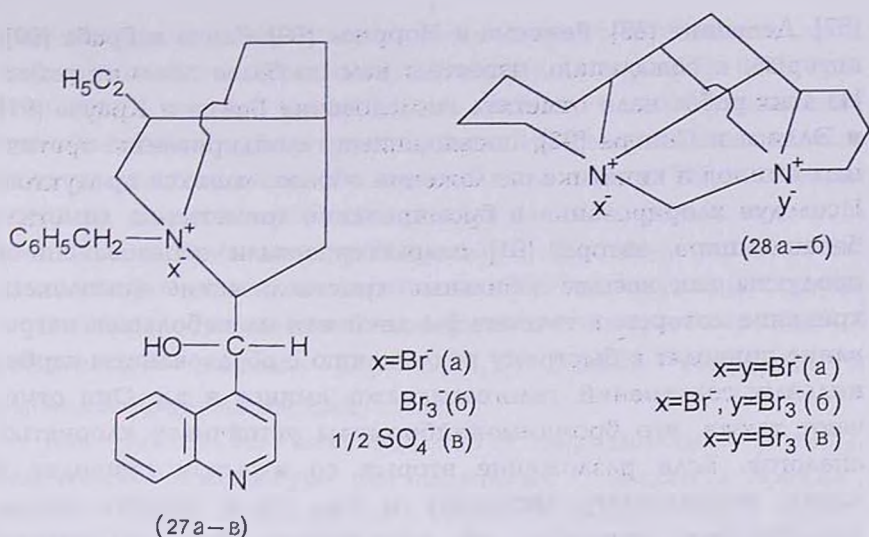
ГА (21) был использован для региоселективного и стереоспецифичного йодхлорирования алкенов и фенилацетиленов. Преимущество этого ГА заключается в его устойчивости к диспропорционированию. Взаимодействие (21) со стиролом привело (региоспецифично) к 1-хлор-2-йодбензолу. Тот же результат был получен и при взаимодействии ГА (21) с Z- и E-фенилпропенами. Циклические алкены (индол, 1,2- и 1,4-дигидронафталины) образуют в этих условиях E-1-хлор-2-йодаддукты, а ацетиленовые соединения — E-1-хлор-2-йодалкены. Этим же ГА осуществлено α -йодирование кетонов и ацеталей. В случае алкилкетонов реакция приводит к смеси α -хлор и α -йодпродуктов, в случае же циклических кетонов — исключительно к α -йодпродуктам. Комплексами (22,23) осуществлено галоидирование ароматических соединений. При этом галоидирование ГА (22) непонятным образом приводит исключительно к бромзамещенным аддуктам, хотя и следовало ожидать одновременного образования продуктов хлорирования.

Можно отметить также работы по использованию весьма экзотичных комплексных соединений галогенов, используемых обычно в специальных целях. Так, Становник и сотр. [85] для бромирования моно- и полигетероциклических соединений предложили комплексы брома на основе 3-бром и 3-бром-6-хлоримидазо [1,2-в] пиридазинбромидов (24,25).



В реакциях асимметрического присоединения к циклогексену Беллучи и сотр. [86] использовали пербромиды хиральных четвертичных аммониевых солей (26, 27 а-в, 28 а-в). Бромирование с помощью ГА (26) не стереоселективно, в случае (27 а-в) с умеренным оптическим выходом образуется (R,R)-изомер, реакция же с (28 а-в) приводит к чистому (S,S)-изомеру-s,s-Br-CH(CH₂)₄CHBr.



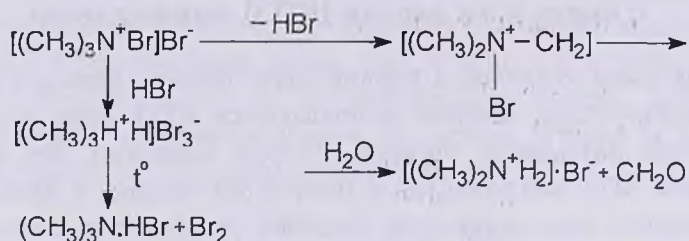


2. Реакции, устойчивость и строение комплексов с переносом заряда (КПЗ) амин-галоген

Как было отмечено в первой части обзора, иногда в качестве бромлирующих агентов используются КПЗ амин-галоген, в частности пиридиний бромид ($\text{Py} \cdot \text{Br}_2$). Известно, что взаимодействие КПЗ амин-галоген с олефинами наряду с продуктами аддитивного присоединения галогена приводит в основном к продуктам сопряженного галоидирования — четвертичным аммониевым солям (ЧАС). ЧАС являются основными продуктами реакции и при галоидировании в присутствии третичных аминов. Учитывая тот факт, что в литературе имеются довольно многочисленные, но весьма противоречивые данные о галоидировании с помощью КПЗ амин-галоген и галоидировании в присутствии третичных аминов, мы попытались обобщить имеющиеся данные по этой проблеме, рассматривая вопрос и в историческом плане.

Еще в конце прошлого, начале XX века было известно, что при взаимодействии третичных аминов с галогенами образуются кристаллические комплексные соединения, так называемые "бромаммоний бромиды" или просто КПЗ амин-галогены, отличающиеся крайней лабильностью. Это исследования Валаха

[87], Делепина [88], Ремсема и Норриса [89], Ганча и Граба [90], которые, к сожалению, известны нам из более поздних работ. Из этих работ надо отметить исследования Бойма и Краузе [91] и Элліса и Сопера [92], посвященные галогидированию третичных аминов и кинетике разложения образовавшихся продуктов. Исследуя хлорирование и бромирование триметил- и диметилбензиламинов, авторы [91] охарактеризовали образовавшиеся продукты как весьма лабильные кристаллические комплексы, хранение которых в течение 3-4 дней или их небольшое нагревание приводят к быстрому разложению с образованием карбонильных соединений, галогенгидратов аминов и т.д. Они отмечают также, что бромаммонийбромиды устойчивее хлористых аналогов. Если разложение вторых со взрывом приводит к хлору, муравьиному ангидриду и т.д., то в первом случае газообразные продукты не образуются. Для разложения бромаммонийбромида триметиламина Бойм и Краузе предложили следующую схему:

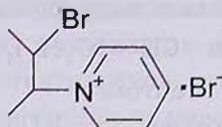


В работе [92] приведена аналогичная схема разложения хлораммонийхлоридов. Авторы наблюдали автокаталитический распад КПЗ триэтиламин-хлор в гидрохлорид триэтиламина.

Анализ литературных данных и наши собственные наблюдения [93, 94] показывают, что галогенаммонийгалогениды третичных аминов, содержащих β -H, нестабильны. Так, в 1981 г. Иссакс и сотр. [95] при бромировании безводного триэтиламина при 0° с обработкой реакционной смеси водой выделили бромгидрат амина и ничтожные количества амидов $[\text{CBr}_3\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{CHBr}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. Согласно авторам, кислород захватывается из воды или же со стенок реакционного сосуда. Позднее Беллучи с сотр. [96], вернувшись к этой проблеме, предложили схему, объясняющую образование всех продуктов. Авторы отмечают, что константа разложения КПЗ

Механизм бромирования непредельных и ароматических соединений КПЗ Ru-Br_2 изучен Беллучи с сотр. [43, 44, 102, 103]. В двух последних работах [102, 103] детально изучен механизм реакции циклогексена и 1,3-бутадиена с бромом в присутствии пиридина. Ими сделаны следующие выводы:

а. При бромировании в присутствии пиридина в первом акте образуется КПЗ Ru-Br_2 , который, реагируя с субстратом, образует продукт сопряженного присоединения.

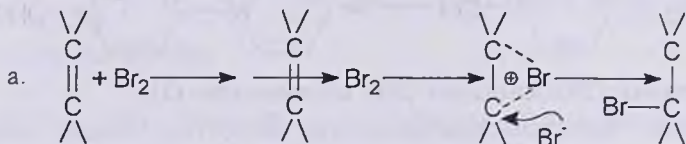


б. При дальнейшем бромировании бром быстрее реагирует именно с этой солью, образуя комплекс, содержащий анион Br_3^- , чем с пиридином.

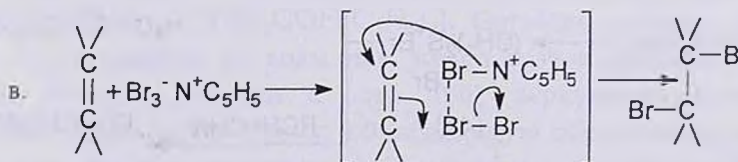
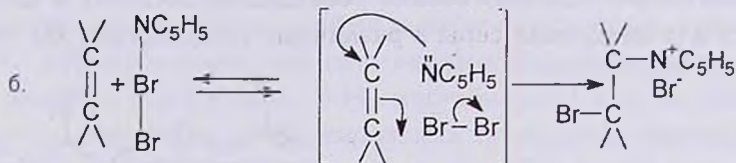
в. Анион Br_3^- остается единственным электрофилом в конечной стадии реакции.

Однако, приводя доводы в пользу своих утверждений, авторы не исключают и альтернативные механизмы реакции.

Ими приводятся три возможных варианта бромирования в присутствии пиридина:



Этот механизм считается маловероятным.



Как видно из вышеизложенного, при рассмотрении механизма бромирования в присутствии третичных аминов предпочтение отдается первоначальному образованию КПЗ амин-бром, устойчивость и реакционноспособность которых и определяют химизм реакции.

Литературные данные о строении КПЗ пиридин-бром также противоречивы. Первоначально Хасел и Роминг на основании данных рентгеноструктурного анализа предложили для него линейное строение [104]. Впоследствии Джин с сотр. [105] на основании данных КР и ИК спектроскопии заключили, что в твердом состоянии $\text{Py} \cdot \text{Br}_2$ является солью строения $\text{PyBr}^+ \cdot \text{Br}_3^-$. В неполярных растворителях он находится в виде неионизированного комплекса $\text{Py} \cdot \text{Br}_2$, а в полярных растворителях имеет место равновесие между $\text{Py} \cdot \text{Br}_2$ и $\text{PyBr}^+ \cdot \text{Br}_3^-$. Попов и сотр. [106] полагают, что КПЗ $\text{Py} \cdot \text{Br}_2$ разлагается, образуя осколки типа PyBr^+ и Br^- , что безоговорочно принимается как Гансом и Загором [107], так и Беллучи с сотр. [102, 103].

Из приведенного материала видно, что в настоящее время наилучшими галоидирующими агентами как по регио- и стереоселективности, так и по выходам получающихся продуктов, являются комплексы галогенов с четвертичными аммониевыми солями.

ՀԱՆՈՒՄՆԱԾՆՈՂ ԱԳԵՆՏՆԵՐ: ՈՒՆԿՅՈՒՆՆԵՐԸ, ՄՍԱՅՈՒՄԸ, ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԸ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆՆԱԶԱՐՅԱՆ և Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Օրգանական քիմիայում ամենահաճախ օգտագործվող ու սկզբնականից մեկը՝ Հալոգենացման ռեակցիան իրականացվում է կամ ազատ Հալոգեններով ուղղակի Հալոգենացմամբ, կամ դարսողի ճանապարհով զանազան Հալոգեն պարունակող միացություններով, որոնք այսու կոչվելու են Հալոգենացնող ագենտներ (ՀԱ): Վերջիններս ազատ Հալոգենների համեմատ ունեն մի շարք առավելություններ և վերջին տարիներս նրանց քիմիան եռանդազին ուսումնասիրվում է:

Ակնարկային հոգաժողով քննարկված է վերջին 25 տարիների հարցին վերաբերող գրական նյութը:

Նշվում է, որ վերջին տասնամյակներում ՀԱ-ների միջոցով Հալոգենացումը առավել տարածում է գտնում օրգանական սինթեզում և տրադիցիոն Հալոգենացնող ագենտների հետ մեկտեղ, այնպիսիք, ինչպիսին N-բրոմացետամիդը, N-բրոմսուկցինիմիդը, դիօքսանդիբրոմիդը և այլն, սկսում են կիրառվել բավականին յուրօրինակ ՀԱ-ներ, օրինակ հետերոցիկլիկ և ալիցիկլիկ միացությունների Հալոգենածանցյալները: Այժմ առավել տարածում գտած ՀԱ-ներ են Հանդիսանում

Հալոգենների կոմպլեքսները չորրորդային ամոնիումային աղերի հետ, որոնք հնարավորություն են տալիս իրականացնել չհաղեցած և արոմատիկ միացությունների, էլեմենտ-Ի թթուների սեպիո- և ստերեոսեպիոտիվ Հալոգենացումը: Օպտիկապես ակտիվ չորրորդային աղերի և Հալոգենների կոմպլեքսների միջոցով իրականացվում է նաև օպտիկապես ակտիվ Հալոգենօրգանական միացությունների սինթեզը:

Ակնարկային հոգվածի երկրորդ մասում քննարկվում է Հալոգենների և իրրորդային ամինների կոմպլեքսների ստացման, կառուցվածքի և օգտագործման մանրամասները:

HALOGENATING AGENTS. REACTIONS, SYNTHESIS, STRUCTURE

A. Kh. GYULNAZARYAN and T. A. SAHAKYAN

The halogenation reaction is one of the most often used reaction in organic chemistry and it is carried out by direct halogenation with free halogens or by indirect method – with various halogen containing compounds hereafter referred to as halogenating agents (HA). The latter have a number of advantages as compared with free halogens and their chemistry is intensively investigated.

Papers on this subject for late 25 years have been reviewed here.

It has been shown that during recent decade halogenation with routine HA, such as N-bromine acetamide, N-bromine succinimide, dioxan dibromide etc. and unusual HA (halogen derivatives of heterocyclic and alicyclic compounds) are used in organic synthesis. The most often used HA are complexes of halogens and quarternary ammonium salts. Their use allows to carry out regio- and stereoselective halogenation of different unsaturated and aromatic compounds. The application of optically active complexes of halogen with ammonium salts gives the opportunity to carry out synthesis of optically active halogenorganic compounds.

In the second part of the review structure, synthesis and use of labile enough compounds – complexes of halogens with tertiary amides as HA have been discussed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Терентьев А.П., Яновская Л.А. Реакции и методы исследований органических соединений, М., Госхимиздат, 1967, т.6, с.342.
- [2] Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза, М., Мир, 1970, т.1, с.125.
- [3] Waugh T.D. N-Bromosuccinimide. Its Reactions and use. Arop.Chem.Inc. Poulder Cola, 1951; Horner L., Wikelman E. — Never Methods of Preparative Org.Chemistry, 1951, v.3, p.151.
- [4] Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза, М., Мир, 1970, т.1, с.378.
- [5] Там же, т.3, с.119.
- [6] Mancarelli P., Stegel E. // Gazz.Chim.Ital., 1987, v.117, №2, p.85; РЖХ 1987, 16Ж 159.

- [7] *Fuchs B., Belsky Y., Tartakovsky E., Ziznashvili J., Weiman S.* // J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1982, №14, p.778.
- [8] *Guy A., Lemaire M., Guette J.P.* // Tetrah., 1982, v.38, №15, p.2339.
- [9] *Guy A., Lemaire M., Guette J.P.* // Tetrah., 1982, v.38, №15, p.2347.
- [10] *Schmitz B., Pogemkopf J.* // J.Pract.Chem., 1985, Bd.327 №6, s.998.
- [11] *Smith R.J.L., McKeer L.C., Taylor M.J.* // J.Chem.Soc., Perkin Trans., pt.2, 1989, №10, p.1537; РЖХ 1990, 15Ж59.
- [12] *Barluenga G., Yus M.* // J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1985, №20, p.1422.
- [13] *Alberola A., Anders G., Ortega A., Conzales P., Perdroza R., Vicente M.* // Synth.Comm., 1986, v.16, №10, p.1161; РЖХ 1987, 22Ж114.
- [14] *Скрастыныш И.П.* // Тезисы докл. X конф. молодых ученых "Синтез и исследование биологически активных соединений", Рига, 1989, с.14.
- [15] *Barluenga G., Gonzales F.J., Fustero S.* // Tetrah.lett., 1990, v.31, №3, p.397.
- [16] *Kim Yong Hae, Lim Sang Chul, Kim Hyong Dae, Yoon Dae Chull.* // Chem.Lett., 1990, №1, p.79; РЖХ 1990, 14Ж177.
- [17] *Лабейш Н.П., Петров А.А.* // Успехи химии, 1989, т.58, №11, с.1844.
- [18] *Sanchez R., Fernando J.F.R.* Heterocycl.chem., 1985, v.22, №6, p.1537.
- [19] *Mistry A.G., Smith K., Byl M.R.* // Tetrah.lett., 1986, v.27, №9, p.1051.
- [20] *Котляр С.А., Плужник-Гладырь М., Иванов О.В.-Лукьяненко Н.Г.* // Тезисы докл. 3 Всесоюзн.совещ. по хим.реактивам "Состояние и перспективы развития ассортимента хим.реактивов для важнейших отраслей народн.хозяйства и их исследование", Апхабад, 1989, т.с.13, РЖХ 1990, 1Ж238.
- [21] *Mass S.D., Santo R., Artico M.* // Synth.comm., 1989, v.19, №15, p.2721; РЖХ 1990, 6Ж242.
- [22] *Venkatachalam T.K., Mzengera S., Diksic M.* // Org.Prepar. and Int., 1993, v.25, №2, p.249; РЖХ 1994, 10Ж143.
- [23] *Chamberlin R.A., Nguen Hoa.* // J.Org.Chem., 1986, №6, p.940.
- [24] *Last K., Hoffman H.M.R.* // Synthesis (BRD), 1989, №12, p.901; РЖХ 1990, 9 Ж 214.
- [25] *Фстюхин В.И., Кобрижский В.В., Самарай Л.И.* // ЖОрХ, 1987, т.23, вып.10, с.2161.
- [26] *Соболь Л.В., Соломко З.Ф., Авраменко В.И., Хмель М.П.* // ХГС, 1984, №8, с.1133.
- [27] *Guillame A., Read W.P., Setilon B.P., Tan L.S., Meintzer P.Ch.* // J.Org.Chem., 1983, v.48, №16, p.2743.
- [28] *Maeda M., Abe M., Kojima M.* // J.Flour.Chem., 1987, v.34, №3-4, p.337; РЖХ 1987, 10Ж437.
- [29] *Cheild J., Chaabouni M.M., Baklouti A.* // Tetrah.Lett., 1989, v.30, №24, p.3167.
- [30] *Aliev I.A., Trofimov B.A.* // Sulfur.Lett., 1989, v.9, №4. p.159; РЖХ 1990, 4Ж195.
- [31] *Злотский С.С.* // Сб. "Нефть и газ и их продукты", М., 1971, с.160; РЖХ 1972, 6Ж43.
- [32] *Домбровский В.А., Грачева Е.В., Прокофьев Е.П.* // ХГС, 1986, №7, с.998.

- [33] *Скрастыныш И.П.* // Тезисы докл. 3-го конф. молод. уч. хим.-тех. фак. РПИ, Рига, 1989, с.56; РЖХ 1989, 23Ж654.
- [34] *Скрастыныш И.П., Кастрон В.В., Дубур Г.Я., Мажейка И.Б., Лиепиньш Э.Э.* // ХГС, 1989, №7, с.948.
- [35] Краткая химическая энциклопедия. М., СЭ, 1963, т.2, с.657.
- [36] *Миронова Д.Ф., Стецюк Г.А., Кухарь В.П.* // ЖОрХ, 1985, т.21, вып.12, с.2537.
- [37] *Миронова Д.Ф., Выхрестюк Н.И., Кухарь В.П.* // ЖОрХ, 1984, т.20, вып.2, с.272.
- [38] *Sharma Sh., Rajaram J., Kuriacose J.C.* // Indian J.Chem., 1977, v.B15, №3, p.274; РЖХ 1978, 7Б 833.
- [39] *Mayz H., Will E., Helgh W.H., Schade C.* // Tetrah., 1986, v.42, №9, p.2519.
- [40] *Larok R.C., Chow Min-Shine.* // Organomet., 1986, v.5, №3, p.603; РЖХ 1986, 15 Ж 126.
- [41] *Samath S.A., Raman M., Ramalingom S.K.* // Indian J.Chem., 1988, v.A27, №1, p.63; РЖХ 1988, 6Б 182.
- [42] *Hesley G.E., Bundy J.* // J.Org.Chem., 1978, v.43, №14, p.2793.
- [43] *Barili P.L., Bellucci G., Marioni F., Morelli J., Scartoni V.* // J.Org.Chem., 1972, v.37, №26, p.4353.
- [44] *Barili P.L., Bellucci G., Marioni F., Morelli J., Scartoni V.* // J.Org.Chem., 1986, v.51, №22, p.4224.
- [45] *Bellucci G., Bianchini R., Vechiani S.* // J.Org.Chem., 1973, v.38, №20, p.3472.
- [46] *Bellucci G., Bianchini R., Vechiani S.* // J.Org.Chem., 1987, v.52, №15, p.3355.
- [47] *Bukles R.E., Bader J.M., Thurmaier R.J.* // J.Org.Chem., 1962, v.27, №12, p.4523.
- [48] *Bertlot J., Fournier M.* // Can.J.Chem., 1986, v.64, №3, p.602; РЖХ 1986, 21 Ж 48.
- [49] *Kajigaeshi Sh., Kakinami T., Okamoto T., Fujisaki Sh.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1987, v.60, №6, p.1159; РЖХ 1988, 18 Ж 111.
- [50] *Kajigaeshi Sh., Kakinami T., Yamaoki H., Fujisaki Sh., Okamoto T.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1988, v.61, №7, p.2681; РЖХ 1989, 3 Ж 178.
- [51] *Kajigaeshi Sh., Kakinami T., Shimizu M., Takahashi M., Fujisaki Sh., Okamoto T.* // Technol.Rept.Yamagushi Univ., 1988, v.4, №2, p.139; РЖХ 1989, 16 Ж 16.
- [52] *Kajigaeshi Sh., Kakinami T., Moriwaki M., Fujisaki Sh., Okamoto T.* // Technol.Rept.Yamagushi Univ., 1987, v.58, №12, p.3655; РЖХ 1988, 11 Ж 103.
- [53] *Kajigaeshi Sh., Kakinami T., Moriwaki M., Fujisaki Sh., Toshiro M.* // Rept's inst. Adv.Mat.Study Kyuchu Univ., 1988, v.2, №1, p.87; РЖХ 1989, 15 Ж 93.
- [54] *Kajigaeshi Sh., Kakinami T., Tanaka T., Moriwaki M., Fujisaki Sh.* // Chem.Express, 1988, v.9, №6, p.347; РЖХ 1989, 12 Ж 145.
- [55] *Kajigaeshi Sh., Kakinami T., Tokijama H., Hirakawa T., Okamoto T.* // Chem.Lett., 1987, №4, p.627; РЖХ 1987, 20 Ж 158.

- [56] *Kajigaeshi Sh., Kakinami T., Tokijama H., Hirakawa T., Okamoto T.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1987, v.60, №7, p.2667; PЖХ 1988, 1 Ж 173.
- [57] *Kajigaeshi Sh., Moriwaki M., Tanaka T., Fujisaki Sh., Kakinami T., Okamoto T.* // J.Chem.Soc., Perkin Trans., Pt.1, 1990, №4, p.897; PЖХ 1991, 2 Ж 160.
- [58] *Kakinami T., Suenega H., Yamagushi T., Okamoto T., Kajigaeshi Sh.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1989, v.62, №10, p.3373; PЖХ 1990, 6 Ж 162.
- [59] *Kajigaeshi Sh., Murakawa K., Asano K., Fujisaki Sh., Kakinami T.* // J.Chem.Soc., Perkin Trans., Pt., 1989, №9, p.1702; PЖХ 1990, 7 Ж 189.
- [60] *Kajigaeshi Sh., Kawamukai H., Fujisaki Sh.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1989, v.62, №8, p.2585; PЖХ 1990, 7 Ж 126.
- [61] *Kajigaeshi Sh., Murakawa K., Fujisaki Sh., Kakinami T.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1989, v.62, №10, p.3376; PЖХ 1990, 7 Ж 127.
- [62] *Okamoto T., Uesugi T., Kakinami T., Otsumoniga T., Kajigaeshi Sh.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1989, v.62, №11, p.3798; PЖХ 1990, 15 Ж 154.
- [63] *Nishida A., Hani T., Fujisaki Sh., Kajigaeshi Sh.* // Technol.Rept's Yamagushi Univ., 1990, v.4, №4, p.303; PЖХ 1991, 15 Ж 124.
- [64] *Ding Xin-Teng, Liu Guo-Bin.* // Chin.Org.Chem., 1988, v.8, №4, p.327, PЖХ 1989, 4 Ж 173.
- [65] *Ding Xin-Teng, Liu Guo-Bin.* // Synth.Comm., 1989, v.19, №7-8, p.1261, PЖХ 1990, 6 Ж 177.
- [66] *Omuru O.T.V., Basil W.W.* // Indian J.Chem., B, 1988, v.27, №11, p.1041; PЖХ 1990, 2 Ж 178.
- [67] *Rabai J., Kapovits J., Tanacs B., Tamas J.* // Synthesis (BRD), 1990, №9, p.847; PЖХ 1990, 24 Ж 85.
- [68] *Kajigaeshi Sh., Kakinami T.* // Synth.Org.Chem.Jap., 1990, v.48, №11, p.1062; PЖХ 1991, 21 Ж 104.
- [69] *Negoro T., Ikeda Y.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1985, v.58, №12, p.3655; PЖХ 1986, 16 Ж 63.
- [70] *Negoro T., Ikeda Y.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1984, v.57, №8, p.2111; PЖХ 1985, 9 Ж 28.
- [71] *Negoro T., Ikeda Y.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1984, v.57, №8, p.2116; PЖХ 1985, 4 Ж 112.
- [72] *Negoro T., Ikeda Y.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1986, v.59, №11, p.3519; PЖХ 1987, 16 Ж 37.
- [73] *Negoro T., Ikeda Y.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1986, v.59, №9, p.2547; PЖХ 1987, 5 Ж 50.
- [74] *Negoro T., Ikeda Y.* // Bull.Chem.Soc.Jap., 1986, v.59, №11, p.3511; PЖХ 1987, 12 Ж 126.
- [75] *Гюльназарян А.Х., Хачатрян Н.Г., Нелюбин Б.В., Бабаян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1984, т.37, №2, с.126.
- [76] *Гюльназарян А.Х., Хачатрян Н.Г., Саакян Т.А., Чуркина Н.П., Бабаян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1984, т.37, №1, с.29; Новые бромлирующие агенты (реклама), Арм.хим.ж., 1991, т.44, №4 и №7.
- [77] *Хачатрян Н.Г., Гюльназарян А.Х., Чуркина Н.П., Саакян Т.А., Мартиросян Н.Р., Бабаян А.Т.* // Арм.хим.ж., 1986, т.39, №5, с.290.

- [78] Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Хачатрян Н.Г., Бабаян А.Т. // Тезисы докл. Всесоюзн.конф. "Химия непредельных соединений", посв. памяти А.М.Бутлерова, Казань, 1986, т.2, с.84.
- [79] Kajigaeshi Sh., Murakawa K., Fujisaki Sh., Kakinami T. // Bull.Chem.Soc.Jap., 1989, v.62, №10, p.3376; РЖХ 1990, 7 Ж 127.
- [80] Kajigaeshi Sh., Shinamasu Sh., Fujisaki Sh., Kakinami T. // Chem.Press., 1990, v.5, №5, p.141; РЖХ 1990, 23 Ж 162.
- [81] Kakinami T., Nozu T., Yonemanuzu S., Okamoto T., Shinamasu Y., Kajigaeshi Sh. // J.Chem.Soc.Jap., Chem. and Ind.Chem., 1991, №1, p.44; РЖХ 1991, 19 Ж 155.
- [82] Zajic B., Zupan M. // Tetrah., 1989, v.45, №24, p.7869.
- [83] Sket B., Zupet P., Zupan M., Dolene D. // Bull.Chem.Soc.Jap., 1989, v.62, №10, p.3406; РЖХ 1990, 7 Ж 176.
- [84] Sket B., Zupet P., Zupan M. // Tetrah., 1990, v.46, №46, p.2503.
- [85] Stanovnic B., Tisler M., Dranovsek J. // Synthesis, 1981, №12, p.987.
- [86] Bellucci G., Berti G., Bianchini R., Orsini L. // Gazz.Chem.Ital., 1986, v.116, №2, p.77; РЖХ 1986, 19 Ж 34.
- [87] Wallach O. // Lieb.Ann., 1890, Bd.259, S.306.
- [88] Dellepin M. // Ann.Chim.Phys., 1896, v.8(7), №2, p.452.
- [89] Remsem Ira, Norris J.F. // J.Am.Chem.Soc., 1896, v.18, №1, p.91.
- [90] Hantzsch A., Grab W. // Ber., 1905, Bd.38, S.2157.
- [91] Bohme H., Krause W. // Ber., 1951, Bd.84, №1, S.170; C.A. 1951, v.45, p.7001.
- [92] Ellis A.J., Soper F.C. // J.Am.Chem.Soc., 1954, №6, p.1750.
- [93] Бабаян А.Т., Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Григорян Д.В., Бабаян Г.Т. // Арм.хим.ж., 1979, т.32, №8, с.655.
- [94] Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Маркарян Н.О., Паносян Г.А., Бабаян Г.Т. // Арм.хим.ж., 1991, т.44, №2, с.84.
- [95] Isaacs M.S., Hodgson M., Tumi S.O. // Tetrah.Lett., 1981, v.22, №14, p.4139.
- [96] Bellucci G., Berti G., Bianchini R., Orsini L. // Tetrah.Lett., 1982, v.23, №35, p.3635.
- [97] Маркарян Ш.А., Саакян Л.А. // Арм.хим.ж., 1985, т.38, №9, с.596.
- [98] Smith L.R.J., McKerr L.C. // Tetrah.Lett., 1983, v.24, №30, p.3117.
- [99] Jain M.L., Somi R.D., Saxena J.P. // Indian J.Chem., 1990, v.B19, №8, p.718; РЖХ 1982, 6 Ж 245.
- [100] Chow Juan L., Bekker B.H. // Canad.J.Chem., 1982, v.60, №17, p.2268; РЖХ 1983, 5 Ж 108.
- [101] Chow Juan L., Bekker B.H. // Synthesis (BRD), 1982, №8, p.648.
- [102] Bellucci G., Berti G., Bianchini R., Ingrosso G., Ambrosetti R. // J.Am.Chem.Soc., 1980, v.102, №25, p.7480.
- [103] Bellucci G., Berti G., Bianchini R., Ingrosso G., Yates K. // J.Org.Chem., 1981, v.46, №11, p.2315.
- [104] Hassel O., Romming H.R. // Rev.Q.Chem.Soc., 1962, №1, p.1.
- [105] Ginn G.W., Hague I., Wood J.L. // Spectrochim.Acta, 1968, Part A., v.24, №10, p.1531.
- [106] Popow A.I., Rygg R.H. // J.Am.Chem.Soc., 1957, v.79, №9, p.4622.
- [107] Ganesan R., Zabora J. // J.Ind.Chem.Soc., 1972, v.49, №2, p.205.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №1-2, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.491.4 + 547.562 + 66.095.253.73

**о-ДИБРОМОМОНОАЗАБЕНЗО-15-КРАУН-5-ЭФИР
И ЕГО БИСАНАЛОГ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ
МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА**

Г. О. ТОРОСЯН, Е. МУСЛУОГЛУ и В. АХСЕН

Ереванский государственный университет
Научный центр Мармара, ТЮБИТАК, Гебзе-Коджаели, Турция
Технологический институт Гебзе, Гебзе-Коджаели, Турция

Поступило 5 XI 1997

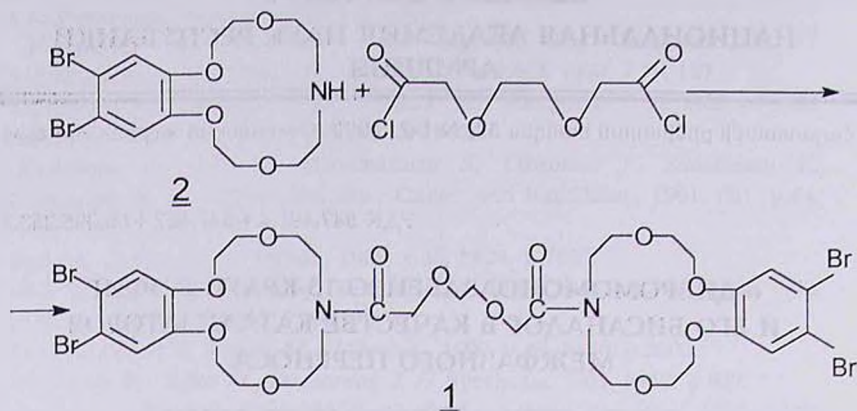
Изучена межфазная каталитическая активность о-/4',5'/-дибромомоноаза-бензо-15-краун-5-эфира и его бисаналога в алкировании тиоцианат-аниона, фенола и ацетамида в двухфазной каталитической системе твердая фаза-жидкость. Каталитическая активность соединений обсуждена в связи с их комплексообразующей способностью по отношению к щелочным металлам.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Со дня открытия краун-эфиров в 1967 г. накоплен богатый материал по их применению в качестве катализаторов межфазного переноса [1]. За последние годы появились новые высокоэффективные краун-эфиры — замещенные (lariat), длинноцепочные (armed) и сдвоенные, бис-аналоги (double) [1]. В большинстве случаев эти соединения проявляют более высокую комплексообразующую способность по сравнению с простыми аналогами и, как следствие, проявляют высокую межфазно-каталитическую активность [1-3].

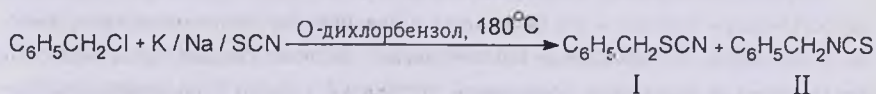
Нами получены новые межфазные катализаторы — N,N'-(3,6-диокса-1,8-диооксооктан-1,8-диил)бис(15,16-о-18',19'-дибро-

момоноазабензо-15-краун-5) (1) и о-(4',5')-дибромомоноазабензо-15-краун-5-эфир (2) [4]. Синтез осуществлен по схеме:



Исследована межфазно-каталитическая активность вновь синтезированных соединений и проведено сравнение с известными образцами.

Исходный краун и его бис-аналог испытаны в модельной реакции бензилирования тиоцианат-аниона [5]. В обоих случаях выход продуктов бензилирования выше с натрийтиоцианатом.



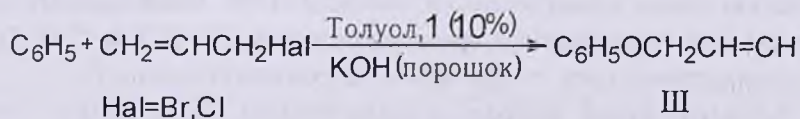
Известна комплексообразующая способность более 1000 краун-эфиров в органических растворителях [1]. Установлено, что почти все 15-членные краун-эфиры проявляют более высокую эффективность по отношению к катиону натрия по сравнению с катионами лития и калия — $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$ [2]. В соответствии с этим находится более высокий выход продуктов бензилирования в случае натриевых производных при применении катализаторов 1 и 2 (табл.). Известно, что бис-крауны увеличивают катионосвязывающую активность лигандов прихватыванием катионов более длинными заместителями и созданием пространственных удобств для их экстракции [3], что наблюдается и в нашем случае. Хорошие выходы бензилирования в случае бензо-18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 следует объяснить высокой тенденцией комплексообразования катиона калия в присутствии 18-членных краун-эфиров [6].

**Результаты взаимодействия бензилхлорида с твердым KSCN
или NaSCN при 180°C в присутствии 2,5% катализатора,
растворитель – о-дихлорбензол**

Катализатор No	Время, <i>мин</i>	MSCN M	Продукты реакции		Общий выход, %	Литера- тура
			I%	II%		
1	20	Na	87,8	12,2	количест.	—
1	90	Na	45,7	54,3	количест.	—
1	90	K	61,7	—	61,7	—
1	110	K	97,5	2,5	количест.	—
2	90	Na	70,0	5,0	75,0	—
2	120	Na	70,6	19,4	количест.	—
2	90	K	37,0	—	37,0	—
2	160	K	95,0	5,0	количест.	—
бензо-15-краун-5	90	K	71,0	—	71,0	[5]
15-краун-5	90	K	46,0	54,0	количест.	[5]
18-краун-6	90	K	51,0	49,0	количест.	[5]
дибензо-18-краун-6	90	K	29,0	71,0	количест.	[5]

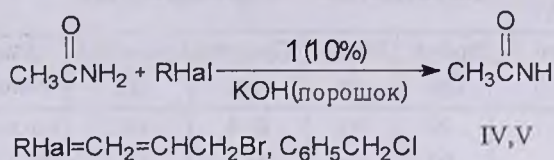
Каталитическая активность вновь синтезированного бис-краун-эфира была испытана и на примере других реакций алкилирования.

Исследовано алкилирование фенола аллилбромидом и аллилхлоридом. В двухфазной каталитической системе твердая фаза-жидкость в основном получается аллилфениловый эфир — продукт О-алкилирования [7]. Бис-краун-эфир 1 проявляет высокую каталитическую активность в этой реакции. Как и следовало ожидать, аллилбромид более эффективен и за 30 *мин* приводит к аллилфениловому эфиру с выходом 76%, в то время как с хлоридом выход всего 22% (при 30°C).



Необходимо отметить, что в тех же условиях с ТЭБАХ выход аллилфенилового эфира 59% [7].

Катализатор 1 оказался эффективным и при синтезе N-моноалкилпроизводных ацетамида взаимодействием алкилгалогенидов с ацетамидом в той же системе без растворителя.



12-часовое нагревание ацетамида с аллилбромидом при 60°C привело к образованию N-аллилацетамида с выходом 38%. Соответственно с бензилхлоридом получен N-бензилацетамид (V) с выходом 74%.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировались на приборе "Bruker AC-200", внутренний стандарт — тетраметилсилан. ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20". ГЖХ проводили на хроматографе марки "ЛХМ-8МД" с детектором по теплопроводности; колонки из нержавеющей стали размером 2 м × 3 мм; наполнители — 7% силиконового эластомера Е-301 на хезосорбе АW-HMDS (0,26-0,36 мм) и 5% карбовакс 20 М на хроматоне N-AW-HMDS (0,126-0,160 мм) и 5% хроматоне ДМЦС (0,400-0,630 мм); газ-носитель — гелий (скорость 30-60 мл/мин), температура колонок 120-140°.

Бензилирование тиоцианата бензилхлоридом осуществлено смешением 1,25 г (10 ммоль) бензилхлорида, 1,25 г (12,5 ммоль) KSCN или 1,0 г (12,5 ммоль) NaSCN, 0,25 ммоль катализатора в 10 мл о-дихлорбензола при 180°C. Осадок отфильтровывали, промывали хлороформом. Хлороформный раствор промывали водой и высушивали Na₂SO₄. После удаления растворителя реакцию смесь анализировали методом ЯМР. Метиленовые водороды бензилтиоцианата проявляются при 3,71-3,75 (в C₆H₄Cl₂), бензилизотиоцианата — при 4,24-4,28, соответственно [5].

Алкилирование фенола аллилбромидом осуществлено смешением 0,47 г (5 ммоль) фенола, 0,6 г (5 ммоль) аллилбромида, 0,56 г (10 ммоль) КОН и 0,4 г (0,5 ммоль) катализатора 1 и 5 мл толуола при 60°C в течение 30 мин. Продукты экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили Na₂SO₄. После удаления

растворителя реакцию смесь анализировали методом ГЖХ. Аллилфениловый эфир выделяли перегонкой под вакуумом. Получено 0,51 г (76%) аллилфенилового эфира [7].

Алкилирование фенола аллилхлоридом осуществлено аналогичным образом при 30°C. Выход 0,15 г (22%) аллилфенилового эфира.

Алкилирование ацетамида аллилбромидом осуществлено смешением 0,6 г (10 ммоль) ацетамида, 1,45 г (12 ммоль) аллилбромид, 2,24 г (40 ммоль) КОН и 0,8 г (1 ммоль) катализатора I при 60°C в течение 12 ч. Реакционную смесь промывали соляной кислотой, продукты реакции экстрагировали хлороформом и высушивали MgSO₄. После удаления хлороформа остаток перегоняли под вакуумом. Получено 0,38 г (38%) N-аллилацетамида [8].

Алкилирование ацетамида бензилхлоридом осуществлено аналогичным образом, из 1,52 г (12 ммоль) бензилхлорида при 120°C в течение 3 ч. Получено 1,1 г (74%) N-бензилацетамида [9].

o-ԴԻԲՐՈՄՈՄՈՆՈԱԶԱԲԵՆԶՈ-15-ԿՐԱՈՒՆ-5-ԵԹԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱ ԲԻՍՆԱԼՈԳԸ ՈՐՊԵՍ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՍԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Է. ՄՈՒՍԼՈՒԳՆԼՈՒ և Վ. ԱՀՍԵՆ

Ուսումնասիրված է *o*-դիբրոմոմոնազաբենզո-(15-կրաուն-5) եթերի և նրա բիսանալոգի միջֆազային կատալիտիկ ակտիվությունը թիոցլանատ-անիոնի, ֆենոլի և սցետամիդի ալկիլման ռեակցիաներում: Կատալիտիկ ակտիվությունը բնորոշվում է միացությունների հիմնային մետաղների հետ կոմպլեքսազոդյացմանը համապատասխան: Ցույց է տրված բնակրաուն եթերի՝ *N,N*1-3,6-դիօքսա-1,8-դիօքսոկտան-1,8-դիիլ/բիս/1,5,16-դիցիամոմոնազաբենզո-15-կրաուն-5/-բարձր միջֆազակատալիտիկ ակտիվությունը ուսումնասիրվող ռեակցիաներում:

o-DIBROMOMONOAZABENZO-15-CROWN-5-ETHER AND HIS BISANALOGUE AS PHASE-TRANSFER CATALYSTS

G. O. TOROSYAN, E. MUSLUOGLU and V. AHSEN

Phase Transfer Catalyst activities of *o*-dibromomonoazabenz-15-crown-5(2) and bisanalogue (1) recently synthesized have been studied.

The complexation of for over 1000 crowns have been determined in organic solvents. In this case we have been tried to compare our results for benzylation of thocyanate with certain fact about complexation capability of crown ethers with metal ions – Na and K. Thus, all 15-membered crown ethers were confirmed to

exhibit Na ion selectivity higher than those for the K. Therefore, it can be explained high yield for benzylthiocyanate from NaSCN for the catalyst 2. It has been shown higher catalytic activity for biscrown ether (1).

We have higher activity for benzylthiocyanate-I/isothiocyanate-II/synthesis from KSCN in the presence of dibenzo-18 crown-6. This result was connected with higher complexation activities of dibenzo-18 crown-6 for K than those for Na. The reaction progress was monitored for thiocyanate by NMR spectroscopy of the organic phase.

The same ether (1) has higher catalytic activity in the phenol and acetamide alkylation. The allylphenyl ether (III) was obtained by 76% yield after 30 min at 60°C with allyl bromide. The same III was obtained by 22% yield after 30 min at 30°C with allyl chloride.

The acetamide alkylation has been investigated with allyl bromide and benzyl chloride reactions N-allylacetamide (IY) was obtained by 38% yield after 12 hours at 60°C with allyl bromide and N-benzylacetamide (Y) – obtained by 74% yield after 3 hours at 120°C with allyl chloride.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Izatt R.M., Pawlak P., Bradshaw J.S., Bruening R.L. // Chem.Rev., 1991, v.91, №8, p.1721.
- [2] Tsukube M., Inoue T., Mori K. // J.Org.Chem., 1994, v.59, №39, p.8047.
- [3] Tsukube M., Uenishi J., Migaki H., Kikkawa K., Tanaka T., Wakabayashi S., Oae Sh. // J.Org.Chem., 1993, v.58, №26, p.4389.
- [4] Mustuoglu E., Ahsen V., Gul A., Bekaroglu O. // Chem.Ber., 1991, 124(B), p.2531.
- [5] Dehmlow E.V., Torosyan G. // Naturforsch., 1990, v.45b, p.1091.
- [6] Wohrle D., Schumann B., Smids V. // Makromol. Chem., Makromol. Symp., 1987, v.8, p.195.
- [7] Паравян С.Л., Торосян Г.О., Бабаян А.Т. // Тезисы докладов, VI Международная конференция по органическому синтезу. М., 1986, с.187.
- [8] Торосян Г.О., Тагмазян Н.К., Паравян С.Л., Бабаян А.Т. // Арм.хим.ж., 1981, т.34, №6, с.470.
- [9] Торосян Г.О., Тагмазян Н.К., Бабаян А.Т. // ЖОрХ, 1984, т.20, вып.3, с.506.

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ФОСФИНОКСИДОВ

Р. А. ХАЧАТРЯН, С. А. ЗАЛИНЯН, С. А. ОВСЕПЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 11 X 1998

Найдены оптимальные условия получения ненасыщенных третичных фосфинооксидов в условиях межфазного катализа. Установлено, что природа основания оказывает существенное влияние на строение полученных продуктов. Разработаны эффективные методы синтеза третичных фосфинооксидов с пропен-1-ильной, пропен-2-ильной, бутин-2-ильной, пропадиен-1,2-ильной, пропин-1-ильной группами. Показана большая склонность к изомеризации дифенилпропин-2-илфосфинооксида по сравнению с диэтильным аналогом. Установлена предпочтительность применения в синтезе ненасыщенных третичных фосфинооксидов метода межфазного катализа по сравнению с суперосновной средой.

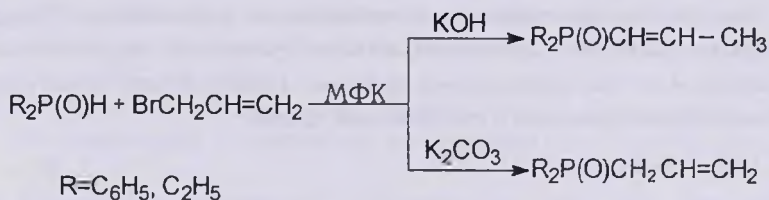
Табл. 1, библи. ссылок 7.

Ранее нами было кратко сообщено о синтезе в условиях межфазного катализа из вторичных фосфинооксидов дифенил(диэтил)пропен-2-ил-, дифенил(3-хлорбутен-2-ил)- и дифенил(3-метилбутен-2-ил)фосфинооксидов с применением в качестве катализатора катамина АБ [1].

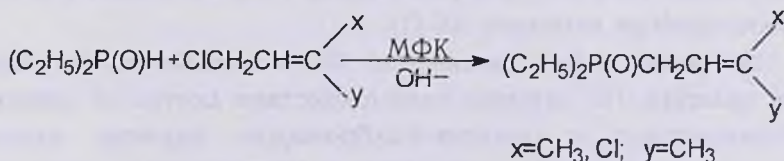
Настоящая работа посвящена более детальному изучению этой реакции. На примере взаимодействия диэтил- и дифенилфосфинооксидов с пропен-2-илбромидом изучено влияние природы катализатора, основания и растворителя, количества катализатора, соотношения реагентов, а также температуры реакционной среды на выходы конечных продуктов. Контроль

проводился с помощью ГЖХ и ТСХ реакционной смеси. Из использованных катализаторов — катамина АБ, тетрабутилфосфонийбромид, тетрабутиламмонийбромид (ТБАБ), триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБА), Aliquat-336 — наилучшим оказался катамин АБ в количестве 2 г на 0,1 моля фосфиноксида. Большие количества катализатора, как и увеличение количества щелочи, к существенным изменениям не привели. Из использованных растворителей (бензол, эфир, ТГФ, петролейный эфир, гексан) наилучшие выходы получены в бензоле. Оптимальными температурами оказались при применении едкого кали 20-25, поташа — 73-75°C.

Оказалось, что природа основания оказывает существенное влияние не только на выходы получающихся продуктов, но и на их строение. Так, при применении едкого кали в указанных оптимальных условиях в качестве единственных продуктов взаимодействия дифенил- и диэтилфосфиноксидов с 1-бромпропеном-2 были выделены дифенил- и диэтилпропен-1-илфосфиноксиды с выходами 95 и 93%, соответственно. Замена в описанной реакции едкого кали на более мягкое основание — поташ, полностью предотвращает прототропную изомеризацию, приводя к соответствующим пропен-2-илфосфиноксидам с выходами выше 90%.

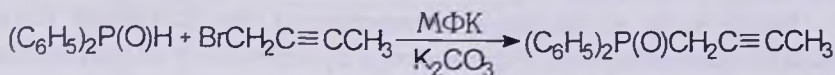


Гладкое протекание алкилирования диэтилфосфиноксида наблюдалось и при использовании в качестве галогенидов в найденных выше оптимальных условиях 3-метилбутен-2-ил- и 3-хлорбутен-2-илхлоридов.

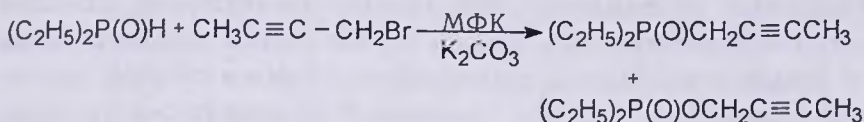


Установлено, что и в случае бутин-2-илбромиды замена едкого кали поташем полностью предотвращает прототропную

изомеризацию, приводя к исключительному образованию дифенилбутин-2-илфосфиноксида из дифенилфосфиноксида с выходом 91%.



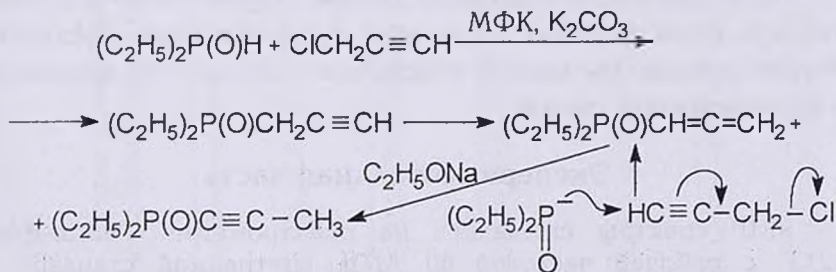
Аналогично при переходе к диэтилфосфиноксиду в качестве единственного третичного фосфиноксида было получено соединение с β,γ -тройной связью — диэтилбутин-2-илфосфиноксид. Однако реакция осложнилась одновременным окислительно-восстановительным процессом с образованием бутин-2-илового эфира диэтилфосфиновой кислоты (29%) [2]. Перегонкой смеси был выделен чистый оксид с выходом 51%.



В отличие от сказанного, взаимодействие диэтилфосфиноксида с 1-хлорпропином-2 в присутствии поташа в вышеописанных условиях привело к образованию смеси диэтилпропадиенилфосфиноксида и диэтилпропин-1-илфосфиноксида с общим выходом 89% в соотношении 4:1 (по ПМР).

Первый продукт получается, по всей вероятности, в результате прототропной изомеризации первоначального продукта реакции — соединения с пропин-2-ильной группой, второй — в результате двойной прототропной изомеризации. Не исключена и возможность образования диэтилпропадиенилфосфиноксида в результате реакции с переносом реакционного центра.

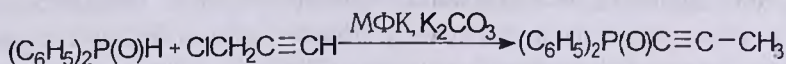
Полученную смесь изомеров при добавлении нескольких капель спиртового раствора этилата натрия удается полностью перевести в соединение с α -ацетиленовой связью.



При проведении той же реакции при более низкой температуре (50°) был выделен исключительно диэтилпропадиенилфосфиноксид с выходом 60%.

Ранее нами на примере четвертичных фосфониевых солей было установлено, что Р-фенильные производные изомеризуются легче Р-алкильных [4].

В соответствии с этим найдено, что в отличие от диэтильного аналога дифенилфосфиноксид образует с 1-хлорпропином-2 в тех же условиях чистый дифенилпропин-1-илфосфиноксид.



Различная склонность к изомеризации Р-фенильных и Р-алкильных производных обусловлена, по-видимому, большей легкостью протекания в первом случае второй стадии реакции — стадии перемещения электронного облака в сторону, противоположную от фосфора, вызванной большими электронодонорными свойствами фенильной группы.

Следует отметить, что в литературе, кроме метода межфазного катализа, описан еще один удобный метод синтеза третичных фосфиноксидов, основанный на проведении реакции в суперосновной среде, также исключающий применение щелочных металлов и абсолютных растворителей. Ненасыщенные галогениды авторами не использовались [3].

Как показали наши исследования, попытка осуществить реакцию бромистого аллила с дифенилфосфиноксидом в суперосновной среде привела к смеси изомерных фосфиноксидов с α,β - и β,γ -непредельными группами. В результате взаимодействия того же оксида с бутин-2-илбромидом была получена смесь трех изомерных фосфиноксидов с α -ацетиленовой, алленовой и сопряженной диеновой группировками.

На основании приведенных данных можно заключить, что в синтезе ненасыщенных третичных фосфиноксидов предпочтительно применение метода межфазного катализа по сравнению с суперосновной средой.

Экспериментальная часть

ЯМР спектры снимались на спектрометре "Perkin-Elmer 1213" с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт — $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. ИК спектры — на спектрометре "Specord-75".

Синтез третичных фосфиноксидов в условиях МФК под действием КОН (1,3) или K_2CO_3 (2,4,5-11) с использованием $CH_2=CH-CH_2Br$ (1-4); $ClCH_2CH=C(CH_3)CH_3$ (5); $ClCH_2CH=C(Cl)CH_3$ (6); $ClCH_2C\equiv CCH_3$ (7,8); $ClCH_2C\equiv CH$ (9,10); $ClCH_2CH=CH_2$ (11)

Продукт реакции	Выход, %	Т.пл., °С Т.кип., мм	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц	Литература
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3$	93	119-120	1630 (дв.св.) 1595, 3055(C_6H_5) 1175($\text{P}=\text{O}$)	2,03 (м, 3H, CH_3), 6,10 (м, 1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{H,H}}=13$, $J_{\text{P,H}}=27$), 6,82 (м, 1H, $\text{CH}=\text{CP}$, $J_{\text{H,H}}=13$, $J_{\text{P,H}}=40$), 7,71 (м, 10H, C_6H_5)	5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	89	99-100	1640 (дв.св.) 3040($=\text{CH}_2$), 1580, 3085(C_6H_5), 1165($\text{P}=\text{O}$)	3,09 (д.д., 2H, $\text{PCH}_2\text{CH}=\text{}$, $2J_{\text{P,H}}=40$, $J_{\text{H,H}}=6,6$), 4,75-6,0 (м, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7,15-7,9 (м, 10H, C_6H_5)	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}_3$	93	39-40 113-114/8	1630 (дв.св.) 1150($\text{P}=\text{O}$)	0,8-2,0(м, 10H, PC_2H_5), 1,68(д.д.д., 3H, $=\text{CHCH}_3$, $J_{\text{H,H}}=6,0$; 5,2; $J_{\text{P,H}}=1,3$), 5,72(д.д.к., 1H, $\text{POCH}=\text{}$, $2J_{\text{P,H}}=25,3$, $J_{\text{H,H}}=16,7$), 6,46 (д.д.к., 1H, $=\text{CHCH}_3$, $3J_{\text{P,H}}=17,2$, $J_{\text{H,H}}=6,0$)	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	91,8	77-78/1	1640(дв.св.), 1160($\text{P}=\text{O}$), 3080($=\text{CH}_2$)	5,87 (д.д.т.д., $=\text{CH}$, $J_{\text{траис}}=18,0$, $J_{\text{винс}}=9,3$, $J_{\text{H,H}}=7,2$, $J_{\text{P,H}}=4,0$), 5,05-5,45 (м, $=\text{CH}$), 2,58(д.д.т., PCH_2 , $J_{\text{P,H}}=16,0$), 0,83-2,0(м, PCH_2CH_3)	7
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCH}_3$ CH_3	78	108/109/1	1645 (дв.св.), 1170 ($\text{P}=\text{O}$)	5,22 (уш.кв., $=\text{CH}$, $J_{\text{P,H}}=8,0$), 2,45 (д.д., PCH_2 , $J_{\text{P,H}}=16,0$), 0,8-2,0 (м, PCH_2CH_3) и $[=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCH}_3$ Cl	71	124-125/1	1660 (дв.св.), 1170 ($\text{P}=\text{O}$), 825 (C-Cl)	0,8-2,0 (м, PCH_2CH_3), 2,18 (д.к., $=\text{CCH}_3$, $J_{\text{P,H}}=3,8$, $J_{\text{H,H}}=1,1$), 2,6 (д.д.к., $\text{PCH}_2\text{C}=\text{}$, $J_{\text{P,H}}=14,0$, $J_{\text{H,H}}=8,0$), 5,6 (м, $=\text{CH}$, $J_{\text{P,H}}=5,5$)	

Продолжение таблицы

Продукт реакции	Выход, %	Т.пл., °С Т.кип., мм	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц	Литература
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	91,3	—	2225(тр.св.), 1595,3055(C_6H_5), 11,75($\text{P}=\text{O}$)	3,05 (д.к., $\text{PCH}_2\text{C} \equiv \text{C}$; $J_{\text{P,H}} = 16,3$, $J_{\text{H,H}} = 2,7$), 1,67 (д.т., $\equiv \text{CCH}_3$; $J_{\text{P,H}} = 5,6$, $J_{\text{H,H}} = 7,7$)	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3$ + $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	88,6	86-105/1	2230,2240(тр.св.), 1205($\text{P}=\text{O}$), 1180(POC)	0,75-2,0 (м, 10H, PCH_2CH_3 и 3H, $\equiv \text{CCH}_3$), 2,55 (д.к., 2H, PCH_2 , $J_{\text{P,H}} = 17,0$, $J_{\text{H,H}} = 2,6$), 4,75 (д.к., 2H, POCH_2 , $J_{\text{P,H}} = 10,0$, $J_{\text{H,H}} = 3,3$)	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	51,4	100-101/1	2230(тр.св.), 1210($\text{P}=\text{O}$), 1180(POC)	0,75-2,0 (м, 10H, PCH_2CH_3 и 3H, $\equiv \text{CCH}_3$), 2,55 (д.к., 2H, PCH_2 , $J_{\text{P,H}} = 17,0$, $J_{\text{H,H}} = 2,6$)	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	78	97-98	2190(тр.св.), 1595(C_6H_5)	2,0 (д, CH_3 , $J_{\text{P,H}} = 4,0$), 7,2-7,9 (м, 10H, C_6H_5)	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	78	97-98/1	2205(тр.св.), 1205($\text{P}=\text{O}$), 1170($\text{P}-\text{O}-\text{C}$)	2,1 (д., CH_3 , $J_{\text{P,H}} = 3,3$), 0,8-2,0 (м, 10H, PCH_2CH_3)	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	60	100/1	3030($=\text{CH}$), 1920($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1165($\text{P}=\text{O}$)	0,8-2,0 (м, 10H, PCH_2CH_3), 5,05 (м, $=\text{CH}_2$, $J_{\text{P,H}} = 10,0$), 5,62 (м, $=\text{CH}$, $J_{\text{H,H}} = 2,7$, $J_{\text{P,H}} = 6,7$)	

Синтез ненасыщенных третичных фосфиноксидов в условиях межфазного катализа (стандартная методика):

а) в присутствии поташа. Смесь 0,1 моля поташа, 0,0025 моля безводного катамина АБ и 0,01 моля свежеперегнанного галогенида перемешивают в бензоле. Затем в течение 40 мин при 73-75° добавляют 0,01 моля фосфиноксида. Перемешивание и нагревание продолжают еще 20 мин и после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры растворитель и избыток галогенида удаляют в вакууме, остаток экстрагируют эфиром, сушат, затем перегоняют или перекристаллизуют из спирта.

б) в присутствии едкого кали. К интенсивно перемешиваемой смеси 0,04 моля технического едкого кали, 0,00125 моля безводного катамина АБ в бензоле добавляют 0,024 моля свежеперегнанного галогенида и при комнатной температуре в течение 1 ч прикапывают 0,02 моля фосфиноксида в бензоле. Перемешивание продолжают еще 20-40 мин, растворитель и избыток галогенида удаляют в вакууме. Остаток промывают петролевым эфиром и перекристаллизуют из этанола или перегоняют.

Выходы и физико-химические константы полученных продуктов приведены в таблице.

ՄԻՋՖԱԶ ԿԱՏԱԼԻԶԸ ԶՀԱՊԵՅՎԱԾ ՓՈՍՖԻՆՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶՈՒՄ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Ա. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Գտնված են միջֆազ կատալիզի պայմաններում չհագեցած երրորդային ֆոսֆինօքսիդների ստացման լավագույն պայմանները: Ցույց է տրված, որ հիմքի բնույթը էական ազդեցություն ունի ստացված արգասիքների կառուցվածքի վրա: Մշակվել են պրոպեն-1-ի, պրոպեն-2-ի, պրոպադիեն-1,2-ի, պրոպին-1-ի խմբեր պարունակող երրորդային ֆոսֆինօքսիդների ստացման էֆեկտիվ եղանակներ: Ցույց է տրված դիֆենիլպրոպին-2-ի-ֆոսֆինօքսիդի բարձր հալվածությունը դեպի իզոմերում, համեմատած դիէթիլ նմանակի հետ: Հաստատված է չհագեցած երրորդային ֆոսֆինօքսիդների սինթեզում միջֆազ կատալիզի եղանակի նախընտրելիությունը, համեմատած գերհիմնային միջավայրի կիրառության հետ:

INTERPHASE CATALYSIS IN SYNTHESIS OF UNSATURATED PHOSPHINE OXIDES

R. H. KHACHATRYAN, S. A. ZALINYAN, S. A. HOVSEPYAN and M. H. INJIKYAN

The optimal conditions of preparation of unsaturated tertiary phosphines by interphase catalysis have been found. It has been established that nature of the base has influence on structure of the products obtained. The effective methods of

synthesis of the tertiary phosphine oxides with propene-1-yl-, propene-2-yl-, -substituted propene-2-yl-, propadiene-1,2-yl-, propyne-1-yl- and butyne-2-yl groups have been worked out. The higher ability for isomerization of diphenylpropyne-2-yl-phosphine oxide as compared with the diethyl analogue is shown. It has been established that the method of interphase catalysis for synthesis of unsaturated tertiary phosphine oxides is more preferable than superbasic medium.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хачатрян Р.А., Лулукиан Р.К., Овсепян С.А., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1985, т.38, №6, с.377.
- [2] Хачатрян Р.А., Овсепян С.А., Паносян Г.А., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1991, т.44, №1, с.49.
- [3] Цветков Е.Н., Малахова И.Г., Кабачник М.И. // А.с. 784288 (СССР). Б.И., 1982, вып.43.
- [4] Овакимян М.Ж., Хачатрян Р.А., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1974, т.27, №7, с.593.
- [5] Yuapiao X., Jiazhi X., Huiju G. // Synthesis, 1986, №8, p.691.
- [6] Игнатьев В.М., Тимофеева Т.Н., Ионин Б.И., Петров А.А. // ЖОХ, 1969, т.39, вып.11, с.2439.
- [7] Пудовик А.Н., Аладжева И.М., Спирина Л.В. // ЖОХ, 1967, т.37, вып.3, с.700.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДОФОСФИТА
И ТРИБУТИЛФОСФИНА С ПРОПАРГИЛГАЛОГЕНИДАМИ
И 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНОМ-1,3

С. А. ЗАЛИНЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

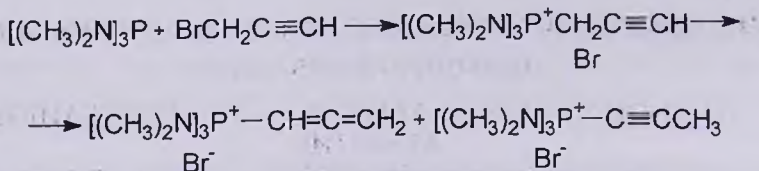
Поступило 25 XII 1997

Установлено, что реакция гексаметилтриамидофосфита с пропаргилбромидом сопровождается прототропной изомеризацией, приводя к образованию смеси четвертичных фосфониевых солей с алленовой и α -ацетиленовой группами. Взаимодействием трибутилфосфина и гексаметилтриамидофосфита с 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 получены 1,4-дифосфониевые соли с бутин-2-иленовым общим радикалом. Предложен механизм реакции, включающий двойное аномальное нуклеофильное замещение.

Библ. ссылок 6.

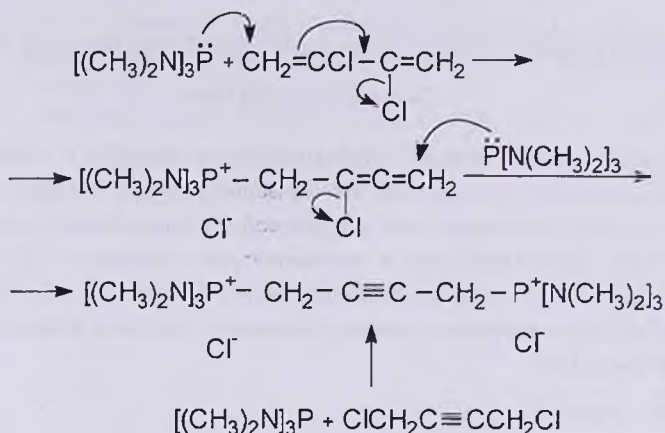
В предыдущих сообщениях нами было изучено взаимодействие третичных фосфинов с пропаргилгалогенидами, приводящее к соответствующим четвертичным солям фосфония. В большинстве случаев реакция сопровождалась прототропной изомеризацией [1,2].

В продолжение этих исследований в настоящей работе установлено, что гексаметилтриамидофосфит образует с пропаргилбромидом смесь изомерных соединений с алленовой и α -ацетиленовой группировками, обязанных своим происхождением одинарной и двойной изомеризации первоначального продукта реакции. Не исключена и возможность протекания реакции с переносом реакционного центра.



Попытка перевода полученной смеси в чистое соединение с α -ацетиленовой группировкой длительным нагреванием в различных растворителях не увенчалась успехом.

Осуществлено также взаимодействие гексаметилтриамидофосфита с 1,4-дихлорбутином-2 и 2,3-дихлорбутадиеном-1,3, приведшее в обоих случаях к 1,4-дифосфониевой соли с бутин-2-иленовым общим радикалом. Последняя из 2,3-дихлорбутадиена-1,3 образовалась, по всей вероятности, по схеме двойного аномального нуклеофильного замещения.

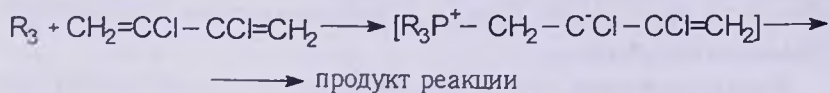


В пользу предложенной схемы свидетельствуют данные ИК спектра, указывающие на образование в ходе реакции алленового соединения, исчезающего к концу опыта.

Образование продукта двойного аномального нуклеофильного замещения имело место и при взаимодействии 2,3-дихлорбутадиена-1,3 в реакциях со вторичными фосфинами и дифенилфосфиноксидом в условиях межфазного катализа [3].

Нам не удалось вовлечь в реакцию с 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 триалкилфосфиты и трифенилфосфин, по-видимому, из-за значительно меньшей их нуклеофильности. Не увенчались успехом и попытки осуществить взаимодействие названного хлордиена с триметиламином. Специально поставленным опы-

том по взаимодействию эквимольной смеси триметиламина, трибутилфосфина и бромистого аллила в спиртовом растворе, приведшему исключительно к образованию аммониевой соли, установлено, что триметиламин нуклеофильнее трибутилфосфина. Для объяснения полученных данных, по-видимому, можно предположить, что реакциям с фосфорными нуклеофилами способствует промежуточное образование сравнительно устойчивых фосфобетаинов.



Данные об относительной устойчивости β -фосфобетаинов были опубликованы нами ранее [4-6].

Экспериментальная часть

ЯМР спектры снимались на спектрометре "Perkin-Elmer-1213" с рабочей частотой 60 МГц, ИК спектры — на спектрометре "Spesord-75".

Взаимодействие гексаметилтриамидофосфита с пропаргилбромидом. К 3,7 г (0,031 моля) пропаргилбромида в токе азота прибавили раствор 3,26 г (0,02 моля) гексаметилтриамидофосфита в 10 мл абс. эфира. На следующий день выпавший осадок отфильтровали, промыли эфиром, высушили в вакууме. получили 4,4 г (78%) смеси четвертичных фосфониевых солей. Найдено, %: Br 29,19. $C_9H_{21}BrN_3P$. Вычислено, %: Br 28,32. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1940 ($CH=C=CH_2$), 2120 (α , β - $C\equiv C$).

Взаимодействие гексаметилтриамидофосфита с 2,3-дихлорбутадиеном-1,3. К раствору 12,3 г (0,076 моля) гексаметилтриамидофосфита в 20 мл сухого эфира прикапали 4,7 г (0,038 моля) 2,3-дихлорбутадиена-1,3 в 20 мл сухого эфира. На следующий день отогнали растворитель, остаток промыли сухим эфиром, высушили в вакууме. Получили 14,9 г (87,6%) 1,4-бис(гексаметилтриамидофосфит)бутин-2-дихлорида. Найдено, %: C 41,69; H 9,80; N 18,71; Cl 15,58. $C_{16}H_{40}C_{12}N_6P_2$. Вычислено, %: C 42,76; H 8,97; N 18,70; Cl 15,78. Спектр ПМР, δ , м.д.: 2,2-3,8 м (18H, NCH_3 ; 4H, $PClH_2$).

Взаимодействие гексаметилтриамидофосфита с 1,4-дихлорбутином-2. К раствору 1,63 г (0,01 моля) гексаметилтриамидофосфита в 10 мл сухого эфира прикапали 0,615 г (0,005 моля) 1,4-дихлорбутина-2 в 10 мл сухого эфира. На следующий день отогнали растворитель, остаток промыли сухим эфиром, высушили в вакууме. Получили 1,64 г (72,4%) 1,4-бис(гексаметилтриамидофосфит)бутин-2-дихлорида. Найдено, %: С 42,33; Н 8,25; N 18,8; Cl 16,05. $C_{16}H_{40}Cl_2N_6P_2$. Вычислено, %: С 42,76; Н 8,97; N 18,70; Cl 15,78. Спектр ПМР аналогичен полученному в предыдущем опыте.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2,3-дихлорбутадие-ном-1,3. Раствор 3,4 г (0,0168 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,0084 моля) 2,3-дихлорбутадие-на-1,3 в 80 мл абс. этанола оставили на 20 сут. Растворитель отогнали, остаток промыли сухим эфиром, высушили в вакууме. Получили 4,2 г (92,6%) 1,4-бис(трибутилфосфоний)бутин-2-дихлорида. Найдено, %: С 64,11; Н 10,95; Р 11,76; Cl 12,97. $C_{28}H_{58}Cl_2P_2$. Вычислено, %: С 63,74; Н 11,08; Р 11,74; Cl 13,44. Rf 0,84 (уксусная кислота:пропанол:вода — 2:1:1). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ , м.д.): +28.

Взаимодействие трибутилфосфина с 1,4-дихлорбутином-2. Раствор 1,2 г (0,0059 моля) трибутилфосфина и 0,4 г (0,0032 моля) 1,4-дихлорбутина-2 в 20 мл абс. этанола оставили на 15 сут. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 1,5 г (95,5%) 1,4-бис(трибутилфосфоний)бутин-2-дихлорида. Найдено, %: С 64,00; Н 11,15; Р 11,97; Cl 13,46. Rf 0,84 (уксусная кислота:пропанол:вода — 2:1:1). Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ , м.д.): +28.

ՀԵՔՍԱՄԵԹԻԼՏՐԻԱՄԻԴՈՖՈՍՖԻՏԻ ԵՎ ՏՐԻԲՈՒՏԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼՀԱԼՈՐԳԵՆԻՆԵՐԻ ԵՎ 2,3-ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ՀԵՏ

Ս. Ա. ԶԱԽԻՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հաստատված է, որ հեքսամեթիլտրիամիդոֆոսֆիտի ռեակցիան պրոպարգիլ-բրոմիդի հետ ուղեկցվում է պրոտոտրոպ իզոմերումով, բերելով ացետիլենային և ալենային խմբեր պարունակող չորրորդային ֆոսֆոնիումային աղերի խառնուրդի: Տրիբուտիլֆոսֆինի և հեքսամեթիլտրիամիդոֆոսֆիտի փոխազդեցությամբ 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ի հետ ստացված են ընդհանուր բուտին-2-իլենային խումբ պարունակող 1,5-դիֆոսֆոնիումային աղեր: Առաջարկվել է ռեակցիայի մեխանիզմ, որն իր մեջ ներառում է կրկնակի անոմալ նուկլեոֆիլ տեղակալում:

THE INTERACTION OF HEXAMETHYLTRIAMIDEPHOSPHITE AND TRIBUTYLPHOSPHINE WITH PROPARGYLIC HALIDES AND 2,3-DICHLORO-1,3-BUTADIENE

S. A. ZALINYAN, R. H. KHACHATRYAN and M. H. INJIKYAN

It has been established that the reaction of hexamethyltriamidephosphite with propargyl bromide is accompanied by prototropic isomerization resulting in the formation of the mixture of quaternary phosphonium salts with allenic and α -acetylenic groups. The interaction of tributylphosphine and hexamethyltriamidephosphite leads to 1,4-diphosphonium salts containing butyne-2-ynenic common group. It is proposed that the reaction proceeds through double anomalous nucleophilic substitution.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хачатрян Р.А., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1974, т.27, №8, с.682.
- [2] Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Киноян Ф.С., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1987, т.40, №11, с.696.
- [3] Хачатрян Р.А., Саядян С.В., Григорян Н.Ю., Инджикян М.Г. // ЖОХ, 1988, т.58, №11, с.2471.
- [4] Гаспарян Г.Ц., Барсегян С.К., Овакимян М.Ж., Петровский П.В., Инджикян М.Г. // ЖОХ, 1986, т.56, №7, с.1658.
- [5] Гаспарян Г.Ц., Минасян Г.Г., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1983, т.36, №7, с.456.
- [6] Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1979, т.32, №4, с.288.

РЕАКЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИЭТИЛ-
ФОСФИТА К β -АРОИЛАКРИЛОВЫМ КИСЛОТАМ

Р. Д. ХАЧИКЯН, С. Ю. КОТИКЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 11 XII 1997

Взаимодействием β -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом в спирте в присутствии каталитических количеств этилата натрия, а также в условиях МФК в системе жидкость-твердая фаза с использованием катализатора ТБАБ получены β -ароил- α -диэтилфосфонилпропионовые кислоты. Вывод о положении фосфонильной группы в этих соединениях сделан по аналогии с присоединением аминов, а также на основании данных квантово-химических расчетов. Установлено, что в условиях МФК реакция сопровождается гидратацией исходных β -ароилакриловых кислот. Показано, что β -ароил- β -бромпропионовые кислоты образуют с диэтилфосфитом в условиях МФК не β -ароил- β -диэтилфосфонилпропионовые кислоты, а продукты дегидробромирования — β -ароилакриловые кислоты.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Исходя из перспективности исследований по изысканию биологически активных соединений в ряду многофункциональных пропионовых кислот нами изучена реакция β -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом.

Взаимодействие компонентов при нагревании при 110-115°C без растворителей или в кипящем спирте не привело к образованию аддуктов. Использование в качестве катализатора водной щелочи также не дало желаемых результатов.

β -Ароил- α -диэтилфосфонилпропионовые кислоты нам удалось получить двумя методами — кипячением исходных соеди-

нений в сухом этаноле в присутствии каталитических количеств этилата натрия или нагреванием при 73-75°C в условиях МФК в системе жидкость-твердая фаза в присутствии каталитических количеств тетрабутиламмонийбромид (ТБАБ). Во втором случае в качестве продуктов реакции были выделены калиевые соли кислот II, переведенные подкислением в кислоты I. В ИК спектрах солей II выявлены полосы поглощения, характерные для кето-группы и карбоксилат-аниона при 1680 и 1610-1650 см^{-1} , в ИК спектрах кислот I — полосы поглощения, характерные для карбонильной и карбоксильной групп (1680-1710 см^{-1}).

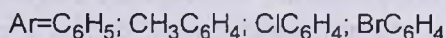
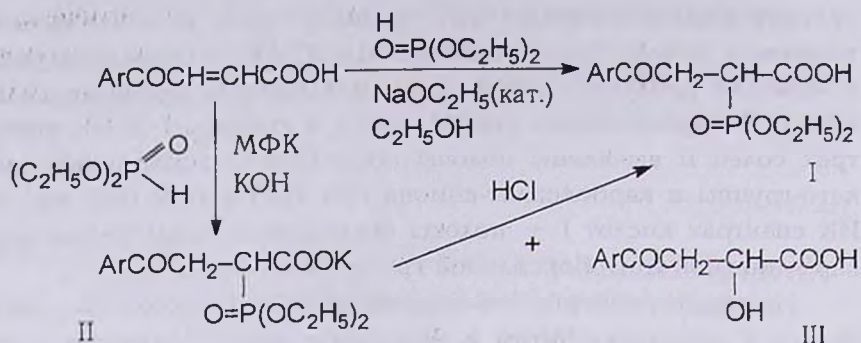
Нетрудно заметить, что взаимодействие β -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом в результате атаки нуклеофила по различным углеродным атомам двойной связи могло привести к образованию изомерных соединений с фосфонильной группой в α -или β -положении. Вывод о строении полученных продуктов (β -ароил- α -диэтилфосфонилпропионовых кислот) нами сделан по аналогии с присоединением аминов к тем же системам, а также на основании данных кванто-химических расчетов для нуклеофильного присоединения к β -ароилакриловым кислотам [1].

Интересно отметить, что в случае присоединения диэтилфосфита по двойной связи β -ароилакриловых кислот, как и при присоединении аминов, образование замещенных β -ароилакриловых кислот можно легко показать с помощью УФ спектроскопии. В УФ спектрах кислот I наблюдаются исчезновение обоих характерных пиков сопряженной системы β -ароилакриловых кислот при 230-240 и 280-290 нм и появление пика при 245-255 нм . ПМР спектры не удалось получить вследствие плохой растворимости кислот I в химических растворителях.

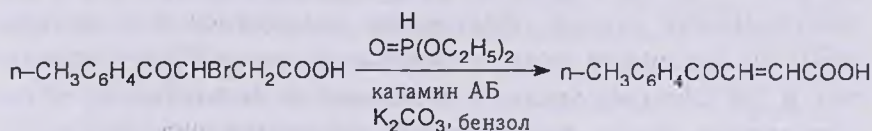
При проведении взаимодействия β -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом в условиях МФК наряду с кислотами I были выделены кислоты, не содержащие фосфора. Согласно данным элементного анализа, УФ и ИК спектроскопии, последние являются β -ароил- α -оксипропионовыми кислотами, т.е. реакция сопровождается гидратацией.

Мы попытались на примере β -толуилакриловой кислоты осуществить синтез кислот I взаимодействием ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом в бензоле в присутствии ледяной уксусной кислоты аналогично реакциям присоединения нуклеофилов по двойной связи малеинимидов [2]. Однако, согласно

данным ИК спектроскопии, в этих условиях имеет место этерификация исходной кислоты.



Безуспешной оказалась и попытка получения β-ароил-β-диэтилфосфонилпропионовых кислот из β-ароил-β-бромпропионовых кислот в условиях МФК. Согласно экспериментальным данным, при этом происходит дегидробромирование с образованием β-ароилакриловых кислот, например:



Экспериментальная часть

Ик спектры сняты на спектрометре "Specord 75 IP" в вазелиновом масле, УФ спектры — на приборе "Specord UV-vis".

β-Ароил-α-диэтилфосфонилпропионовые кислоты I.

а) 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты, 1,4 г (0,01 моля) диэтилфосфита и 1 мл конц.раствора этилата натрия в спирте нагревали на водяной бане 8 ч. Остаток после удаления спирта обрабатывали водой, осадок отфильтровывали и промывали водой, затем растворяли в водном растворе едкого натра и подкисляли уксусной кислотой. Кислоты I промывали водой и сушили (табл.1).

б) К смеси 0,01 моля β -ароилакриловой кислоты, 0,17 г (0,005 моля) ТБАБ и 2,24 г (0,4 моля) едкого кали в 15 мл бензола при перемешивании добавляли в течение 40 мин раствор 1,4 г (0,01 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола, поддерживая температуру при 73-75°C. Нагревание и перемешивание продолжали еще 20 мин. После охлаждения до комнатной температуры к реакционной смеси добавляли 30 мл воды, образовавшийся осадок калиевой соли II обрабатывали раствором HCl, выделившиеся кислоты I промывали водой и высушивали (табл.1). УФ спектры, λ_{max} , 250-260 нм. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1680, 1710 (C=O), 1620 (аром.), 1250 (P=O). Водный слой после экстракции эфиром подкисляли разбавленной соляной кислотой. Выпавшие в осадок оксикислоты III тщательно промывали водой и высушивали (табл.2). УФ спектры, λ_{max} , (спирт), 250-260 нм. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1680, 1730-1735 (C=O), 1620 (аром.), 3620, 1300 (C-O-H).

Взаимодействие β -(*p*-толуил)- β -бромпропионовой кислоты с диэтилфосфитом. К смеси 0,39 г безводного катамина АВ и 4,14 г (0,03 моля) поташа в 5 мл бензола добавляли 5,42 г (0,02 моля) β -(*p*-толуил)- β -бромпропионовой кислоты. При 75° к реакционной смеси в течение 15 мин прикапывали 2,76 г (0,02 моля) диэтилфосфита, растворенного в 5 мл бензола, затем нагревание и перемешивание продолжали еще 20 мин. К охлажденной реакционной смеси добавляли 15 мл воды. Органический слой экстрагировали эфиром, водный слой подкисляли соляной кислотой. Выпавший смолообразный осадок тщательно промывали водой, при стоянии образовались кристаллы, которые перекристаллизовывали из водного спирта, а затем из бензола. Т.пл. 135-137°C.

Таблица 1

Кислоты I

	Т.пл., °С	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	Р	С	Н	Р
а) C_6H_5 -	218-220	52,5	56,3	6,0		53,5	6,0	
б) $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -	226-227	51,5	54,2	6,3	9,0	54,8	6,4	
в) $\text{p-ClC}_6\text{H}_4$ -	202-204	55,7	48,6	5,4		48,0	5,4	9,4
г) $\text{p-BrC}_6\text{H}_4$ -	208-210	48,0	43,0	4,6		42,7	4,6	

Кислоты III

	Т.пл., °С	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %	
			С	Н	С	Н
C_6H_5-	125	30,7	61,9	5,5	61,8	5,2
$n-C_6H_4-$	185-186	34,0	62,8	5,4	63,4	5,7
$n-ClC_6H_4-$	89-91	39,0	52,7	3,7	52,6	3,9

**β-ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻՆ ԴԻԷԹԻԼՖՈՍՖԻՏԻ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼ
ՄԻԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ**

Ռ. Դ. ԽԱՉԻԿՅԱՆ, Ս. ՅՈՒ. ԿՈՏԻԿՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԴԲԱԼՅԱՆ

Սպիրտում, կատալիտիկ քանակությամբ նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ, ինչպես նաև ՄՖԿ պայմաններում հեղուկ-պինդ ֆազ համակարգում օգտագործելով ՏՔԱՔ կատալիզատորը, β-արոիլակրիլաթթուների և դիէթիլֆոսֆիտի փոխադրեցությունից ստացվել են β-արոիլ-α-դիէթիլֆոսֆոնիլպրոպիոնաթթուներ: Այս միացություններում ֆոսֆորիլ խմբի դիրքի մասին հետևություն հարկել են ներկայումս անսովորաբար, ինչպես նաև հիմնվելով քվանտաբանական հաշվարկների վրա:

Հաստատվել է, որ ՄՖԿ պայմաններում ռեակցիան ուղեկցվում է ելային β-արոիլակրիլաթթուների հիդրատացմամբ: Ցույց է տրվել, որ β-արոիլ-β-բրոմպրոպիոնաթթուները դիէթիլֆոսֆիտի հետ ՄՖԿ պայմաններում առաջացնում են ոչ թե β-արոիլ-β-դիէթիլֆոսֆոնիլպրոպիոնաթթուները, այլ դիհիդրոբրոմացման արգասիքներ՝ β-արոիլակրիլաթթուներ:

**THE REACTION OF NUCLEOPHYLIC ADDITION
OF DIETHYLPHOSPHITE TO β-AROYLACRYLIC ACIDS**

R. D. KHACHIKYAN, S. Yu. KOTIKYAN and S. G. AGHBALYAN

The β-aroyl-α-diethylphosphonylpropionic acids are obtained by interaction of β-aroylacrylic acids with diethylphosphite in alcohol in the presence of catalytic amounts of sodium ethylate as well as under interphase catalysis conditions in liquid-solid phase system using tetrabutylammonium bromide as catalyst. The conclusion about position of phosphonyl group in these compounds has been made as in case of amines addition and on the basis of data of quantum-chemical calculations as well. It is established that under interphase catalysis conditions the reaction is accompanied by hydration of initial β-aroylacrylic acids.

It has been shown that reaction of the β-aroyl-β-bromopropionic acids with diethylphosphite under interphase catalysis conditions results in the formation of the products of dehydrobromination of β-aroyl-β-diethylphosphonylpropionic acids – β-aroylacrylic acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чуркина Н.П., Гамбарян Н.П., Бочвар Д.А., Агбалин С.Г. // Арм.хим.ж., 1977, т.30, №5, с.370.
- [2] Пудовик А.Н., Батыев А.С., Грифонова Ю.Н. // ЖОХ, 1973, т.43, вып.8, с.1696.

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ И ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФУРО(2,3-d)ПИРИМИДИНОВ

В. Э. ХАЧАТРЯН, С. Г. ИСРАЕЛЯН, Г. М. СТЕПАНЯН, Ф. Г. АРСЕНЯН,
Б. Т. ГАРИБДЖАНИЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНИЯН

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

Поступило 2 V 1996

Из 5-аллил-6-гидроксипиримидина синтезирован 6-бромметил-4-метил-2-фенил-5,6-дигидрофуро(2,3-d)пиримидин, превращенный в 6-тиоцианометил- и 6-метилпроизводные. Реакцией 2-замещенных-4,6-диметилфуро(2,3-d)пиримидинов с *n*-нитробензальдегидом или хлоральгидратом получены соответствующие 4-(2-*n*-нитрофенил)винил- и 4-(2-карбокси)винилпиримидины. Изучены противоопухолевые свойства синтезированных соединений.

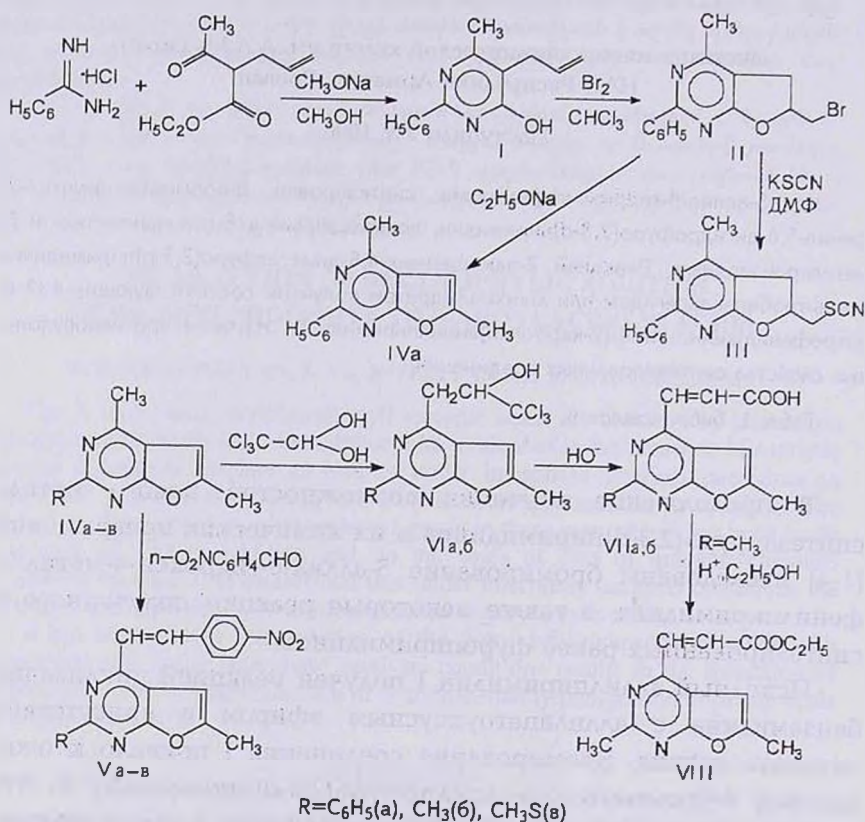
Табл. 1, библи. ссылок 6.

В продолжение изучения возможностей нового метода синтеза фуро(2,3-d)пиримидинов и их химических превращений [1-4] исследованы бромирование 5-аллил-6-гидрокси-4-метил-2-фенилпиримидина, а также некоторые реакции полученного и синтезированных ранее фуропиримидинов.

Исходный аллилпиримидин I получен реакцией циклизации бензамидина с аллилацетоуксусным эфиром в присутствии метилата натрия. Бромирование соединения I привело к ожидаемому 6-бромметил-5,6-дигидрофуро(2,3-d)пиримидину II, что подтверждено с помощью ПМР спектроскопии, а также превращением соединения II в 6-метилфуропиримидин IVa. Действием

тиоцианата калия на соединение II получен 6-тиоцианометил-5,6-дигидрофуро(2,3-d)пиримидин III.

Изучено взаимодействие соединения IVa, а также полученных ранее аналогичным методом 2-метил- (IVб) и 2-метилтио- (IVв) 4,6-диметилфуро(2,3-d)пиримидинов [1,4] с *л*-нитробензальдегидом и хлоральгидратом. В обоих случаях, согласно данным ПМР спектров, реакция протекает за счет метильной группы у С4 пиримидинового ядра, что согласуется с результатами, полученными ранее [2,3]. В результате синтезированы соответствующие 4-(2'-*л*-нитрофенил)винил-, Va-в, и 4-(3',3',3'-трихлор-2'-гидроксипропил)фуро(2,3-d)пиримидины VIa,б. Соединения VIa,б под действием основания превращены в пиримидил-4-акриловые кислоты VIIa,б. Из VIIб получен соответствующий этиловый эфир VIII.



Чистота синтезированных соединений доказана с помощью ТСХ и элементного анализа, строение подтверждено данными ПМР и масс-спектрометрии.

Исследование токсичности и противоопухолевой активности соединений II, III, Va-в, VIa,б, VIIa,б проводили по известным методам [5,6]. Установлено, что кислота VIIб обладает выраженной токсичностью (LD_{100} 500 мг/кг), однако у соединений VIIa и VIa,б токсичность заметно ниже (LD_{100} выше 2500 мг/кг). Практически нетоксичными оказались вещества Ya-в (LD_{100} 2500 мг/кг). Химиотерапевтические эксперименты показали, что соединения Vб, VIa,б проявляют умеренную противоопухолевую активность в отношении штамма саркома-45 ($T=52-66\%$), а остальные вещества на данной модели обладают слабым терапевтическим действием. На штаммах саркома-37 и лимфосаркома Плисса все исследованные соединения обнаруживают одинаковую достоверную активность ($T=35-50\%$) и практически неэффективны в отношении гемоцитобластоза За.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в виде 7% растворов в дейтеро-ДМСО на спектрометре "VarianT-60" с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон ТМС. Масс-спектры сняты на приборе "МХ-1303" с прямым вводом образца в ионный источник при температуре напуска на 25-30°C ниже т.пл. исследуемых соединений и энергии ионизации 30 эВ. ТСХ проводилась на пластинках "Силуфол УФ-254" в системах: бензол-ацетон 4:1 (I, VIIa,б), 9:1 (II,III), эфир-гексан 1:1 (IVa,Va-в,VIa,б), 4:1 (VIII), проявление в УФ свете.

5-Аллил-6-гидрокси-4-метил-2-фенилпиримидин (I). К метилату натрия, приготовленному из 4,6 г (0,2 моля) натрия и 120 мл метанола добавляют 15,6 г (0,1 моля) гидрохлорида бензамидина, перемешивают 10 мин, затем прибавляют 17 г (0,1 моля) аллилацетоуксусного эфира и нагревают при перемешивании на водяной бане 5-6 ч. Отгоняют метанол, остаток растворяют в 100 мл воды и подкисляют конц. соляной кислотой до pH 4-5. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой и сушат. Перекристаллизация из этанола (табл.).

Соединения I-III, IVa, Va-в, VIa,б, VIIa,б, VIII

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Rf
			C	N	H		C	N	H	
I	96	165-7	74,40	6,32	12,57	$C_{14}H_{14}N_2O$	74,31	6,24	12,38	0,44
II	86	115-7	54,76	4,49	9,55	$C_{14}H_{13}BrN_2O$	55,10	4,29	9,18	0,82
III	86	128-9	64,14	5,04	15,00	$C_{15}H_{13}N_3O$	63,59	4,62	14,83	0,60
IVa	80	96-8	74,66	5,45	22,71	$C_{14}H_{12}N_2O$	74,98	5,39	12,49	0,60
Va	65	228-9	70,40	4,41	12,03	$C_{21}H_{15}N_3O_3$	70,58	4,23	11,76	0,52
Yб	82	215-7	65,55	4,71	14,53	$C_{16}H_{13}N_3O_3$	65,28	4,44	14,23	0,48
Yв	70	238-9	59,18	4,25	13,06	$C_{16}H_{13}N_3O_3$	58,71	4,00	12,84	0,45
VIa	68	86-8	52,01	3,43	7,61	$C_{16}H_{13}Cl_3N_2O_2$	52,01	3,53	7,54	0,57
VIб	67	132-4	42,05	4,07	8,27	$C_{11}H_{11}Cl_3N_2O_2$	42,13	3,54	8,94	0,43
VIIa	62	205-7	68,47	4,05	9,89	$C_{16}H_{12}N_2O_3$	68,56	4,32	10,00	0,49
YIIб	66	195-7	60,38	4,45	12,76	$C_{11}H_{10}N_2O_3$	60,54	4,62	12,84	0,33
YIII	44	95-7	63,26	5,53	11,14	$C_{13}H_{14}N_2O_3$	63,40	5,73	11,38	0,77

6-Бромметил-4-метил-2-фенил-5,6-дигидрофууро(2,3-d)пиримидин (II). К раствору 2,26 г (0,01 моля) I в 20 мл хлороформа прикапывают в течение 15 мин раствор 1,6 г (0,01 моля) брома в 10 мл ацетона и кипятят 3-4 ч. Выпавшие кристаллы гидробромида II фильтруют, растворяют в 20 мл этанола, добавляют 5 мл 25% водного аммиака и разбавляют 50 мл воды. Выпавшие кристаллы фильтруют, сушат и перекристаллизовывают из гексана (табл.). Спектр ПМР, δ , м.д.: 8,40-7,30 м (5H, C₆H₅); 5,40-4,80 м (1H, CH); 4,00-3,70 д (2H, CH₂Br); 3,65-2,65 м (2H, CH₂); 2,25 с (3H, CH₃).

4-Метил-6-тиоцианометил-2-фенил-5,6-дигидрофууро(2,3-d)пиримидин (III). Смесь 1,5 г (5 ммоль) II, 1,4 г (10 ммоль) тиоцианата калия и 15 мл ДМФ кипятят 3-4 ч. После охлаждения выливают в 100 мл воды, выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают из этанола (табл.). Мол.вес 283 (масс-спектрометрически).

4,6-Диметил-2-фенилфууро(2,3-d)пиримидин (IVa). К раствору 0,23 г (0,01 моля) натрия в 30 мл этанола добавляют 3,1 г (0,01 моля) II и кипятят 3-4 ч. Отгоняют этанол, к остатку добавляют 30 мл воды и экстрагируют хлороформом (2×20 мл). Хлороформный слой сушат хлористым кальцием и после отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из гексана (табл.). ПМР спектр, δ , м.д.: 8,30-7,30 м (5H, C₆H₅); 6,60 м (1H, CH); 2,55 с (3H, C⁴-CH₃); 2,40 с (3H, C⁶-CH₃).

2-Замещенные 6-метил-4-(2-п-нитрофенил)винилфууро(2,3-d)пиримидины (Va-в). Смесь 0,01 моля соответствующего IVa-в [1-4], 1,4 г (0,01 моля) п-нитробензальдегида и 1,02 г (0,01 моля) уксусного ангидрида нагревают при 135-140°C 2 ч. Охлаждают до 50-60°C, добавляют 30 мл этанола, выпавшие после охлаждения кристаллы фильтруют и сушат (табл.). Мол.вес: Va-357; Vб-295; Vв-327 (масс-спектрометрически).

2-Замещенные 6-метил-4-(3',3',3'-трихлорметил-2'-гидроксипропилфууро(2,3-d)пиримидины VIa,б. Смесь 0,01 моля соответствующего IVa,б и 2 г хлоральгидрата нагревают при 100°C 1 ч. Затем добавляют еще 2 г хлоральгидрата и продолжают нагревание в течение 1 ч. Остаток растворяют при нагревании в 5-10 мл этанола и оставляют на 12 ч. Выпавшие кристаллы фильтруют, сушат (табл.). Спектр ПМР, δ , м.д.: VIa — 8,30-7,20 м (5H, C₆H₅); 6,20 м (1H, C⁵-H); 4,70 м (1H, CH-OH); 3,70-3,00 м (2H, CH₂); 2,35

с (3H, CH₃). VIб — 6,70 м (1H, C⁵-H); 4,60 м (1H, CH-OH); 3,70-3,00 м (2H, CH₂); 2,62 с (3H, C⁶-CH₃); 2,42 с (3H, C²-CH₃).

2-Замещенные 6-метилфуоро(2,3-d)пиримидил-4-акриловые кислоты VIIа,б. К раствору 0,01 моля соответствующего VIа,б в 15 мл этанола добавляют раствор 1,6 г (0,04 моля) гидроксида натрия в 5 мл воды и нагревают при 70°С 5 мин. По окончании экзометрической реакции отгоняют этанол, добавляют 25 мл воды, фильтруют, маточник экстрагируют хлороформом (2×15 мл) и водный слой подкисляют конц. соляной кислотой до pH 3. Выпавшие кристаллы фильтруют, сушат (табл.). Мол. вес. VIIб — 218 (масс-спектрометрически). ПМР спектры, δ, м.д.: VIIа — 8,30-7,40 м (5H, C₆H₅); 7,25 к (2H, CH=CH); 6,95 м (1H, C⁵-H); 2,42 с (3H, CH₃). VIIб — 7,30 к (2H, CH=CH); 6,87 м (1H, C⁵-H); x2,62 с (3H, C⁶-CH₃); 2,51 с (3H, C²-CH₃).

Этиловый эфир 2,6-диметилфуоро(2,3-d)пиримидил-4-акриловой кислоты VIII. Смесь 2,18 г (0,01 моля) IVб, 30 мл этанола и 5 капель конц. серной кислоты кипятят 20-22 ч. Отгоняют растворитель, к остатку добавляют 30 мл 5% раствора гидроксида натрия, кристаллы фильтруют и перекристаллизовывают из этанола (табл.). ПМР спектр, δ, м.д.: 7,20 к (2H, CH=CH); 7,05 м (1H, C⁵-H); 4,27 к (2H, CH₃-CH₂); 2,62 с (3H, C⁶-CH₃); 2,48 с (3H, C²-CH₃); 1,30 т (3H, CH₂-CH₃).

ՈՐՈՇ ՖՈՒՐՈ(2,3-d)ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ, ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԵՎ ՀԱԿԱՔԱՂՅԱԵՂԱՅԻՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Է. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Գ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ, Հ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ֆ. Գ. ԱՐՍԵՆՅԱՆ, Բ. Տ. ԳԱՐԻԲՋԱՆՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕՀԱՆՋԱՆՅԱՆ

5-Ալիլ-6-հիդրօքսիպիրիմիդինի համապատասխան ածանցյալի բրոմացմամբ ստացված է 6-բրոմմեթիլ-4-մեթիլ-2-ֆենիլ-5,6-դիհիդրֆուրո(2,3-d) պիրիմիդին: 6-բրոմմեթիլ ածանցյալը վեր է ածված 6-թիոցիանոմեթիլ- և 6-մեթիլ ածանցյալների: 2-Տեղակալված 4,6-դիհիդրֆուրո(2,3-d) պիրիմիդինների և 4-նիտրոբենզալդեհիդի կամ քլորալդեհիդի հետ փոխազդեցությամբ ստացված են համապատասխան 4-(պ-նիտրոֆենիլ)-վինիլ- և 4-(2-կարբօքսի)-վինիլ-6-մեթիլֆուրո(2,3-d) պիրիմիդիններ: Ուսումնասիրված է ստացված նյութերի հակաքաղցկեղային ազդեցությունը:

SYNTHESES, CHEMICAL AND ANTITUMOR PROPERTIES OF SOME FURO (2,3-d)PYRIMIDINES

V. E. KHACHATRYAN, S. G. ISRAELYAN, G. M. STEPANYAN,
F. G. ARSENYAN, B. T. GARIBJANYAN and R. G. MELIK-OHANJANYAN

6-Bromomethyl-4-methyl-2-phenyl-5,6-dihydrofuro(2,3-d)-pyrimidine was obtained by bromination of appropriate 5-allyl-6-hydroxypyrimidine, which was

synthesized by condensation of benzamidine with ethyl of allylacetic acid. 6-Bromomethyl analogie was converted to 6-thiocyanomethyl derivative by the action of potassium thiocyanate in DMF. Reaction of 6-bromomethyl-4,6-dimethylfuro(2,3-d)pyrimidine with sodium ethylate gives 2-phenyl-4,6-dimethylfuro(2,3-d)pyrimidine.

2 substituted 4-(p-nitrofenyl)vinyl- and 4-(2-carboxy)-vinyl-6-methylfuro(2,3-d)pyrimidines were obtained by interaction of 2-phenyl- and recently synthesized 2-methyl and 2-methyltio-4,6-dimethylfuro(2,3-d)pyrimidines with p-nitrobenzaldehyde or chloralhydrate. Structure of these compounds was proved by NMR- and mass spectroscopy.

Investigation of biological activity of the synthesized compounds showed low toxicity and moderate antitumor activity on Sa-45 experimental tumor.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мелик-Оганджян Р.Г., Гапоян А.С., Хачатрян В.Э., Мирзоян В.С., Манукян Ж.С., Папоян С.А. // Арм.хим.ж., 1980, т.33, №12, с.1020.
- [2] Гапоян А.С., Фаградян С.А., Мирзоян В.С., Хачатрян В.Э. Тезисы докладов VI Молодежной конференции по природным и синтетическим физиологически активным соединениям, Ереван, 1982, с.62.
- [3] Мелик-Оганджян Р.Г., Хачатрян В.Э., Данагулян Г.Г., Гапоян А.С., Фаградян С.А., Мирзоян В.С. // Химиотерапия опухолей в СССР, 1983, вып.38, с.33.
- [4] Гапоян А.С., Мирзоян В.С., Хачатрян В.Э., Мелик-Оганджян Р.Г., // Арм.хим.ж., 1988, т.41, №6, с.339.
- [5] Чернов В.А. Методы экспериментальной химиотерапии. М., Медицина, 1971, с.357.
- [6] Экспериментальная оценка активности противоопухолевых препаратов в СССР и США. М., Медицина, 1980.

СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ
N¹-(БЕНЗИЛИДЕН- И ЭТИЛИДЕН)ГИДРАЗИДОВ 2-ГИДРОКСИ-
И 2-ФЕНИЛ-6-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛПИРИМИДИЛ-5-
УКСУСНЫХ КИСЛОТ

В. Э. ХАЧАТРЯН, С. Г. ИСРАЕЛЯН, Г. М. СТЕПАНЯН, Ф. Г. АРСЕНЯН,
Б. Т. ГАРИБДЖАНИЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНИЯН

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

Поступило 2 V 1996

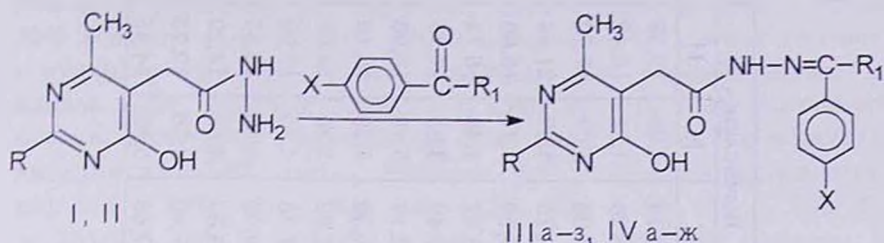
Синтезирован ряд N¹-(бензилиден- и этилиден)гидразидов 2-гидрокси- и 2-фенил-6-гидрокси-4-метилпиримидил-5-уксусных кислот и изучена их противоопухолевая активность.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

В продолжение исследований [1] по поиску малотоксичных противоопухолевых соединений в ряду производных пиримидил-5-уксусных кислот предпринят синтез гидразидогидразинов 2 замещенных 6-гидрокси-4-метилпиримидил-5-уксусных кислот III, IV. Исходные гидразиды I, II, полученные известными методами [2,3], вводились в реакцию с ароматическими альдегидами или кетонами в среде водного эталона или ДМФ в присутствии каталитических количеств соляной кислоты. При этом с высокими выходами образуются соединения IIIa-з, IVa-ж.

Чистота и индивидуальность полученных соединений установлена ТСХ и элементным анализом. Строение подтверждено данными ИК, ПМР и масс-спектрометрии. В масс-спектрах соединений III, IV присутствуют пики молекулярных ионов, а

также ряд характеристических ионов, однозначно подтверждающих их строение.



I. R=OH II. R=C₆H₅ III. R=OH; R₁=H; X=H(a), f(б), OCH₃(в), NO₂(г); R₁=CH₃; X=H(д), Cl(е), Br(ж), OCH₃(з). IV. R=C₆H₅; R₁=H; X=H(a), OCH₃(б), NO₂(в); R₁=CH₃, X=H(г), Cl(д), Br(е), OCH₃(ж).

Острая токсичность и противоопухолевая активность соединений IIa-3, IVa-ж исследована по известным методам [4,5]. Установлено, что среди изученных веществ наиболее токсичны соединения IIa,б (ΔD_{100} 1500 мг/кг), токсичность же остальных не превышает 2000 мг/кг. Опыты показали, что большинство соединений проявляет умеренную противоопухолевую активность в отношении саркомы-45 и саркомы-37, угнетая их рост на 37-67%, и оказывает слабое терапевтическое действие на рост КСУ (Т 30-55%). Наиболее активными в отношении указанных опухолей оказались соединения IIб и IVе, вследствие чего их действие было изучено на ZZC и гемоцитобластозе Za. В терапевтических дозах соединение IIIб угнетает рост ZZC на 39%, а IVе — на 89%, однако оба вещества неэффективны в отношении гемоцитобластоза Za (СПЖ=О).

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе "MX-1303" с прямым вводом образца в ионный источник при температуре напуска на 25-30°C ниже температуры плавления исследуемых соединений и энергии ионизации 30 эВ. ПМР спектры сняты в виде 7% растворов в дейтеро-ДМСО на спектрометре "Varian T-60" с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон ТМС. ИК спектры сняты на приборе "UR-20" в виде таблеток с KBr. ТСХ проводилась на пластинах "Силуфол УФ-254" в системах этилацетат-метанол 3:2 (IIIa-3) и 20:1 (IVa-ж), проявление в УФ свете.

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С
IIIa	76	275-7
IIIб	80	320-2
IIIв	79	168-71
IIIг	78	323-5
IIIд	80	330-2
IIIе	72	св.340
IIIж	89	св.340
IIIз	73	326-8
IVa	77	295-7
IVб	83	310-2
IVв	87	св.340
IVг	80	293-5
IVд	76	298-300
IVе	79	505-7
IVж	77	265-7

Таблица

Соединения IIIa-з, IVa-ж

Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Rf
C	N	H		C	N	H	
58,84	4,34	19,00	$C_{14}H_{14}N_4O_3$	59,74	4,89	19,58	0,61
55,46	4,38	18,21	$C_{14}H_{13}FN_4O_3$	55,26	4,27	18,42	0,65
57,51	4,81	17,44	$C_{15}H_{16}N_4O_4$	56,96	5,07	17,72	0,64
50,38	5,54	21,90	$C_{14}H_{13}N_4O_5$	50,75	5,99	21,14	0,63
60,20	5,85	18,48	$C_{15}H_{16}N_4O_3$	59,99	5,37	18,66	0,62
53,94	4,34	16,52	$C_{15}H_{15}ClN_4O_3$	53,82	4,48	16,74	0,58
48,04	3,74	14,46	$C_{15}H_{15}BrN_4O_3$	47,49	3,95	14,78	0,57
57,99	5,26	16,70	$C_{16}H_{18}N_4O_4$	58,17	5,49	16,96	0,60
69,43	5,56	16,21	$C_{20}H_{18}N_4O_2$	69,36	5,20	16,18	0,45
67,28	5,02	14,70	$C_{21}H_{20}N_4O_3$	67,02	5,36	14,89	0,44
61,58	4,62	17,60	$C_{20}H_{17}N_5O_4$	61,38	4,35	17,90	0,47
69,65	5,62	15,65	$C_{21}H_{20}N_4O_2$	69,99	5,59	15,55	0,57
63,50	5,04	14,39	$C_{21}H_{19}ClN_4O_2$	63,87	4,85	14,19	0,55
57,34	4,39	12,86	$C_{21}H_{19}BrN_4O_2$	57,40	4,36	12,75	0,58
67,40	5,81	14,30	$C_{22}H_{22}N_4O_3$	67,68	5,68	14,35	0,51

N¹-(Бензилиден- и этилиден)гидразиды 2-гидрокси- и 2-фенил-6-гидрокси-4-метилпиримидил-5-уксусных кислот IIIa-з, IVa-ж. К горячему раствору 0,01 моля гидразида I, II в 75 мл 50% водного этанола или ДМФ добавляют 0,01 моля соответствующего ароматического альдегида или кетона, затем 10 капель конц. соляной кислоты и кипятят 5-10 мин. Выпавший осадок фильтруют, промывают спиртом и сушат. Перекристаллизация из ДМФ (табл.). Мол.вес. (M⁺, масс-спектрометрически): IIIa — 286, IIIб — 304, IIIг — 298, IIIг — 298, IIIд — 300, IIIе — 335/337, IVa — 346, IVг — 360, IVж — 390. ПМР спектры, δ, м.д.: IIIж — 7,80-7,20 κ (4H, C₆H₄), 3,80 с (2H, CH₂), 3,30 с (1H, NH-N), 2,20 с (3H, C⁴-CH₃), 1,95 с (3H, N=C-CH₃). IVб — 8,80 с (1H, N=CH), 8,20-7,30 м (5H, C₆H₅), 7,45-6,70 κ (4H, C₆H₄), 3,70 с (3H, OCH₃), 3,40 с (1H, NHN), 3,20 с (2H, CH₂), 2,20 с (3H, CH₃). IVд — 8,30-7,50 м (5H, C₆H₅), 7,90-7,36 м (4H, C₆H₄), 3,60 с (1H, NHN), 3,20 с (2H, CH₂), 2,20 с (6H, CH₃; N=C-CH₃). ИК спектры, ν, см⁻¹: IIIв,е,з — 1250 (OCH₃, IIIв,з), 1510 (C=C, аром.), 1550-1600 (C=C, C=N аром.), 1610 (C=NNH), 1680 (CH₂CO, C²=O, C₆=O), 1720 (C²=O, C⁶=O), 3100-3200 (NH). IVб,в,е — 1250 (OCH₃, IVб), 1350 (NO₂, IVв), 1510 (C=C, аром.), 1550 (C=C, C=N, аром.), 1600 (C=NNH), 1680 (CH₂CO), 1720 (C⁶=O), 3150-3200 (NH).

2-ՀԻԴՐՕՔՍԻԻ ԵՎ 2-ՖԵՆԻԼ-6-ՀԻԴՐՕՔՍԻ-4-ՄԵԹԻԼ ՊԵՐԻՄԻԴԻԼ-5-ՔԱՅԱՍԱԹԻՈՒՆԵՐԻ N¹-(ՔԵՆՉԻԼԻԳԵՆ- ԵՎ ԷԹԻԼԻԳԵՆ) ՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԻ ՍՏՅՈՒՄԸ ԵՎ ՀԱԿԱՔԱՂՅԿԵՂԱՅԻՆ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Է. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Գ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ, Հ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ԱՐՍԵՆՅԱՆ,
Բ. Տ. ԳԱՐԻԲՅԱՆՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕՀԱՆՅԱՆՅԱՆ

Ստացված է 2-Հիդրօքսի- և 2-Ֆենիլ-6-Հիդրօքսի-4-մեթիլպիրիմիդիլ-5-քացախաթթվաների N¹-(քենզիլիդեն- և էթիլիդեն) հիդրազիդների շարք և ուսումնասիրված է նրանց հակաքաղցկեղային ազդեցությունը:

SYNTHESES AND ANTITUMOR ACTIVITY OF N¹-(BENZYLIDENE- AND ETHYLIDENE)HYDRAZIDES OF 2-HYDROXY- AND 2-PHENYL-6-HYDROXY-4-METHYLPYRIMIDYL-5-ACETIC ACIDS

V. E. KHACHATRYAN, S. G. ISRAELYAN, G. M. STEPANYAN, F. G. ARSENYAN,
B. T. GARIBJANYAN and R. G. MELIK-OHANJANYAN

The series of N¹-(benzylidene- and ethylidene)hydrazides of 2-hydroxy- and 2-phenyl-6-hydroxy-4-methylpyrimidyl-5-acetic acids were synthesised by the reaction of appropriate hydrazides with aromatic aldehydes or ketones in ethanol or

DMF in the presence of catalytic amounts of concentrated hydrochloric acid. The structure of newly obtained compounds was proved by UR-, NMR- and mass spectroscopy.

Toxicity and antitumor activity of these compounds was investigated. The majority of them showed low toxicity and moderate antitumor activity on Sa-45, Sa-37, WCS experimental tumors. The p-fluorobenzylidene hydrazide of metacyl-5-acetic acid and p-bromoethylidene hydrazide of 2-phenyl-4-hydroxy-6-methylpyrimidyl-5-acetic acid were the most active compounds. These substances showed moderate activity on LLC and was non-effective against La hemocytoblastose.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачатрян В.Э., Израелян С.Г., Мирзоян В.С., Меляк-Оганджян Р.Г., Алавердова Л.Г., Охания В.М., Папоян С.А. // Химиотерапия опухолей в СССР, 1988, вып.52, с.141.*
- [2] *Caldwell W.T., Ziegler W.M. // J.Am.Chem.Soc., 1936, №8, p.1749.*
- [3] *Santilly A.A., Scotese A.C., Kim D.H. // J.Het.Chem., 1975, v.12, p.1291.*
- [4] *Чернов В.А. Методы экспериментальной химиотерапии, М., Медицина 1971, с.357.*
- [5] *Экспериментальная оценка активности противоопухолевых препаратов в СССР и США, М., Медицина, 1980.*

N-ЗАМЕЩЕННЫЕ СУЛЬФОНИЛЦИАНАМИДЫ

В. В. ДОВАЛТЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

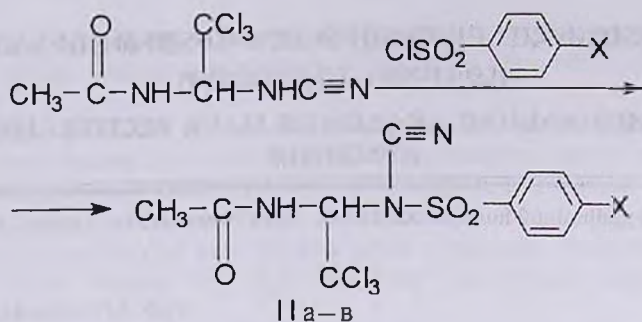
Поступило 15 IX 1997

Действием сульфохлоридов на 1-цианамино-2,2,2-трихлорэтиламин уксусной кислоты и 2-цианамино-4,6-бис-метокси-*симм*-триазин в присутствии щелочи синтезированы N-замещенные сульфонилцианамиды. Один из них получен также взаимодействием хлорида триметил-4,6-бис-метокси-*симм*-триазилил-2-аммония с сульфонилцианамидом в щелочной среде.

Библ. ссылок 6.

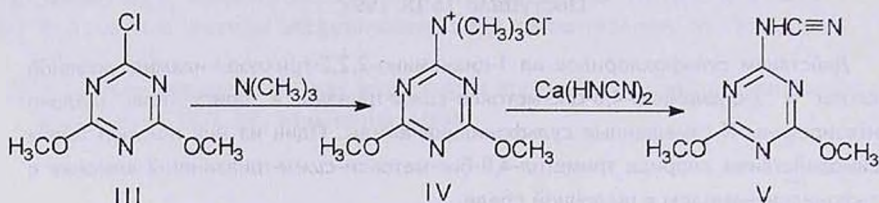
В развитие предыдущих исследований по синтезу сульфон-амидов [1,2] и в плане поиска новых физиологически активных соединений нами синтезированы N-замещенные N-сульфонил-цианамиды, в том числе содержащие трихлорэтильную группу или *симм*-триазиновое кольцо, которые, как известно, являются основными структурными фрагментами многих пестицидов [3-5].

Одним из основных путей синтеза этого ряда соединений может быть сульфонилирование производных цианамида сульфохлоридами. Нами показано, что несмотря на наличие двух NH амидных функций, ранее полученный 1-цианамино-2,2,2-трихлорэтиламин уксусной кислоты [6] (1) с арилсульфохлоридами в присутствии щелочи реагирует региоселективно — исключительно по месту NH группы цианамидного фрагмента, приводя к N-циан-N(1-ацетиламино-2,2,2-трихлорэтил) сульфон-амидам IIa-в.

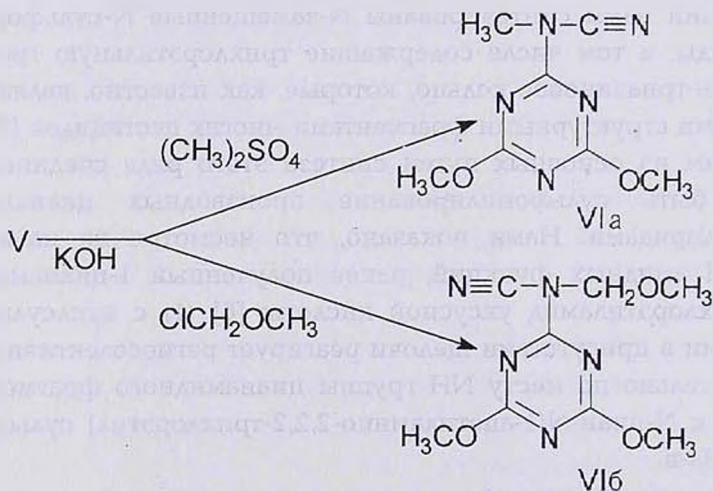


II а, x = CH₃; II б, x = Cl; II в, x = NHCOCH₃

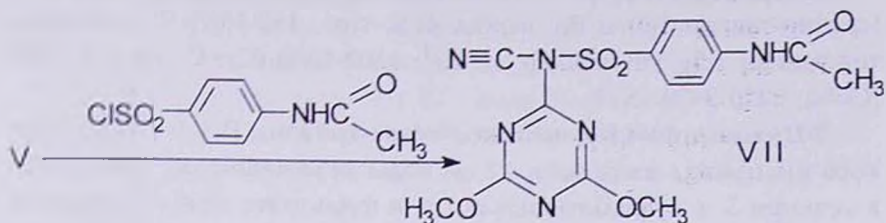
Нами осуществлено также сульфохлорирование 2-цианамин-4,6-бис-метокси-симм-триазина (V), полученного превращением 2-хлор-4,6-бис-метокси-симм-триазина (III) в четвертичную аммониевую соль IV с последующим цианаминированием.



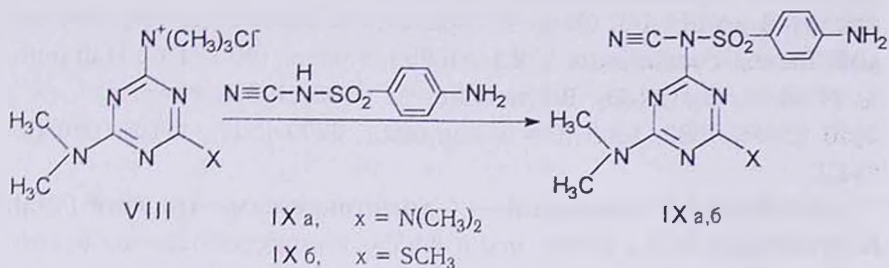
В первую очередь показано, что соединение V в виде калиевой соли легко алкилируется диметилсульфатом и монохлордиметиловым эфиром с образованием соответствующих продуктов алкилирования VIa,б.



Поскольку названный хлорэфир обладает примерно такой же реакционной способностью, как и хлорангидриды карбоновых кислот, то условия метоксиметилирования соединения V оказались оптимальными и для его сульфонилирования.



Разработан альтернативный путь синтеза аналогов соединения VII взаимодействием аммониевых солей VIII с N-сульфонилцианамидом в присутствии щелочи.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-10" в вазелиновом масле, спектр ПМР — на приборе "Mercury-300", ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", элюент — ацетон-гексан (1:2), проявление 2%AgNO₃ + 2%БФС + 4% лимонной кислоты.

N-Циан-N-(1-ацетиламино-2,2,2-трихлорэтил)арилсульфонамиды IIa-в. К 0,33 г (0,005 моля) 84,5% порошкообразного едкого кали прибавляют 20 мл ацетона и при охлаждении льдом прибавляют 1,5 г (0,005 моля) 1-цианамин-2,2,2-трихлорэтиламина уксусной кислоты (1). Перемешивают 30 мин и при охлаждении льдом по порциям прибавляют 0,005 моля арилсульфохлорида. Перемешивают 30 мин при охлаждении, затем 2-3 ч при комнатной температуре и оставляют на ночь. Отфильтровывают, удаляют ацетон, осадок обрабатывают водой и отфильтровывают. Выход соединения IIa 1,1 г (57,8%), т.пл. 107-108°, Rf

0,36 (ацетон-гексан 1:2). Найдено, %: Cl 28,06; N 9,75; S 7,7. $C_{12}H_{12}Cl_3N_3SO$. Вычислено, %: Cl 27,7; N 9,31; S 8,3. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1500-1600 ($C=C$), 2210 ($C\equiv N$), 3290, 3330 (NH).

Аналогично получены IIб, выход 63,2%, т.пл. 117-118°, Rf 0,41 (ацетон-гексан 1:2) и IIв, выход 47%, т.пл. 152-153°, Rf 0,48 (ацетон-гексан 1:2), ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1500-1600 ($C=C$, аром.), 2220 ($C\equiv N$), 3220-3330 (NH).

2-Цианамино-4,6-диметокси-симм-триазин (V). 9 г технического цианамиды кальция в 40 мл воды перемешивают при 30-33° в течение 3 ч, отфильтровывают и к фильтрату при охлаждении ледяной водой прибавляют 3,4 г (0,018 моля) хлористого триметил-4,6-диметокси-симм-триазирил-2-аммония (IV). Смесь перемешивают 1-2 ч и оставляют на ночь при комнатной температуре, затем отфильтровывают и фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 4-5. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Выход соединения V 2,1 г (60%), т.разл. 169-171°. Найдено, %: N 38;34. $C_6H_7N_5O_2$. Вычислено, %: N 38,11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 ($C\equiv N$) 1580, 1600 ($C=N$ сопряж.), 3200 (NH), 1110, 1050 ($C-O-C$).

2-N-Метил-N-цианамино-4,6-диметокси-симм-триазин (VIa). К суспензии 0,35 г (0,005 моля) 84,5% порошкообразного едкого кали в 15 мл ацетона прибавляют 0,9 г (0,005 моля) соединения V и перемешивают при комнатной температуре 30-40 мин. К полученной соли прибавляют 0,7 г (0,006 моля) диметилсульфата и продолжают перемешивание при 35-40° в течение 2-3 ч. Отфильтровывают, из фильтрата удаляют ацетон, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Выход соединения VIa 0,7 г (80%), т.пл. 150-152° (октан), Rf 0,45 (ацетон-гексан, 5:10). Найдено, %: N 36,12. $C_7H_9N_5O_2$. Вычислено, %: N 35,89. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 ($C\equiv N$), 1580, 1600 ($C=N$ сопряж.), 1120, 1050 ($C-O-C$). ПМР спектр ($DMCO$, d6), δ , м.д.: 3,63 с (3H, NCH_3), 3,86 с (6H, $2OCH_3$).

Аналогично из 0,9 г (0,005 моля) соединения V и 0,5 г (0,006 моля) $ClCH_2OCH_3$ получено 0,6 г (52%) соединения VIб, т.пл. 90-92° (октан), Rf 0,36. Найдено, %: N 31,7. $C_8H_{11}N_5O_3$. Вычислено, %: N 31,1. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2220 ($C\equiv N$), 1580, 1600 ($C=N$), 1080, 1100 ($C-O-C$). ПМР спектр, δ , м.д.: 3,33 с (3H, OCH_3), 3,97 с (6H, $2OCH_3$), 5,2 с (2H, CH_2).

2-N-Циан-N-(п-ацетиламинобензолсульфонил)амино-4,6-бис-диметокси-симм-триазин (VII). Растворяют 0,35 г (0,005 моля)

24,5% едкого кали в 3 мл воды, прибавляют 0,9 г (0,005 моля) соединения V, перемешивают до растворения и при охлаждении ледяной водой прибавляют 1,3 г (0,005 моля) *п*-ацетиламинобензолсульфохлорида, растворенного в 10 мл ацетона. Перемешивают 1-2 ч и оставляют на ночь. К смеси прибавляют 8-10 мл воды и полученные кристаллы отфильтровывают. Выход соединения VII 0,8 г (40%), т.пл. 182-84° (бензол). Найдено, %: N 21,6. $C_{14}H_{14}N_6SO_5$. Вычислено, %: N 22,2, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2210 ($C\equiv N$), 1500, 1550 ($C=C$, $C=N$), 1130, 1260 (SO_2), 1100 ($C-O-C$), 3290 (NH), 1640 ($C=O$).

2-N-Циан-N-(*п*-аминобензолсульфонил)амино-4,6-бис-диметиламино-симм-триазин (IXa). Растворяют 0,2 г (0,005 моля) едкого натра в 5 мл воды, прибавляют 1 г (0,005 моля) сульфонилацианамида, перемешивают до растворения и при охлаждении льдом по порциям прибавляют 1,3 г (0,005 моля) хлористого триметил(4,6-бис-диметиламино-симм-триазинил-2)-аммония. Смесь перемешивают 1-2 ч, оставляют на ночь, затем прибавляют 4-5 мл воды и отфильтровывают. Выход соединения IXa 1,4 г (85%), т.пл. 180-81°, R_f 0,45. Найдено, %: N 30,60; S 9,11. $C_{14}H_{18}N_8SO_2$. Вычислено, %: N 30,93; S 8,91. R_f 0,41 (ацетон:гексан:вода, 10:10:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1490, 1550 ($C=C$, $C=N$), 1130, 1210, 1270 (SO_2), 2190 ($C\equiv N$), 3300, 3430 (NH_2).

Аналогично получено соединение IXб с выходом 80%, т.пл. 144-146°. Найдено, %: N 26,68; S 18,1. $C_{13}H_{15}N_7S_2O_2$. Вычислено, %: N 26,84; S 17,5. R_f 0,35 (ацетон:гексан:вода, 10:10:1). ИК спектр, δ , cm^{-1} : 2220 ($C\equiv N$), 3300, 3400 (NH_2) 1150, 1220, 1270 (SO_2), 1500, 1550 ($C=N$, $C=C$).

N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՍՈՒԼՖՈՆԻԼՅԻՆԱՄԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԾՅԱՆ և Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Հիմքի ներկայությունը սուլֆոքլորիդների և քացախաթթվի 1-ցիանամինա-2,2,2-տրիքլորէթիլամիդի փոխազդմամբ սինթեզված են *N*-տեղակալված սուլֆոնիլցիանամիդներ: *N*-Տեղակալված սուլֆոնիլցիանամիդներ են սինթեզվել նաև 2-ցիանամինա-4,6-մեթոքսի-սիմ-տրիազինի և սուլֆոքլորիդների փոխազդմամբ: Վերջիններս ստացվել են նաև Հիմնային միջավայրում սուլֆոնիլցիանամիդի և 4,6-միս-մեթոքսի-սիմ-տրիազինիլ-2-տրիմեթիլամոնիումի քլորիդի փոխազդմամբ:

N-SUBSTITUTED SULFONYLCYANAMIDES

V. V. DOVLATYAN and E. N. HAMBARTSUMYAN

N-Substituted sulfonylcyanamides were obtained as a result of reaction of arylsulfochloride with 1-cyanamino-2,2,2-trichloroethylamide of acetic acid in the presence of base.

N-Substituted sulfonylcyanamides were synthesized also by reaction of 2-cyanamino-4,6-bis-methoxy-S-triazine with arylsulfochlorides in the presence of base.

It has been shown that 2-cyanamino-4,6-bis-methoxy-S-triazines are easily alkylated by action of dimethylsulfate or monochlorodimethylether resulting in the formation of corresponding product of alkylation.

These sulfonylcyanamides were obtained also by the reaction trimethyl-4,6-bis-methoxy-S-triazinyl-2-ammonium chloride with arylsulfonylcyanamide in basic medium.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Довлатян В.В. // Арм.хим.ж., 1991, т.44, №2, с.117.
- [2] Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Довлатян В.В. // Арм.хим.ж., 1990, т.43, №9, с.581.
- [3] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с.665.
- [4] Довлатян В.В. // Изв. АН Арм.ССР, ХН, 1964, т.17, №2, с.220.
- [5] Довлатян В.В., Костанян Д.А. // Арм.хим.ж., 1966, т.19, №1, с.59.
- [6] Довлатян В.В., Атурян М.М., Костанян Д.А. // Арм.хим.ж., 1983, т.36, №5, с.323.

К ВОПРОСУ О-АЛКИЛИРОВАНИЯ ЭТАНОЛАМИНА

В. В. ДОВАТЯН, Ф. В. АВЕТИСЯН, О. О. АТТАРЯН,
Р. А. ГЕВОРКЯН, Ф. С. КИНОЯН и Дж. А. МЕЦБУРЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

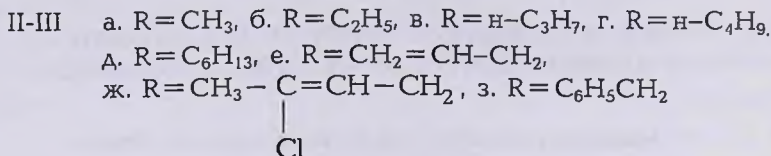
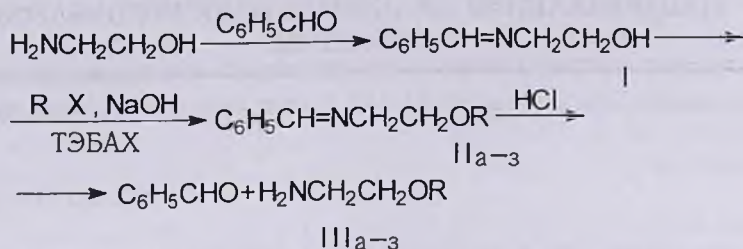
Поступило 15 IX 1997

В условиях межфазного катализа проведено алкилирование N-2-гидрокси-этилбензальдимины. Полученные при этом N-2-алкоксиэтилбензальдимины гидролизованы до 2-алкоксиэтиламинов. Показано, что при действии *n*-толуолсульфохлорида на N-2-гидроксиэтилбензальдимин в среде пиридина образуется производное оксазолидина.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Этаноламин и его производные, как известно, входят в состав многих важных природных веществ и лекарственных препаратов. поэтому в плане поиска новых физиологически потенциально активных соединений определенный интерес могли представить О-алкилированные этаноламины и продукты, полученные на их основе. Основным способом получения алкоксиэтиламинов можно считать действие спиртов на этиленмин [1]. Они получают также взаимодействием гидробромида 2-бромэтиламина с алкоголями спиртов или алкилированием этаноламина галоидными алкилами в условиях межфазного катализа [2,3]. При этом, однако, выходы низкие. Исходя из целесообразности получения алкоксиэтиламинов из доступного этаноламина нами разработан новый метод его алкилирования, сущность которого заключается в защите аминогруппы бензальдегидом с последующими алкилированием полученного N-2-

гидроксиэтилбензальдимины (I) и гидролизом образующихся N-2-алкоксиэтилбензальдиминов IIa-з.



Взаимодействие соединения I с галогенидами подробно исследовано на примере бензилирования в присутствии межфазного катализатора триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ). Изучением влияния различных факторов на выходы соединения IIз установлены оптимальные условия его образования, оказавшиеся приемлемыми и для остальных соединений II. Нами осуществлено также взаимодействие п-толуолсульфохлорида с имином I в пиридине. При этом получен 2-фенил-3-п-толуолсульфонил-1,3-оксазолидин (IV), чего можно было ожидать исходя из данных литературы, свидетельствующих об образовании производных 1,3-оксазолидина при взаимодействии хлорангидридов кислот с соединениями типа I.

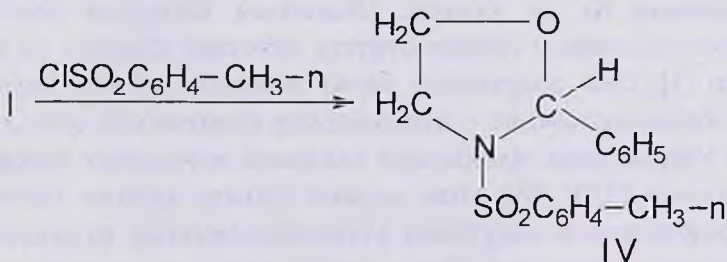


Таблица 1

N-2-Алкоксиэтилбензальдимины Па-ж

Соединение	R	Выход, %	Т.кип., °C	n_D^{20}	ИК спектры, γ , cm^{-1}
П а	CH ₃	70,5	120-23/10 мм	1,5360	1645(C=N), 1580, 1500 (аром), 1110, 1070 (C—O—C)
П б	C ₂ H ₅	81,3	128-30/10 мм	1,5240	1650 (C=N), 1585, 1500 (аром), 1120-1110 (C—O—C)
П в	n-C ₃ H ₇	81	128-32/6 мм	1,5210	1650 (C=N), 1580, 1505 (аром), 1110, 1070 (C—O—C)
П г	n-C ₄ H ₉	80,4	133-37/10 мм	1,5250	1645 (C=N), 1580, 1500 (аром), 1110, 1070 (C—O—C)
П д	n-C ₆ H ₁₃	75,4	118-20/1 мм	1,5110	1645 (C=N), 1580, 1500 (аром), 1110, 1070 (C—O—C)
П е	C ₃ H ₅	76,7	87-92/1 мм	1,5380	3100, 3030, 1640 (—CH=CH ₂), 1650 (C=N), 1580, 1500 (аром), 1110, 1070 (C—O—C)
П ж	C ₄ H ₆ Cl	79,3	145-55/1 мм	1,5460	1660 (C=C), 1650 (C=N), 1580, 1505 (аром), 1110, 1070 (C—O—C)

N-2-Алкоксиэтилбензальдимины IIIа-ж

Соединение	R	Выход, %	Т.кип., °C	n_D^{20}	ИК спектры, γ , cm^{-1}	ПМР, (CCl ₄), σ , м.д.
III а	CH ₃	71,6	94-96	1,4230		
III б	C ₂ H ₅	80	100-108	1,4110		
III в	п-C ₃ H ₇	73	127-29	1,4180		
III г	п-C ₄ H ₉	71	150-52	1,4200		
III д	C ₆ H ₁₃	70	102-103/43 мм	—	3380, 3300 (NH ₂), 1110, 1070 (C—O—C)	1,2с (2H, NH ₂), 0,93т (3H, CH ₃), 1,37м (8H, CH ₂) ₄ , 2т (2H, NCH ₂), 8,3м (4H, CH ₂ OCH ₂)
III е	C ₃ H ₅	80	40-45/25 мм	1,1440	3400, 3300 (NH ₂), 3100, 3030, 1640, 990, 920, (—CH=CH ₂)	1,33с (2H, NH ₂), 2,5т (2H, NCH ₂), 3,63м (4H, CH ₂ OCH ₂), 5,4м (3H, CH=CH ₂)
III ж	C ₄ H ₅ Cl	73,5	45-48/1 мм	1,4700	3380, 3320 (NH ₂), 1660 (C=C), 1130 (C—O—C)	1,2с (2H, NH ₂), 1,75д (3H, CH ₃), 2,75т (2H, NCH ₂), 3,50т (2H, OCH ₂), 4,1м (2H, OCH ₂ CH=), 5,65 м (1H, CH=CCl)

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "Specord UR-75" в вазелиновом масле и в тонком слое, масс-спектры — на приборе "МХ-1303" с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизации 50 эВ; спектры ПМР — на спектрометре "Mercury-300". ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", элюент — ацетон-гептан, 1:1 или 1:2, проявление 2% $\text{AgNO}_3 + 0,4\%$ ВФС + 4% лимонной кислоты.

Соединение I получено по прописи [4].

2-N-Бензилоксиэтилбензальдимин (II_3). Смесь 14,9 г (0,1 моля) N-гидроксиэтилбензальдимина (I), 18,9 г (0,15 моля) бензилхлорида, 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ, 8,4 г (0,15 моля) КОН в 50 мл ацетонитрила энергично перемешивают при 70°C 3 ч. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают, удаляют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 18,4 г (76,9%) соединения II_3 с т.кип. 155-160°C/1 мм рт ст, n_D^{20} 1,5740. Найдено, %: С 80,28; Н 7,12; N 5,75. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено, %: С 80,30; Н 7,15; N 5,58. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=N), 1580 (аром), 1110, 1070 (C-O-C).

Аналогично получены остальные соединения II.

2-Бензилоксиэтиламин (III_3). К 23,9 г (0,1 моля) N-2-бензилоксиэтилбензальдимина добавляют 12 мл 36% соляной кислоты в 30 мл воды и реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 1 ч. Охлажденную смесь экстрагируют 50 мл эфира. Водный слой нейтрализуют водным раствором щелочи (8 г NaOH в 10 мл воды) и экстрагируют 50 мл хлороформа. После удаления хлороформа остаток перегоняют в вакууме. Получают 11,4 г (75,8%) 2-бензилоксиэтиламина с т.кип. 70°C/1 мм рт ст, n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,0108. Найдено, %: С 71,52; Н 8,60; N 9,25. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено, %: С 71,49; Н 8,65; N 9,26. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3380, 3320 (NH_2), 1585, 1500 (аром), 1120, 1110, 1070 (C-O-C). ПМР спектр (CCl_4), σ , м.д.: 1,25 с (2H, NH_2), 2,79 т. (2H, NCH_2 , $j = 5,7 \text{ Гц}$), 3,38 т (2H, CH_2O), 4,48 с (2H, $\text{O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$), 7,30 с (5H, C_6H_5).

Аналогично получены остальные соединения III.

Взаимодействие соединения I с *p*-толуолсульфохлоридом в среде пиридина. К 3,16 г (0,04 моля) сухого пиридина при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют незначи-

ми порциями 1,9 г (0,01 моля) *p*-толуолсульфохлорида. Смесь перемешивают при этой температуре 1 ч, затем 3 ч при комнатной температуре и добавляют 1,5 г (0,01 моля) N-2-гидрокси-этилбензальдимины (I). На следующий день смесь выливают в холодную воду, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Получают 2,4 г (80%) соединения IV. Т.пл. 134-135°. Найдено, %: N 4,4; S 10,8. $C_{16}H_{17}NO_3S$. Вычислено, %: N 4,6; S 10,5. Спектр ПМР, δ , м.д. (ацетон- D_6), 2,4 с (3H, CH_3); 3,4-3,8 м (4H, CH_2-CH_2), 6,2 с (1H, CH), 7,2-7,85 м (Ar). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600, 1500 (Ar), 1210, 1180 (C-O-C), масс-спектр, M^+ 300 (100%).

ԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ Օ-ԱԼԿԻԼՍԱՆ ՇՈՒՐՁ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Ֆ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Հ. Հ. ԱԹԱՐՅԱՆ, Ռ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ,
Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ջ. Հ. ՄԵՏԲՐՈՒՅԱՆ

N-2-Հիդրօքսիէթիլբենզալդիմինը միջֆազ կատալիզի պայմաններում ալկիլվել է և ստացված *N*-2-ալկօքսիէթիլբենզալդիմինները հիդրոլիզվել են մինչև 2-ալկօքսիէթիլամիններ: Ցույց է տրված, որ պիրիդինի միջավայրում պ-սուլֆոնատուլֆոբորորիդի և *N*-2-Հիդրօքսիէթիլբենզալդիմինի փոխադրումից ստացվում է օքսիդոլիդինի ածանցյալը:

ABOUT O-ALKYLATION OF ETHANOLAMINE

V. V. DOVLATYAN, F. V. AVETISYAN, H. H. ATARYAN, R. A. GEVORGYAN,
F. S. KINOYAN and J. H. METSBURYAN

Alkylation of ethanolamine by alkylhalogens in the conditions of interphase catalysis gives rise to alkoxyethylamines with low yields. We worked out a new method of synthesis of these amines.

The essence of this method is protection of aminogroup in ethanolamine by menzaldehyde, then to carry out alkylation of *N*-2-hydroxyethylbenzaldimine it have been formed *N*-2-alkoxybenzaldimines, which were hydrolysed. Under these condition the alkoxyethylamines have been obtained with good yields.

The reaction of this imine with the halogen compounds has been investigated on example of benzylation reaction in the presence of interphase catalyst-triethylbenzylammonium chloride.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ulrich Harger, Emanuel Pfeil und Karl-Friedrich Zanner // Ber., 1964, Bd.97(2), p.510.
- [2] Max Bergman, Reinhold Ulpts und Francico Camacho // Bez., 1922, Bd.55, p.2796.
- [3] Торосян Г.О., Авакян С.С. // Арм.хим.ж., 1987, т.40, №4, с.221.
- [4] Derme R., Hampe P., Viel C. // C.R.Acad Sch, 1967, v.265, №25, p.1952. // C.A. 1968, v.68, p.58639k.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА АЦЕТОУКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ И ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА
 α,β -ДИАЦЕТИЛЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОРАНИЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Н. А. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 II 1997

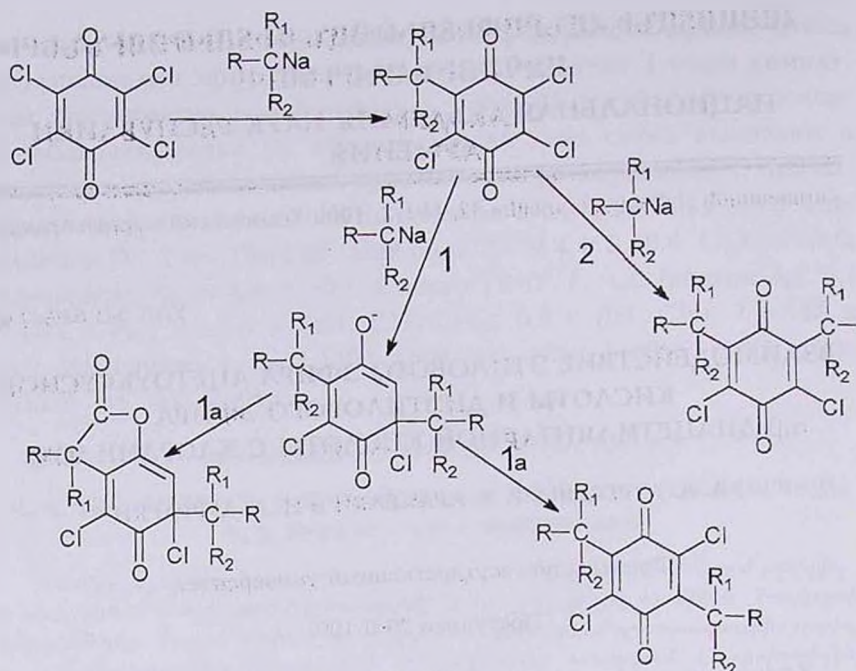
Установлено, что при взаимодействии динатриевого производного диэтилового эфира α,β -диацетилянтарной кислоты и металлических производных ацетоуксусного эфира с хлоранилом протекает реакция Михаэля с последующими либо отщеплением хлора, либо лактонизацией.

Библ. ссылок 7.

Полимеры с электроноакцепторными свойствами менее изучены по сравнению с электронодонорными полимерами. Они представляют определенный интерес в качестве электроактивных полимеров [1-3]. Исходя из этого нами была исследована реакция тетрацианэтандида, *л*-фенилен-бис-пропандинитрилида, пропандинитрилдида с хлоранилом, приводящая к соответствующим полимерам, содержащим 2,5(6)-дихлор-2,5-циклогексадиен-2,4-дион-3,6(5)диильные группы [4].

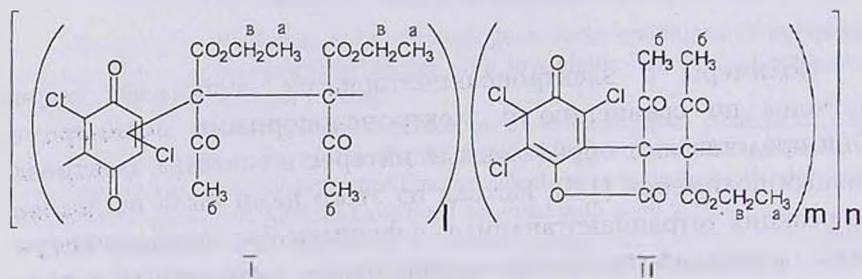
В настоящей работе осуществлены реакции диэтилового эфира α,β -диацетилянтарной кислоты (диацетоуксусного эфира) и ацетоуксусного эфира с хлоранилом.

Данные ПМР спектроскопии и элементного анализа свидетельствуют в пользу того, что при взаимодействии хлоранила с динатриевым производным диацетоуксусного эфира параллельно протекают следующие реакции:



где $R = Na^+, K^+$ или $CH_3COONa - CO_2C_2H_5$,

$R_1 = CH_3CO^-$; $R_2 = -C(=O)-OC_2H_5$.

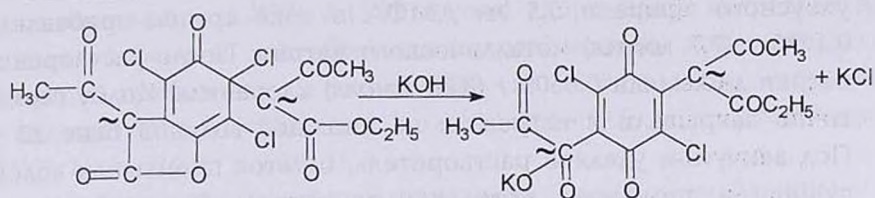


Как видно из схемы, получается поли(2,5(6)-дихлор-2,5-циклогексадиен-1,4-дион-3,6(5)-диилдиэтил-2,3-диацетилбутандиоат-2,3-диил(1)-со-7-ацетил-2,3,5-трихлор-9-оксабицикло(4,3,0)-1,5-нонадиен-4,8-дион-3,7-диилэтил-3-бутаноноат-2,2-диил (II)).

В ПМР спектре этого соединения имеются не полностью разрешенные хим. сдвиги (δ , м.д., $CDCl_3$) протонов: 1,12-1,40 (а), 2,86-3,12 (б) и 3,92-4,30 (в). Найдено, что интегральная интенсивность протонов (б) больше, чем (а) и (в). По интенсивностям

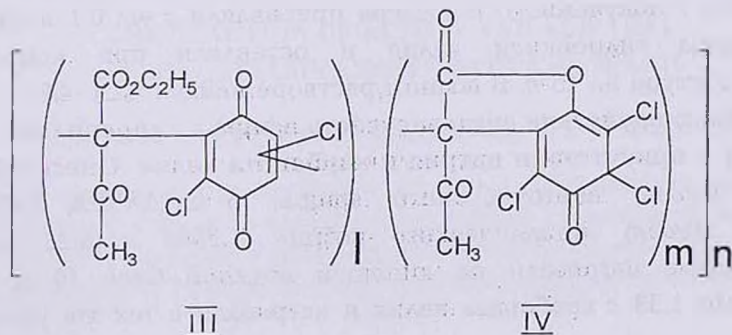
сдвигов протонов рассчитано, что количество $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -групп в полимере составляет в среднем 68 мол.% CH_3CO групп, следовательно, количество лактонных групп составит 32 мол.%. По этим данным рассчитаны в полимере $l=36$ и $m=64$ мол.%, т.е. реакция 1а протекает почти в 1,8 раз быстрее, чем реакции 1 и 2 вместе.

Правильность заключения, сделанного на основе данных ПМР, подтверждается данными элементного анализа: без учета концевых групп в продукте рассчитан %C — 47,3, найдено %C — 47,5 и 48,2. Кроме того, полимер оставлен при комнатной температуре в водном растворе KOH в течение 15 ч и определен ионный хлор в растворе. Найдено %Cl — 4,9, рассчитан %Cl — 5,3 для случая, если нижеследующая реакция протекает полностью.



ИК спектры полимеров, полученных из диацетоуксусного и ацетоуксусного эфиров, почти идентичны. В ИК спектрах (в вазелиновом масле) имеются следующие поглощения, γ , см^{-1} : 730 (C-Cl), 1020-1040, 1170 (C-O), 1310 (=C-O), 1530-1550 и 1600-1630 (хиноновое кольцо), 1710-1730 (C=O).

Согласно данным элементного анализа, полимеры, полученные из ацетоуксусного эфира и хлоранила, содержат 54 мол.% этил-3-бутанонат-2,2-диил-3,5(6)-дихлор-2,5-гексадиен-1,4-дион-2,6(5)-диильных (III) и 46 мол.% 7-ацетил-2,3,5-трихлор-9-оксацикло(4,3,0)-1,5-нонадиен-4,8-дион-3,7-диильных (IV) единиц.



Реакции сложных эфиров с хлоранилом проведены в разных условиях, в зависимости от условий реакции характеристические вязкости изменяются от 0,03 до 0,12 дЛ/г.

Экспериментальная часть

Ацетоуксусный эфир марки "ч.д.а." использовали после перегонки, диацетоуксусный эфир получали по [5] и сушили над P_2O_5 под вакуумом. Хлоранил получали и очищали по [6], растворители очищали по [7]. ИК спектры регистрировали на приборе "UR-20". ПМР спектры снимали на приборе "Тесла BS-497" с частотой 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС.

Взаимодействие динариевого производного диацетоуксусного эфира с хлоранилом. К раствору 1 г (3,8 ммоль) диацетоуксусного эфира в 5,5 мл ДМФА в токе аргона прибавляли 0,1770 г (7,7 ммоль) металлического натрия. После растворения натрия добавляли 0,9509 г (3,86 ммоль) хлоранила. Колбу герметично закрывали и нагревали на кипящей водяной бане 22 ч. Под вакуумом удаляли растворитель, остаток промывали водой, сушили и промывали петролейным эфиром. Полимер растворяли в хлороформе при нагревании и после охлаждения осаждали петролейным эфиром. Продукт высушивали под вакуумом над P_2O_5 . Полученный полимер растворяется в ДМФА, частично в эфире и спирте. Выход 1,4 г (88%). Найдено, %: С 48,1; Н 3,3; $[\eta] = 0,04$ дЛ/г в ДМФА при 25°. При повторном опыте с дополнительным нагреванием в течение 3,5 ч на масляной бане при 150° из 0,998 г (3,86 ммоль) диацетоуксусного эфира, 0,1780 г (7,74 ммоль) металлического натрия и 0,9500 г (3,86 ммоль) хлоранила получили 1,5 г (98%) продукта. Найдено, %: С 47,5; Н 3,9, $[\eta] = 0,05$ дЛ/г в ДМФА при 25°. К 0,06225 г полученного полимера прибавляли 5 мл 0,1 н водного раствора гидроокиси калия и оставляли при комнатной температуре на 15 ч. В водном растворе найден %Cl -4,9.

Взаимодействие ацетоуксусного эфира с хлоранилом:

а) в присутствии натрия и карбоната калия. Смесь 0,6846 г (5,23 ммоль) ацетоуксусного эфира, 5 мл ДМФА, 0,12045 г (5,24 ммоль) металлического натрия, 1,2900 г (5,28 ммоль) хлоранила нагревали на кипящей водяной бане 10 ч, прибавляли 1,33 г карбоната калия и нагревали в тех же условиях

25 °C, при 120° — 4 ч. Реакционную смесь фильтровали, осадок промывали ДМФА, затем часть растворителя удаляли и полимер осаждали эфиром. Из раствора в ДМФА полимер также переосаждали эфиром. Выход 1,3 г (84%), $[\eta] = 0,05$ дЛ/г в ДМФА при 25°. Найдено, %: С 44,2; Н 2,5.

б) в присутствии карбоната калия. Смесь 5 ммоль хлоранила, 5 ммоль ацетоуксусного эфира, 5 мл ДМФА и 2,1 г карбоната калия нагревали на кипящей водяной бане 48 ч. Полимер переосаждали из раствора в ДМСО смесью эфир-бензол. Выход 1,4 г (95%), $[\eta] = 0,12$ дЛ/г в ДМФА при 25°. Найдено, %: С 44,2; Н 2,4.

в) в присутствии этилата натрия. В атмосфере аргона 0,4410 г (10,6 ммоль) металлического натрия растворяли в 40 мл абс. этилового спирта, прибавляли 0,5530 г (5,04 ммоль) ацетоуксусного эфира, 1,2351 г (5,02 ммоль) хлоранила и нагревали на водяной бане 40 ч с обратным холодильником, затем отгоняли спирт, прибавляли 5 мл ДМФА и нагревали на кипящей водяной бане 24 ч. Выход 1,1 г (75%), $[\eta] = 0,07$ дЛ/г в ДМФА при 25°. Найдено, %: С 45,0; Н 3,1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Армянского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-413).

ԱՅԵՏՈՔԱՅԱԽԱԹԹՎԻ ԷԹԻԼԵՍԹԵՐԻ ԵՎ α,β -ԴԻԱՅԵՏԻԼՍԱԹԱԹՎԻ ԴԻԷԹԻԼԵՍԹԵՐԻ ՓՈԽԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐԱՆԻԼ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Գտնվել է, որ ացետոքացախաթթվի էթիլէսթերի և $\alpha\beta$ -դիացետիլսաթաթթվի դիէթիլէսթերի նատրիումական ածանցյալների փոխազդեցությունը քլորանիլի հետ տեղի է ունենում համաձայն Միլսայի ռեակցիայի և ուղեկցվում է կամ քլորիդ-իոնի անջատմամբ, կամ լակտոնային ցիկլի առաջացմամբ:

THE REACTION OF AETHYL AND ADIETHYL α,β -DIACETYSUCCINATE WITH CHLORANIL

A. H. DURGARYAN, R. H. ARAKELYAN and N. A. DURGARYAN

The reaction of ethyl acetoacetate and diethyl α,β -diacetylsuccinate sodium derivatives with chloranil lead to poly(2,5(6)-dichloro-2,5-cyclohexadien-1,4-dion-3,6(5)-diyl-1,2-diacetyl-1,2-diethoxycarbonyl ethylene-co-7-acetyl-2,3,5-trichloro-9-oxabicyclo[4,3,0]-1,5-nonadien-4,8-dion-3,7-diyl acetylenethoxycarbonylmethylene).

Polymers obtained from ethyl acetoacetate and chloranil contains 54 mol% of acetylenethoxycarbonyl ethylene-3,5(6)-trichloro-2,5-hexadien-1,4-dien-2,6(5)-diyle and 46 mol% of 7-acetyl-2,3,5-trichloro-9-oxabicyclo[4,3,0]-1,5-nonadien-4,8-dien-3,7-diyle unites.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Shuchida E., Abe K.* // Adv.Polym.Sci., 1987, v.45, p.113.
- [2] *Хидекель М.Л., Тодрес З.В.* // ЖВХО им.Менделеева, 1978, т.23, №5, с.483.
- [3] *Mulveney J.E., Brand R.A.* // Macromolecules, 1980, v.13, №2, p.244.
- [4] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Шагинян К.С.* // ВМС, А, 1990, т.32, №7, с.1425.
- [5] *Вульфсон Н.С.* Препаративная органическая химия, М., 1959, с.622.
- [6] *Beilstein*, 7, s.636.
- [7] *Органикум, М., Мир, т.П, 1979, с.353.*

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ВЫХОД
И ВЯЗКОСТЬ ПОЛИВИНИЛТЕТРАЗОЛА

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 X 1997

В работе исследовано влияние плотности катодного тока на выход и характеристическую вязкость поливинилтетразола. Установлено, что эта зависимость имеет экстремальный характер и не зависит от материала электрода.

Рис. 2, библи. ссылок 5.

Ранее нами была исследована электрохимическая полимеризация 5-винилтетразола (ВТ) на стеклоуглеродном электроде и описаны свойства полученного поли-5-винилтетразола (ПВТ) [1]. Исходя из практической значимости синтезированного ПВТ [2] и для выяснения механизма нами в настоящей работе исследовано влияние плотности катодного тока на выход и характеристическую вязкость ПВТ. Исследование зависимости выхода ПВТ от плотности катодного тока показывает, что при увеличении плотности тока до 50 А/м^2 выход по веществу (ВВ) увеличивается (рис.1), после чего начинает падать, по-видимому, вследствие того, что при увеличении плотности тока ускоряется реакция выделения водорода и последний взаимодействует с персульфатом, 5-винилтетразолом или растущим радикалом. Зависимость характеристической вязкости ПВТ от плотности тока также имеет экстремальный характер (рис.2). Уменьшение вязкости при небольшой плотности тока, по-видимому, обуслов-

лено влиянием растворенного кислорода, ингибирующее действие которого проявляется лишь при низкой концентрации радикалов.

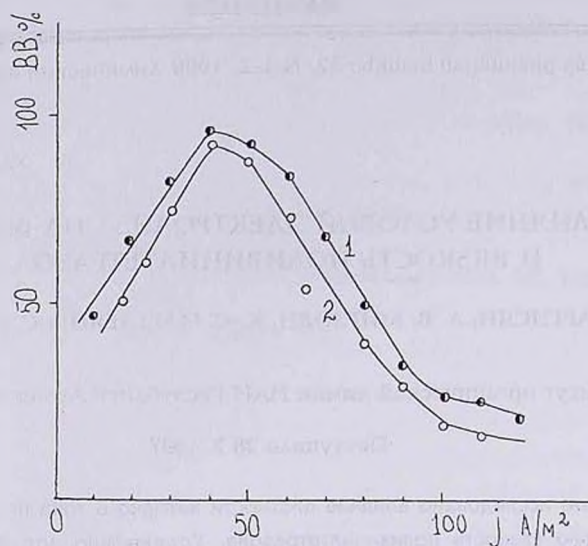


Рис. 1 Зависимость выхода ПВТ от плотности тока на катодах: 1 — стеклоглерод, 2 — амальгамированное серебро.

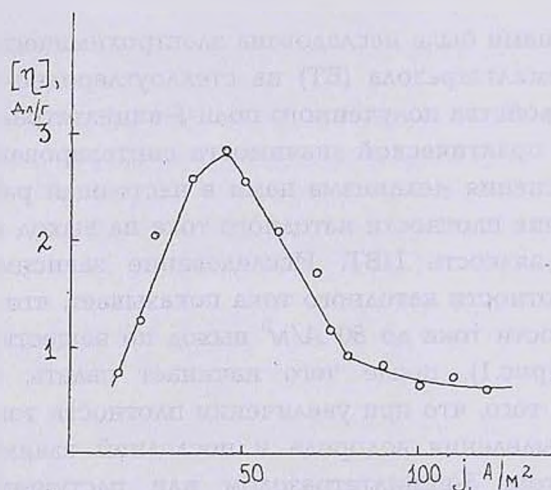
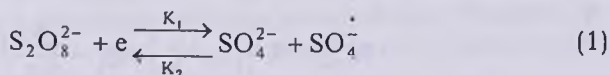


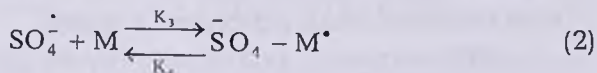
Рис. 2 Зависимость характеристической вязкости ПВТ от плотности катодного тока.

Механизм иницирования в данном случае можно представить следующей схемой.

1. Электрохимическое восстановление персульфат-иона с образованием анион-радикала:



2. Химическое взаимодействие анион-радикала с мономером:



В данном случае условия проведения реакции совпадают с условиями, приведенными в работе [3].

Тогда скорость реакции (1) равна

$$V_1 = \gamma i_1 = K_1^0 [S_2O_8^{2-}] \exp\left(-\frac{\alpha EF}{RT}\right), \quad (3)$$

а скорость реакции (2)

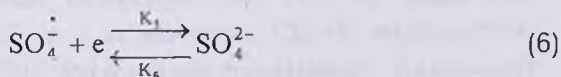
$$V_2 = K_3 [SO_4^{\cdot -}] [M] \quad (4)$$

Из условий стационарности следует, что

$$V_1 = V_2 \quad (5)$$

т.е. скорость иницирования равна скорости электрохимической реакции образования ион-радикалов и, следовательно, зависит от концентрации персульфат-иона и потенциалов электрода.

Однако с повышением потенциала электрода скорость иницирования может возрастать лишь до значений потенциалов, при которых происходит дальнейшее электрохимическое восстановление ион-радикала персульфата.



Скорость этого процесса (с учетом необратимого характера реакции 6) равна

$$V_3 = K_5 \left[SO_4^{\cdot -} \right] \exp\left(-\frac{\alpha EF}{RT}\right). \quad (7)$$

Таким образом, до определенного потенциала в узком интервале плотности тока скорость полимеризации с допущениями, аналогичными сделанным в работе [4], может быть описана уравнением

$$V_{\text{пол}} = K' \left[S_2O_8^{2-} \right] \exp \left(- \frac{\alpha E F}{RT} \right)^{1/2} [M]. \quad (8)$$

Дальнейшее увеличение потенциала электрода приводит к увеличению скорости реакции (6) и, следовательно, к снижению скорости полимеризации в целом.

Действительно, экспериментально полученная зависимость выхода ПВТ от плотности катодного тока при использовании в качестве электрохимического инициатора персульфата калия (рис.1) представляет собой кривую с максимумом при определенной плотности тока ($j = 40-50 \text{ А/м}^2$). Вид этой зависимости практически не зависит от материала электрода. Как следует из рис.1, в этом случае возможность регулирования скорости электрохимической полимеризации 5-винилтетразола существует лишь в интервале плотности тока от 0,0 до 50 А/м^2 .

Экспериментальная часть

Характеристическая вязкость ПВТ в диметилформамиде определяли в вискозиметре Уббелоде при 25°C. 5-Винилтетразол синтезировали по методике, описанной в [5], и перекристаллизовывали из безводного этилового спирта. $T_{\text{пл}} = 127^\circ\text{C}$.

Поли-5-винилтетразол. В электрохимическую ячейку емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещают 1 г (10,4 ммоль) 5-винилтетразола и 15 мг (1,5 масс.% от мономера) персульфата калия в 40 мл воды и при перемешивании подвергают электролизу на стеклоуглеродных электродах рабочей площадью 10 см^2 при плотности постоянного тока 40 А/м^2 , температуре 20-22°C, в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 100 мл горячей воды, сушат в вакууме при 30-40°C. Получают 0,98 г (98%) поли-5-винилтетразола в виде белого порошка.

Электросинтезы при различных плотностях тока проводили аналогично.

**ԷԼԵԿՏՐՈԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈԼԻ ԵԼՔԻ ԵՎ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կատոդային հոսանքի խտության ազդեցությունը պոլիվինիլտետրազոլի ելքի և բնութագրական մածուցիկության վրա: Պարզվել է, որ այդ կախվածությունը ունի էքստրեմալ բնույթ և բնութագրվում է էլեկտրոպոլիմերման պրոցեսի արագության հավասարումով:

**THE EFFECT OF ELECTROLYSIS ON THE OUTPUT
AND VISCOSITY OF POLYVINILTETRAZOLE**

S. A. SARGISYAN, A. V. MIRZOYAN, K. S. MARGARYAN and S. G. MATSOYAN

The effect of cathode density on output and specific viscousing of polyvinyltetrazole (PVT) was examined.

The studies have shown that of the current density up to 50 A/m^2 reduces the output of PVT as a result of speeding up the hydrogen reducing reaction and its interaction with persulfate, 5-vinyltetrazole or the growing radical.

The dependence of PVT specific viscosity and current density has an extremal character.

It has been shown that the results obtained can be sufficiently described by common equation of electropolymerization velocity.

The character of the dependence does not depend on nature of the electrode material.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саргисян С.А., Смбалян А.Г., Маргарян К.С., Степанян А.С., Мацоян С.Г. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №1-2, с. 163.
- [2] Крутлова В.А., Анненкова В.В. // Хим.-фарм. ж., 1989, №2, с. 195.
- [3] Schulz R.C., Renner G., Henglein A., Kern W. // Makromol. Chem., 1954, v. B12, №1, s. 20.
- [4] Фиошин М.Я., Ковальчук Е.П., Цветков Н.С. // Электрохимия, 1969, т.5 №11, с. 1184.
- [5] Бузилова С.Р., Шульгина В.М., Саковач Г.В., Верещагин Л.И. // ХГС, 1981, №9, с. 1279.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСА-
ГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНА

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 XII 1997

В работе методом контактного обмена металлов синтезированы металлсодержащие полимерные покрытия на основе 5-винилтетразола и триакрилоилгексагидро-симм-триазина.

Исследованы физико-химические и антикоррозионные свойства полученных покрытий.

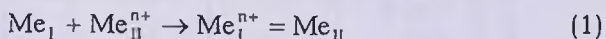
Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Материалы, получаемые из металлополимеров, находят самые разные, подчас довольно неожиданные применения, во многом стимулирующие исследования в этой области [1]. Вышесказанное в равной степени относится и к металлополимерным покрытиям, которые, по сравнению с обычным полимерным покрытием такого же состава, обладают рядом преимуществ, например, повышенной износостойкостью, прочностью к удару и т.д. [2].

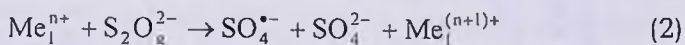
Рассмотрение литературных данных показало, что методом контактного обмена металлов можно получить металлополимерные покрытия [3]. Однако полученные таким способом покрытия имеют линейное строение; они по своим физико-механическим свойствам уступают полимерам пространственного строения.

Нами в настоящей работе синтезированы металлсодержащие полимерные покрытия (ПП) трехмерного строения окунанием металлической (стальной) пластинки в водный раствор 5-винилтетразола (5-ВТ) и триакрилоилгексагидро-симм-триазина (ТГГТ), содержащий в качестве активатора соли металлов переменной валентности — CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , SnCl_2 — и персульфата щелочного металла в качестве инициатора.

Необходимым условием получения эффективной редокс-системы является использование металлической фазы с ионами активаторов в растворе. При этом происходит реакция, известная как контактный обмен или цементация.



Образующиеся катионы из подложки не только катализируют реакцию разложения пероксосоединения, образуя активные центры полимеризации, но и участвуют в активации мономеров.



В качестве компонента можно использовать соединения, содержащие ионы Cu^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Ir^{2+} , а металлическая фаза может применяться в виде пластинок из железа, нелегированной стали, меди. Скорость реакции 1 определяется, при прочих равных условиях, площадью контакта металл-раствор. Это дает возможность увеличения скорости реакции контактного обмена и, в целом, скорости полимеризации.

При контактном обмене одновременно с выделением тонкодисперсной металлической фазы образуются полимерные молекулы, которые равномерно обволакивают частички металла, образуя агрегаты металл-полимер, приводящие к образованию прочно сцепленных с поверхностью материала подложки металлсодержащих ПП.

Полученные таким образом ПП толщиной $3\text{--}6 \cdot 10^{-5}$ м имеют ровную, окрашенную цветом металла, входящего в состав полимера, поверхность. Их адгезионная прочность, определенная методом решетчатых надрезов, соответствует одному баллу. Прочность покрытий при ударе превышает $4,8 \text{ Нм}$, а прочность при износе $4,2\text{--}4,9 \cdot 10^5 \text{ Н/м}$; пористость, определенная химическим методом, равняется одному баллу и обладает удовлетворительной химической стойкостью (табл.).

**Состав растворов и некоторые физико-механические свойства
полученных металлсодержащих полимерных покрытий**

Состав раствора, масс.%						Толщина,	Адгезия,	Прочность	Пористость,	Прочность
5-ВТ	ТГГТ	Неорг. соль	Инициатор	Растворитель	Подложка	мкм	балл	на удар, Н/м	балл	при износе, *10 ⁵ , Н/м
2,9	0,4	CuCl ₂ 0,12	K ₂ S ₂ O ₈ 0,003	вода остальное	Fe	35	2	4,6	2	4,2
12	1,38	CuCl ₂ 0,18	K ₂ S ₂ O ₈ 0,18	— " —	Fe	52	1	4,7	1	4,4
17,5	2,5	CuCl ₂ 0,4	K ₂ S ₂ O ₈ 0,18	— " —	Fe	58	1	4,9	1	4,5
1,96	2,5	Hg(NO ₃) ₂ 0,18	Na ₂ S ₂ O ₈ 0,18	— " —	Нелег. сталь	31	2	4,5	2	4,3
17,5	0,3	AgNO ₃ 0,4	K ₂ S ₂ O ₈ 0,18	— " —	Cu	33	1	4,5	1	4,3
17,5	2,14	SnCl ₂ 0,4	K ₂ S ₂ O ₈ 0,18	— " —	Cu	58	1	4,9	1	4,8
17,5	2,5	CuSO ₄ 0,4	Na ₂ S ₂ O ₈ 0,18	— " —	Fe	60	1	4,8	1	4,9
17,5	2,5	Hg(NO ₃) ₂ 0,3	K ₂ S ₂ O ₈ 0,18	— " —	Fe	57	1	4,9	1	4,9

Процесс получения покрытия протекает в нейтральной или близкой к ней среде ($\text{pH}=6-8$) в отсутствие механического перемешивания реакционной смеси. В качестве растворителя пригодны как водные, так и водно-органические смеси с содержанием органического компонента 0-95%.

В ИК спектрах полученных пленок обнаружена серия полос поглощения в областях 1380 и $1500-1600\text{ см}^{-1}$, характерных для валентных колебаний триазинового цикла, 1075 , 1250 , 1450 см^{-1} , характерных для тетразольного кольца, отсутствуют полосы деформационных колебаний кратной связи при 980 см^{-1} , 1710 , 1720 см^{-1} — для $\text{C}=\text{O}$ группы, а также 1460 и 1470 см^{-1} — для CH_2 -группы. Эти результаты указывают на то, что при полимеризации получается сополимер этих мономеров. Содержание металла составляет 2-25% и определяется концентрацией вводимой соли.

Полимерные покрытия, получаемые полимеризационным нанесением, обладают комплексом ценных физико-механических и эксплуатационных свойств. Их коррозионная стойкость связана не только с ингибирующими и протекторными свойствами металлов, но и с затруднением доступа электролитов вследствие экранирования поверхности покрытий образующимися соединениями. При этом степень замедления процесса коррозии определяется составом покрытия. Исследование термических свойств полученных ПП (рис.) показывает, что они более термостабильны, чем ПП такого же состава без содержания металла.

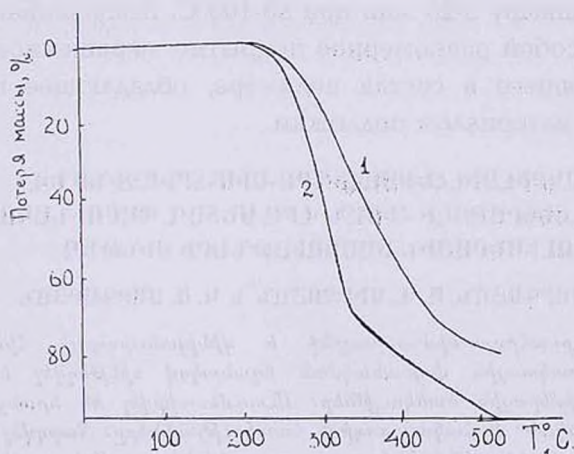


Рис. Термогравиметрическая кривая медьсодержащих (16 масс.%) (1) и без металла (2) ПП на основе 5-ВТ и ТГГТ.

Получение ПП безэлектролизным способом перспективно не только с точки зрения экономичности, но и с точки зрения получения покрытий с особыми свойствами.

Экспериментальная часть

Толщину покрытий определяли микрометрическим ("ИЧ 10 МН") и магнитным ("ИТП-1") методами. ИК спектры полимеров снимали на спектрометре "Specord UV-VIS", используя мелко-дисперсные порошки, запрессованные в таблетки с KBr. ТГА пленок проводили на воздухе на дериватографе "МОМ" (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей, скорость повышения температуры $5^\circ/\text{мин}$. Адгезию определяли методом решетчатого надреза, прочность на удар, износостойкость и пористость определяли по методикам, описанным в [4].

5-Винилтетразол синтезировали по методике, описанной в [5], и перекристаллизовывали из этилового спирта. Т.пл. = 127°C , триакрилоилгексагидро-симм-триазин — по методике [6].

Общая методика получения металлсодержащих полимерных покрытий. 5-ВТ, ТГТТ, соли металла и пероксосоединения в количестве масс.% 2,9-17,5; 0,4-2,5; 0,12-0,4; 0,03-0,18 соответственно растворяют в воде. Затем в полученный раствор погружают при комнатной температуре ($20-22^\circ\text{C}$) на 5-20 мин в подвешенном состоянии стальную пластинку (Ст-3). После этого пластинку с образовавшимся покрытием вынимают и сушат в сушильном шкафу 5-20 мин при $50-100^\circ\text{C}$. Высушенная пленка представляет собой равномерное покрытие, окрашенное цветом металла, входящего в состав полимера, обладающее высоким сцеплением с материалом подложки.

ՏՐԻԱԿՐԻԼՈՒԼՀԵՔՍԱՀԴՐՈՒՄԻՄ-ՏՐԻԱԶՈՒՆԻ ԵՎ 5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈՒԼԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՄԵՏԱԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

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

ՏրիակրիլիլհեքսաՀիդրո-սիմ-տրիազինի և վինիլտետրազոլի հիման վրա մետաղների կոնտակտային փոխանակման եղանակով սինթեզվել են մետաղ պարունակող պոլիմերային ծածկույթներ: Ուսումնասիրվել են նրանց թերմիկ, ֆիզիկամեխանիկական և հակակոռոզիոն հատկությունները: Պարզվել է, որ մետաղ պարունակող ծածկույթների մոտ այդ ցուցանիշները ավելի բարձր են, քան նույն բաղադրությամբ մետաղ չպարունակող պոլիմերային ծածկույթների դեպքում:

THE FERROUS METAL POLYMER COVERING ON THE BASIS OF 5-VINYLTETRAZOLE AND TRIAKRYLOILHEXAHYDRO-SYMM- TRIAZINES

S. A. SARGISYAN, A. V. MIRZOYAN and K. S. MARGARIAN

The dimensional ferrous metal polymers were synthesized by dipping plates steel into aquaous solution of 5-vinyltetrazole and triacryloilhexahydro-symm-triazines. containing salts of variable valency metals CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , SnCl_2 – as activators and persulfate base metals as an initiators.

The necessary condition to prepare an effective redox systems is the utilization of metal phase capable to exchange with activator ions in the solution.

The resultant cations form active centers of polimerization.

Under the condition contact exchange polymer molecules are formed. Thermal, phisical-mechanical and anticorrosial properties of these covering were examined. It has been found that for the ferrount metal coverings these indices are higher, than in case of non-ferrous metal polymer coverings.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Помогайло А.Д., Савостянов В.С.* Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М., Химия, 1988, 384с.
- [2] *Макар О.М., Слободян З.В., Ковальчук Е.П., Бабей Ю.И.* // Физико-химическая механика материалов, 1982, №1, с.103.
- [3] *Ковальчук Е.П., Цветков Н.С., Крупак И.Н., Присяжный В.М.* Способ получения покрытий, А.с. СССР №882643// Б.И. №43, 1981.
- [4] *Карякина М.Н.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1977, 240с.
- [5] *Бузилова С.Р., Шульгина В.М., Сакович Г.В., Верещагин Л.И.* // ХГС, 1981, №9, с.1279
- [6] *Wegler R., Bollouf A.* // Chem.Ber., Bd.81, s.527.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ ХЛОРОПРЕНОВЫХ ЛАТЕКСОВ

Ж. И. АБРАМЯН, А. К. МХИТАРЯН, Т. Р. САРКИСЯН и Р. Н. БАДАЛЯН

Научно-исследовательский центр АОЗТ "Наирит", Ереван

Поступило 1 V 1998

Изучена агрегативная устойчивость разбавленных деионизированной водой хлоропреновых латексов, определена зависимость порогов коагуляции от концентрации латекса и характера коагулирующего электролита. Установлено, что разбавленные латексы вполне устойчивы при длительном хранении. Пороги коагуляции для Na^+ , Ca^{2+} и Al^{3+} подчиняются эмпирическому правилу Шульца-Гарди в случае сильно разбавленных латексов.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 13.

В последние годы нами проводится систематическое изучение очистки сточных вод от синтетических латексов различными методами, в частности, общепринятым методом реагентной коагуляции [1]. При изучении закономерностей и механизма очистки в качестве модельного стока использовали сильно разбавленные латексы. Коагуляция сильно разбавленных бутадиен-стирольных, поливинилхлоридных и бутадиен-пипериленовых латексов изучена довольно хорошо [2]. Относительно хлоропреновых латексов аналогичные публикации практически отсутствуют за исключением работы Воюцкого и сотр. [3], изучивших разбавленные хлоропреновые латексы, полученные с применением неионного эмульгатора.

Предметом наших исследований являются стабилизированные ионогенными эмульгаторами сильно разбавленные хлоропреновые латексы.

Экспериментальная часть

Разбавление латексов проводили деионизированной водой. Мутность растворов или концентрацию латексов определяли с помощью прибора "КФК-2 ($\lambda = 540 \text{ нм}$)" [4], содержание сухого вещества и порог коагуляции – по общепринятой методике [5].

Коагуляцию латексов проводили на лабораторной установке, состоящей из цилиндрического сосуда и мешалки с переменной скоростью вращения вала. Исследуемый раствор смешивали с различными дозами коагулянта при интенсивном перемешивании в течение 30-40 с, затем перемешивание продолжали еще в течение 15 мин при медленном вращении вала мешалки. После этого мешалку отключали и смесь отстаивали.

В первой серии опытов изучали агрегативную устойчивость разбавленных латексов (содержание сухого вещества 0,01%) при длительном (9 мес.) хранении. Известно, что при хранении хлоропеновых латексов происходит дестабилизация (старение), сопровождающаяся выделением HCl [6]. Опыты показали, что разбавленные латексы марки Л-4, Л-18 и ЛМ вполне устойчивы при хранении (до 9 мес.) при 19-20°C, при этом заметного выделения HCl не наблюдалось (значение рН раствора снижалось всего на 0,3).

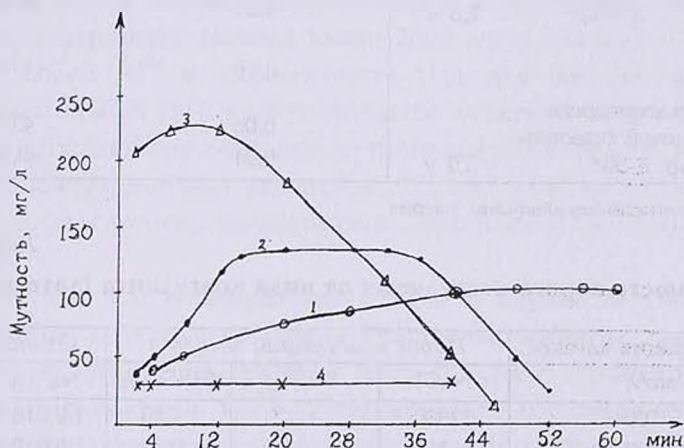


Рис. Кинетика коагуляции латекса марки Л-4 в присутствии 5% раствора CaCl_2 . Исходная концентрация латекса: кр. 1, 2 и 4 – 0,05%, кр. 3 – 0,10%. Доза коагулянта: кр. 1 – 0,2 ммоль/л, кр. 2 – 6,0 ммоль/л, кр. 3 – 1,5 ммоль/л, кр. 4 – без коагулянта.

Далее изучали зависимость порога коагуляции от концентрации латекса. Как видно из табл.1, независимо от характера и соотношения стабилизаторов порог коагуляции увеличивается с уменьшением концентрации латекса.

Порог коагуляции для NaCl , CaCl_2 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при равных условиях уменьшается с увеличением валентности катиона (табл.2). В графе 5 табл.2 приведены отношения порогов коагуляции для коагулирующих катионов.

Кинетику коагуляции разбавленных латексов изучали как в присутствии, так и в отсутствие коагулянта. Как видно из рисунка, непосредственно после введения коагулянта увеличивается мутность раствора и только после небольшого равновесного периода следует быстрое уменьшение мутности.

Таблица 1

Зависимость порога коагуляции от концентрации латекса
(коагулянт – 5% раствор CaCl_2)

Наименование и характеристика латекса	Содержание сухого вещества в латексе, %	Порог коагуляции, ммоль/л
Л-18	0,10	1,80
эмульгатор: канифоль 3,5 г	0,05	6,50
Е-30* 0,5 г	0,01	67,00
Л-4	0,10	1,80
эмульгатор: канифоль 4,0 г	0,05	4,50
Е-30* 2,5 г	0,01	36,00
ЛМ	0,10	1,85
(сополимер хлоропрена и метакриловой кислоты)	0,05	4,67
эмульгатор: Е-30* 3,0 г	0,01	40,50

* Е-30 = пентадецилсульфонат натрия

Таблица 2

Зависимость порога коагуляции от вида коагулянта (латекс, ЛМ)

Концентрация латекса, мг/л	Порог коагуляции, ммоль/л			Отношение $\text{Na}^+:\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}$
	NaCl	CaCl_2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	
100	2300	41,20	2,90	1:0,018:0,0012
500	350	6,30	0,44	1:0,018:0,0012
1000	100	1,80	0,13	1:0,018:0,0012
2000	70	1,25	0,12	1:0,018:0,0018
5000	40	0,65	0,09	1:0,017:0,0023
10000	4,4	0,073	0,01	1:0,017:0,0023

Длина отдельных участков кинетических кривых зависит от концентрации латекса. В случае 0,1% раствора (кр.3) почти сразу наступает период быстрого осветления.

Таким образом, на основании полученных данных можно утверждать, что разбавленные хлоропреновые латексы устойчивы при длительном хранении, что объясняется кинетическим фактором, хотя авторами работы [7] она при сколь угодно больших разбавлениях объясняется достаточной защищенностью частиц, несмотря на то, что при больших разбавлениях заметной становится десорбция эмульгатора с поверхности латексных глобул. Следует учитывать и возможность стабилизации адсорбционно ненасыщенных глобул путем адсорбции ионов OH^- или H^+ , всегда присутствующих в водной фазе [8].

Резкое увеличение порога коагуляции при уменьшении концентрации латекса (табл.1), по-видимому, связано с увеличением величины потенциального барьера электростатического отталкивания, что является результатом возрастания степени диссоциации эмульгатора адсорбционного слоя при разбавлении [7,9].

Отношения порогов коагуляции для коагулирующих катионов (графа 5 табл.2) согласуются с правилом шестой степени валентности (Шульца-Гарди) и удовлетворительно описываются уравнением Дерягина-Ландау [10]. Небольшое отклонение от этого правила в случае использования соединений алюминия (при концентрациях латекса выше 2000 мг/л) связано с образованием солей Al^{3+} с эмульгатором [10] или же перезарядкой латексных глобул [11]. Коагулирующее действие электролитов в случае разбавленных латексов хлоропрена обусловлено в основном концентрационным фактором. Образование нерастворимых солей с эмульгатором, по-видимому, мало влияет на процесс коагуляции.

Отметим, что наблюдаемое только в случае латекса Л-18, полученного с использованием 7-кратного избытка канифоли, увеличение порога коагуляции (табл.1) может происходить за счет взаимодействия Ca^{2+} с канифолью, десорбированной с поверхности латексных глобул при сильном разбавлении [9].

На кинетической кривой коагуляции латекса марки Л-4 в присутствии 5% раствора CaCl_2 первый участок, когда увеличивается мутность раствора (рис.), соответствует стадии агрегации

адсорбционно ненасыщенных латексных глобул и хорошо описывается теорией Дерягина [12]. Стадия быстрого осветления (быстрой коагуляции) пока не нашла однозначного объяснения. Считается, что кинетика стадии быстрой коагуляции связана со свойствами адсорбционно насыщенной сольватной пленки эмульгатора [13].

ՆՈՍՐԱՅՎԱԾ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍԵՐԻ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ժ. Ի. ԱՐԱՀԱՄՅԱՆ, Ա. Կ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Տ. Ռ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ռ. Ն. ԲԱԴԱԼՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դեիոնիզացված ջրով նոսրացված քլորոպրենային լատեքսների ագրեգատային կայունությունը: Որոշվել է կոագուլյացիայի շեմի կախվածությունը լատեքսի կոնցենտրացիայից և կոագուլյանտի (էլեկտրոլիտի) բնույթից: Հաստատված է, որ նոսր լատեքսների ագրեգատային կայունությունը պահպանվում է երկար ժամանակ: Նոսր (չոր նյութի պարունակությունը ոչ ավել 0,01%) լատեքսների համար Na^+ , Ca^{2+} և Al^{3+} դեպքում կոագուլյացիայի շեմերը հնթարկվում են Շուկց-Գարդերի էմպիրիկ կանոնին:

INVESTIGATION OF AFFINITY OF DILUTED CHLOROPRENE LATEX

Zh. I. ABRAMYAN, A.K. MHITARYAN, T. R. SARKISYAN and R. N. BADALYAN

On studying the purification regularities of waste waters containing synthetical latex highly diluted chloroprane latex have been used as a model solution. The aggregate stability of the latex diluted with deionized water while keeping it for a long time, the dependency of coagulation threshold on latex concentration and character of the coagulant have been studied.

It has been established that the diluted latex is stable while keeping, the coagulation threshold increases on reducing latex concentration.

The coagulation thresholds are submitted to Shuts-gardy law for latex concentrations less than 0,01%. Under higher latex concentrations the aluminium coagulant consumins is considerably increased compared with the calculated values.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М., Наука, 1997.
- [2] Нейман Р.Э. Коагуляция синтетических латексов. Изд. Воронежского университета, Воронеж, 1967.
- [3] Воюцкий С.С., Панич Р.М. // Коллоидный журнал, 1962, т.25, №6, с.733.
- [4] Унифицированные методы анализа воды (под. ред. Лурье Ю.Ю. М., Химия, 1971, с.38.

- [5] Рейх В.Н., Файнберг Б.А. Методы технического контроля качества синтетических латексов. Л., Химия, 1951, с.200.
- [6] Лебедев А.В. Коллоидная химия синтетических латексов. Л., Химия, 1976, с.46.
- [7] Воюцкий С.С., Палич Р.М. // Коллоидный журнал, 1956, т.18, №6, с.647.
- [8] Сандомирский Д.М., Вдовченкова М.К. // Коллоидный журнал, 1958, т.20, №1, с.81.
- [9] Нейман Р.Э., Лебедева И.Н. // Латексы и ПАВ. Труды ВГУ, Изд. Воронежского университета, Воронеж, 1970, т.73, с.18.
- [10] Дерягин Б.В. // Успехи химии. 1979, т.48, №4, с.675.
- [11] Воюцкий С.С., Палич Р.М. // Коллоидный журнал, 1957, т.19, №3, с.268.
- [12] Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. // Журнал экспериментальной теоретической физики, 1945, т.15, с.663.
- [13] Нейман Р.Э., Лященко О.А. // Коллоидный журнал, 1960, т.22, №6, с.757.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 666.1.037.31

СПЕКАНИЕ СМЕСИ ПЕРЛИТ-ГИДРОКСИД НАТРИЯ

Э. Р. СААКЯН, М. К. АНДРЕАСЯН и Р. Н. ЯЗЫЧЯН

Научно-производственная фирма "Камень и силикаты", Ереван

Поступило 10 IV 1998

Исследовано спекание смеси перлитовой породы с гидроксидом натрия с оценкой зависимости степени уплотнения от содержания компонентов и температурно-временных режимов термообработки. Установлена возможность получения пористых и плотноспекшихся материалов с высокой химической стойкостью. Вследствие сравнительно низкой температуры спекания технология полученной керамики является энергосберегающей.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Исследование процесса спекания смеси перлитовой породы с гидроксидом натрия представляет интерес с точки зрения использования природных силикатов и алюмосиликатов в некоторых производствах силикатной технологии: ячеистого стекла [1,2], фильтрующих и теплоизоляционных материалов, кислото- и щелочестойкой керамики.

В задачу настоящего исследования входило изучение спекания смеси перлит-гидроксид натрия-вода с оценкой зависимости степени уплотнения от состава и режима спекания с помощью дилатометрического и пироскопического методов, а также экспериментального изучения спеченных образцов.

Процесс спекания исследовался на кварцевом дилатометре "ДКВ-1" количественным измерением линейных изменений при

нагревании смеси до температуры размягчения. Экстремальные точки на дилатограммах определяли по точкам пересечения прямых, являющихся продолжением кривых на соответствующих участках с резкими переломами [3]. Преимущество такого определения заключается в независимости величин найденных температур от чувствительности прибора.

Исследования проводили на смесях порошка арагацкого перлита, химический состав которого приведен в табл.1, с удельной поверхностью $3600 \text{ см}^2/\text{г}$, с гидроксидом натрия марки РД-1.

Таблица 1

Химический состав исходных компонентов

Наименование	Содержание компонентов, масс.%								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Перлит арагацкий	73,10	0,20	12,50	1,00	0,99	0,25	3,95	4,62	3,79
Гидроксид натрия марки РД-1	—	—	—	—	—	—	37,24	—	

Линейные изменения при нагревании со скоростью 10 град/мин замерялись на прессованных образцах-брикетах размером $50 \times 7 \times 7 \text{ мм}$ и плотностью $1,81 \text{ г/см}^3$.

Количество добавляемого в смесь гидроксида натрия составляло 1, 3, 5 и 7 масс.% по оксиду натрия.

Результаты дилатометрического анализа и пироскопических определений (рис.1 и 2) свидетельствуют о том, что температуры начала размягчения перлитовых спечков с содержанием гидроксида натрия в смеси от 1 до 7 масс.% находятся в интервале $715-585^\circ\text{C}$. С уменьшением содержания флюсующего компонента температура размягчения соответственно возрастает.

По достижении температуры начала размягчения линейная усадка образцов с содержанием щелочного компонента в шихте от 1 до 7% находится в пределах соответственно от 0,7 до 1,2%. С увеличением продолжительности спекания при изотермическом нагреве усадка возрастает. Так, если при 3% содержании гидроксида натрия при температуре 650°C усадка составляет 0,75, то при изотермическом нагреве при этой температуре в зависимости от продолжительности выдержки — 0,5 ч — 1,09; 1 ч — 1,17; 2 ч — 1,34; 3 ч — 1,41%.

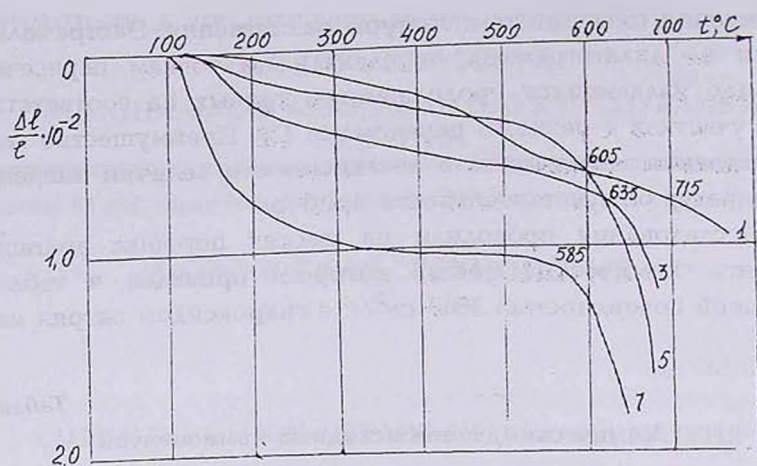


Рис. 1. Дилатограммы смесей перлит-гидроксид натрия. Номер кривой соответствует масс. % NaOH в смеси.

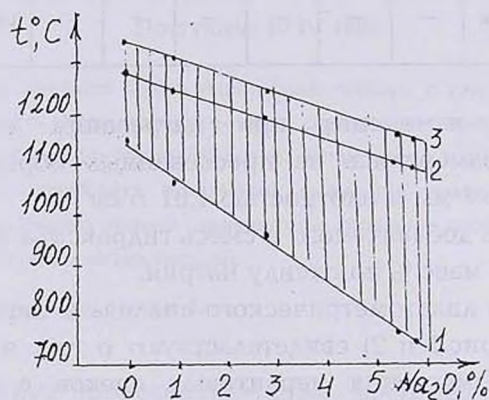


Рис. 2. Температурный интервал размягчения: 1 — начала размягчения, 2 — размягчения, 3 — конца размягчения.

С последующим подъемом температуры в спеках возрастает количество жидкой фазы, происходит заполнение межзерновой пористости, приводящее к уплотнению материала.

Приведенные результаты (рис. 2) по определению интервала размягчения пироскопическим методом [4] показали, что роль щелочного оксида заключается не только в флюсующем действии, но также в создании длинноплавкой массы.

В гетерогенных многофазных системах, каковым является большинство керамических материалов, экспериментально подбираются состав и технологические параметры материала с определенными заданными свойствами.

Содержание в составе масс или дополнительное введение в них газообразующих компонентов, выделяющих газовую фазу в массу, достигшую пиропластического состояния, приводит к ее вспениванию и получению ячеистых и пористых материалов. В перлитовых смесях количество гидроксида натрия в этом случае необходимо довести до 6 масс.% и более [2]. Составы с меньшим содержанием Na_2O возможно вспучить лишь при значительном повышении температуры, что технологически и экономически нецелесообразно.

Для получения же плотносспекшегося черепка можно ограничиться небольшим количеством флюса.

Перлитовая порода вследствие аморфной структуры и кислого состава активно реагирует с водным раствором гидроксида, полностью связывает его при термообработке, и в результате образуется спек и далее — некристаллизующееся стекло.

Введение в состав масс до 3-4 масс.% гидроксида позволяет получать перлитовые спеки — каменную керамику с высокой химической стойкостью. Вследствие сравнительно низкой температуры спекания (800-900°C) технология такой керамики энергосберегающая.

Физико-механические показатели перлитовой керамики различного состава приведены в табл.2.

Анализ данных табл.2 показывает, что по своим физико-химическим свойствам перлитовые спеки с малым содержанием щелочи имеют достаточно закрытую структуру, вследствие чего и низкое водопоглощение. Плотность образцов сравнительно невысокая, а прочность — 42,0 МПа при плотности 1,57 т/м³, т.е. обеспечивается коэффициент конструктивного качества ККК 2,67, что выше ККК кислотоупорных изделий по ГОСТ 474-80 и ГОСТ 961-84. Термостойкость составляет 2 цикла попеременного нагревания и охлаждения (350°÷20°C), как и в случае фарфоровых кислотоупорных изделий.

Таким образом, исследование спекания смеси перлит-гидроксид натрия позволило установить возможность получения пористых и плотносспекшихся материалов с высокой химической стойкостью.

Таблица 2

Характеристики перлитовых спеков

Содержа- ние Na_2O , масс.%	Темпера- тура, °C	Кажущаяся плотность спека, т/м^3 (γ)	Водопогло- щение, масс.%	Предел прочности при сжатии, МПа ($R_{сж}$)	Кислото- стойкость, %	Гидролити- ческий класс стекла	Термостой- кость (350- 20°C), число циклов	Усадка сырца, об.%	ККК $\left(\frac{R_{сж}}{\gamma} 10^{-1}\right)$
2,33	850	1,50	18,9	32,8	—	—	—	17,4	2,1
	900	1,57	1,0	42,0	99,05	1	2	30,5	2,7
3,88	800	1,35	5,4	24,1	99,0	1	2	27,7	1,8
	850*	1,15	1,6	—	—	—	—	2,0	—
5,42	800**	0,66	—	—	98,7	—	—	—	—

Примечание: * — начало вспучивания, ** — полное вспучивание,

Температура получения перлитовой плотносспекшейся керамики снижается до 800-900°C.

Щелочная добавка в количестве 2-3 масс.% Na_2O позволяет получать спеки с низким водопоглощением (1%), прочные (42 МПа) и кислотостойкие (более 99%) материалы, удовлетворяющие требованиям на кислотоупорные материалы.

ՊԵՌԼԻՏ-ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻՂՐՕՔՍԻԴ-ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԵՌԱԿԱԼՈՒՄԸ

Է. Ռ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Մ. Կ. ԱՆԴՐԵԱՍՅԱՆ և Ռ. Ն. ՅԱԶԻՉՅԱՆ

Հետազոտվել է պեռլիտ-նատրիումի հիդրօքսիդ-ջուր խառնուրդի եռակալման ժամանակ խտացման աստիճանի կախվածությունը խառնուրդի կազմից և հոսկալման ռեժիմից: Որպես հետազոտման եղանակներ կիրառվել են դիրատոմետրիկ և հրադիտակային եղանակները, իրականացվել է եռակալված նմուշների ֆիզիկամեխանիկական ուսումնասիրությունը:

Արդյունքում հաստատվել է քիմիապես կայուն ծակոտկեն և խիտաեռակալված նյութերի ստացման հնարավորությունը 800-900°C ջերմաստիճանային միջակայքում:

CAKING OF PEARLITE-SODIUM HYDROXIDE MIXTURE

E. R. SAHAKYAN, M. K. ANDREASSYAN and R. N. YAZICHYAN

Caking of perlite-sodium hydroxide-water mixture has been studied.

As result of these studies, we determined the possibility to produce the porous and densely caked materials with high chemical endurance.

The perlite rock, because of its amorphous structure and acid composition, actively reacts with aqueous solution of hydroxide and fixes it completely during the thermal treatment. It results a cake formation.

In the interval of softening point there are liquid and solid (crystal, glass) phases. The mass is in the pyroplastic state, and its viscosity depends on the chemical and mineralogical compositions, as well as kinetic parameters: concentration, surface of contract, grains dimension, degree of condenses temperature and thermal treatment duration.

Introduction of foaming agents leads to cellular and porous structure.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саакян Э.Р. Исследования по корректировке составов пеностеклогранулята (и пеностекла) и уточнению режимов. Сб. трудов НИИКС, 1988, Ереван, с.36.
- [2] Саакян Э.Р. // Стекло и керамика, 1991, №1, с.5.
- [3] Бартенев Г.М. // ДАН СССР, 1951, т.76, №2, с.227.
- [4] Технология керамики и огнеупоров. М., Госстройиздат, 1962.

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ
ПОРОД АРМЕНИИ В ФОРСТЕРИТОВЫХ ОГНЕУПОРАХ

Э. Р. СААКЯН, Г. Г. БАБАЯН, В. В. САРДАРЯН и М. К. АНДРЕАСЯН

Научно-производственная фирма "Камень и силикаты", Ереван

Поступило 10 IV 1998

С целью обогащения севанских магнезиально-силикатных пород оксидом магния рассматривались альтернативные варианты извлечения из породы SiO_2 и дополнительное введение в сырьевую смесь MgO , полученного из иджеванского доломита. Определены оптимальные методы обработки. Разработана технология безобжиговых изделий форстеритового состава из полученных продуктов.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

Оксид магния является составной частью магнезиальных, шпинелидных и форстеритовых огнеупоров. Магнезиальные-силикатные породы — оливиниты, дуниты, серпентиниты могут явиться основой технологии форстеритовых огнеупоров. Однако эти породы не всегда содержат оксид магния в достаточном количестве для связывания всего кремнезема породы в форстерит ($\text{MgO}:\text{SiO}_2=2$), а полутонких оксидов — в магнезиальные шпинелиды.

Ценность сырья определяется содержанием в нем оксида магния и прочих компонентов. Для получения форстерита целесообразно использовать сырье с большим содержанием оксида магния и с возможно меньшим содержанием оксидов железа, алюминия (не более 0,5-1,0%) и кальция (не более 2-3%) [1].

С целью обогащения сырья оксидом магния до необходимого количества рассматривались альтернативные варианты

извлечения из породы кремнезема и дополнительное введение в сырьевую смесь оксида магния, полученного из магнийсодержащих пород.

Результаты опытов и их обсуждение

В качестве исходных пород использовали шоржинские силикаты магния и иджеванский доломит, химический состав которых приведен в табл.1.

Таблица 1

Химический состав пород

№ пп	Наименование проб	Содержание компонентов, масс.%							
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	П.п.п.
1	Дунит	36,74	0,27	0,93	8,87	0,33	37,52	сл.	15,04
2	Серпентинит	30,60	0,20	1,36	6,03	0,65	38,16	сл.	22,62
3	Доломит РД-1	0,33	0,01	0,54	0,30	30,96	19,94	0,73	46,55

Для обогащения серпентинитовой породы производилась термощелочная обработка ее различными щелочными соединениями в интервале 800-1200°C. Эффективность переработки оценивалась по степени извлечения кремнезема (SiO_2 извл.: SiO_2 исх.). Результаты приведены в табл.2.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о возможности извлечения кремнезема и полуторных оксидов из серпентинитовой породы. Из использованных щелочных соединений наиболее эффективен гидроксид натрия. С повышением количества последнего степень превращения в основном возрастает. Отклонение от этой зависимости в опыте с сырым серпентинитом и большим количеством гидроксида (15 г), очевидно, можно объяснить влиянием кинетических факторов.

Практически полное извлечение SiO₂ достигается при обработке пробы расплавленной щелочью.

Однако для обеспечения необходимого молярного модуля MgO:SiO₂ из породы необходимо извлечь 11-12% SiO₂. Очевидно, наиболее оптимальном методом обработки является термощелочная обработка прокаленного (700°C) серпентинита по первой схеме при сравнительно малом расходе гидроксида натрия. Степень превращения в этом случае составляет 0,31, а выход кремнезема — 12,27%.

Зависимость степени превращения серпентениновой породы от условий термощелочной обработки

Наименование проб	Схема обработки	Количество щелочного соединения на 1 г пробы, г				Режим термообработки		Содержание извлеченных компонентов, %		Степень превращения по SiO_2
		NaOH	Na_2CO_3	Na_2SO_4	Na_2SiF_6	t°, C	$\tau, \text{ч}$	SiO_2	R_2O_3	
Серпентинит сырой	I	0,5	—	—	—	800—1000	0,5	7,24	нет	0,19
	I	1,0	—	—	—	"	"	8,67	0,58	0,22
	I	5,0	—	—	—	"	"	31,06	—	0,80
	I	15,0	—	—	—	"	"	20,17	1,05	0,52
	II	3,0	—	—	—	"	"	13,46	—	0,35
	III	3,0	—	—	—	"	"	27,82	0,62	0,72
	I	—	1,0	—	—	1200	1,0	1,64	0,28	0,04
	I	—	—	0,3	—	1100	8,0	нет сплавления		0,00
Серпентинит, прокаленный при 700°C — 1 ч	I	—	—	—	0,5	1200	1,0	0,34	0,16	0,01
	I	0,6	—	—	—	800—1000	0,5	5,83	нет	0,15
	I	1,0	—	—	—	"	"	12,3	0,85	0,31
	I	5,0	—	—	—	"	"	20,96	1,08	0,53
	I	10,0	—	—	—	"	"	32,01	—	0,81
	I	—	1,0	—	—	1200	1,0	3,10	0,76	0,08
	II	3,0	—	—	—	800—1000	0,5	12,27	—	0,31
	III	3,0	—	—	—	"	"	31,99	—	0,81
	III	15,0	—	—	—	"	"	37,13	—	0,94

Примечание: I — смешение сухих компонентов, термообработка, выщелачивание; II — смешение компонентов вместе с водой (1 г + 1 г + 20 мл), термообработка, выщелачивание; III — расплавление NaOH, смешение компонентов, термообработка, выщелачивание.

По данным [1], обжигом доломита при температуре 1500-1600°C получается продукт, содержащий оксиды : MgO — 29÷32,5; SiO_2 — 7÷11; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$ — 7÷9; CaO — 52÷58 и п.п.п. — 2%. Отсюда следует, что с введением в огнеупорную смесь такого обожженного доломита с целью превышения количества MgO на требуемые 10-15% одновременно в ней увеличивается во много раз допустимое количество CaO . Судя по химическому составу иджеванского доломита, аналогичная ситуация наблюдается и в данном случае.

Именно это обстоятельство диктует необходимость изыскания другого пути использования оксида магния доломитовой породы, а именно, извлечение его в виде продукта, его содержащего, или соединений без вредных примесей.

Для достижения указанной цели использовали с некоторыми изменениями классический аналитический метод определения щелочно-земельных оксидов.

Схема переработки следующая. Доломитовый порошок растворяли в соляной кислоте, затем нейтрализовали аммиаком до запаха, раствор нагревали до кипения, к нему приливали насыщенный раствор оксалата аммония и отстаивали 6-12 ч, после отделения кальция фильтрат подкисляли соляной кислотой и нагревали до кипения, приливали 5% раствор двухзамещенного фосфата натрия, затем удаляли избыток аммиака. Осадок через 5 ч отфильтровывали и высушивали в термостате. После прокаливания получали пирофосфат магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Последний является химической связкой в огнеупорных массах [3], вследствие чего введение в огнеупорные форстеритовые массы оксида магния через пирофосфат особенно целесообразно.

Как известно, технология форстеритовых огнеупоров требует двойного высокотемпературного обжига (1400-1500°C) сырьевых материалов и изделий, что делает ее чрезвычайно энергоемкой [1].

Получение же магниезиальных огнеупорных бетонов и изделий на химической связке, в частности, на полифосфатной, делает возможным отверждение этих бетонов при значительно низких температурах 150-300°C [3], в связи с чем мы и выбирали эту технологию форстеритовых огнеупоров. Кроме того, основанием для подобного выбора послужили составы продук-

тов обогащения по вышеприведенным методам магнийсодержащих пород.

В магнезиальных бетонах на серпентините и полифосфатной связке в количестве 3% и из дунита на магнезиальной связке рентгенометрически идентифицированы фазы: форстерит (2,51; 2,45; 1,796 Å) и, возможно, примеси оливина (2,51; 2,76; 2,45 Å). Небольшое количество пирофосфата магния (3,02; 2,98; 4,14 Å) в огнеупоре сохраняется до температуры 1250°C; выше температуры 1400°C пирофосфат разлагается и его рефлексы более не обнаруживаются.

Разработанная технология магнезиальных бетонов форстеритового состава в обоих вариантах — из обогащенных магнием породы и составлением шихты синтезированным пирофосфатом магния — является безобжиговой, т.к. процесс отверждения осуществляется практически при сушке (при температуре 150-300°C). Это обстоятельство делает технологию малознергоемкой.

Таким образом, разработана малознергоемкая технология получения магнезиальных бетонов форстеритового состава из севанских силикомагнезиальных пород и иджеванских доломитов. Разработана схема обогащения магнием природных силикатов магния при термощелочной обработке. Определена возможность получения соли магния из доломитовой породы — пирофосфата магния, для использования ее в огнеупорной массе.

ՀԱՐՍՏԵՐԻՏԱՅԻՆ ՀՐԱԿԱՅՈՒՆ ՆՅՈՒԹԵՐՈՒՄ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՄԱԳՆԵԻՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ԿԻՐԱԽՍԱՆ ՀԱՐՅԻ ՄԱՍԻՆ

Է. Ռ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Վ. Վ. ՍԱՐԴԱՐՅԱՆ և Մ. Կ. ԱՆԴՐԵԱՍՅԱՆ

Ճորտերիտային բովախառնուրդի ստացման նպատակով ուսումնասիրվել են Հայաստանի սիլիկամագնեզիտայ ապարների և դոլոմիտների հարստացման ուղիները: Ցույց է տրվել մագնեզիտում պարունակող ապարների վերամշակման միջոցով մագնեզիտ բնոռնների ստացման հնարավորությունը:

POSSIBILITY OF USE OF MAGNESIUM CONTAINING ROCKS OF ARMENIA IN FORSTERIT REFRACTORY MATERIALS PREPARATION

E. R. SAHAKYAN, H. G. BABAYAN, V. V. SARDARYAN and M. K. ANDREASSYAN

Armenia is rich of Magnesium-silicate rocks-olivinites, dunites, serpentinites, which can be basis for technology of forsterit refractory materials. But these raw materials not always contain sufficient supply of MgO to bind all amount of the selica into forsterit (2MgOSiO_2).

To enrichment of raw materials with magnesium oxide, alternative variants were examined: extraction of SiO_2 from the rock and complementary injection of MgO in the rock mixture, which was obtained from dolomite of Idjevan deposit.

In first case the thermal alcalization of calcined (700°C) serpentinit is the most suitable method of forsterit preparation. Degree of transformation in this case 0,31, and SiO_2 output is 12,3%.

In second case magnesium oxide complementary injection in the mixture by magnesium pyrophosphate was carried out. The latter material was obtained from dolomite by chemical processing.

Magnesium pyrophosphate is the chemical binder in the refractory material. Therefore, the magnesium oxides injection in the refractory forsterit body by pyrophosphate is especially expedient.

The worked out technology of forsterit materials refractory in both is low temperature process, because the hardening process is carried out at $150\text{--}300^\circ\text{C}$. This circumstance makes this technology very attractive.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Будников П.П. и др. Химическая технология и огнеупоров. М., Изд. литературы по строительству, 1972.
- [2] Бутт Ю.М. Практикум по технологии вяжущих. М., Стройиздат, 1950.
- [3] Хорошавин Л.Б. Магнезиальные бетоны. М., Металлургия, 1990.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ
L-ПРОЛИНА ИЗ СМЕСИ АМИНОКИСЛОТ

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

Научно-исследовательский институт "Биотехнология", Ереван

Поступило 17 XI 1997

Оптимизированы отдельные стадии выделения L-пролина из смеси аминокислот, основанного на способности первичных аминокислот образовывать стабильные основания Шиффа с альдегидами в динамическом режиме. Исследованы смолы ЭДЭ-10п, АВ-17, АВ-18-8 и АВ-17-12п в салицилальдегидной и 5-сульфосалицилальдегидной формах. Показано, что эффективность отделения возрастает с увеличением процентного содержания четвертичных аммониевых групп на поверхности смолы; наилучший результат очистки наблюдается в случае смолы АВ-17-2п. Показано, что в случае смол в салицилальдегидной форме эффективность метода находится в прямой зависимости от степени насыщения смолы альдегидом, а в случае смол в 5-сульфосалицилальдегидной форме она возрастает до 50% насыщения смолы альдегидом. Показано, что оптимальные диапазоны pH и температуры исходного раствора пролина составляют 5,5-8,5 и 15-50°C, соответственно. Исследованы сорбция и десорбция сопутствующих аминокислот и разработан метод утилизации сопутствующих аминокислот и салицилового альдегида, вытесненного с поверхности смол в процессах выделения L-пролина и сопутствующих аминокислот.

Рис. 7, табл. 1, библиографические ссылки 3.

В мире успешно развивается микробиологическое производство важной белковой аминокислоты-L-пролина, одной из ключевых стадий которого является отделение и очистка L-пролина от сопутствующих ему аминокислот. Ранее нами сообщалось

лось о малоотходном методе выделения L-пролина из смеси аминокислот, основанном на способности первичных сопутствующих аминокислот, в отличие от аминокислоты пролина, образовывать стабильные основания Шиффа с альдегидами в динамическом режиме с использованием анионообменных смол в альдегидной форме [1]. В качестве реакционноспособных молекул альдегида были использованы анионообменные смолы АВ-17, ЭДЭ-10п, IRA-400, а также ковалентно связанные смолы на основе полистирола и фенолформальдегида, а в качестве противоиона — ионизированные салициловый, 5-бром- и 5-сульфосалициловые альдегиды.

В настоящей работе сообщается о технологической оптимизации отдельных стадий этого процесса-стадии получения носителей реакционноспособных молекул альдегида, отделения L-пролина от сопутствующих аминокислот (сорбция сопутствующих аминокислот), элюции сопутствующих аминокислот (десорбция), а также утилизации ряда основных отходов производства.

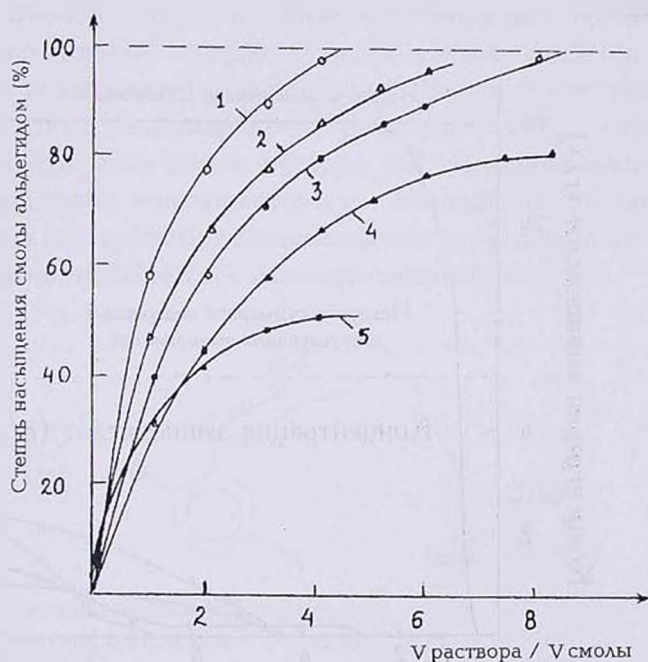


Рис. 1. Динамика насыщения смол альдегидом.

- 1) АВ-17-2п в Sal^- форме; 2) АВ-17-8 в Sal^- форме; 3) АВ-17 в Sal^- форме; 4) ЭДЭ-10п в Sal^- форме; 5) АВ-17 в $5\text{-SO}_3\text{Sal}^2$ форме.

Ранее было показано, что процесс отделения L-пролина от сопутствующих аминокислот эффективно происходит в случае смол АВ-17 и ЭДЭ-10п [1], в связи с чем в настоящей работе исследования проводились в основном на смолах АВ-17, АВ-17-8, АВ-17-2п и ЭДЭ-10п. На рис.1 представлена динамика насыщения этих смол салициловым альдегидом при пропускании 10% раствора салицилового альдегида в смеси этанол-вода (1:1). Как видно из рисунка, эффективность сорбции салицилового альдегида увеличивается, по-видимому, с увеличением содержания четвертичных аммониевых групп на поверхности смолы. Смола ЭДЭ-10п содержит четвертичные аммониевые группы всего 30%, а в ряду смол АВ-17 наибольшая плотность четвертичных аммониевых групп наблюдается в случае АВ-17-2п [2].

Полученные смолы в салицилальдегидной форме были испытаны в процессе отделения L-пролина от сопутствующих аминокислот (аланин, валин, изолейцин, глицин, глутаминовая кислота) при соотношении пролина и сопутствующих аминокислот в сумме 80:20(%). Результаты представлены в таблице и на рис.2.



Рис.2. Динамика разделения L-пролина от сопутствующих аминокислот при разных носителях. 1) ЭДЭ-10п; 2) АВ-17; 3) АВ-17-8; 4) АВ-17-2п.

Соотношение L-пролина и всех сопутствующих аминокислот в сумме в исходном растворе составляет 80:20(%).

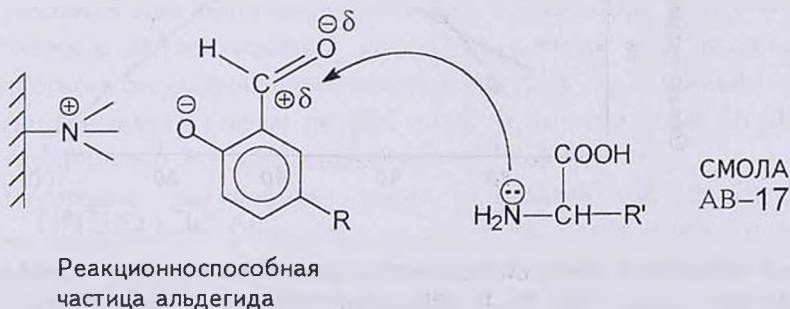
Таблица

Работоспособность различных анионообменных смол в процессе выделения L-пролина из смеси аминокислот, $V_{\text{смолы}}=1000\text{ мл}$

Параметры опыта Тип смолы	Емкость смолы по Sal*, г-экв/л, P_0	Расход Sal альдегида, кг	Количество сорбированных сопутствующих АК**, г/кг/л, P_1	Работоспособность $P_1/P_0 \times 100$	Количество очищенного L-пролина кг
ЭДЭ-10п	2,2	0,6	0,2	10	0,275
AB-17	0,86	0,4	0,3	35	0,275
AB-17-8	0,99	0,45	0,25	25(-80)	0,340
AB-17-2п	0,54	0,3	0,44	82	0,604

Примечание: Sal* — салициловый альдегид, АК** — аминокислота.

Как видно из данных таблицы и рис.2, наилучший результат наблюдается в случае смолы АВ-17-2п. Смола ЭДЭ-10п, обменная емкость по альдегиду (содержание альдегида на поверхности смолы) которой составляет 2,2 г-экв/л, участвует в процессе связывания сопутствующих аминокислот одинаково эффективно со смолой АВ-17 с обменной емкостью 0,6-0,7 г-экв/л. Причиной низкой эффективности смолы ЭДЭ-10п является большое содержание первичных, вторичных и третичных аммониевых групп на поверхности смолы (~70%) [2], которые, как это было показано ранее методом ИК спектроскопии [1], нецеленаправленно связываются с молекулами альдегида по карбонильной группе и инактивируют их в реакциях образования оснований Шиффа с аминокислотами по схеме.



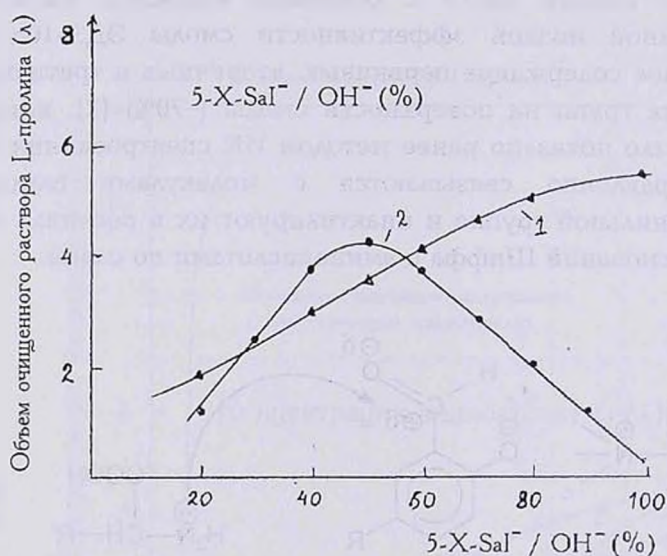
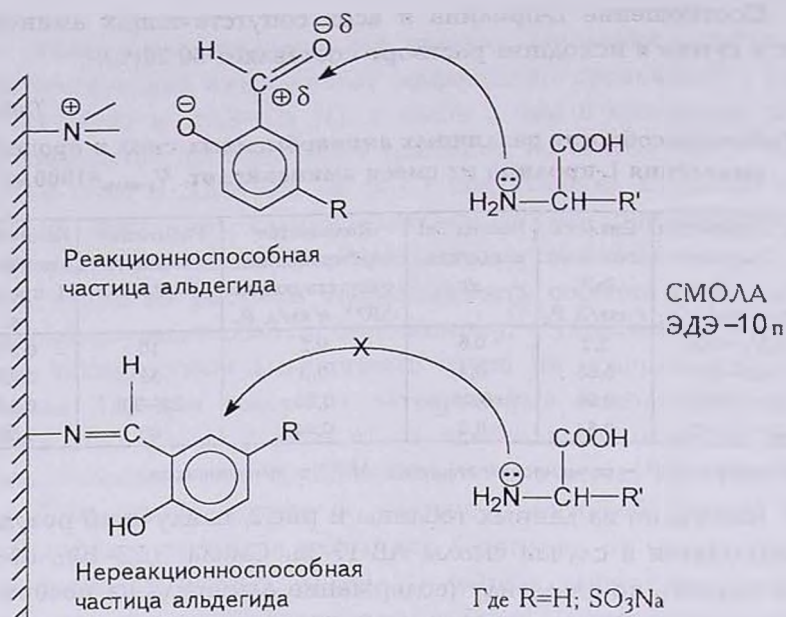


Рис.3. Зависимость эффективности очистки пролина от степени насыщения смолы альдегидом, $V_{\text{смолы}}=1000$ мл. 1) $\text{X}=\text{H}$, салициловый альдегид; 2) $\text{X}=\text{SO}_3$, 5-сульфосалициловый альдегид.

Зависимость эффективности очистки пролина от степени насыщения смолы альдегидом представлена на рис.3. В случае салицилового альдегида увеличение процентного содержания альдегида на поверхности смолы приводит к увеличению количества очищенного раствора пролина. При использовании смол в 5-сульфосалицилальдегидной форме эффективность отделения пролина от сопутствующих аминокислот возрастает до 50% насыщения смолы альдегидом ($5\text{-SO}_3\text{Sal}^-/\text{OH}^- = 1/1$). Дальнейшее увеличение содержания альдегида на поверхности смолы приводит к уменьшению эффективности отделения; при 100% насыщении смолы полностью теряют способность взаимодействовать с аминокислотами. Причина заключается в том, что до 50% насыщения смолы 5-сульфосалицилальдегидом молекула альдегида фиксируется на поверхности смолы за счет ионизированных сульфо- и гидроксигрупп. Такая фиксация приводит к увеличению реакционной способности фрагментов альдегида по отношению к реакции образования основания Шиффа, т.к. α -гидроксильная группа находится в ионизированном состоянии. При увеличении количества 5-сульфосалицилового альдегида на поверхности смолы ($5\text{-SO}_3\text{Sal}^-/\text{OH}^- > 50\%$) сильнокислотная сульфогруппа постепенно вытесняет ионизированную гидроксильную группу и молекула альдегида фиксируется на поверхности смолы только за счет SO_3 -группы. Нейтрализация ионизированной α -гидроксильной группы в этом случае приводит к инактивации карбонильной группы альдегида в реакциях образования оснований Шиффа (рис.3). Исходя из вышеизложенного на стадии получения смол в 5-сульфосалицилальдегидной форме сорбцию альдегида необходимо осуществлять в статических условиях при перемешивании или в динамике, в условиях барботажа с использованием растворов с четко рассчитанным количеством 5-сульфосалицилового альдегида по отношению к обменной емкости смолы по OH^- иону (емкость смолы по OH^- иону/количество $5\text{-SO}_3\text{Sal}$ в растворе $= 1/0,5$) (рис.1).

Испытание полученных смол в альдегидной форме в процессе отделения L-пролина от сопутствующих аминокислот показало, что после насыщения смолы аминокислотами, в первую очередь, с колонки начинает выходить смесь аланина, лизина и глутаминовой кислоты, а затем после пропускания примерно 4 объемов раствора по отношению к объему смолы

начинают выходить валин и изо-лейцин (рис.4). Причиной этого, по-видимому, является сравнительно большая стабильность оснований Шиффа валина и изо-лейцина, которые постепенно вытесняют с поверхности смолы другие аминокислоты. Эта разница, несомненно, может облегчить дальнейшую идентификацию отдельных сопутствующих аминокислот.

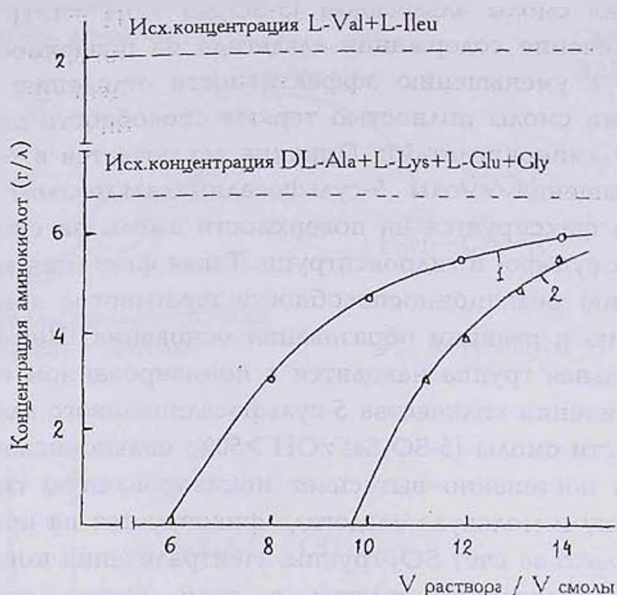


Рис.4. Кривые выхода отдельных сопутствующих аминокислот с колонки со смолой ЭДЭ-10п в Sal^- форме в процессе выделения L-пролина из смеси аминокислот (соотношение L-пролин/Σ сопутствующих аминокислот (%) = 80/20). 1) L,D-Ala + L-Lys + L-Glu + Gly; 2) L-Val + L-Ileu.

Определены также оптимальные значения pH и температуры растворов, обеспечивающих эффективное отделение пролина от сопутствующих аминокислот. Эффективное отделение L-пролина от сопутствующих аминокислот происходит при исходном значении pH раствора 5,5-8,5 и температуре 15-50°C. При значении pH раствора выше 8,5 или ниже 5,5 происходит частичное разложение свободных оснований Шиффа сопутствующих аминокислот с фрагментом салицилового альдегида смолы и наблюдается "проскок" сопутствующих аминокислот в раствор L-пролина. Неполная очистка L-пролина при температуре выше 50°C, по-видимому, связана с осмолением смолы, а при

температуре ниже 15°C — с замедлением реакции образования оснований Шиффа с первичными аминокислотами.

После вытеснения L-пролина из межгранульного пространства смолы, сопутствующие L-пролину аминокислоты элюируют (десорбируют) с поверхности смолы пропусканием 3-4 объема 4-8% водного раствора аммиака. При этом непосредственно на поверхности смолы происходит разложение оснований Шиффа и выделение сопутствующих аминокислот с одновременным восстановлением исходной салицилальдегидной формы смолы. Динамика десорбции отдельных сопутствующих аминокислот с поверхности смолы ЭДЭ-10п в салицилальдегидной форме представлена на рис.5. Аналогичные кривые десорбции сопутствующих аминокислот наблюдается в случае использования смолы АВ-17 в форме. Как видно из рис.5, наиболее эффективно десорбируются валин и изолейцин, что приводит к обогащению первых партий элюатов этими аминокислотами, и тем самым облегчает проблему их дальнейшей идентификации.

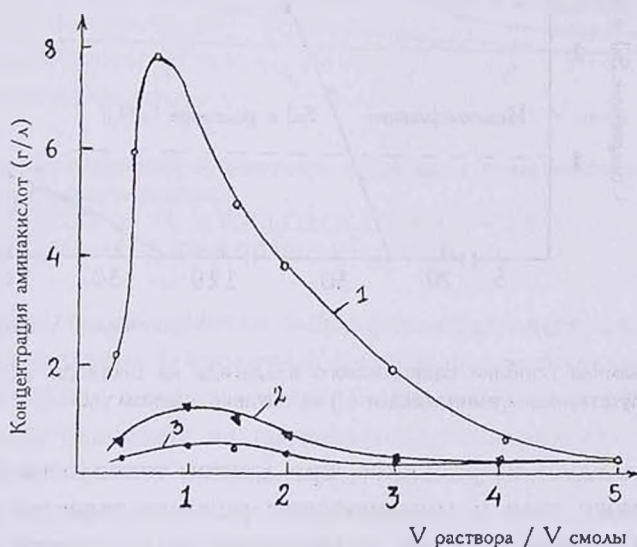


Рис.5. Динамика десорбции отдельных сопутствующих аминокислот с поверхности смолы ЭДЭ-10п в Sal форме. 1) L-Val; 2) L-Ileu; 3) L,D-Ala+L-Lys+L-Glu+Gly.

Следует отметить, что в случае использования смол в салицилальдегидной форме в процессах связывания сопутствующих аминокислот и их элюции происходит частичное вымывание

салицилового альдегида с поверхности смолы (приблизительно 10 и 35%, соответственно). С целью извлечения остатков салицилового альдегида из раствора L-пролина и сопутствующих аминокислот, что необходимо для обеспечения апирогенности и нетоксичности продуктов, растворы L-пролина и сопутствующих аминокислот были обработаны активированным углем в динамическом режиме. Извлеченный таким образом салициловый альдегид был использован для регенерации исходной альдегидной формы смолы. Динамические кривые сорбции и десорбции остатков салицилового альдегида из растворов L-пролина и сопутствующих аминокислот представлены на рис.6 и 7.

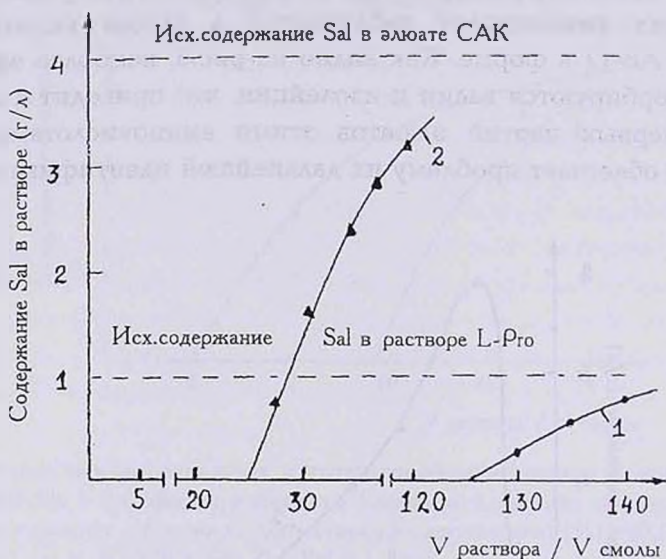


Рис.6. Динамика сорбции салицилового альдегида из раствора L-Pro. (1) и из элюата сопутствующих аминокислот (2) на активированном угле.

Как следует из рисунков, при данной технологии 1 кг активированного угля в динамическом режиме является достаточным для полной очистки от примесей салицилового альдегида растворов, содержащих 30-32 кг L-пролина и 3-3,5 кг сопутствующих аминокислот. Десорбция салицилового альдегида с поверхности угля наиболее эффективно происходит при использовании в качестве элюента смеси $\text{CH}_3\text{COSCH}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ (1:1). Потери L-пролина и сопутствующих аминокислот на стадиях извлечения салицилового альдегида механические (1-

2%]. Салициловый альдегид при этом регенерируется с 98% химическим выходом и его можно использовать повторно для восстановления исходной обменной емкости смолы по альдегиду.

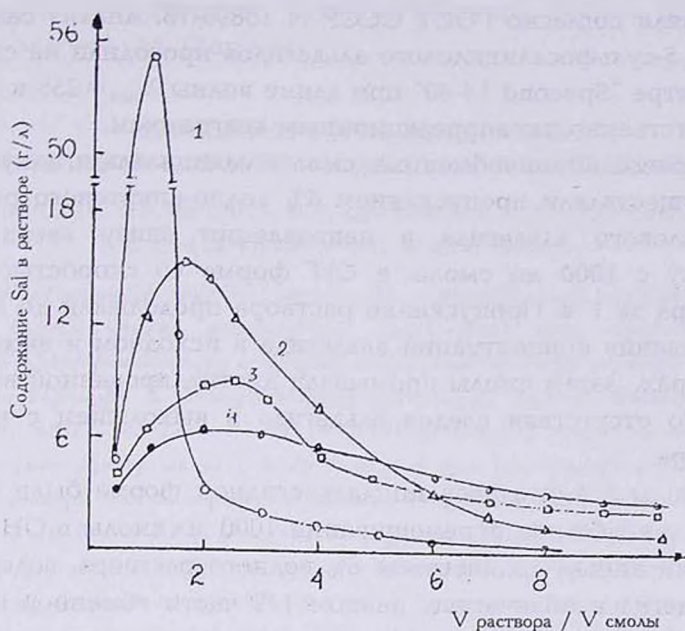


Рис.7. Динамика десорбции салицилового альдегида с поверхности активированного угля при разных элюентах.

- 1) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{CH}_3\text{COOH} = 1:1$; 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$;
 3) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{NH}_4\text{OH}=1:1$; 4) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:1:1$.

В случае использования 5-сульфосалицилового альдегида в процессе отделения L-пролина и элюции сопутствующих аминокислот исходная емкость смолы по альдегиду не меняется, т.к. альдегидный фрагмент не вымывается с поверхности смолы и такие смолы можно использовать многократно без дополнительной регенерации.

Экспериментальная часть

Анализ аминокислот проводили методом ТСХ на SiO_2 и на автоматическом аминокислотном анализаторе "ААА-339". В работе использовались аминокислоты фирмы "Reanal" (Будапешт) и производства НИИ "Биотехнология" (РА); анионообмен-

ные смолы ЭДЭ-10п, АВ-17, АВ-17-8 и АВ-17-2п-"Реахим" (СССР), NH_4OH , HCl , CH_3COOH , CH_3COCH_3 , активированный уголь — "Реахим" (СССР). 5-Сульфосалициловый альдегид был получен по методике [3]. Регенерацию смол в ОН⁻ форме осуществляли согласно ГОСТ СССР N 10896-78. Анализ салицилового и 5-сульфосалицилового альдегидов проводили на спектрофотометре "Speccond M-40" при длине волны $\lambda_{\text{max}} = 255$ и 354 нм, соответственно, по корреляционным диаграммам.

Перевод анионообменных смол в салицилальдегидную форму осуществляли пропусканием 8% водно-спиртового раствора салицилового альдегида в направлении снизу вверх через колонку с 1000 мл смолы в ОН⁻ форме со скоростью 50 мл раствора за 1 ч. Пропускание раствора продолжали до полного уравнивания концентраций альдегида в исходном и выходящем растворах. Затем смолы промывали дистиллированной водой до полного отсутствия следов альдегида в выходящем с колонки растворе.

Смолы в 5-сульфосалицилальдегидной форме были получены в 2 л колбе при перемешивании 1000 мл смолы в ОН⁻ форме с рассчитанным количеством 5% водного раствора, содержащего альдегид в количестве, равном 1/2 части обменной емкости смолы по ОН⁻ иону.

Для изучения процесса отделения L-пролина от других аминокислот был использован стандартный раствор смеси аминокислот состава, г/л: L-пролин-76, L-валин-10, L-изо-лейцин-2,2, D,L-аланин-3,2, глицин-1,2, лизин-1 и глутаминовая кислота -1,4. Для изучения влияния рН исходного раствора на эффективность процесса исходные растворы с рН 6,3-6,6 подкисляли или подщелачивали с помощью H_2SO_4 или NaOH . Эксперименты по определению оптимального диапазона температуры проводили в термостатированной колонке с рубашкой. Элюцию сопутствующих аминокислот проводили пропусканием 3-8% водного раствора аммиака через колонку в направлении сверху вниз. Извлечение примесей салицилового альдегида из раствора L-пролина и элюата сопутствующих аминокислот проводили пропусканием растворов через колонку с диаметром 100×40 см, заполненную активированным углем марки ОК-В, в направлении сверху вниз под давлением лабораторного перестатического насоса марки 501-S-50 Watson-Marlow Ltd. (England). Десорб-

цию салицилового альдегида с поверхности угля проводили пропусканьем через колонку смеси $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{-CH}_3\text{COOH}$ (1:1) (или смесей $(\text{CH}_3)_2\text{CO:CH}_3\text{COOH:H}_2\text{O}=1:1:1$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO:NH}_4\text{OH}=1:1$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO:NH}_4\text{OH:H}_2\text{O}=1:1:1$) в направлении сверху вниз под давлением лабораторного перистатического насоса SO1-S-SO Watson-Marlow Ltd. (England).

ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԽԱՆՈՒՐԴԻՅ Լ-ՊՐՈԼԻՆԻ ԱՆՋԱՏԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՕՊՏԻՄԱՅՈՒՄԸ

Ա. Ս. ՍԱՂՅԱՆ, Կ. Ի. ԱԹԱՅԱՆ, Գ. Յ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ս. Ռ. ՂԱՀՐԱՄՅԱՆՅԱՆ,
Ա. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Ս. ՋՈՒՐԱՔՅԱՆ

Հիմնվելով դինամիկ ռեժիմում առաջնային ամինաթթուների ալդեհիդների հետ Շիֆֆի կայուն հիմքեր առաջացնելու հատկության վրա օպտիմացվել են ամինաթթուների խառնուրդից Լ-պրոլինի անջատման եղանակի առանձին փուլերը: Սալիցիլալդեհիդային և 5-սուլֆոսալիցիլալդեհիդային ձևերով հետազոտվել են EDE-10n, AB-17, AB-17-8, AB-17-2n խեժերը: Ցույց է տրվել, որ անջատման արդյունավետությունը աճում է խեժի մակերեսի վրա չորրորդային ամոնիումային խմբի տոկոսային պարունակության աճմանը զուգընթաց: Հավաքույն արդյունքը դիտվում է AB-17-2n խեժի դեպքում: Սալիցիլալդեհիդային ձևով խեժի դեպքում հյուսնակի արդյունավետությունը ուղիղ համեմատական է խեժի մակերեսի ալդեհիդով հագեցվածության աստիճանի հետ, իսկ և 5-սուլֆոսալիցիլալդեհիդային ձևով խեժի դեպքում այն աճում է մինչև 50% խեժը ալդեհիդով հագեցումը: Ցույց է տրվել, որ պրոլինի ելային լուծույթի PH-ի և ջերմաստիճանի արժեքների օպտիմալ տիրույթը 5,5-8,5 և 15-50°C է, համապատասխանաբար: Հետազոտվել է ուղեկցվող ամինաթթուների սորբցիայի և դեսորբցիայի պրոցեսների դինամիկան և մշակվել է ուսումնասիրված պրոցեսներում խեժի մակերեսից դուրս մղված սալիցիլալդեհիդի վերականգնման եղանակով:

OPTIMIZATION OF THE PROCESS OF EXTRACTION OF L-PROLINE FROM THE MIXTURE OF AMINO ACIDES

A. S. SAGHIYAN, K. I. ATAYAN, G. C. HOVSEPYAN,
S. R. KAHRAMANYAN, A. A. VARDANYAN and A. S. SURABYAN

Separate stages of the method of L-proline extraction from mixture of amino acids based on the properties of primary amino acids to form stable Schiff's bases with aldehyde in dynamic regime have been optimized.

The EDE-10n, AB-17, AB-17-8, AB-17-2n resins were investigated. It has been shown that the effectively of extraction increases with the increase of the content of quarternary ammonium groups on resine surface. The best results of purification were reached in case of AB-17-2n resine.

It has been shown, that in all cases when resine is in salicylaldehyde form the effectively (productivity) of the method is in direct dependence on the degree of surface saturation with aldehyde. In case of 5-sulfosalicylaldehyde the effectivity of the method rises up to 50% with the aldehyde saturation.

It has been that for L-proline initial solution pH and temperature values the optimal ranges of these parameters are 5,5-8,5 and 15-50°C, respectively.

Dynamics of by products amino sorption and desorbtion processes are investigated and a method was developed for processing salicylaldehyde that releases from the resine surface during L-proline and other amino acids extraction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сагиян А.С., Атаян К.И., Овсепян Г.Ц., Варданян А.А., Зурабян А.С. // Хим.ж.Армения, 1998, т.51, №2, с.87.
- [2] Лурье А.Л. Хроматографические материалы, М., Химия, 1978, с.118.
- [3] Belokon Yu.N., Tararov V.I., Saveleva T.F., Saporovskaya M.B., Belikov V.M. // Makromol chem., 1986, №187, p.1005.

УДК 541.141.1:547.631.2

ПРОДУКТЫ ФОТОХЛОРИРОВАНИЯ ДИФЕНИЛМЕТАНА
КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА
БЕНЗОФЕНОНА И ДИМЕДРОЛА

А. А. ПАШАЯН и О. С. ЩЕТИНСКАЯ

Брянская государственная инженерно-технологическая академия, Россия

Поступило IX 1997

Исследована кинетика фотохлорирования дифенилметана в массе и в CCl_4 при 20-120°C. Выявлены оптимальные условия выделения дифенилхлорметана и бензофенона — продукта гидролиза дифенилдихлорметана. Исследована конденсация N,N-диметиламино-2-этанола с дифенилхлорметаном с выделением лекарственного препарата "Димедрол". Проведен сравнительный анализ показателей действующих производств бензофенона и димедрола с результатами настоящих исследований и показаны преимущества последних.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Действующие в настоящее время промышленные способы синтеза бензофенона (БФ) [1,2] и димедрола (ДМД) [1] многоотходны и неэффективны. Так, синтез БФ по реакции Фриделя-Крафтса из бензола в CCl_4 обеспечивает выход продукта на уровне 70-80% [1], а термическое декарбоксилирование о-бензоилбензойной кислоты, катализируемое медью, приводит к образованию БФ с выходом 50% [2].

Димедрол (гидрохлорид-β-диметиламиноэтилового эфира бензгидрола) синтезируют на БФ, восстанавливая его до бензгидрола. Воздействием SOCl_2 на N,N-диметиламино-2-этанол выделяют соответствующий хлорид, конденсацией которого с бензгидролом синтезируют основание димедрола. Выход пос-

ледного на стадии синтеза ДМД 80% [1]. Известен простой способ синтеза ДМД конденсацией доступного N,N-диметиламино-2-этанола с дифенилхлорметаном (ДФХМ), обеспечивающий 80-90% выход [3]. Известно, что при гидролизе дифенилдихлорметана (ДФДХМ) образуется БФ с количественным выходом [1]. Тем не менее, из-за недоступности ДФХМ и ДФДХМ, обусловленной отсутствием в достаточных количествах дифенилметана (ДФМ), упомянутые выше способы синтеза ДМД и БФ не имеют практического применения.

В конце 80-х годов в Армянском филиале ИРЕА была разработана технология выделения ДФМ из промышленных отходов производства бензилового спирта [4], в связи с чем он стал доступным сырьем в промышленных масштабах. Впоследствии была разработана технология непрерывного процесса синтеза БФ окислением ДФМ кислородом в уксуснокислой среде ($C_{ДФМ} = 13\%$) в присутствии кобальт-марганец-бромидного катализатора при 105°C. Выход БФ 95-98% [5]. Однако процесс сопряжен с трудоемкой процедурой регенерации растворителя и каталитической смеси.

Исходя из высокой эффективности процессов фотохлорирования, перспективности синтеза ДМД из ДФХМ и БФ из ДФДХМ, в настоящей работе изучено фотохлорирование ДФМ и выявлены оптимальные условия выделения ДФХМ, ДФДХМ, БФ и ДМД.

Результаты и их обсуждение

В литературных источниках отсутствуют данные, касающиеся фотохлорирования ДФМ, проведенные нами как в массе, так и в CCl_4 при различных концентрациях ДФМ и температурах (20-120°C).

При фотохлорировании ДФМ в массе с внешним облучением нефильтрованным светом ($>300 \text{ нм}$) без охлаждения реакционной смеси температура последней поднималась от 20 до 120°C из-за экзотермичности процесса. При скорости подачи хлора 70-80 г/ч на 70-ой минуте облучения наблюдалась 100% конверсия ДФХМ, при этом выход ДФДХМ (ГЖХ) не превышал 95%, что свидетельствовало об образовании побочных продуктов. Как видно из рис.1а, при мольном соотношении

$\Delta\text{ФМ}:\Delta\text{ФХМ}=2,17:1$ ($\tau=10$ мин) начинает образовываться $\Delta\text{ФДХМ}$ и до 50-ой минуты облучения система трехкомпонентна. При этом максимальное количество $\Delta\text{ФХМ}$ соответствует смеси состава $\Delta\text{ФМ}:\Delta\text{ФХМ}:\Delta\text{ФДХМ}=1,36:2,9:1$ ($\tau=27$ мин).

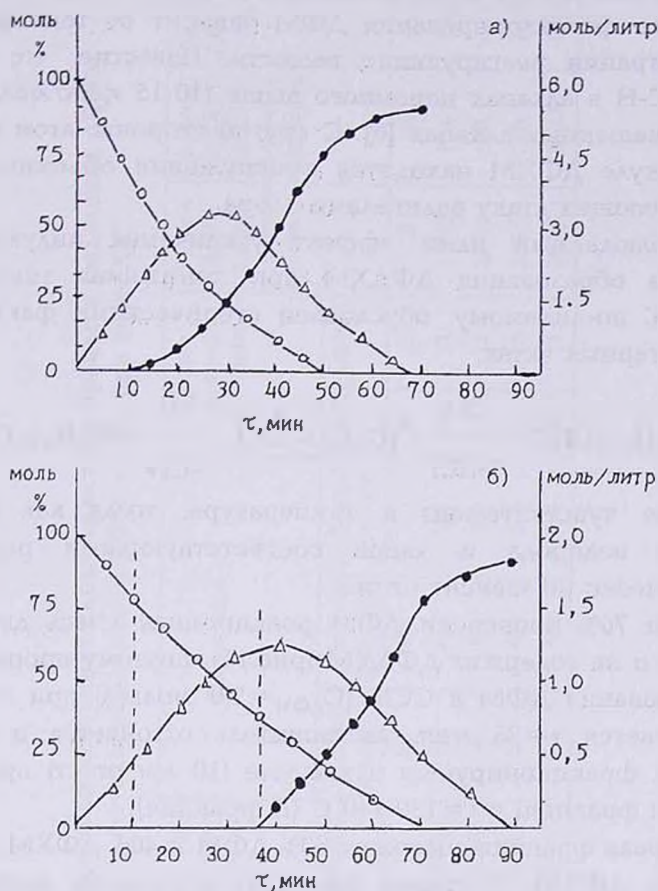


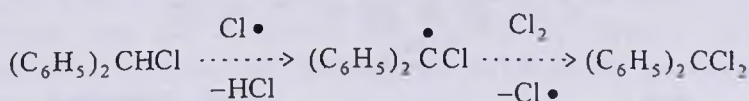
Рис. Кинетика фотохлорирования 100 г дифенилметана. Лампа ДРШ-1000 (пирекс, $\lambda > 300$ нм). а) в массе при 70-120°C и расходе хлора 80 г/ч; б) в 200 мл CCl_4 при 20-25°C и расходе Cl_2 60 г/ч; $\circ$ — дифенилметан; $\bullet$ — дифенилдихлорметан; Δ — дифенилхлорметан.

Выделить чистые образцы $\Delta\text{ФХМ}$ фракционной вакуум-перегонкой трехкомпонентной реакционной смеси ($\tau=27$ мин) не удалось. Все выделенные фракции оказались трехкомпонентными с различным соотношением компонентов. Фракционирование двухкомпонентной смеси ($\tau=10$ мин) показало, что в

первых фракциях всегда присутствует смесь ДФМ иДФХМ, и для выделения последнего в чистом виде приходится отгонять с первыми фракциями половину ДФХМ. Выход при этом составляет 12-15%.

Как видно из рис.1б, молярное соотношение ДФМ:ДФХМ в процессе фотохлорирования ДФМ зависит от температуры и концентрации реагирующих веществ. Известно, что энергия связи С-Н в алканах незначительно выше (10-15 кДж/моль), чем в хлорзамещенных алканах [6]. С другой стороны, атом водорода в молекуле ДФХМ находится в окружении объемных групп, затрудняющих атаку радикалами хлора.

Наблюдаемый нами эффект увеличения индукционного периода образования ДФДХМ при понижении температуры (рис.1б), по-видимому, обусловлен стерическими факторами в элементарных актах,



которые чувствительны к температуре, тогда как скорость отрыва водорода и хлора соответствующими радикалами практически не зависит от нее.

При 70% конверсии ДФМ реакционная смесь двухкомпонентна и не содержит ДФДХМ (рис.1б), поэтому процесс фотохлорирования ДФМ в CCl_4 ($C_{\text{ДФМ}}=2,0$ моль/л) при $t=20-25^\circ\text{C}$ прерывается $\tau=38$ мин, растворитель отгоняется и кубовый остаток фракционируется в вакууме (10 мм рт.ст) при $t=125-128^\circ\text{C}$ (I фракция) и $t=130-140^\circ\text{C}$ (II фракция).

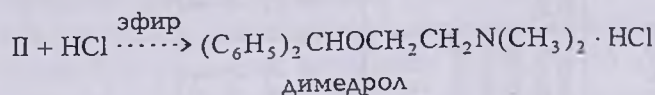
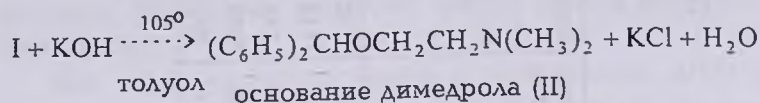
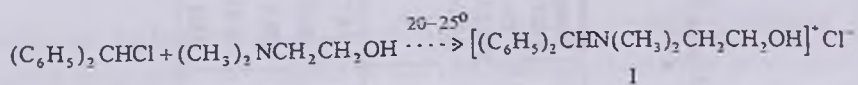
Первая фракция содержит 60% ДФМ и 40% ДФХМ, а вторая — 100% ДФХМ. В первой фракции добавляется необходимое количество ДФМ и CCl_4 так, чтобы смесь соответствовала составу при $\tau=10$ мин.

Таким образом при работе в промежутках между двумя пунктирными вертикалями (рис.1б) удалось наработать чистые образцы ДФХМ с выходом до 94% от израсходованного количества ДФМ (табл.1). Синтезированные образцы ДФХМ, использованные нами для синтеза ДМД [8] по приведенной ниже схеме, хроматографически чисты и соответствуют описанным в литературе параметрам [7].

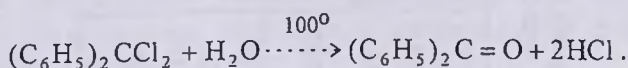
Таблица 1

Качественно-количественная характеристика процесса выделения ДФХМ
фотохлорированием ДФМ в CCl_4 при $t=20-25^\circ\text{C}$

№ опыта	Компоненты		Концентрация реакционного раствора, моль/л		Перегонка, г			Состав первой фракции, г		Масса ДФМ (сумма) с начала процесса	Масса ДФХМ (чистый) с начала процесса,	Выход ДФХМ, %	Расход	Выход ДФХМ по расходу ДФМ, %
	CCl_4 , мл	ДФМ, г	ДФМ	ДФХМ	первая фракция	вторая фракция	Кубовый остаток	ДФМ	ДФХМ	г	г			
1	200	2,0	2,0	0	50	63	2,5	30	20	100	63	52,5	70	74,7
2	200	50,5	1,6	0,33	52	61,5	2,0	31	21	150,5	124,5	68,9	119,5	86,5
3	200	51,5	1,63	0,34	49	62	2,5	28	21	201,5	186,5	77,13	173,5	89,2
4	200	52,0	1,59	0,34	55	60	1,8	32	23	253,5	246,5	81,0	221,5	92,35
5	200	50,0	1,62	0,37	53	61	1,6	32	21	303,5	307,5	84,4	271,5	94,0



При выделении ДФДХМ фотохлорирование прекращали после полного исчезновения ДФХМ (ГЖХ), БФ синтезировали гидролизом ДФДХМ.



Для упрощения процессов гидролиза и выделения БФ образцы ДФДХМ подвергали перегонке с водяным паром.

БФ выделяли фильтрацией и дополнительно перегоняли в вакууме (170-175°C/15 мм).

В табл.2 обобщены результаты исследований по выявлению оптимальных условий выделения бензофенона реактивной квалификации.

Таблица 2

Параметры синтеза бензофенона фотохлорированием ДФМ

NN опыта	Объемные отношения ДФМ :CCl ₄	Темпера- тура хлориро- вания, °C	Выход БФ, %	Содержание общего хлора	Темпера- тура плавления БФ, °C	Содержа- ние БФ в образце, % (ГЖХ)
1	Масса ДФМ	70—120	82,0	4,8	43—46	94,5
2	1:1	77	85,5	3,0	44—47	96,0
3	1:2	77	90,0	1,5	45,5—47	97,0
4	1:3	77	90,5	0,5	45,5—48	99,2

* Температура плавления чистого БФ 48,1°C [6].

Данные табл.2 свидетельствуют о том, что качественные образцы БФ, полученные хлорированием ДФМ с последующим гидролизом ДФДХМ, можно выделить только при осуществле-

нии фотопроцесса в разбавленных растворах CCl_4 (25% ДФМ по объему).

Обобщая вышеизложенное, можно заключить, что продукты фотохлорирования ДФМ-ДФХМ и ДФДХМ могут быть рассмотрены как перспективное сырье для синтеза БФ и димед-рола. Сопоставление литературных данных по синтезу БФ и ДМД с результатами экспериментов настоящей работы свидетельствуют о предпочтительности последних.

Методика эксперимента

Для кинетических измерений использовали лабораторный хлоратор, состоящий из хлорного баллона (5 л), снабженного двумя манометрами и ротаметром. Расход хлора определяли ротаметром. Для обеспечения достоверности результатов до начала фотохлорирования хлор с постоянной скоростью пропускали через раствор NaOH известной концентрацией (Co) и, спустя некоторое время (τ), титрованием определяли остаточную концентрацию NaOH (C). Расход хлора в г/ч определяли по формуле: $35,5 (\text{Co}-\text{C})/\tau$.

За ходом процессов фотохлорирования следили методом ГЖХ на хроматографах "Цвет-110" и "ЛХМ-72", снабженных ионизационно-пламенным детектором. Хроматографические колонки 2 м × 4 мм, носитель — хроматон W, AW, жидкая фаза SE-30% и 1 м × 3 мм с жидкой фазой ПЭГ 20М, обработанной терефталевой кислотой (10%). Температура испарителя 250°C, колонок — 160°C. Газ-носитель — гелий. Для определения концентрации пользовались калибровочными кривыми. Содержание компонентов определяли методом внутреннего стандарта (додекан). Содержание хлора в образцах определяли их сжиганием и меркуриметрическим титрованием Cl^- в присутствии нитропруссиды натрия. ПМР спектры снимали на приборе "Perkin-Elmer R-12" (60 МГц), внутренний стандарт-ТМС. В качестве растворителя использовали CCl_4 .

Дифенилметан перед экспериментом перегоняли (125,5°C/10 мм). Качество ДФМ, ДФХМ и БФ определяли методом ГЖХ.

Бензофенон. 100 г (0,6 м) ДФМ растворяли в 300 мл CCl_4 , раствор в пирексовой колбе нагревали до 77°C и при внешнем облучении нефiltroванным светом ртутно-кварцевой лампы

ДРШ-1000 через него в течение 1 ч пропускали газообразный хлор со скоростью 80 г/ч. CCl_4 отгоняли на ротормном испарителе, маслянистый кубовый остаток перегоняли с водяным паром. Образующиеся в приемнике охлаждения кристаллы БФ отделяли фильтрацией, сушили. Перегоняли технический БФ в вакууме 170-175°C/15 мм рт ст. Выход 98 г (90%). Т.пл. 47,5-48°C.

Дифенилхлорметан. Раствор 100 г ДФМ в 200 мл CCl_4 облучали в пирексовой колбе с рубашкой для охлаждения при температуре 20-25°C. Скорость подачи хлора 55-60 г/ч. На 38-ой минуте облучения процесс прерывали, CCl_4 отгоняли на ротормном испарителе, кубовый остаток фракционировали в вакууме. Первую фракцию отбирали при 125-128°C, вторую — при 130-140°C/10 мм рт ст. К первой фракции добавляли 200 мл CCl_4 , 50,5 г ДФМ и повторяли фотохлорирование в течение 30 мин и опять отбирали вторую фракцию. За 5 циклов фотохлорирования (см. табл.1) получили 307,5 г (94%) ДФХМ, n_D^{20} 1,5950 [7]. Найдено, %: С 76,6; Н 5,55; Cl 17,95. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}$. Вычислено, %: С 77,0; Н 5,47; Cl 17,5.

β-Диметиламиноэтиловый эфир бензгидрола (II). Четвертичную аммониевую соль 1 синтезировали смещением 8,9 г (0,1 моля) N,N — диметиламино-2-этанола и 20,3 г (0,1 моля) ДФХМ в эфирно-ацетонитрильной среде при перемешивании в течение 2 ч. После удаления растворителя выделяли 26 г (92%) 1 перекристаллизацией из толуола.

Смесь 17,5 г (0,6 моля) соли 1 и 3,36 г (0,06 моля) порошкообразного едкого кали в сухом толуоле нагревали при 100-105°C 2 ч в условиях отгонки азеотропной смеси толуола-вода ($t_{\text{кип}} = 85^\circ\text{C}$). После удаления всего количества толуола кубовый остаток экстрагировали эфиром. А после удаления эфира и основания получили 12 г (78%) димедрола (II) с т.кип. 190-193°C/12 мм рт ст, n_D^{20} 1,5552.

Спектр ПМР, (ацетон — d_6) δ , м.д. : 2,08 с (6H, 2 CH_3), 2,41 т (2H, NH_2), 3,40 т (2H, CH_2O), 5,02 с (1H, CH), 7,18 ш (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$). Т.пл гидрохлорида 165-167°C [3].

**ԲԵՆԶՈՖԵՆՈՆԻ ԵՎ ԴԻՄԵԴՐՈԼԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՀԱՄԱՐ
ՀԵՌԱՆԿԱՐԱՅԻՆ ՀՈՒՄՔ ՀԱՆԴԻՍԱՅՈՂ ԴԻՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԻ
ՖՈՏՈՔԼՈՐԱՅՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԸ**

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ և Օ. Ս. ՇԵՏԻՆՍԿԱՅԱ

Ի 20-120°С-ում ուսումնասիրված է դիֆենիլմեթանի ֆոտոքլորացման կինետիկան զանգվածում և CCl₄-ում: Բացահայտված են դիֆենիլդիքլորմեթանի հիդրոլիզի արդասիք հանդիսացող դիֆենիլքլորմեթանի և բենզոֆենոնի անջատման օպտիմալ պայմանները: Ուսումնասիրված է նաև N,N-դիմեթիլամին-2-էթանոլի և դիֆենիլքլորմեթանի կոնդենսացման ռեակցիան դիմեդրոլի անջատմամբ:

**THE PRODUCTS OF PHOTOCHLORINATION
OF DIPHENYLMETHANE AS PERSPECTIVE RAW MATERIAL
FOR SYNTHESIS OF BENZOPHENON AND DIMEDROLE**

A. A. PASHAYAN and O. S. SCHETINSKAYA

The kinetic of photochlorination of diphenylmethane in mass and CCl₄ at $t=20-120^{\circ}\text{C}$ has been investigated. The optimum conditions of diphenyldichloromethane and benzophenone formation which on the products of diphenyldichloromethane hydrolysis were determined.

The reaction of N,N-dimethylamino-2-ethanol with diphenylchloromethane resulting in dimedrole formation was investigated.

ЛИТЕРАТУРА

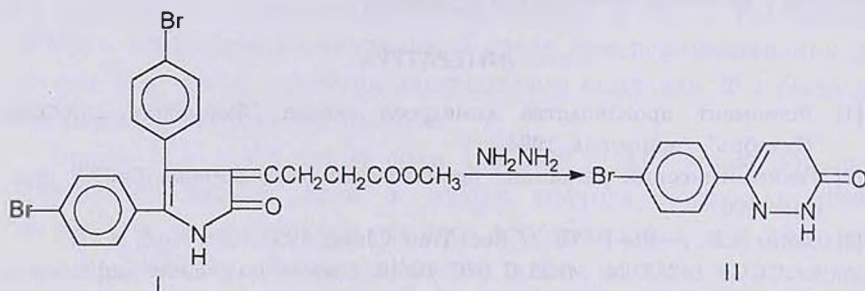
- [1] Регламент производства димедрола завода "Фармакон", АХФПО "Октябрь", Ленинград, 1984.
- [2] Технологический регламент производства бензофенона, ЕрЗХР, Ереван, 1990.
- [3] Harins A.E., Nauta W.Th. // *Rec. Trav. Chim.*, 1952, v.71, No.3, p.431.
- [4] А.с.СССР 14255184, МКИ С 07С 15/10. Способ получения дифенилметана // Б.И. №35, 1988, с.94.
- [5] Оганесян Ш.С. Органические реактивы для научных исследований. Научные труды ИРЕА: М., 1988, с.55.
- [6] Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник, Л., Химия, 1978, с.39.
- [7] Свойства органических соединений. Справочник / под ред. Потехина А.А. Л., Химия, 1984, 518 с.
- [8] Торосян Г.О., Назаретян А.Х., Пашаян А.А., Бабалян А.Т. // *Арм. хим. ж.*, 1987, т.40, №4, с.227.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.745.

АНОМАЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА п-БРОМФЕНИЛ-γ-(2-п-БРОМФЕНИЛ-5-ОКСОПИРРОЛИНИЛИ- ДЕН-4)МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ С ГИДРАЗИНОМ

При попытке получения гидразида из метилового эфира п-бромфенил-γ-(2-п-бромфенил-5-оксопирролинилиден-4)масляной кислоты (I) [1] взаимодействием с избытком гидразингидрата в спирте при нагревании на водяной бане нами был выделен 3-(п-бромфенил) тетрагидропиридазинов-6 (II).



Строение полученного соединения установлено на основании данных УФ, масс- и ПМР спектров. В УФ спектре отсутствует полоса поглощения при 410 нм, характерная для восьми сопряженных связей исходного эфира. В масс-спектре обнаружены максимальные по массовому числу пики с m/z 252 и 254, что соответствует молекулярной массе пиридазинона (II). Кроме того, присутствует ряд пиков фрагментов, наличие которых может служить подтверждением предложенной структуры.

Спектр ПМР, δ , м.д., J, Гц: 2,44 т (2H, CH_2 , J 8,2), 2,93 т (2H, CH_2), 7,53 т (2H, C_6H_4 , J 8,4), 7,67 д (2H, C_6H_4), 10,8 уш (1H, NH).

**THE ANOMALOUS REACTION OF p-BROMOPHENYL- γ -(2-p-BROMOPHENYL-5-OXOPYRROLINIDENE-4) BUTYRMETHYLATE
WITH HYDRAZINE**

S. G. AGHBALYAN and H. Yu. STEPANYAN

Unexpectedly by interaction of methyl ether of p-bromophenyl- γ -(2-p-bromophenyl-5-oxopyrrolinidene-4) butyric acid with hydrazine hydrate in alcohol the 3-(p-bromophenyl)-tetrahydropyridazinone was obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сафарян Э.В., Григорян Г.В., Агбальян С.Г. // Арм. хим. ж., 1986, т.39, №1, с.38.

Институт органической химии НАН
Республики Армения, Ереван

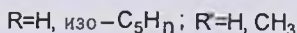
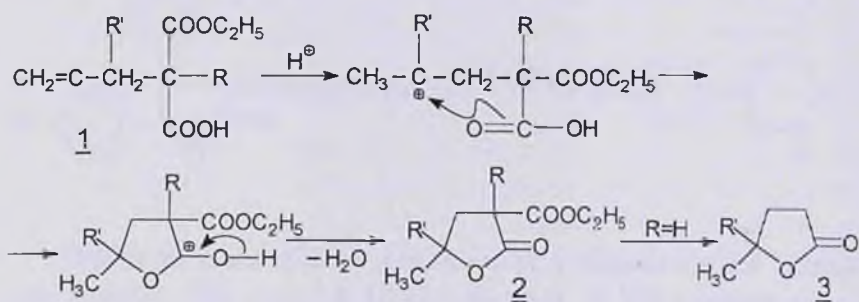
С. Г. АГБАЛЯН
А. Ю. СТЕПАНЯН

Поступило 25 XII 1997

ЦИКЛИЗАЦИЯ МОНОЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЛКЕНИЛМАЛО- НОВЫХ КИСЛОТ В ЛАКТОНЫ

Среди функциональных производных 4-бутанолидов определенный интерес представляет 2-карбэтоксиг-2,4-дизамещенные бутанолиды. Несмотря на их перспективность указанные соединения почти не изучены. Обычно эти лактоны получают конденсацией несимметричных α -оксидов с малоновыми эфирами в среде абс. этанола в присутствии эквимольного количества этилата натрия [1,2].

Нами показано, что лактоны подобного строения легко можно получить циклизацией моноэтиловых эфиров аллил(металлил)малоновых кислот в присутствии минеральных кислот.



Предложенный способ исключает применение труднодоступных оксидов пропилена и изобутилена, а также применение абс. этанола и металлического натрия. Гидролиз и декарбоксилирование лактонов **2** приводят к известным образцам **3**.

Чистота полученных соединений проверена методом ГЖХ.

2-Карбэтокси-4,4-диметилбутанолид. Выход 55%, т.кип. 95-96°/2 мм, n_D^{20} 1,4460; d_4^{20} 1,1094. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1780 (C=O лактон), 1749 (C=O сл.эф.), 1190, 1240 (C-O-C). Найдено, %: C 58,17; H 7,48. $C_9H_{14}O_4$. Вычислено, %: C 58,06; H 7,52.

2-Карбэтокси-4-пентанолид. Выход 55,3%, т.кип. 86°/1 мм, n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 1,1280. ИК спектр идентичен с предыдущим. Найдено, %: C 55,68; H 7,00. $C_8H_{12}O_4$. Вычислено, %: C 55,81; H 6,97.

2-Карбэтокси-2-изоамил-4,4-диметилбутанолид. Выход 65%, т.кип. 103°/1 мм, n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 1,0090. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1770 (C=O лактон), 1730 (C=O сл.эф.), 1180, 1250 (C-O-C). Найдено, %: C 65,47; H 9,25. $C_{14}H_{24}O_4$. Вычислено, %: C 65,62; H 9,37.

4,4-Диметилбутанолид. Выход 70%, т.кип. 89-90°/13 мм, n_D^{20} 1,4340 [3]. 4-Пентанолид. Выход 72%, т.кип. 103-105°/24 мм, d_4^{20} 1,4330 [4].

CYCLIZATION OF ALKENYLMALONIC ESTERS INTO LACTONES

V. S. HAROUTUNYAN, T. V. KOCHIKYAN,
E. V. HAROUTUNYAN and A. A. AVETISYAN

It has been shown that 2-carbethoxy-2, 4-substituted butanolides can be obtained by cyclization of allyl/methallyl/malonic monoethyl esters in the presence of inorganic acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Van Zyl G., Zuidema G., Kroman P., Zack J. // J. Am. Chem. Soc., 1953, v.75, p.502.
- [2] Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Егиазарян Н.С., Аветисян А.А. // Арм. хим.ж., 1994, т.47, №1-3, с.91.
- [3] Baumgarten, Henry E. // J. Am. Chem. Soc., 1953, v.75, p.979.
- [4] Aldrich chemical Company, Inc., 1990-91, p.1330.

В. С. АРУТЮНЯН
Т. В. КОЧИКЯН
Э. В. АРУТЮНЯН
А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 II 1999

В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ

УДК 083.72:001.4

О НОМЕНКЛАТУРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 VIII 1996

Несмотря на постоянные улучшения номенклатура органических соединений остается довольно сложной и заставляет запоминать большое число названий и правил.

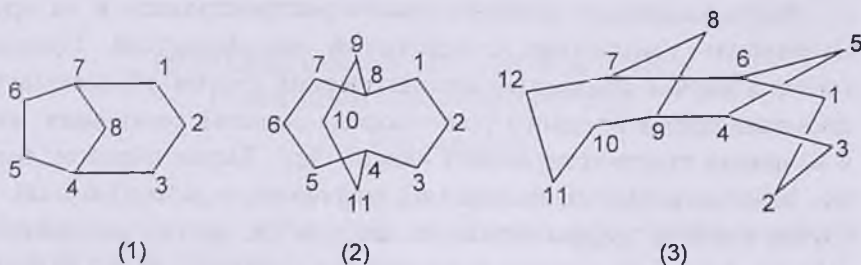
Названия моноциклических алканов (карбоциклические кольца без боковых цепей) образуют добавлением префикса "цикло" к названию ациклического алкана с тем же числом атомов углерода в основной цепи, т.е. префикс "цикло" указывает на то, что концы данного неразветвленного углеводорода присоединены друг к другу. Таким образом из пропана образуется циклопропан.

Нами предлагается новая номенклатура, согласно которой, все атомы углерода данного углеводорода могут присоединяться друг к другу с образованием цикла. Так, в случае бутана возможно образование не только циклобутана, но и метилциклопропана. В последнем случае присоединяются 1 и 3 углероды бутана. Предлагается для образования циклообразований к концу названия углеводорода добавить букву "ц", а после названия соединения в круглых скобках указать через черточки номера углеродов, которые соединены друг с другом. Таким

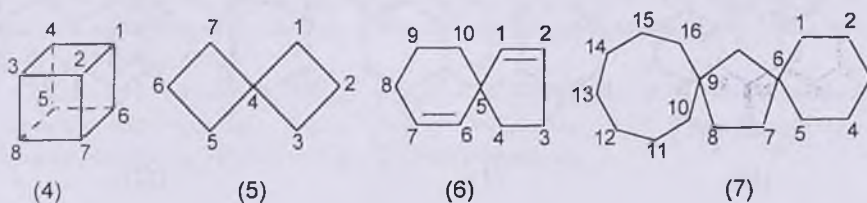
образом, циклогексан получит название гексанц (1-6), метилциклопентин — гексанц(1-5), этилциклобутан — гексанц(1-4) и т.д.

Систематические названия бициклических систем строятся следующим образом: подсчитывают число атомов углерода в каждом мостике, соединяющем узловые атомы, и записывают их в квадратных скобках от большей цифры к меньшей, разделяя последние точками. Перед скобкой ставят префикс "бицикло", за скобкой название алкана, содержащего такое же число атомов углерода, что и рассматриваемая бициклическая система (включая мостиковые углеродные атомы) [1]. В случае полициклоалканов широкое распространение получили несистематические (тривиальные) названия, поскольку систематические для соединений, содержащих несколько колец, очень громоздки [2].

Предлагаемая номенклатура более проста и может быть применена во всех случаях. Бицикло[2.2.0]гексан получит название гексанц(1-4,1-6). Количество пар цифр, соединенных черточкой, указывает на количество циклов в данном соединении. Пергидронафталин (бицикло[4,4,0]декан) получит название деканц(1-6,1-10), пергидроантрацен-тетрадеканц(1-6,1-14,7-12). В случае соединений с мостовыми связями:

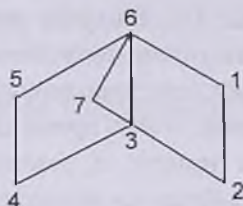


бицикло[3.2.1]октан (1) получит название октанц(1-7,4-8), бицикло[3.3.3]ундекан (2) — ундеканц(1-8,4-11), трицикло[5.3.1]додекан (3) — додеканц(1-6,4-9,7-12), пентацикло[4.2.0^{2,5}0^{3,8}0^{4,7}]октан (кубан) (4) — октанц(1-4,1-6,2-7,3-8,5-8).

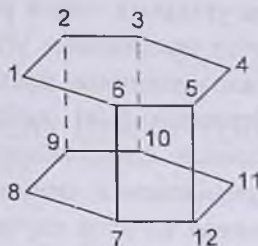


В случае спиранов также успешно можно применять предлагаемую номенклатуру. Спиро[3.3]гептан (5) получит название гептанц(1-4,4-7), спиро[4.5]декадиен-1,6(6) — 1,6-декадиенц(1-5,5-10), диспиро[5.1.7.2]гептадекан (7) — 6,9-метаногексадеканц(1-6,9-16).

Из других типов циклических углеводородов пропелан (8) получит название гептанц(1-6,3-7,3-6), тетрастеран (9) — додеканц(1-6,2-9,3-10,5-12,7-12).



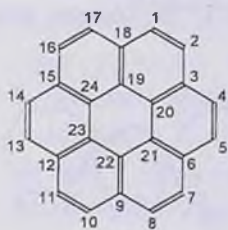
(8)



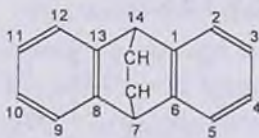
(9)

Таким образом, все циклические соединения могут быть названы одним простым способом.

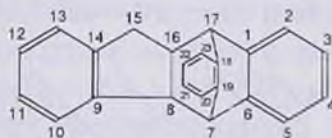
Вышеуказанный принцип можно распространить и на ароматические соединения с некоторой модификацией. Предлагается в случае полностью ароматических систем образовывать название ароматического углеводорода заменой окончания "ан" в названии соответствующего алкана "ар". Таким образом, бензол получит название гексар(1-6), нафталин — декар(1-6,1-10). В случае бензола цифры можно не писать, т.к. других возможностей нет. Антрацен получит название или тетрадекар(1-6,1-16,8-13), фенантрен-тетрадекар(1-6,1-14,7-11), коронен(10) — тетракозар(1-18,3-20,6-21,9-22,12-23,15-24,19-24), дифенил — додекар(1-6,7-12).



(10)



(11)



(12)

В качестве другого подхода для ароматических циклов предлагается оставить название основной цепи алициклического углеводорода, а ароматичность указать в скобках буквой "а" перед цифрами, указывающими, какие атомы углерода присоединены. В этом случае бензол получит название гексанц(а1-6). Такой подход нам кажется предпочтительнее в случаях, когда соединения содержит ароматические и неароматические циклы. При этом тетрагидронафталин получит название деканц(а1-6,1-10), 9,10-дигидроантрацен — тетрадеканц(а1-6,1-14,а8-13).

В случае мостиковых соединений 9,10-дигидро-9,10-этанантрацен (11) получит название гексадеканц(а1-6,1-14,7-16,а8-13), 5,10-дигидро-5,10-о-бензоло-5Н-бензо/в/флуорен (12) — триэйкозанц(а1-6,1-17,7-19,8-16,а9-14,а18-23).

Написав формулу по [1], нумерацию следует начать с правого верхнего цикла от первого атома углерода, не участвующего в слиянии с другими циклами, и вести далее ее по часовой стрелке по периметру формулы. В некоторых случаях нумерацию следует начать от первого атома углерода, участвующего в слиянии с другими циклами, если в этом случае максимум углеродных атомов получают номера.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՑԻԿԼԻԿ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՆՎԱՆԱԿԱՐԳՄԱՆ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Առաջարկվում է օրգանական ցիկլիկ միացությունների սկզբունքային նոր անվանակարգում, որը ավելի պարզ ու մատչելի է հատկապես բազմացիկլ միացությունների դեպքում:

Այս անվանակարգության հիմքում ընկած է այն, որ ցիկլիկ միացությունն առաջանում է ալիֆատիկ ածխաջրածնի շղթայի ոչ հարևան ածխածինները իրար միանալու հետևանքով: Առաջարկվում է ցիկլիկ միացության անունը կազմելիս համապատասխան ածխաջրածնի անվան վերջում ավելացնել "ց" տառը ու փակագծում նշել այն ածխածինների կարգահամարները, որոնք միանալով իրար հետ առաջացրել են ցիկլը: Օրինակ՝ ցիկլոհեքսանը ստանում է հեքսանց (1-6) անվանումը, մեթիլցիկլոպենտանը - հեքսանց (1-5), էթիլցիկլոբութանը - հեքսանց (1-4) անվանումը և այլն:

Արոմատիկ ածխաջրածինների դեպքում առաջարկվում է, համապատասխան հապկցած ածխաջրածնի անվան վերջում ավելացնել "ար" վերջավորությունը: Այսպես բենզոլը ստանում է - հեքսար (1-6) անվանումը:

THE CHEMICAL NOMENCLATURE OF CYCLIC ORGANIC COMPOUNDS

A. H. DURGARYAN

Principally new chemical nomenclature of cyclic organic compounds has been offered. This nomenclature more symple and accesible, especially, for multicyclic compounds.

The propossed chemical nomenclature is based on the principle, that cyclic compound is created from saturated hydrocarbon, by connection of hydrocarbon chain non neighboring carbons. It is suggested to add at the end of hydrocarbon's name letter "c" indicating in bracket number of linked together carbon atoms forming the ring. For example, cyclohexane is named hexanc(1-6), methylcyclopentane-hexance(1-5), ethylcyclobutane- hexanc(1-4) etc.

For aromatic compounds we propose to add the suffix "ar" to the hydrocarbon name, e.g. benzene is named hexar(1-6).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. М., Химия, 1983, с.109, 100.
- [2] Общая органическая химия (под. ред. Бартона Д. и Оллиса У.Д.) М., Химия, 1981, с.60.

ЮБИЛЕИ

АИДА АВETИCOBНA AВETИCЯН

(к 60-летию со дня рождения)



Исполнилось 60 лет со дня рождения и 35 лет научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора, академика Национальной Академии наук Республики Армения. Международной Инженерной Академии, Инженерной Академии Армении и Международной Академии экологии Аиды Аветисовны Аветисян.

С 1964 г. после защиты кандидатской диссертации в ИОХ АН СССР А.А.Аветисян работает на кафедре органической химии Ереванского государственного университета. В 1975г. защитила докторскую диссертацию, а в 1976г. получила ученое звание профессора. С 1979 г. она является заведующей кафедрой органической химии, а с 1984 г. — деканом химического факультета ЕГУ.

С 1965 г. А.А.Аветисян преподает "Органическую химию" и "химию высокомолекулярных соединений", ведет специальные курсы "Химия ненасыщенных соединений", "Химия гетероциклических соединений", "Химия ацетилена", "Физическая химия полимеров" на химическом и биологическом факультетах ЕГУ, а на факультете повышения квалификации ЕГУ – курс "Основы теории органической химии".

Педагогическую работу А.А.Аветисян умело совмещает с научными исследованиями. Она – автор более 390 научных работ, которые опубликованы в республиканских и международных научных журналах, а также более 100 авторских свидетельств СССР. Результаты научной деятельности А.А.Аветисян докладывались на многих международных научных конференциях и неизменно удостоивались высокой оценки. Под непосредственным руководством А.А.Аветисян защищены 24 кандидатских и 3 докторских диссертации.

Областью научной деятельности профессора Аиды Аветисовны Аветисян является "Химия O-, N-, S-содержащих гетероциклов и синтез на их базе новых биоактивных соединений". Благодаря своим исследованиям А.А.Аветисян удостоилась признания научной общественности как в Армении, так и за рубежом. На базе ее работ в области насыщенных и ненасыщенных кислородсодержащих гетероциклов был разработан новый общий метод получения бутенолидов и пиранонов.

Благодаря доступности исходных веществ, простоте эксперимента и высоким выходам, полученные гетероциклы стали исходным материалом для синтеза органических соединений различных классов. Эти органические соединения являются не только моделями для исследования фундаментальной науки – структуры, реакционной способности и биологической активности молекул, но и используются в синтезе природных соединений.

Одновременно А.А.Аветисян проводит систематические исследования в области фотохимического синтеза и превращений лактонов, предпринятые в связи с проблемами охраны окружающей среды и выхода к энергосберегающим уникальным химическим процессам. Ею получен модифицированный поливинилпирролидон (вещество, заменяющее кровь), найдена новая реакция получения гидрозонов циклизацией пиразолидонов, имеющая

общий характер; впервые обнаружена кольчато-цепная таутомерия в ряду пиразолидонов-3.

Среди различных классов синтезированных соединений имеется большое число соединений, обладающих биологической активностью, которые, в частности, проявляют гипотензивную, психотропную, антиаллергическую, аналгетическую, противовоспалительную, антивирусную, канцеролитическую и канцеростатическую активность, а также противогрибковое и спазмолитическое воздействие.

Работы А.А.Аветисян тесно связаны с производством. Многие из ее научных разработок внедрены в производство.

Долгие годы кафедра, руководимая А.А.Аветисян, проводила совместные научные исследования с университетами стран Европы (Польша, Чехословакия, Германия, Франция), часть которых продолжается и теперь. В настоящее время на руководимой ею кафедре выполняется крупный проект, финансируемый Международным научно-техническим центром.

А.А.Аветисян активно участвует в общественной жизни как университета, так и Республики. Была членом Совета общества "Гителик", ученым секретарем, а потом и председателем действовавшего при ЕГУ Специализированного совета по присуждению ученых степеней. В настоящее время является заместителем председателя Специализированного совета по присуждению ученых степеней при Институте органической химии НАН РА.

А.А.Аветисян – член Ученого совета ЕГУ и председатель Ученого совета химического факультета ЕГУ, член Научного совета при премьер-министре РА, председатель экспертного совета по химии при правительстве РА, член редколлегии научно-методического журнала "Бнагет".

А.А.Аветисян награждена знаком "Изобретатель СССР" в 1980г. и удостоилась знака "За отличные успехи в работе" Министерства высшего и среднего специального образования СССР.

В настоящее время Аида Аветисовна Аветисян ведет плодотворную научную и преподавательскую деятельность в должностях заведующего кафедрой органической химии и декана химического факультета Ереванского государственного университета.

Пожелаем нашему юбиляру крепкого здоровья, долгих лет плодотворной деятельности на благо химической науки.

НОНА АРАРАТОВНА ЭЛИАЗЯН

(к 70-летию со дня рождения)



Исполнилось 70 лет со дня рождения и 45 лет плодотворной научной деятельности кандидата химических наук, члена-корреспондента Инженерной Академии Республики Армения, заместителя директора Научно-исследовательского института "Камень и силикаты" Элиазян Ноне Араратовне.

Окончив Ереванский государственный университет в 1951 г., Н.А.Элиазян с 1952 по 1954 г.г. заведовала химической лабораторией Армковросоюза. С 1955 по 1957 г.г. она училась в аспирантуре, где под руководством В.М.Тараян выполнила диссертационную работу в области неорганической и аналитической химии церия. С 1957 по 1961 г.г. Н.А.Элиазян работала младшим научным сотрудником в Институте геологических наук АН АрмССР, где разработала новые аналитические методы определения редких и рассеянных элементов. Работы Н.А.Элиазян по аналитической химии имели важное значение в решении практических задач

разработки новых химических процессов освоения минерального сырья республики. С 1961г. Н.А.Элиазян работает в НИИКСе. Она организовала и до 1974г. руководила лабораторией аналитической химии и физико-химических анализов. Оснащенная современным оборудованием лаборатория института позволила многим ученым и аспирантам института раскрыть физико-химические основы переработки природного каменного и силикатного сырья.

С 1974г. по настоящее время Н.А.Элиазян — заместитель директора института по научной работе. Обладая широким диапазоном научных интересов, большой эрудицией, необыкновенной энергией, упорством, Н.А.Элиазян вложила все свои силы в дело становления уникального и важного для нашей республики Института "Камень и силикаты". Она имеет широкий круг научных и практических интересов, главными из которых являются вопросы комплексного безотходного использования нерудного сырья республики.

Н.А.Элиазян является автором многих научных трудов и изобретений в области аналитической химии и химии силикатов. Многие годы она была членом рабочей группы СЭВ по вяжущим материалам, является экспертом "Тасис". С 1994г. Н.А.Элиазян — академический советник, а с 1998г. — член-корреспондент Инженерной Академии Республики Армения. В 1993г. под ее руководством была составлена обширная комплексная программа развития нерудной промышленности республики.

В становлении и всеобщем признании уникального по своему профилю Института "Камень и силикаты" есть большая доля беззаветного и активного труда Н.А.Элиазян.

Поздравляем нашего юбиляра, желаем Ноне Араратовне Элиазян долгих лет плодотворной деятельности.

ДАНИЕЛ СЕДРАКОВИЧ ГАЙБАКЯН

(к 70-летию со дня рождения)



Исполнилось 70 лет со дня рождения и 40 лет научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора Даниела Седраковича Гайбакяна.

Д.С.Гайбакян внес большой вклад в становление и развитие методов хроматографического анализа. Его научная работа связана с аналитической химией редких и рассеянных элементов, разработкой методов разделения их микросодержаний.

Им развиты гибридные варианты жидкостной хроматографии, предложены условия для оптимизирования разделения, концентрирования и препаративного выделения этих элементов.

Д.С.Гайбакяном дано математическое описание процесса ТСХ указанных элементов на утолщенном слое оксида алюминия и определены феноменологические параметры сорбции и их зависимости от состава элюента. Предложен новый критерий разделительной способности, позволяющий объективно оценивать полноту разделения ионов методом бумажной и тонкослойной хроматографии в условиях получения диффузионных зон. Аналитическая

химия обогатилась новыми данными об ионных состояниях названных элементов и количественными характеристиками, определяющими процессы комплексообразования.

Гаибакян Д.С. – автор многих статей и книг. Он не раз представлял аналитическую химию на конференциях, был организатором ряда научных съездов в Армении.

Сорок лет Д.С. Гаибакян работает на кафедре аналитической химии ЕГУ, является автором ряда учебно-методических пособий по хроматографии, аналитической химии. Он является основателем-председателем общественной Академии аналитической химии и хроматографии.

Поздравляем Даниела Седраковича Гаибакяна с юбилеем, желаем крепкого здоровья, новых успехов в научной и общественной деятельности.

ՀՈՎՀԱՆՆԵՍ ԼԵՎՈՆԻ ՄՆՋՈՅԱՆ



Հանրապետության քիմիական հասարակայնությունը ծանր կորուստ կրեց: Կյանքի 78-րդ տարում վախճանվեց կենսաբանական գիտությունների դոկտոր, պրոֆեսոր Օնիկ (Հովհաննես) Լևոնի Մնջոյանը:

Օ.Լ.Մնջոյանը ծնվել է 1920թ., ավարտել է Երևանի պոլիտեխնիկական ինստիտուտի քիմիկա-տեխնոլոգիական ֆակուլտետը: Մասնակցել է Հայրենական պատերազմին, պարգևատրվել մի շարք շքանշաններով: 1946 թվականից մինչև իր կյանքի վերջը Օ.Լ.Մնջոյանը լեղմնավոր գիտահետազոտական աշխատանք է կատարել ՀՀ ԳԱԱ Ա.Լ.Մնջոյանի անվան Նուրբ օրգանական քիմիայի ինստիտուտում, անցնելով ավագ քիմիկոսի մինչև բաժնի վարիչի պաշտոնները: 1951թ. պաշտպանել է թեկնածուական, իսկ 1976թ.՝ դոկտորական ատենախոսությունները: Օ.Լ.Մնջոյանի գիտական աշխատանքները վերաբերվում են ալցետիլսոլինի և միկոտինի ածանցյալների սինթեզի և քիմիական միացությունների կառուցվածքի ու կենսաբանական ակտիվության կապի օրինաչափությունների պարզաբանմանը: Նրա կողմից **առաջադրվել է** ֆիզիոլոգիապես ակտիվ միացությունների ստեղծման ուղղությամբ եթերների, ամֆոնների, կետոնների և թթուների ամինային ածանցյալների շարքերում, որոնք կիրառվում են բժշկության մեջ: Օ.Լ.Մնջոյանը հեղինակ է 450 գիտական աշխատանքների և հեղինակային իրավունքների:

Ընդրիաշատ քիմիկոս, բացառիկ աշխատասեր գիտնական Օնիկ Լևոնի Մնջոյանի պայծառ հիշատակը միշտ վառ կմնա մեր սրտերում:

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".

Издаётся с 1947 г.

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

ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ Ա.Յ. – գլխավոր խմբագիր
ԻՆՃԻԿՅԱՆ Մ.Գ. – գլխավոր խմբագրի տեղակալ
ՍԱԿՅԱՆ Ս.Ս. – պատասխանատու քարտուղար

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳՐԱԿ

ԲԱԴՅԱՆ Շ.Հ., ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ.
(պատասխանատու խմբագիր), ԹԱԿԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ Կ.Ա.
(պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Շ.Ա.
(պատասխանատու խմբագիր), ՍԱՅՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ Ս.Ա.

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՐՈՅԱՆ Ռ.Ա., ՍԱՆՏԻՇՅԱՆ Հ.Ա., ՀԱՎՈՐՅԱՆ Լ.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՐԱԿՅԱՆ Ա.Գ.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТИАН С.М., БАДАНЯН Ш.О., ГРИГОРЯН Г.О., ГРИГОРЯН С.Г. (ответств. редактор), ПОЛЫНАЗАРЯН А.Х., КОСТАНИАН К.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Ш.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Э.А., МАЦОЯН С.Г. (ответств. редактор), СИРАКАНИАН М.А., ТАВАДЯН Л.А., ХАЧАТРИАН 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., КАРАХАНИЯН 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., HAYRAPETIAN 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., HAKOBYAN L.A., KUROYAN R.A., KARAKHANYAN S.S., MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

© Издательство "Гитутюн" НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 1999