

Издается с 1947 г.

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

ՍԱՆԹԱՇՅԱՆ Ա.Գ. – գլխավոր խմբագիր

ԻՆՃԻԿՅԱՆ Մ.Գ. – գլխավոր խմբագրի տեղակալ

ՍԱԳԱԿՅԱՆ Ս.Ս. – պատասխանատու քարտուղար

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳՐԻ

ԲԱԴՅԱՆՍ Ը.Հ., ԳՅՈՒՆԱԶՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ.
(պատասխանատու խմբագիր), ԹԱԿԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏՅԱՆՍԱՆ Կ.Ա.
(պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱԿՅԱՆՍ Ս.Ս., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Շ.Ա.
(պատասխանատու խմբագիր), ՄԱՅՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր),
ՄԻՐԱԿԱՆՍԱՆ Մ.Ա.

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱԿԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ.,
ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Վ.Լ., ԿԱՐԱԽԱՆՍԱՆ Ս.Ս., ԿՐՈՐՅԱՆ Ռ.Հ.,
ՍԱՏՆԻՍՅԱՆ Հ.Ա., ՀԱԿՈԲՅԱՆ Լ.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՐԱԿԱՆՍԱՆ Ա.Գ.

МАНТАШЯН А.А. – главный редактор

ИНДЖИКЯН М.Г. – заместитель главного редактора

СААКЯН С.С. – ответственный секретарь

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТЯН С.М., БАДАНЯН Ш.О., ГРИГОРЯН Г.О., ГРИГОРЯН С.Г. (ответств. редактор),
ГЮЛНАЗАРЯН А.Х., КОСТАНИН К.А. (ответств. редактор), МАРКАРЯН Ш.А. (ответств.
редактор), МАРКАРЯН Э.А. МАЦОЯН С.Г. (ответств. редактор), СИРАКАНИН М.А.,
ТАВАДЯН Л.А., ХАЧАТРЯН А.Г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВETИСЯН А.А., АКОПЯН Л.А., БАБАЯН Г.Г., БАБАЯН С.Г., ГАЙБАКЯН Д.С., ГЕВОР-
КЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ДОВЛАТЯН В.В., КАРАХАНИН С.С., КУРОЯН Р.А.,
МАТНИШЯН А.А., НОРАВЯН А.С., СУКИАСЯН А.Г.

MANTASHYAN A.A. – Editor-in-chief

INJIKYAN M.H. – Deputy Editor

SAHAKYAN S.S. – Technical Editor

EDITORIAL BOARD

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

EDITORIAL COUNCIL

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13+541.127+546.215+541.49

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ КОМПЛЕКСА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРИ РАСПАДЕ ПАРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИДА КАЛИЯ

Г.С. ГРИГОРЯН и Г.Л. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 VII 1998

Впервые изучена кинетика накопления в газовой фазе комплекса, образующегося при взаимодействии паров H_2O_2 с хлоридом калия, при различных температурах и исходных давлениях паров пероксида. На основании полученных данных сделано заключение, что комплекс является промежуточным соединением. Установлено, что скорость образования комплекса зависит от концентрации H_2O_2 в первой степени.

Рассчитаны эффективные константы скоростей перехода в газовую фазу и гетерогенного распада комплекса, установлены их зависимости от температуры. Для энергий активаций процессов перехода комплекса с поверхности в объем и его гетерогенного распада получены значения $7,5 \pm 0,4$ и $4,6 \pm 0,4$ кДж·моль⁻¹, соответственно.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 4.

Исследования [1,2] показали, что взаимодействие паров H_2O_2 с некоторыми солями и оксидами приводит к образованию на поверхности нового соединения, предположительно комплекса [3], которое частично переходит в газовую фазу. В объеме газа комплекс проявляет достаточную устойчивость, но легко разлагается в жидкой среде и при соприкосновении с твердыми контактами. Во всех случаях при разложении выделяется исходное кристаллическое соединение (соль или оксид) [2].

Полученные первые результаты по изучению этого интересного явления носят феноменологический характер. В данной работе впервые изучены кинетические закономерности накопления комп-

лекса хлорида калия в газовой фазе после его выхода с поверхности в объем при различных температурах и давлениях паров пероксида водорода.

Методика эксперимента

Исследования проводились в проточных условиях в стеклянном реакторе, описанном в работе [4]. Конструкция реактора позволила изучить стадии перехода комплекса с поверхности твердого контакта в газовую фазу и дальнейшего его распада одновременно, при одних и тех же условиях эксперимента.

В качестве объекта исследования был выбран KCl марки "х.ч.", а источниками паров H_2O_2 служили 90, 70, 50 и 30% водные растворы пероксида водорода марки "ос.ч.". Процесс изучали в температурном интервале 393–453 K при общем давлении смеси $H_2O_2 + H_2O$ 97 Па. Время прохождения смеси через реактор варьировали от 10^{-3} до $1,6 \cdot 10^{-2}$ с.

Кристаллический хлорид калия наносился на внутреннюю воронкообразную поверхность съемной части реактора [4] площадью $\sim 0,45 \text{ см}^2$ (1/10 часть общей площади реактора), проходя через которую пары H_2O_2 взаимодействовали с KCl. Образовавшийся на поверхности комплекс частично переходил в газовую фазу и поступал в основной объем реактора, длина которого составляла 1,5 см, а диаметр — 0,8 см. Поток газовой смеси из реактора выходил через специальный стеклянный отросток — зонд [4]. Анализ газового потока после реактора показал, что в изученном диапазоне температур комплекс полностью разлагается в реакторе.

Измерение концентрации комплекса в объеме реактора производили косвенно, определяя для этой цели количество хлорида калия, выделившегося при его разложении на поверхности зонда и стенок стеклянного реактора [4]. Поверхность зонда ($\sim 0,75 \text{ см}^2$) составляла 1/5 часть общей поверхности реактора. Анализ соли осуществляли на атомно-абсорбционном спектрометре "AAS1" в эмиссионном режиме работы прибора и методом прямого титрования стандартным раствором нитрата серебра (аргентометрия). Использование чувствительного атомно-абсорбционного спектрального метода анализа позволило изучить кинетические характеристики процесса при малых временах контакта.

Результаты и их обсуждение

В первой серии опытов проведены кинетические исследования накопления комплекса хлорида калия в газовой фазе при темпе-

ратурах 393, 423 и 453 К и исходном давлении паров пероксида водорода 46 Па ($P_{\text{общ.}} = 97$ Па). Полученные кинетические кривые представлены на рис.1. Как видно из кривых, при малых временах контакта накопление комплекса в объеме протекает по прямолинейному закону. Это говорит о том, что распад комплекса незначителен и величину наклона прямой в этой области можно считать равной скорости перехода комплекса с поверхности в газовую фазу. С увеличением времени контакта кинетическая кривая отклоняется от прямой линии, скорость накопления комплекса в объеме уменьшается и спустя некоторое время обращается в ноль, что соответствует максимуму кривой. При относительно больших временах контакта наблюдается спад кинетической кривой после максимума – концентрация комплекса в объеме уменьшается, что, по-видимому, связано с уменьшением концентрации пероксида водорода в реакторе из-за его расходования, а также с изменением состояния поверхности кристаллического хлорида калия в ходе процесса.

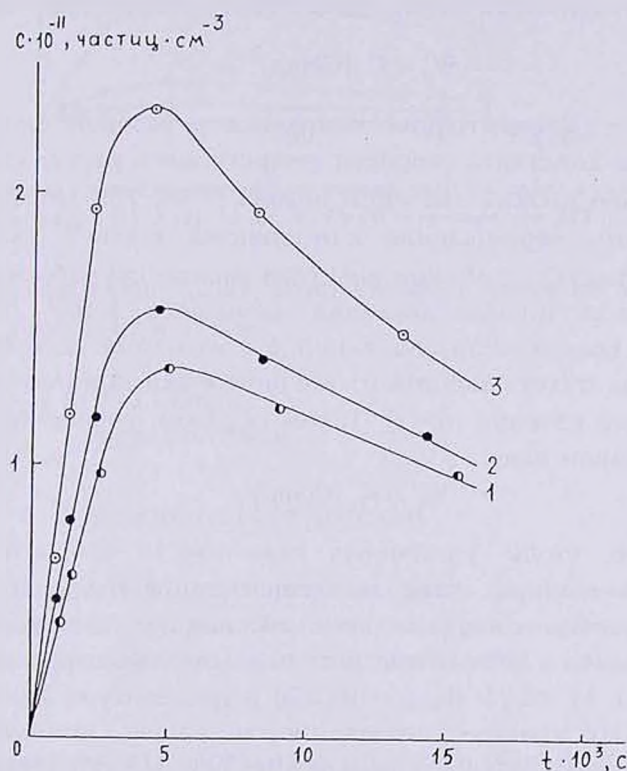


Рис.1. Кинетические кривые накопления комплекса хлорида калия в газовой фазе при температурах 393 (1), 423 (2), 453 К (3) и давлении паров H_2O_2 46 Па.

Таким образом, полученные кинетические кривые являются результатом конкуренции процессов перехода комплекса с поверх-

ности в объем и его дальнейшего распада. Следовательно, скорость накопления комплекса (Comp) в газовой фазе можно написать в таком виде:

$$\frac{d[\text{Comp}]}{dt} = W_i - W_d, \quad (1)$$

где W_i и W_d — скорости перехода в газовую фазу и распада комплекса, соответственно.

Как было отмечено выше, анализ газового потока после реактора показал, что в диапазоне температур 393–453 К комплекс полностью разлагается в реакторе. Так как гомогенное разложение комплекса хлорида калия в газовой фазе протекает при сравнительно высоких температурах (>700 К) [3], то в нашем случае распад комплекса осуществляется только гетерогенно — на поверхности зонда и стенок реактора. Следовательно, скорость гетерогенного разложения комплекса можно представить следующим образом:

$$W_d = K_d [\text{Comp}]^n, \quad (2)$$

где $[\text{Comp}]$ — концентрация комплекса в газовой фазе, а K_d — эффективная константа скорости гетерогенного распада комплекса.

Вследствие низких давлений потока (<100 Па) диффузионными затруднениями перемещения компонентов газовой смеси, в том числе и комплекса, в объеме реактора можно пренебречь. С другой стороны, из-за низких давлений комплекса (~10⁻³ Па) степень заполнения поверхности, по какой бы изотерме адсорбции ее не представляли, будет зависеть от концентрации комплекса в газовой фазе в первой степени ($n=1$). Таким образом, уравнение (2) можно написать в таком виде:

$$W_d = K_d [\text{Comp}], \quad (3)$$

Для того, чтобы установить зависимость скорости перехода комплекса в газовую фазу от концентрации H_2O_2 , в следующей серии опытов были изучены кинетические закономерности накопления комплекса в объеме при исходных давлениях паров пероксида водорода 1, 3, 11, 46 Па ($P_{\text{общ}} = 97$ Па) и температуре 393 К (рис.2).

Для малых времен контакта, когда распад комплекса незначителен, рассчитан порядок реакции по пероксиду водорода (рис.2). Оказалось, что скорость перехода комплекса в газовую фазу зависит от концентрации H_2O_2 в первой степени:

$$W_i = K_i [\text{H}_2\text{O}_2], \quad (4)$$

где K_i — эффективная константа скорости перехода комплекса с поверхности в объем, зависящая от природы и состояния твердого контакта.

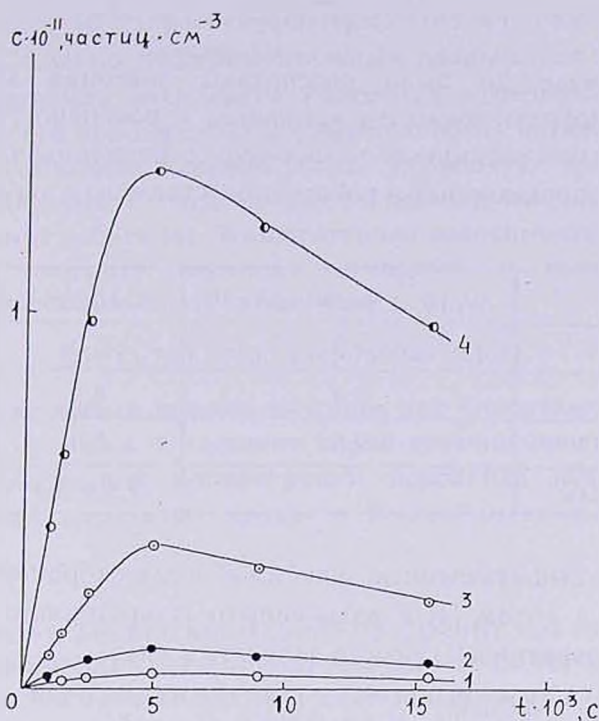
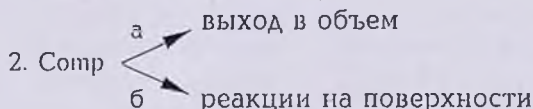
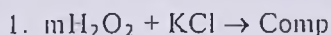


Рис.2. Кинетические кривые накопления комплекса хлорида калия в газовой фазе при давлениях паров H_2O_2 1 (1), 3 (2), 11 (3), 46 Па (4) и температуре 393 К.

Как было отмечено выше, комплекс образуется на поверхности и частично переходит в объем:



Согласно приведенной схеме, определяемая экспериментально W_1 является скоростью стадии 2а, которая прямо пропорциональна скорости образования комплекса по стадии 1, т.е.

$$W_1 = A \cdot W_1, \quad (5)$$

где A — эффективность перехода комплекса в газовую фазу, а W_1 — скорость образования комплекса на поверхности.

Судя по приведенным рассуждениям, установленная зависимость W_1 от концентрации H_2O_2 фактически относится и к стадии 1, т.е. скорость образования комплекса на поверхности зависит от концентрации пероксида водорода в первой степени.

Из уравнения (4) следует, что

$$K_1 = \frac{W_1}{[H_2O_2]} \quad (6)$$

По формуле (6) были рассчитаны значения эффективной константы скорости перехода комплекса с поверхности в газовую фазу (K_1, c^{-1}) при различных температурах. Величины этих и других параметров, определяемых в работе, представлены в таблице.

Таблица

T, K	$W_1 \cdot 10^{-13}, \text{ част. см}^3 \cdot c^{-1}$	$K_1 \cdot 10^3, c^{-1}$	K_d, c^{-1}
393	4,3	5,0	314
423	5,4	6,3	347
453	7,5	8,8	377
$E_A, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$7,5 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,4$

Учитывая вышеуказанные зависимости для скоростей перехода с поверхности в объем (4) и дальнейшего гетерогенного распада (3) комплекса, уравнение (1) можно записать в виде

$$\frac{d[\text{Comp}]}{dt} = K_1[H_2O_2] - K_d[\text{Comp}] \quad (7)$$

Как отмечено выше, на максимуме кинетической кривой скорость накопления комплекса в газовой фазе обращается в ноль. Учитывая это, из уравнения (7) получим

$$K_1[H_2O_2] = K_d[\text{Comp}]_{\max} \quad (8)$$

Откуда следует, что

$$K_d = \frac{K_1[H_2O_2]}{[\text{Comp}]_{\max}} = \frac{W_1}{[\text{Comp}]_{\max}} \quad (9)$$

Согласно экспериментально полученным данным для $[\text{Comp}]_{\max}$ по формуле (9) были рассчитаны значения константы скорости гетерогенного распада при различных температурах (табл.). На основании этих данных из зависимости $\lg K_d$ от $1/T$ для энергии активации гетерогенного распада комплекса получено значение $4,6 \pm 0,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Зависимость эффективной константы скорости гетерогенного распада комплекса хлорида калия от температуры в Аррениусовых параметрах следующая:

$$K_d = (1,26 \pm 0,04) \cdot 10^3 \exp[-4600 \pm 400/RT], c^{-1}.$$

Из зависимости логарифма скорости накопления комплекса в газовой фазе от обратной температуры для области малых времен

контакта ($t_{\text{конт}} = 10^{-3}$ с) рассчитана эффективная энергия активации процесса. Согласно экспериментальным данным, для этого времени контакта скорость накопления комплекса в первом приближении равна скорости его перехода в объем. Энергия активации процесса перехода комплекса хлорида калия в газовую фазу составляет $7,5 \pm 0,4$ кДж/моль⁻¹, что хорошо согласуется с результатом, полученным в работе [4]. Температурная зависимость эффективной константы скорости перехода комплекса в газовую фазу в Аррениусовых параметрах следующая:

$$K_1 = (5,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \exp[-7500 \pm 400/RT], \text{ с}^{-1}.$$

В области малых времен контакта, где определяются основные параметры процесса, вследствие малой степени превращения H_2O_2 изменение исходной концентрации пероксида незначительно и определяемые параметры процесса более близки к их истинным значениям.

ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԿՈՒՏԱԿՍԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆԱՐ ՕՐԻՆԱԶՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎԵՐԱ ՋՐԱՇՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ

Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Առաջին անգամ ուսումնասիրվել է գազային ֆազում կալիումի քլորիդի կոմպլեքսի կուտակման կինետիկան առերիբ ջերմաստիճանները և ջրածնի պերօքսիդի երային ճնշումների գեղբում: Ստացվում փորձնական տվյալները Հիման վրա եղբակացվել է, որ կինետիկական կորիբը Հանդիսանում են կոմպլեքսի ծավալ անցման և նրա Հետագա Հետիբողեն քայքայման պրոցեսների մրցակցության արդյունք: Ցույց է արվել, որ կոմպլեքսի առաջացման արագությունը H_2O_2 կոնցենտրացիայից կախվում է առաջին աստիճանով:

Հաշվարկվել են կոմպլեքսի գազային ֆազ անցման և նրա Հետիբողեն քայքայման արագությունների էֆեկտիվ Հաստատունները: Կոմպլեքսի մաիբրեսից ծավալ անցման և նրա Հետիբողեն քայքայման պրոցեսների տկախացման էներգիաների Համար Համապատասխանաբար ստացվել են $7,5 \pm 0,4$ և $4,6 \pm 0,4$ կՋ/մոլ արմիբներ:

THE KINETIC REGULARITIES OF COMPLEX ACCUMULATION IN THE GAS PHASE UNDER DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE VAPOUR ON THE SURFACE OF POTASSIUM CHLORIDE

G. S. GRIGORYAN and G. L. GRIGORYAN

Kinetics of accumulation of potassium chloride complex in the gas phase under decomposition of H_2O_2 vapour on the surface of the salt was first studied by using atomic-absorption analysis method.

Quantity of the complex was measured indirectly and for this, quantity of KCl, eluded under its decomposition, was measured. It has been shown that in the

temperature range 393-453 K only heterogeneous decomposition of the complex takes place.

The kinetic regularities of the accumulation of potassium chloride complex in the gas phase at temperatures 393, 423, 453 K and initial H_2O_2 vapour pressure 46 Pa have been studied. The form of the kinetic curves reflects a competition of two processes: transition of the complex from the surface to the gas phase and its further heterogeneous decomposition.

The process has been studied also at 393 K and initial hydrogen peroxide vapour pressures 1, 3, 11, 46 Pa. It has been shown that the rate of the complex formation depends on first order of H_2O_2 concentration.

Based on the experimental data the following values of activation energies for the processes of KCl complex transition from the surface to the volume and its heterogeneous decomposition have been calculated $7,5 \pm 0,4$ and $4,6 \pm 0,4$ kJ/mol correspondingly. The following represents dependences of the effective constants of the complex transition to the gas phase and its heterogeneous decomposition rates on the temperature:

$$K_t = (5,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \exp[-7500 \pm 400/RT], s^{-1}$$

and accordingly

$$K_d = (1,26 \pm 0,04) \cdot 10^3 \exp[-4600 \pm 400/RT], s^{-1}$$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саркисян Э.Г., Григорян Г.А., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1980, т.253, №3, с.648.
- [2] Абрамян А.Н., Григорян Г.А., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1986, т.289, №4, с.896.
- [3] Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.А. // ЖФХ, 1990, т.64, с.2548.
- [4] Григорян Г.А., Григорян Г.С. // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.112.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 547.979.733:543.4

ОБРАТИМАЯ КООРДИНАЦИЯ ДИКИСЛОРОДА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ СУБЛИМАТАМИ
мезо-ТЕТРА-4-ПИРИДИЛПОРФИРИНАТОЖЕЛЕЗА(II)

Т. С. КУРТИКЯՆ, Г. Г. МАРТИРОСՅԱՆ, Р. К. КАЗАРՅԱՆ և Վ. Ն. МАДАԿՅԱՆ

Армянский институт прикладной химии "АРИАК"

Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения
Ереванский государственный медицинский университет им. М.Гераци

Поступило 28 II 1999

Методом ИК спектроскопии показана способность низкотемпературных сублимированных слоев *мезо*-тетра-4-пиридилпорфиринатожеелеза(II) (FeT4PyP) к обратимой координации диоксида. Частота валентного колебания координированного O_2 в исследованном случае на 15 см^{-1} ниже, чем в полученном ранее диоксигородном комплексе *мезо*-тетрафенилпорфиринатожеелеза(II) (FeTPP), а образуемый аддукт стабильнее. Отмеченные различия между координационной способностью двух близких по строению порфиринов связываются с реализацией в сублимированных слоях FeT4PyP сильных межмолекулярных взаимодействий, обусловленных координацией пиридилной группы одной молекулы с ионом металла соседней.

Рис. 2, библи. ссылок 17.

Металлокомплексы *мезо*-тетраарилпорфиринов в связи с относительно высокими выходами при синтезе и легкостью очистки широко используются в научных исследованиях в качестве гем-моделирующих и родственных им веществ [1]. Микропористая структура этих соединений, давшая основание назвать их "порфириновыми губками" [2], обусловлена, прежде всего, близкой к перпендикулярной ориентацией арильных колец к плоскости порфиринового макроцикла, и присуща не только их объемным образцам, но и сублимированным слоям [3]. Это качество создает большие преимущества при исследовании их координационных свойств спектральными (в особенности, ИК) методами, поскольку маскирующее влияние растворителя исключается [4].

Обратимое присоединение диоксида — одно из важнейших свойств гем-содержащих и родственных им соединений, обуславливающее их биологическую и каталитическую активность. Ранее было показано, что способностью обратимого присоединения диоксида обладают не только изолированные молекулы FeTPP [5], но и их сублимированные слои [6]. Аналогичные исследования, проведенные, с одной стороны, с сублимированными слоями CoTPP [7], и, с другой — с близкими ему по структуре мезо-тетра-4(3)-пиридилпорфиринами кобальта(II) (CoT4PyP и CoT3PyP) [8,9], выявили существенную разницу в характере их низкотемпературного взаимодействия с диоксидом. Было высказано предположение и приведены спектральные доводы в пользу того, что отмеченная разница обусловлена реализуемой в сублимированном слое координацией пиридилной группы одной молекулы с ионом кобальта соседней. Настоящее исследование посвящено исследованию низкотемпературного взаимодействия диоксида с FeT4PyP.

Экспериментальная часть

Поскольку порфирины Fe(II) легко окисляются на воздухе с образованием μ -оксодимеров, для работы с ним мы исходили из устойчивого на воздухе шестикоординированного дипиперидинового экстракомплекса Fe(II)T4PyP·Pip₂, который получали согласно приведенной ниже рецептуре.

500 мг (0,809 ммоль) T4PyP растворяли в смеси 5 мл пиперидина и 20 мл уксусной кислоты. После барботирования азота (2 мин) в реакционную смесь добавляли 100 мл насыщенного раствора Fe(CH₃COO)₂ в уксусной кислоте (к чистому порошкообразному железу (20 г) добавляли 110 мл насыщенной азотом ледяной уксусной кислоты и кипятили в течение 1 ч). Реакцию проводили в течение 3 ч (хроматографический контроль). После охлаждения реакционной массы образовавшийся целевой продукт отфильтровывали, промывали ацетоном (3×10 мл). Получали 400 мг (58,72%) продукта. R_f 0,53 (Sorbfil/хлороформ-метанол, 6:1).

Около 10 мг Fe(II)T4PyP·Pip₂ помещали в ячейку Кнудсена и выдерживали в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-5}$ Торр) при температурах порядка 250°C в течение нескольких часов. Такая процедура сопровождалась отщеплением аксиальных лигандов, что контролировалось измерениями вакуума на выходе криостата. Далее, не прерывая вакуума, температура ячейки повышалась до 300-350°C и в течение 2-3 ч велась сублимация Fe(II)T4PyP на охлаждаемую жидким азотом CsJ-ую пластинку, расположенную внутри оптического криостата. Тщательно осушенный на P₂O₅ кислород мед-

ленно подавался в криостат из объема, снабженного манометром, обеспечивающим измерение равновесного давления в криостате.

ИК спектры измерялись на спектрофотометре "Specord M-80" в режиме оптических плотностей. Спектральная ширина щели в процессе измерений составляла 4 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

Подача диоксида железа на низкотемпературный сублимат ($T = 77\text{ K}$) FeT4PyP сопровождается появлением в ИК спектре новой полосы в области 1175 см^{-1} (рис.1b), выступающей в виде плеча полосы порфирина при 1180 см^{-1} (рис.1a) и значительно увеличивающей ее интенсивность. Отжиг образца при 120 K и дальнейшее охлаждение до температуры жидкого азота приводит к небольшому сдвигу отмеченной полосы в низкочастотную область и ее более четкому разделению от полосы порфирина (рис.1c). Нет сомнений, что отмеченная полоса при 1172 см^{-1} представляет собой $\nu(\text{O}_2)$ валентного колебания координированного диоксида железа. В случае сублимированного слоя FeTPP она появлялась при 1187 см^{-1} [6], на 8 см^{-1} ниже, чем в матрице аргона [5]. Откачка кислорода при повышенных температурах, приводящая к контролируемому измерениями ИК спектров отщеплению координированного O_2 , и подача новой порции приводит к воспроизведению спектральной картины, наблюдаемой при первом запуске, что является свидетельством обратимого характера процесса.

Образующийся диоксидный комплекс отличается от такового в случае с FeTPP не только значением частоты $\nu(\text{O}_2)$, которая на 15 см^{-1} ниже, чем в последнем случае, но и устойчивостью образующегося комплекса. В отличие от комплекса $\text{FeTPP}\cdot\text{O}_2$, медленно разлагающегося при откачке кислорода уже при 80 K , в случае с $\text{FeT4PyP}\cdot\text{O}_2$ комплекс довольно устойчив и при 196 K . Более того, в случае сублимированного слоя FeTPP выдержка его при комнатных температурах в вакууме приводит к потере слоев его кислород-координирующих свойств, тогда как слои FeT4PyP сохраняют это свойство довольно продолжительное время (интенсивность полосы $\nu(\text{O}_2)$ при новых запусках O_2 постепенно уменьшается и сходит на нет примерно в течение недели).

Отмеченные различия в кислород-связывающих свойствах FeTPP и FeT4PyP , как и в случаях с CoT4(3)PyP [8, 9], мы связываем с наличием в сублимированных слоях пиридил-порфиринов структур, в которых пиридинная группа одной молекулы координирована с атомом металла соседней (рис.2). Действительно, при координации в шестом положении дополнительных электронодонорных

лигандов, какими являются азотистые основания, частота $\nu(\text{O}_2)$ по сравнению с пятикоординационными комплексами падает, а частота $\nu(\text{M-O}_2)$ растет. Это связано с дополнительным переносом электронной плотности через d орбитали металла на разрыхляющие π^* -орбитали кислорода, ведущим к усилению связи M-O_2 и ослаблению связи O-O . Так, в пятикоординационном комплексе $\text{FeTPP}\cdot\text{O}_2$, полученном в аргоновой матрице, частота $\nu(\text{O}_2)$ располагается при 1195 см^{-1} [5], тогда как в шестикоординационном комплексе $\text{Pip}\cdot\text{FeTPP}\cdot\text{O}_2$ (Pip — пиперидин) — при 1157 см^{-1} [10]. В литературе мы не обнаружили данных по $\nu(\text{O}_2)$ комплекса $\text{Ru}\cdot\text{FeTPP}\cdot\text{O}_2$, однако в комплексе $\text{Ru}\cdot\text{Fe}(\text{Cap})\cdot\text{O}_2$, где $\text{Fe}(\text{Cap})$ — порфирин в "шапке" [1], $\nu(\text{O}_2)$ располагается при 1175 см^{-1} [11], что очень близко к наблюдаемой нами величине. Наблюдаемое влияние электронодонорного лиганда в шестом координационном положении на частоту $\nu(\text{O}_2)$ координированного кислорода значительно сильнее проявляется в порфинах кобальта, чем железа, что связывают с мультиплетным характером связи M-O_2 в случае последних [12].

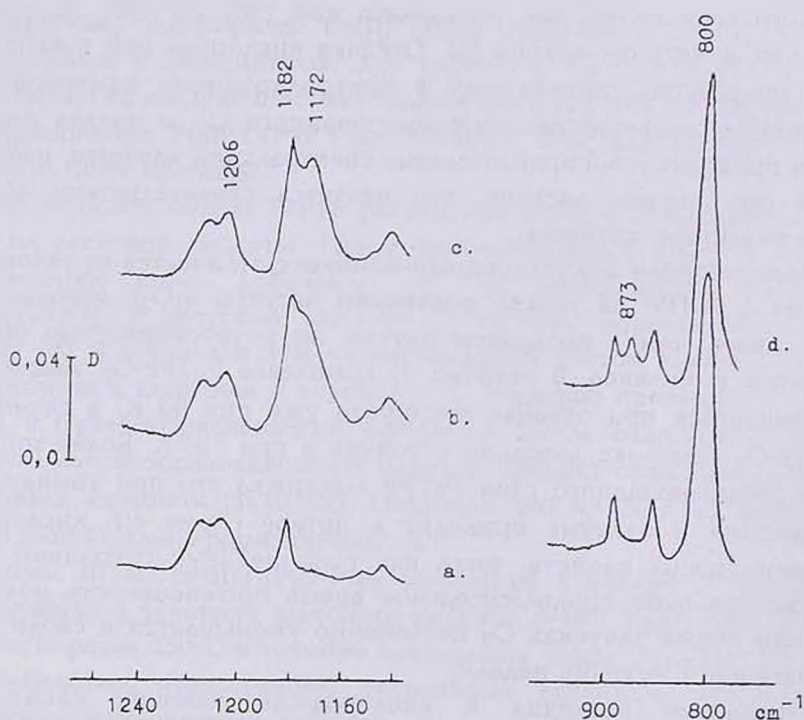


Рис. 1. ИК спектр сублимированного слоя FeT4RuP при 80 К до (а.) и после подачи 50 Torr O_2 (б.) и отжига при 120 К (с.); при комнатной температуре после выдержки в атмосфере O_2 в течение 3 суток (д.).

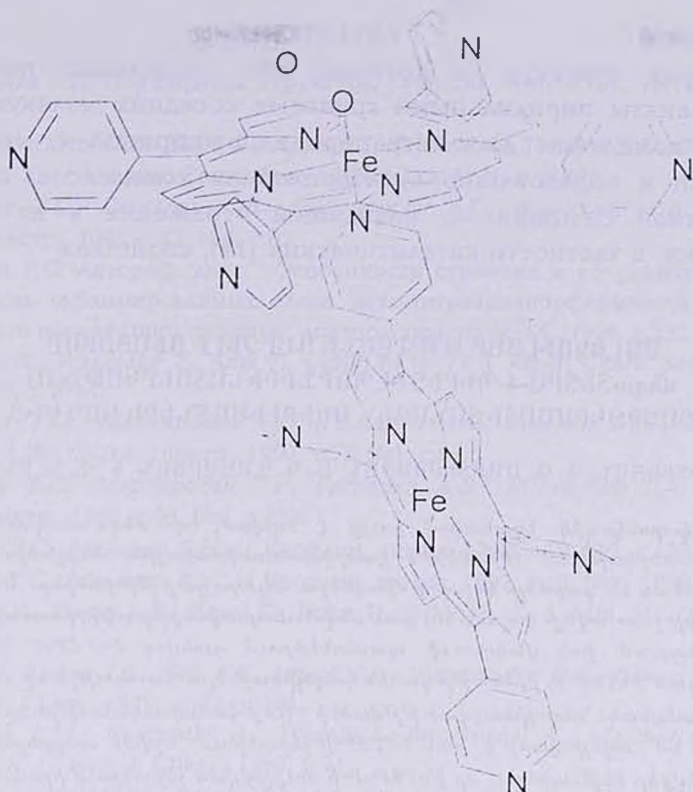


Рис. 2. Схематическое изображение структуры диоксидного комплекса FeT4PyP.

При стоянии в атмосфере O_2 , либо на воздухе, в ИК спектрах сублимированного слоя FeT4PyP в области 870 см^{-1} медленно, в течение нескольких суток, растет новая полоса (рис.1d), которую, несомненно, следует отнести к антисимметричному колебанию $\nu(\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe})$ μ -оксодимера [13]. Реакция μ -оксодимеризации железо-порфиринов протекает предположительно через промежуточное образование структур с мостиковой молекулой кислорода. Такие структуры при низких температурах были зафиксированы в растворах методами ЯМР [14] и резонансного комбинационного рассеяния [15]. Несмотря на тщательные ИК спектральные измерения в предполагаемой для колебания $\nu(\text{O}-\text{O})$ области спектра, наличие таких структур в твердой фазе нам не удалось зафиксировать, что, впрочем, и можно было ожидать, исходя из соображений симметрии [16].

Как указывалось выше, даже выдерживаемые в вакууме слои FeT4PyP постепенно теряют способность к координации молекулярного кислорода. Надо полагать, что это, как и в случае с пиридил-порфиринатами кобальта [8, 9], связано с ростом координационно-

насыщенных структур, в которых оба аксиальных положения металла заняты пиридильными группами соседних молекул. Таким образом, комплексы мезо-тетрапиридилпорфиринов с металлами, склонными к образованию октаэдрических комплексов, обладают определенной спецификой, находящей отражение в их физико-химических, в частности каталитических [17], свойствах.

**ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ ԹԹՎԱԾՆԻ ԴԱՐՁԵԼԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ
մեզո-ՏԵՏՐԱ-4-ՊԻՐԻԴԻԼՊՈՐՖԻՐԻՆԱՏՈՒՐԿԱԾԻ(II)
ՑԱԾՐՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՍՈՒՔԼԻՄԱՆՆԵՐԻ ԿՈՂՄԻՑ**

Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Կ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ և Վ. Ն. ՄԱԴԱԿՅԱՆ

ԻՎ սպեկտրոսկոպիկ հղանակով ցույց է տրված, որ մեզո-տետրա-4-պիրիդիլ-պորֆիրինատերկաթի(II) ($FeT4PyP$) ցածրճերմաստիճանային սուբլիմված թաղանթները ընդունակ են դարձել կիրառվ միացնելու մոլեկուլյար թթվածինը: Առաջացված կոմպլեքսները չափավոր կայուն են, քան մեզո-տետրաֆենիլպորֆիրինատերկաթի(II) ($FeTPP$) դեպքում, իսկ վակուումի պայմաններում գտնվող $FeT4PyP$ շերտերը, ի տարբերություն $FeTPP$ -ի, իրենց թթվածին կոորդինացնելու հատկությունը պահպանում են երկար ժամանակ: Կոորդինացված թթվածնի $\nu(O_2)$ հաճախականությունը $FeT4PyP$ -ի դեպքում 15 սմ^{-1} ավելի ցածր է, քան $FeTPP$ -ի շերտերում: Նշված տարբերությունները տալիս են հիմքեր ենթադրելու, որ $FeT4PyP$ -ի սուբլիմված շերտերում իրականանում են կառուցվածքներ, որոնցում մեկ մոլեկուլի պիրիդիլային խմբի ազոտը կոորդինացիայի մեջ է մտնում հարևան մոլեկուլի երկաթի իոնի հետ՝ մինչդեռ վեցերորդ կոորդինացիոն դիրքը չափավոր կայուն թթվածնային կոմպլեքս առաջացնելու հնարավորություն է ընձեռում:

**REVERSIBLE DIOXYGEN BINDING
BY THE LOW-TEMPERATURE SUBLIMATED LAYERS
OF meso-TETRA-4-PYRIDYLPORPHYRINATOIRON(II)**

T. S. KURTIKYAN, G. G. MARTIROSYAN, R. K. KAZARYAN and V. N. MADAKYAN

It has been shown by IR spectroscopy that the low temperature (77 K) sublimated layers of meso-tetra-4-pyridylporphyrinatoiron(II) ($FeT4PyP$) reversibly bind dioxygen with formation of the complex which is much more stable than the dioxygen complex formed by sublimated layers of meso-tetraphenylporphyrinatoiron(II) ($FeTPP$). In addition, unlike $FeTPP$, the sublimated layers of $FeT4PyP$, which are stored in vacuum at ambient temperature, keep their O_2 -binding ability for a long time. The stretching frequency $\nu(O_2)$ of co-ordinated dioxygen in the case of $FeT4PyP$ by 15 cm^{-1} lower, than for $FeTPP$. All these differences indicate that in sublimated layers of $FeT4PyP$ O_2 occupies the 6th co-ordination position in $Fe(II)$ co-ordination sphere in which the 5th position is occupied by the pyridyl N of the neighbouring molecule.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Евстигнеева Р.П. Порфирины: структура, свойства, синтез. М., Наука, 1985, 333 с.
- [2] Byrn M.P., Curtis C.J., Hsiou Y., Khan S.I., Sawin P.A., Tendick S.K., Terzis A., Strouse C. E. // J. Amer. Chem. Soc., 1993, v.115, №21, p.9480.
- [3] Куртиян Т.С., Гаспарян А.В., Мартиросян Г.Г., Жамкочян Г.А. // Ж. прикл. спектр., 1995, т.62, №6, с.62.
- [4] Куртиян Т.С. Автореф. дисс. "Особенности строения и координационная способность сублимированных слоев мезо-тетраарилпорфиринов металлов первого переходного периода" доктора хим. наук. М., 1998, с.253.
- [5] Nakamoto K., Watanabe T., Ama T., Urban M.W. // J. Amer. Chem. Soc., 1982, v.104, №13, p.3744.
- [6] Куртиян Т.С., Мартиросян Г.Г., Гаспарян А.В., Акопян М.Е., Жамкочян Г.А. // Ж. прикл. спектр., 1990, т.53, №1, с.67.
- [7] Куртиян Т.С., Мартиросян Г.Г., Гаспарян А.В., Жамкочян Г.А. // Ж. прикл. спектр., 1993, т.59, №6, с.452.
- [8] Куртиян Т.С., Мадакян В.Н. // Координ. химия, 1992, т.18, №2, с.139.
- [9] Куртиян Т.С., Мадакян В.Н. // Координ. химия, 1992, т.18, №8, с.869.
- [10] Nakamoto K., Paeng I. R., Kuroi T., Isobe T., Oshio H. // J. Mol. Struct., 1988, v.189, p.293.
- [11] Jones R.D., Budge J.R., Ellis P.E., Linard J.E., Summerville D.A., Basolo F. // J. Organomet. Chem., 1979, v.181, p.151.
- [12] Proniewicz L.M., Kulczycki A., Weselucha-Birczynska A., Majcherczyk R., Nakamoto K. // New J. Chem., 1999, p.71.
- [13] Burke J.M., Kincaid J.R., Spiro T.G. // J. Amer. Chem. Soc., 1978, v.100, №19, p.6077.
- [14] Clin D.-H., Del Gaudio J., La Mar G.N., Balch A.L. // Amer. Chem. Soc., 1977, v.99, №16, p.5486.
- [15] Paeng I.R., Nakamoto K. // J. Amer. Chem. Soc., 1990, v.112, №9, p.3289.
- [16] Hester R.E., Nour E.M. // J. of Raman Spectroscopy, 1981, v.11, №1, p.43.
- [17] Kellet R.M., Spiro T.G. // Inorg. Chem., 1985, v.24, №15, p.2378.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.284.46.54-114.131.66.046.4

ФАЗОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО
ГИДРОСИЛИКАТА МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ
ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Л. А. ХАЧАТРЯН и С. С. КАРАХАНЫН

Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 2 VII 1998

Методами дериватографического, рентгенографического (при высокой и комнатной температурах), кристаллооптического анализов исследованы преобразования в синтетическом гидросиликате магния состава $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (СГМг) и фазовые изменения в продуктах обработки смеси СГМг–NaCl при нагревании в области температур 20–1000°C. Показано, что в присутствии хлористого натрия расширяется температурный интервал преобразования СГМг в энстатит (600–900 вместо 790–900°C). При этом начальная температура образования энстатита снижается на ~100°C.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Получение неорганических соединений с четко выраженной кристаллической структурой в виде игольчатых и, особенно, нитевидных и волокнистых частиц является одной из актуальных задач современного материаловедения. Среди этих соединений большой интерес представляют и волокнистые (асбестоподобные) фторсиликаты. Последние благодаря наличию ценных физико-технических и химических свойств являются дефицитным сырьем для многих отраслей промышленности и современной техники. Наряду с применением химических реактивов, природных минералов и горных пород [1,2] для получения волокнистых фторсиликатов нами был применен синтетический гидросиликат магния (СГМг) [3].

Для установления механизма образования волокнистых фтор-силикатов из СГМg перспективно исследование фазового состава продуктов взаимодействия компонентов, входящих в состав исходных смесей. Проведенные исследования показали, что введение хлористого натрия в состав исходных смесей на основе СГМg влияет на степень преобразования СГМg в волокнистые фтор-силикаты, а также на характер (морфологию) и размеры растущих кристаллов этих фторсиликатов в системе. Следует отметить, что смесь СГМg-NaCl лежит в основе исходных составов смесей для получения и ряда слоистых фторсиликатов. В этой связи актуальное значение приобретает исследование фазовых составов продуктов обработки смеси СГМg-NaCl, а также хода превращений СГМg в области 20-1000°C. В настоящей работе рассмотрены результаты этих исследований.

Методика эксперимента

Для лучшей интерпретации данных, полученных при изучении смеси СГМg-NaCl, был исследован также СГМg, синтезированный по методике [4]. Оксидный состав СГМg, рассчитанный на основании его химического состава (масс.%): SiO_2 44,03; MgO 27,78; R_2O_3 0,8; H_2O^+ 14,80; H_2O^- 12,41; Σ 99,82, близок к стехиометрическому ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Хлористый натрий (NaCl) применялся в виде химического реактива марки "х.ч." и его содержание в смеси составляло ~10-15 масс.%.

Преобразования в СГМg и смеси СГМg-NaCl при нагревании исследовали методами дифференциально-термогравиметрического (рис.1) с привлечением рентгеновского при высокой (ВТРА) и комнатной температурах, а также кристаллооптического анализов. Дифрактограммы были сняты на рентгеновском дифрактометре "ДРОН-2" с высокотемпературной приставкой (CuK_α -излучение, Ni-фильтр), что позволило непрерывно следить за ходом превращений и определить фазы, характерные для этих температур.

Из рис.1 видно, что фазовые преобразования, происходящие в СГМg и в смеси СГМg-NaCl при нагревании, отличаются, особенно, в области 500-1000°C. В связи с этим дифрактограммы СГМg и смеси СГМg-NaCl снимались при 20, 500, 600, 700, 800 и 900°C. Дифрактограммы при 500°C снимались после экспозиции 30 мин, а при 600, 700, 800, 900°C — после 15 мин.

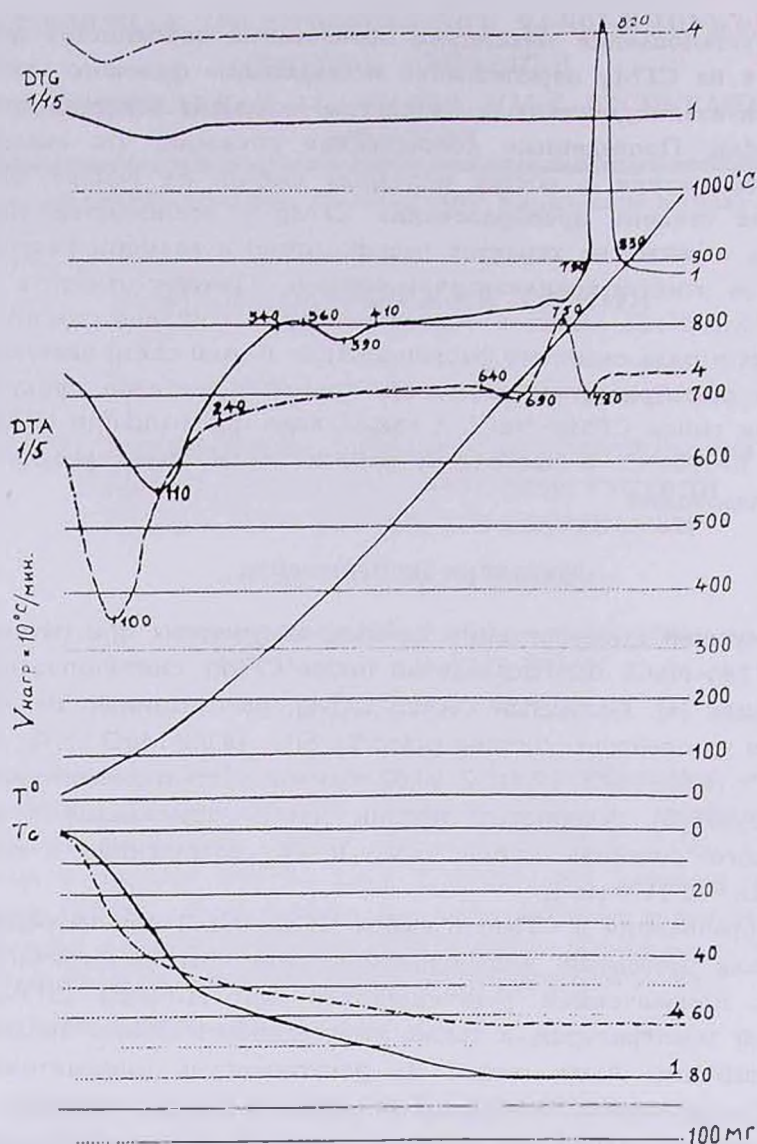


Рис.1. Дериватограммы синтетического гидросиликата магния (СГМг) – 1 и смеси СГМг–NaCl – 4.

Результаты и их обсуждение

Преобразования СГМг при нагревании. На дериватограмме СГМг (рис.1-1) эндоэффект, расположенный в области 80-340°C с максимумом при $t_{\text{с}} \approx 110^\circ\text{C}$, по-видимому, связан с выделением сорбционной воды. Ширина пика на дериватограмме говорит о постепенной потере воды и аморфном характере вещества. Потеря массы образца в

этом интервале температур составляет ~20-22% (рис.1, T_y-1). Кинетические константы этого эффекта рассчитаны методом, разработанным Хоровитцем-Метцгером [5]. Значение кажущейся энергии активации E^* , определенное вблизи максимума ($t_y \approx 110^\circ\text{C}$) порядка -6,6 ккал/моль (-27,74 кДж/моль), а порядок реакции $n \sim 1$, т.е. этот эффект отражает потерю в основном сорбционной воды, и процессом, контролирующим скорость дегидратации, скорее всего, является поверхностная диффузия. Не исключено, что этот эффект может быть связан и с уходом части кристаллизационной воды.

Экзоэффект в интервале $790-850^\circ\text{C}$ ($t_y \approx 820^\circ\text{C}$) свидетельствует об образовании новой фазы. Уменьшение массы СГМг наблюдается до температуры 820°C , что свидетельствует о присутствии в его составе сорбционной, связанной воды и гидроксильных ионов (OH)

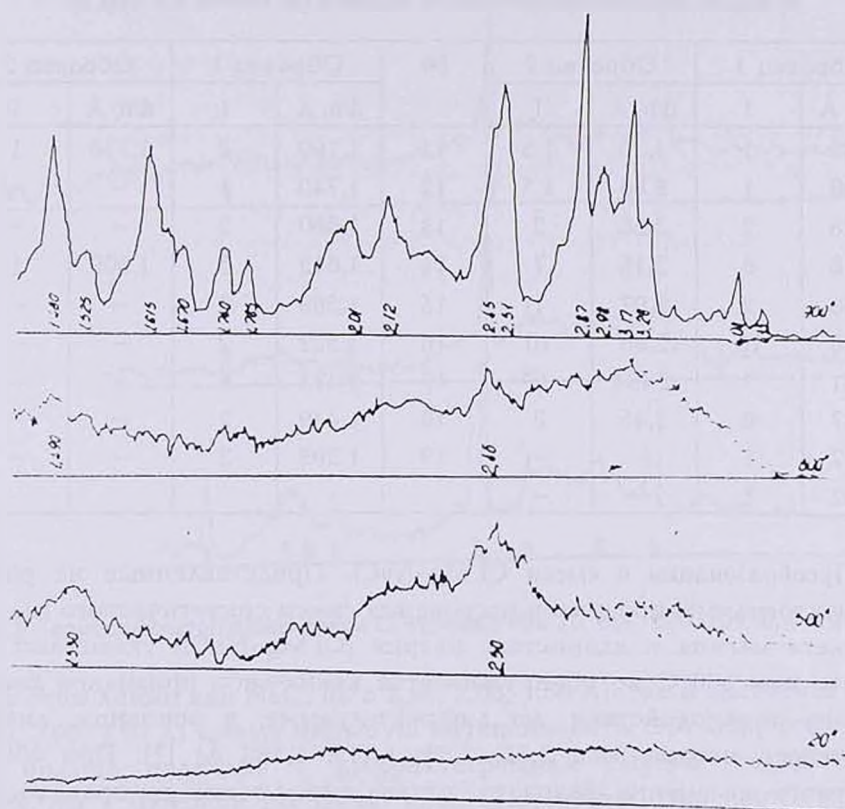
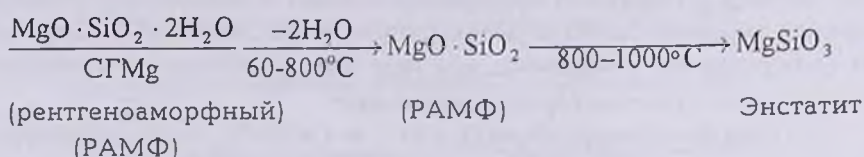


Рис.2. Термодиффрактограммы СГМг при 20, 500, 800 и 900°C .

Термодиффрактограммы СГМг (рис.2) подтверждают рентгеноаморфный характер СГМг в интервале $20-800^\circ\text{C}$. Лишь при 900°C на рентгенограмме преобладают линии энстатита с базальными расстояниями d/n 4,40; 3,17; 2,87; 2,51; 2,45; 2,12; 1,785; 1,615; 1,525; 1,480 Å вместе со слабыми линиями форстерита (d/n 4,08; 2,97; 2,01;

1,74 Å) [6]. Образование этих фаз подтверждают также снятые при комнатной температуре рентгенограммы образцов СГМg, полученных охлаждением: а) после ВТРА (от $t=900^{\circ}\text{C}$) (табл., обр.1); б) после дериватографического анализа (от $t_{\text{нагр}}=1000^{\circ}\text{C}$) (табл., обр.2).

Таким образом, превращения, происходящие при нагревании в СГМg, можно представить в следующей последовательности:



Таблица

Результаты рентгеновских исследований при комнатной температуре образцов СГМg, полученных охлаждением: а) после ВТРА (от $t=900^{\circ}\text{C}$) (обр.1); б) после дериватографического анализа (от $t=1000^{\circ}\text{C}$) (обр.2)

Образец 1		Образец 2		№	Образец 1		Образец 2	
d/n, Å	I	d/n, Å	I		d/n, Å	I	d/n, Å	I
4,45	1	4,39	1,5	11	1,190	2	1,778	1
4,08	1	3,86	1,5	12	1,740	1	—	—
3,28	2	3,26	2	13	1,660	3	—	—
3,18	6	3,15	7	14	1,612	5	1,609	1
2,98	2	2,97	1	15	1,598	2	—	—
2,88	10	2,86	10	16	1,532	2	—	—
2,51	7	2,494	2	17	1,475	5	—	—
2,47	6	2,45	3	18	1,449	2	—	—
2,12	1	—	—	19	1,398	3	—	—
2,02	1	—	—					

Преобразования в смеси СГМg-NaCl. Представленные на рис.3 дифрактограммы продуктов нагревания смеси синтетического гидросиликата магния и хлористого натрия (СГМg-NaCl) указывают на то, что при 500°C не обнаруживается каких-либо признаков химического взаимодействия, на дифрактограмме, в основном, линии хлористого натрия (d/n 2,81; 2,03; 1,445; 1,182 Å) [7]. При 600°C заметного изменения фазового состава смеси также не происходит. Однако дифракционные максимумы, принадлежащие NaCl, снижаются, что можно объяснить увеличением количества дефектов в кристаллической решетке хлористого натрия с повышением температуры. Характер дифрактограммы при 500 и 600°C свидетельствует о рентгеноаморфной природе СГМg при этих температурах. Подъем температуры до 700°C приводит к появлению энстатита (MgSiO_3).

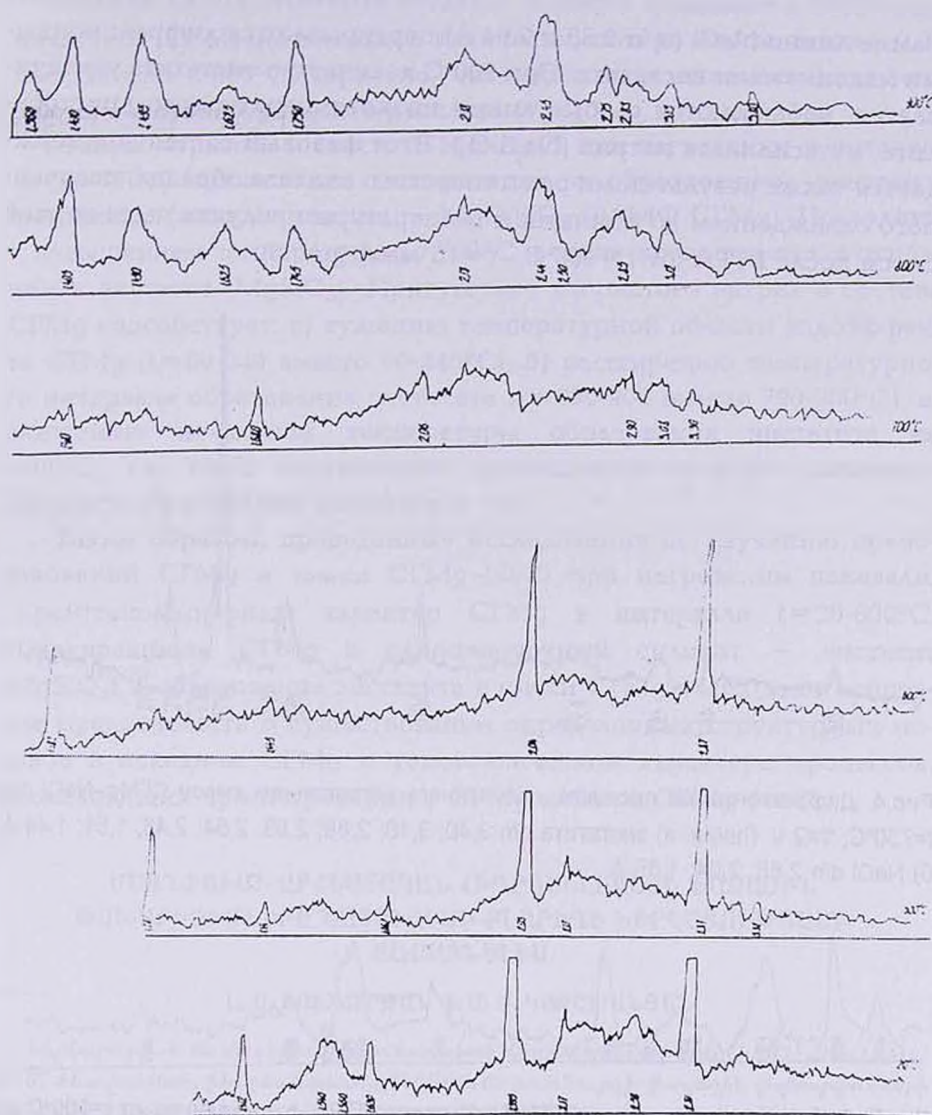


Рис.3. Термодифрактограммы смеси СГМg-NaCl при 20, 500, 600, 700, 800 и 900°C.

При этом линии как NaCl (d/n 2,90; 2,06; 1,68 Å), так и энстатита (d/n 3,30; 3,08; 2,90 Å) имеют меньшую интенсивность. Эта дифрактограмма больше подходит к дифрактограммам смесей, содержащих вещества с меньшей степенью кристалличности. При 800°C, кроме линий NaCl со слабой интенсивностью, появляются отчетливые линии новых фаз: энстатита (d/n 3,80; 2,50; 2,44; 2,18; 1,49 Å) и низкотемпературного кристобалита (d/n 3,12; 2,85; 1,625 Å). Образование этих фаз подтверждается результатами рентгеновского анализа образцов, полученных закалкой продуктов спекания этой смеси

при 750°C в течение 2 ч (рис.4). Следует отметить, что на дифрактограмме линии NaCl (d/n 2,88 и 2,04 Å) перекрываются дифракционными максимумами энстатита. При 900°C количество энстатита увеличивается, наблюдаются слабые линии низкотемпературного кристобалита, метасиликата натрия (Na_2SiO_3). Этот фазовый состав подтверждается также результатами рентгеновского анализа образца, полученного охлаждением до комнатной температуры продукта нагрева этой смеси после ВТРА (от $t=900^\circ\text{C}$, $t=15$ мин) (рис.5).

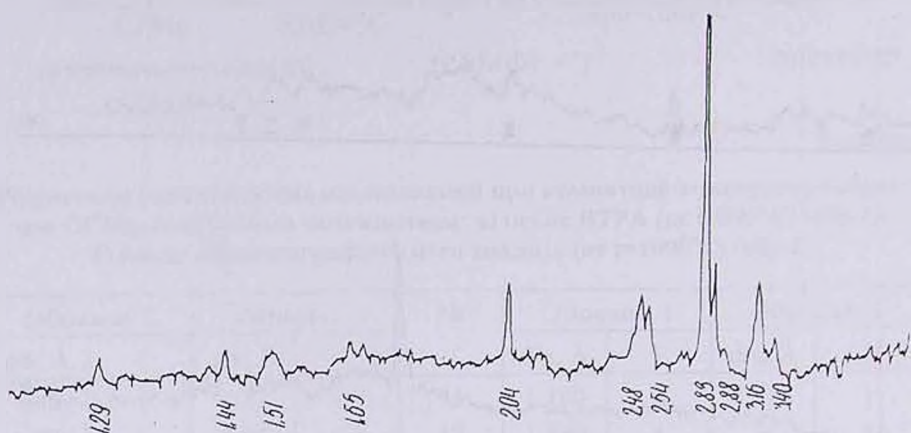


Рис.4. Дифрактограмма продукта, полученного нагреванием смеси СГМg-NaCl при $t=750^\circ\text{C}$, $\tau=2$ ч. Линии: а) энстатита d/n 3,40; 3,16; 2,88; 2,83; 2,54; 2,48; 1,51; 1,44 Å; б) NaCl d/n 2,88; 2,04; 1,65 Å.



нию NaCl [8]. Незначительное количество потери массы смеси (~0,37 масс.%) при $t \geq 800^\circ\text{C}$, вероятно, связано с выделением хлорида натрия из локальных участков расплава [9].

Таким образом, в смеси СГМg-NaCl при нагревании в интервале $60-700^\circ\text{C}$ происходит дегидратация с образованием рентгено-аморфного силиката магния — $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (ПАМФ СГМg). Последний с повышением температуры до 700°C и выше превращается в основном в энстатит (MgSiO_3). Присутствие хлористого натрия в составе СГМg способствует: а) сужению температурной области эндозффекта СГМg ($t=60-240$ вместо $60-340^\circ\text{C}$); б) расширению температурного интервала образования энстатита ($t=690-900$ вместо $790-900^\circ\text{C}$); в) снижению начальной температуры образования энстатита на $\sim 100^\circ\text{C}$, т.е. NaCl способствует уменьшению энергии активации процесса образования энстатита и т.п.

Таким образом, проведенные исследования по изучению преобразований СГМg и смеси СГМg-NaCl при нагревании показали: а) рентгеноаморфный характер СГМg в интервале $t=20-800^\circ\text{C}$; б) превращение СГМg в одноцепочечный силикат — энстатит (MgSiO_3) и образование энстатита в смеси СГМg-NaCl дают основание предположить о существовании определенных структурных мотивов в исходном СГМg и топоксическом характере процессов, происходящих при нагревании в СГМg и смеси СГМg-NaCl.

ՄԱԳՆԻՈՒՄԻ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՀԻԴՐՈՍԻԼԿԱՏԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ ՏԱՔԱՑՆԵԼԻՍ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱՄՆԱՆՅԱՆ

Ներկայացված են մագնիտի արհեստական հիդրոսիլիկատի ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(Mg-ԱՀՍ) ձևափոխման, ինչպես նաև Mg-ԱՀՍ-NaCl խառնուրդի ֆազային փոխարկումների լինթադրը փերադալման արդիտրինքում $20-1000^\circ\text{C}$ շերմաստիճանային տիրույթում: Հետազոտությունները իրականացվել են քիմիական, բյուրեղաօպտիկական, դիֆերենցիալ-թերմիկ, ռենտգենյան, ինչպես նաև բարձրշերմաստիճանային ռենտգենյան անալիզի մեթոդներով: Նատրիումի քլորիդի (NaCl) պարունակությունը խառնուրդում կազմել է $\sim 10-15$ դանդ. %:

Ապացուցված է, որ՝ ա. Mg-ԱՀՍ-ը $20-800^\circ\text{C}$ միջակայքում ռենտգենամորֆ է, իսկ $\geq 800^\circ\text{C}$ ձևափոխվում է էնստատիտի (MgSiO_3). բ. Նատրիումի քլորիդի ներկայությունը խառնուրդում նպաստում է՝ Mg-ԱՀՍ-ի էնդոէֆեկտի $t=60-340^\circ\text{C}$ շերմաստիճանային տիրույթի նեղացմանը ($t=60-240^\circ\text{C}$), էնստատիտի գոյացման շերմաստիճանային տիրույթի ընդլայմանը ($\geq 700-1000^\circ\text{C}$). էնստատիտի գոյացման սկզբնական շերմաստիճանի իջեցմանը $\sim 100^\circ\text{C}$ -ով. գ. Mg-ԱՀՍ-ի փոխարկումը մեկշղթայավոր սիլիկատի՝ էնստատիտի (MgSiO_3), ինչպես նաև էնստատիտի գոյացումը Mg-ԱՀՍ-NaCl խառնուրդում տալիս են հիմք ենթադրելու սկզբնական Mg-ԱՀՍ-ում որոշակի կառուցվածքային բաղադրիչ տարրերի գոյության և Mg-ԱՀՍ-ի և Mg-ԱՀՍ-NaCl խառնուրդում տաքացման ժամանակ ընթացող պրոցեսների տույլտակսի բնույթի մասին:

PHASES TRANSFORMATION OF SYNTHETIC MAGNESIUM HYDROSILICATE HEATED IN THE PRESENCE OF SODIUM CHLORIDE

L. A. KHACHATRYAN and S. S. KARAKHANYAN

The results of investigations of transformation of synthetic magnesium hydrosilicate (SMgHs)- $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and phase changes in the product of treatment of the mixture SMgHs-NaCl within temperature range 20-1000°C have been presented. Sodium chloride (NaCl) content consists 20-25 mass. per cent of the initial mixture. The investigation were performed by methods of thermogravimetric, microscopic study, X-ray diffraction at high (HX-ray An) and room temperatures as well as chemical analyses.

It has been found out, that: a. SMgHs in temperature range 20-800°C is roentgen-amorphous and at $\geq 800^\circ\text{C}$ it is transformed into the enstatite, b. introduction of NaCl in SMgHs causes the reducing of endoeffect temperature interval ($t=60-240^\circ\text{C}$), the enlargement of enstatite formation temperature interval ($\geq 700-1000^\circ\text{C}$) and the decrease of the initial temperature of enstatite formation approximately be 100°C , c. transformation of SMgHs to the monochain silicate-enstatite (MgSiO_3) as well as formation of the enstatite in SMgHs-NaCl mixture allow us to suppose the existence of definite structural motives in initial synthetic magnesium hydrosilicate.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Синтетические амфиболовые асбесты. АН СССР. Л., Наука, ЛО, 1975, 250 с.
- [2] Хачатрян Л.А. Автореф. дисс. "Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении" канд. техн. наук, Л., ИХС АН СССР, 1969, 25 с.
- [3] Хачатрян Л.А. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.3.
- [4] Саямян Э.А., Егиазарян Дж.И., Каралетян Т.И., Багдасарян С.Г., Мирзоян Г.Г. // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №11, с.991.
- [5] Horowitz N.N., Metzger G. // Anal. Chem., 1963, v.35, p.1464.
- [6] Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М. Госгеолтехиздат, т.1, 1957.
- [7] Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., Гос. изд. техн.-теор. л-ры, 1952, М.
- [8] Кувакин М.А. // Журнал неорг. химии, 1971, т.16, вып.12, с.3290.
- [9] Спирин К.И., Состак З.И., Меров М.А. // Журнал общей химии. 1952, т.22, с.758.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 546/547.04:284.46.54-114:162:66.040.222

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО
ГИДРОСИЛИКАТА МАГНИЯ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Л. А. ХАЧАТРЯН и С. С. КАРАХАНИЯ

Институт общей и неорганической химии им. М.П.Мамвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 2 VII 1998

Методами дифференциально-термогравиметрического, рентгенграфического (при высокой и комнатной температурах), кристаллооптического анализов исследованы фазовые изменения в продуктах твердофазового взаимодействия в интервале 20-1000°C в смесях, состоящих из синтетического гидросиликата магния (СГМg) состава $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ и фторсодержащих соединений – кремнефтористого или фтористого натрия. Содержание Na_2SiF_6 или NaF в смесях составляло ~20-25 масс. %.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

При синтезе волокнистых фторсиликатов из синтетического гидросиликата магния — $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ (СГМg), количество и химическая природа фторсодержащего соединения (Na_2SiF_6 или NaF) в составе исходных смесей влияет как на степень превращения СГМg в волокнистые фторсиликаты, так и на химическую природу и морфологию этих фторсиликатов (Mg-фторрихтерит или Na-Mg-трехцепочечный фторсиликат (ТЦС)) [1]. Для объяснения причин, вызывающих указанные изменения, в данном сообщении приводятся результаты исследований по изучению фазовых изменений в продуктах твердофазового взаимодействия смесей СГМg- Na_2SiF_6 и СГМg- NaF в области 20-1000°C. Эта работа является частью исследований по установлению механизма образования волокнистых фторсиликатов из СГМg с помощью твердофазовых реакций.

Методика эксперимента

Исследованию были подвергнуты смеси $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$, СГМg-NaF , в которых содержание Na_2SiF_6 и NaF составляло ~20-25 масс.%. Кремнефтористый и фтористый натрий применялись в виде химических реактивов марки "х.ч."

СГМg получен по методике [2]. Оксидный состав СГМg , рассчитанный на основании его химического состава (масс.%): SiO_2 44,03; MgO 27,78; R_2O_3 0,8; H_2O^+ 14,80; H_2O^- 12,41; Σ 99,82, близок к стехиометрическому ($\text{MgO-SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Некоторые подробности о СГМg и его поведении при нагревании приведены в [1].

Химические взаимодействия в вышеуказанных смесях при нагревании исследовали методами дериватографического, рентгенографического (при высокой и комнатной температурах) и кристаллооптического анализов. Дифрактограммы смесей $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$, СГМg-NaF были сняты на рентгеновском дифрактометре "ДРОН-2" с высокотемпературной приставкой ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni -фильтр), что позволило непрерывно следить за ходом химического взаимодействия и определять фазы, характерные для этих температур. Для лучшей интерпретации данных, полученных при изучении смесей $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$, СГМg-NaF , на рис.1 приводится и дериватограмма СГМg .

Из дериватограмм (рис.1) видно, что характер физико-химических превращений в указанных смесях отличается особенно в области 500-1000°C. В связи с этим дифрактограммы смесей снимались при температурах 20, 500, 600, 700, 800, 900°C. Дифрактограммы при 500°C снимались после экспозиции 30 мин, а при 600, 700, 800, 900°C — после экспозиции 15 мин.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие в смеси $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$. Рассмотрение дифрактограмм продуктов нагрева смеси синтетического гидросиликата магния с кремнефтористым натрием ($\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$) (рис.2) показало, что уже при температуре 500°C в значительной степени происходит изменение фазового состава смеси. При этой температуре появляются линии Na-Mg -трехцепочечного фторсиликата (TLIC) с d/n 3,55; 3,15; 2,12; 1,528; 1,510 Å, описанного в [3], а также сильные линии фтористого натрия (NaF) (d/n 2,35; 1,668; 1,360 Å) [4], образовавшегося в результате частичного разложения Na_2SiF_6 [5,6], и слабые линии кремнефтористого натрия (Na_2SiF_6) (d/n 4,22; 3,32; 3,06; 2,54; 2,02; 1,797; 1,480 Å) [4]. Возможно также и образование метасиликата натрия [5]. При 600°C наблюдаются в основном линии

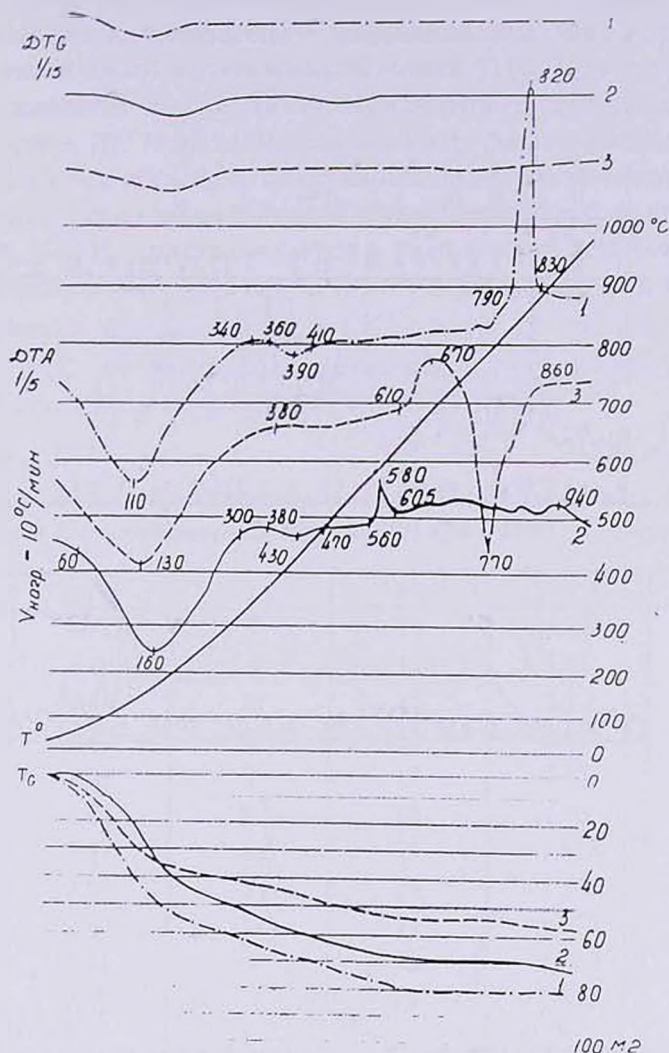


Рис. 1. Дериватограммы: синтетического гидросиликата магния (СГМг) – 1 и смесей: СГМг–Na₂SiF₆ – 2; СГМг–NaF – 3.

NaF и слабые линии ТЦС (d/n 2,52 и 1,52 Å). Однако интенсивность линий ТЦС больше, чем при 500°C. Судя по интенсивности линий фаз на дифрактограмме, при 600°C общая картина больше всего подходит к дифрактограммам веществ с меньшей степенью кристалличности, не считая линий NaF. Об этом свидетельствуют также и диффузионные горбы на дифрактограмме. При подъеме температуры до 700°C, кроме слабых линий NaF (d/n 2,28; 1,63 и 1,352 Å) и ТЦС (d/n 3,50; 2,17; 2,04; 1,99; 1,67; 1,58; 1,501; 1,407 Å), появляются линии тридимита (d/n 4,00; 3,80; 3,23; 2,88 Å), энстатита (d/n 2,96;

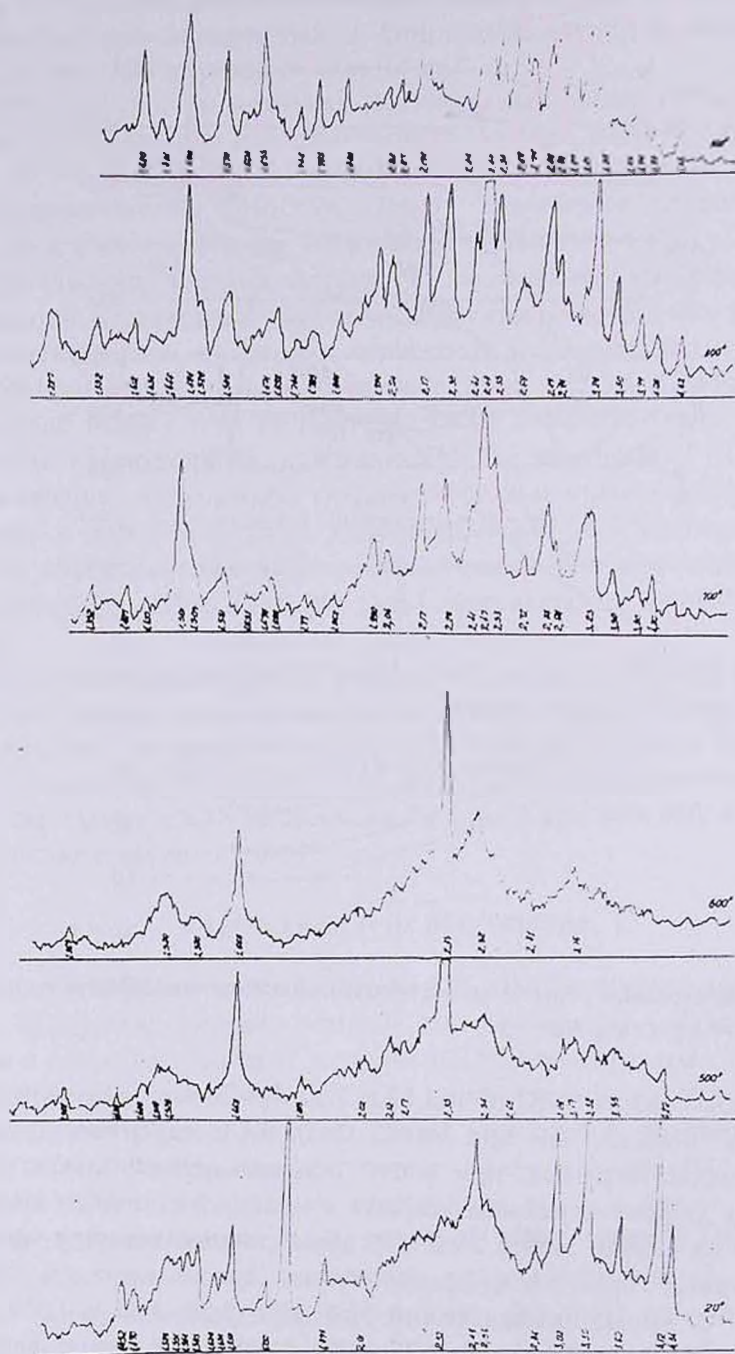


Рис.2. Термодифрактограммы смеси $\text{CGMg-Na}_2\text{SiF}_6$ при 20, 500, 600, 700, 800, 900°C.

2,72; 2,47; 1,690 Å) и фтористого магния (MgF_2). Нагрев смеси до 800°C приводит к уменьшению интенсивности линий фтористого натрия и увеличению интенсивности линий ТЦС. При этой температуре наблюдаются также линии тридимита и амфибола — Mg -фторрихтерита [7]. Кристаллооптические и рентгеновские исследования закаленных образцов, полученных после спекания этой смеси, подтверждают образование: а) всех вышеуказанных фаз при 800°C в течение 10 ч. ТЦС кристаллизуется в виде тонких волокон и волокнистых агрегатов с $n_m = 1,540 \pm 0,003$, а фторамфибол — в виде игл и разволокненных агрегатов с $n_m = 1,579 \pm 0,003$; б) при 850°C в течение 2 ч — ТЦС, фторамфибола, фторидов, в том числе и нейборита (NaMgF_3) (d/n 2,71; 2,31; 2,23; 1,918; 1,553 Å) (табл.).

Таблица

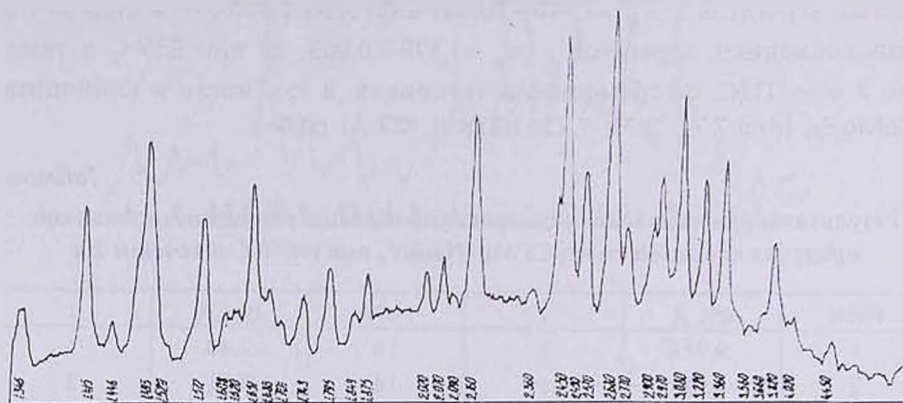
Результаты рентгеновских исследований образца, полученного закалкой продукта спеканой смеси $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$ при $t=850^\circ\text{C}$ в течение 2 ч

№№	$d/n, \text{Å}$	I	№№	$d/n, \text{Å}$	I
1	9,718	5	13	2,40	1
2	4,48	4	14	2,31	2
3	4,04	10	15	2,23	1
4	3,82	2	16	2,17	1,5
5	3,31	2	17	2,13	1
6	3,21	2,5	18	2,05	1,5
7	2,97	1,5	19	1,918	4
8	2,92	2	20	1,573	1,5
9	2,84	1	21	1,553	1,5
10	2,71	3	22	1,505	1
11	2,57	1,5	23	1,472	2
12	2,48	4			

На дифрактограмме при 900°C выявляются в основном линии ТЦС, фторамфибола, нейборита (d/n 2,71; 1,57 Å), тридимита. Линии фторамфибола более интенсивные, чем линии ТЦС. Образование этих фаз подтверждается также результатами рентгеновского анализа образца, полученного охлаждением до комнатной температуры после ВТРА (от $t=900^\circ\text{C}$, $\tau=15$ мин) этой смеси (рис.3).

На дериватограмме смеси $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$ (рис.1-2) наблюдаются: а) эндозффект в области температур 60-300°C (с максимумом при $t_s \approx 160^\circ\text{C}$), что свидетельствует о выделении сорбционной воды; потери массы смеси в этом интервале температур составляют ~14 масс.%; б) слабый эндозффект в интервале 380-470°C (с $t_s \approx 430^\circ\text{C}$), обусловленный, вероятно, частичным разложением кремнефтористого натрия (Na_2SiF_6) [5,6] и потерей связанной воды из

СГМg; потери массы исследуемой смеси наблюдаются до 600°C; в) слабый экзотермический эффект в интервале 560-605°C с $t_s \approx 580^\circ\text{C}$; г) выше 820°C — сменяющиеся слабые экзо- и эндотермические эффекты. Наблюдающиеся после 940°C потери массы смеси в размере ~0,7%, по-видимому, обусловлены выделением фтора (F^-) из локальных участков расплава, образовавшегося в результате плавления как эвтектических составов фторидов, так и остаточного фтористого натрия (NaF) [8,9].



не исключается также образование частиц с попеременно двойными и тройными цепочками [10], обусловленное локальными вариациями составов реакционной среды.

Взаимодействие смеси СГМg-NaF. На дериватограмме смеси СГМg-NaF (рис.1-3) наблюдаются: а) эндоэффект в диапазоне температур 60-380°C с максимумом при 130°C, что обусловлено выделением сорбционной воды. Потери массы смеси наблюдаются при нагревании до 600°C; б) экзоэффект в области 610-710°C с $t_p \approx 670^\circ\text{C}$, потери массы смеси при этом незначительные (рис.1-3 — T_G); в) эндоэффект с максимумом $t_p \approx 770^\circ\text{C}$. Незначительное количество потери массы смеси после 860°C, по-видимому, связано с испарением из локальных участков фторсодержащих расплавов в виде соединений NaF; Na₂F₂; Na₃F₃; HF [11,12].

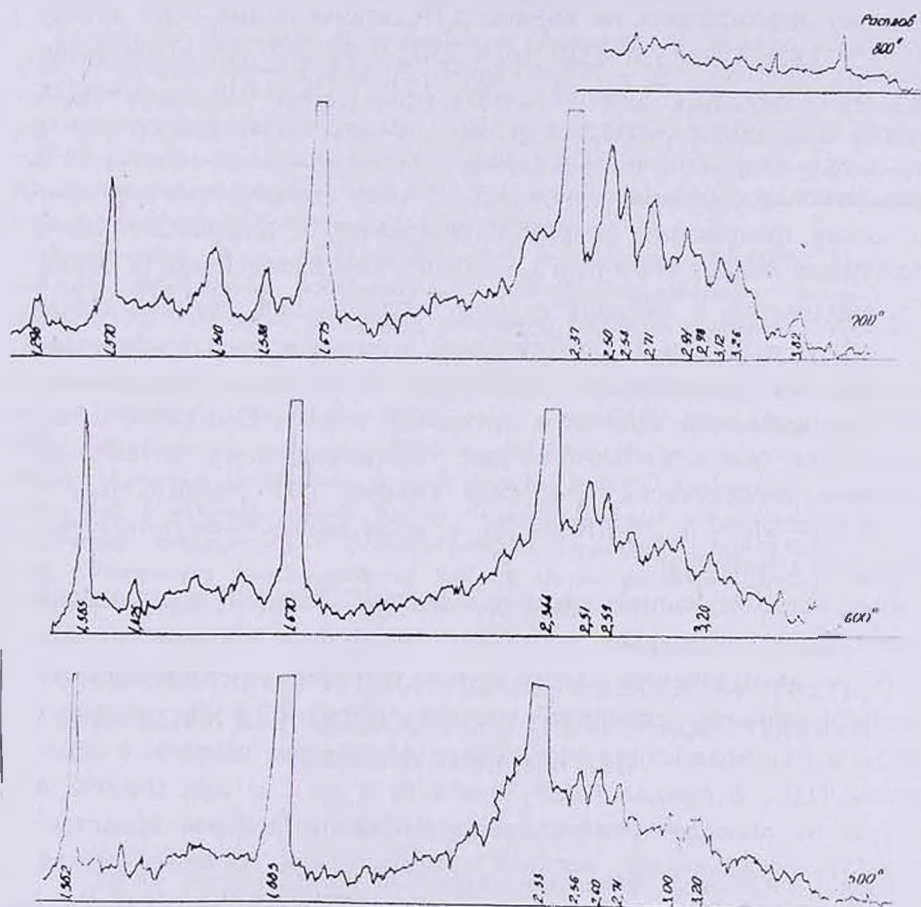


Рис.4. Термодифрактограммы смеси СГМg-NaF при 20, 500, 600, 700, 800°C.

Результаты высокотемпературного рентгеновского (ВТРА) анализа подтверждают характер физико-химических взаимодействий, протекающих в этой смеси при нагревании. Из рис.4 видно, что при 500°C не происходит заметного изменения фазового состава смеси. На дифрактограмме зарегистрированы линии фтористого натрия (NaF — d/n 2,34; 1,67; 1,362 Å). Начиная с температуры 600°C появляются и линии нейборита (NaMgF_3), которые частично перекрываются дифракционными максимумами фтористого натрия. Результаты рентгеновского и кристаллооптического анализов закаленных образцов полученных продуктов спекания смеси при 650°C в течение 2 ч свидетельствуют об образовании нейборита (NaMgF_3), фторида магния (MgF_2), ТЦС (d/n 9,71; 3,31; 2,89; 2,57; 2,509 Å), а также о присутствии фторида натрия.

При нагревании смеси до температуры 700°C, отвечающей максимуму эндозффекта на кривой ДТА, кроме линий NaF , нейборита (d/n 3,82; 1,92 Å) и ТЦС (d/n 2,91; 2,58; 2,50 Å), появляются линии энстатита (d/n 3,26; 3,13; 2,98; 2,71; 1,588; 1,510 Å). Следует отметить, что линии энстатита и ТЦС имеют меньшую интенсивность, чем линии фторидов (NaMgF_3 , NaF , MgF_2). Однако линии энстатита более отчетливы, чем ТЦС. По мере повышения температуры линии фтористого натрия перекрываются дифракционными максимумами нейборита и MgF_2 , в связи с чем интенсивность линий NaF уменьшается в незначительной степени. Все это свидетельствует об уменьшении количества NaF в смеси в пользу образования нейборита, других фторидов и ТЦС.

Эндотермический эффект в интервале 750-850°C с $t_s \approx 770^\circ\text{C}$, по данным ВТРА (рис.4, $t = 800^\circ\text{C}$ и рис.1-3), по-видимому, обусловлен плавлением эвтектических составов смесей: NaF – NaMgF_3 ($t_{\text{эвт.}} = 830^\circ\text{C}$) и NaF – MgF_2 ($t_{\text{эвт.}} = 816^\circ\text{C}$) [8], а также плавлением остаточного количества NaF [8,9].

Таким образом, взаимодействие в смеси СГМg – NaF в различных температурных интервалах протекает следующим образом: а) при 60-600°C — дегидратация СГМg ; б) при 650-750°C — превращение рентгеноаморфного силиката магния ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) в энстатит (MgSiO_3) и взаимодействие $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ с фтористым натрием с образованием ТЦС, фторидов (MgF_2 , NaMgF_3 и др.); в) при $t \geq 800^\circ\text{C}$ в продуктах преобладает рентгеноаморфная фаза, которая представляет собой, по-видимому, расплав эвтектических составов смесей фторидов.

В итоге, проведенные исследования по изучению взаимодействия СГМg ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с Na_2SiF_6 , NaF , с целью получения волокнистого фторамфибола состава Mg -фторрихтерита ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$) показали, что характер твердофазовых взаимо-

действий в смесях $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$ и СГМg-NaF в интервале $t=500-1000^\circ\text{C}$ в зависимости от природы фторсодержащего соединения (Na_2SiF_6 или NaF) резко различаются. Образование одноцепочечного силиката — энстатита и трехцепочечного силиката (ТЦС) в смеси СГМg-NaF и ассоциация энстатита с ТЦС и с двухцепочечным силикатом — фторамфиболом в смеси $\text{СГМg-Na}_2\text{SiF}_6$ дают основание предполагать о существовании определенных структурных мотивов в исходном СГМg , т.е. вероятность субмикроструктурной структуры синтетического гидросиликата магния.

ՏԱՔԱՅՆԵԼԻՍ ՄԱԳՆԻՈՒՄԻ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՀԻԳՐՈՍԻԼԻԿԱՏԻ ԵՎ ՖՏՈՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՄԻՋՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Լ.Ա.ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ս.Ս.ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ

Շարադրված են մագնիոմի արհեստական հիդրոսիլիկատի՝ $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mg-ԱՀՄ) և ֆտորպարունակող միացությունների (Na_2SiF_6 և NaF) $20-1000^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում փոխազդեցության հետազոտության արդյունքները: Ֆտորպարունակող միացությունների պարունակությունը ելանյութերի խառնուրդում կազմել է $\sim 20-25$ զանգ. %: Հետազոտությունները իրականացվել են քիմիական, դիֆերենցիալ-թերմիկ (դերիվատոգրաֆի օդնությանը), բյուրեղագրիկական, բարձր և սենյակային ջերմաստիճաններում ռենտգենյան անալիզի մեթոդներով:

Ապացուցված է, որ՝ ա. $\text{Mg-ԱՀՄ-Na}_2\text{SiF}_6$ խառնուրդում $500-800^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում առաջանում են՝ Na-Mg -երեքշղթայավոր ֆտորսիլիկատ $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}\text{F}_2$ տեսական բանաձևով, էնստատիտ (MgSiO_3), ֆտորիդներ, տրիդիմիտ, իսկ $t=800-900^\circ\text{C}$ ՝ երեքշղթայական ֆտորսիլիկատի ասոցիացիան Mg-ֆտորիդտերիտի ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_3$) բաղադրությամբ երկշղթայավոր ֆտորամֆիբոլի հետ, տրիդիմիտ, նեյբոլիտ (NaMgF_3) և ֆտորիդներ (MgF_2 , NaF). բ. Mg-ԱՀՄ-NaF խառնուրդում $t=700-800^\circ\text{C}$ պինդֆազային փոխազդեցության արգիսիքներն են՝ երեքշղթայական ֆտորսիլիկատը, նեյբոլիտը, էնստատիտը, ֆտորիդները, իսկ $t=800^\circ\text{C}$ մշակման արգիսիքներում գերակշռում է ռենտգենաամորֆ ֆազան հալույթի տեղային տեղամասի տեսքով. գ. էնստատիտի, երեքշղթայական ֆտորսիլիկատի և թեքավոր ֆտորամֆիբոլի առաջացումը հետազոտվող խառնուրդներում հիմք է տալիս փաստելու որոշակի կառուցվածքային տարրերի փայլությունը սկզբնական Mg-ԱՀՄ-ում :

INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN THE SYNTHETIC MAGNESIUM HYDROSILICATE AND THE FLUOROCONTAINING COMPOUNDS ON HEATING

L. A. KHACHATRYAN and S. S. KARAKHANYAN

The results of investigation of synthetic magnesium hydrosilicate (SMgHs)— $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ interaction with fluorocontaining compounds (Na_2SiF_6 , NaF) in $20-1000^\circ\text{C}$ temperature range performed by methods of thermogravimetric, microscopic study, X-ray diffraction at high (HX-ray An) and room temperatures as well as chemical analyses have been presented. The content of fluorocontaining compounds was 20-25 mass. per cent of initial mixture.

It has been revealed, that: a. in $\text{SMgHs}-\text{Na}_2\text{SiF}_6$ mixture NaMg -thereechains silicate (ThChS) with theoretical formula $\text{Na}_2\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{10}\text{F}_2$, enstatite, fluorides, tridimite are formed at $t=500-800^\circ\text{C}$ as well as the association of ThChS with fluoroamphibole ($\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$), tridimite, neborite (NaMgF_3) and fluorides (MgF_2 , NaF and others) at $t=800-1000^\circ\text{C}$, b. ThChS , neborite, enstatite, fluorides are the products of interaction in the mixture $\text{SMgHs}-\text{NaF}$ at $t=700-800^\circ\text{C}$ as well as roentgen-amorphous phase in the form of local district of the melt predominates in products of treatment at $t\geq 800^\circ\text{C}$.

Thus, the formation of ThChS and fluoroamphibole with double chains in the studied mixtures allows us to suppose the existence of specific structural motives in the initial synthetic magnesium hydrosilicate.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачатрян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.3.
- [2] *Саямян Э.А., Егиазарян Дж.П., Карапетян Т.И., Багдасарян С.Г., Мирзоян Г.Г.* // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №11, с.991.
- [3] *Дриц В.А., Гончаров Ю.И., Александров В.Н., Хаджи И.П., Дмитрик А.А.* // Кристаллография, 1974, т.19, с.1186.
- [4] *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М., Гос. изд. техн.-теор. л-ры, 1952, Л.
- [5] *Хачатрян Л.А.* Автореф. дисс. "Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении", канд. тех. наук, Л., ИХС АН СССР, 1969.
- [6] *Чернов Р.В., Делимарский Ю.К., Кавзун И.Г.* // Укр. хим. ж., 1971, т.37, №10, с.984.
- [7] *Федосеев А.Д., Григорьева Л.Ф., Макарова Т.А.* Волокнистые силикаты. Природные и синтетические асбесты. М.-Л., 1966, с.129.
- [8] *Кувакин М.А.* // Журнал неорг. химии, 1971, т.16, вып.12, с.3290.
- [9] *Рысс И.Г.* Химия фтора и его соединений. М., Гос. науч.-тех.изд., с.703.
- [10] *Veblen David R., Busceck Peter R., Burnhan Charles W.* // Science, 1977, v.198, №4315, p.359.
- [11] *Харитонов В.П., Демидов В.В., Мошева И.Ю., Тесленко В.В., Раков Э.Г.* // Журнал неорг. химии, 1982, т.27, вып.10, с.2687.
- [12] *Сидоров Л.Н., Белоусов В.И., Акишин П.А.* // Журнал физ. химии, 1969, т.43, вып.1, с.80.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 666.862(22 + 23):620.181:666.3:61

**ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОКЕРАМИКИ**

А. А. ХАНАМИРОВА

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 2 IX 1998

Разработан одностадийный термохимический способ получения малощелочного высокодисперсного оксида алюминия с повышенными значениями твердости, прочности, коррозионной устойчивости, износостойкости, удовлетворяющего всем требованиям, предъявляемым к корунду для производства биокерамики.

Табл. 1, библи. ссылок 34.

В разные исторические периоды для изготовления протезных конструкций или замещения внутренних органов человека применялись металлы, углеродные, органические и керамические материалы [1-4]. Однако металлические, углеродные и пластмассовые протезы по химической природе существенно отличаются от живой ткани и не образуют с ней биологической связи. Наиболее перспективным материалом для эндопротезирования признана биокерамика — биоинертная (на основе оксида алюминия) и биоактивная (на основе фосфатов кальция, гидроксипатита, биоситаллов) [1-4].

Корундовая керамика более 25 лет повсеместно успешно применяется в клинической практике в хирургической ортопедии и стоматологии для замещения костных дефектов в виде имплантатов и эндопротезов всей костно-хрящевой системы человека [5].

Корундовая керамика имеет неоспоримые преимущества перед другими материалами для эндопротезирования. Однако высокие свойства Al_2O_3 , его поведение при спекании и свойства образующейся корундовой керамики резко ухудшаются при увеличении крупности зерен глинозема и содержания в нем примеси щелочных металлов [6,7]. Поверхностная энергия Al_2O_3 становится достаточной

для полного рекристаллизационного спекания корунда только при величине его зерен, равной 1-2 мкм [8].

Предложено много способов очистки глинозема от примеси ионов щелочных металлов и увеличения его дисперсности, а также технологий плотной и пористой корундовой биокерамики.

Исследования по созданию плотной корундовой керамики из малощелочного тонкодисперсного глинозема отражены в работах [9,10].

Целью данного исследования было получение из крупнозернистого технического гидроксида алюминия путем его одностадийной термохимической обработки малощелочного высокодисперсного коррозионноустойчивого и износостойкого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с повышенными прочностными свойствами и корундовой биокерамики на его основе.

Экспериментальная часть

Объектом исследования был выбран технический гидроксид алюминия (ТГА). Он представлен гидраргиллитом (ГГ) и содержит в качестве основных примесей (масс.%)^{*}: 0,430 R_2O (в основном в виде Na_2O), 0,011 SiO_2 , 0,026 Fe_2O_3 , 0,026 CaO и 34,5 п.п. Было рассчитано, что в общем балансе соединений щелочных металлов, содержащихся в ТГА, 0,260% R_2O представляют собой соединения щелочных металлов, адсорбированные поверхностью ГГ, 0,159% R_2O находится в составе остатков маточного раствора, заполняющего межкристалльное пространство в сростках кристаллов ГГ и частично входящего в их структуру, 0,011% R_2O связано в гидроалюмосиликаты натрия. Размер монокристаллов, слагающих агрегаты ГГ, 4-13 мкм, количество отдельных монокристаллов — 1%. Размер агрегатов 13-105 мкм (10% размером 13-15 мкм, 5% — 15-26, 30% — 26-40, 54% более 40 мкм).

В определенных условиях одностадийной термической обработки ТГА может быть получен малощелочной высокодисперсный корунд, обладающий свойствами, необходимыми для мягкого полирования [11,12].

Для получения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, удовлетворяющего жестким требованиям, предъявленным к оксиду алюминия для корундовой биокерамики [13], ТГА подвергался одностадийной термической обработке в присутствии химических соединений, которые, согласно имеющимся литературным данным, придают корунду необходимые свойства. В качестве таких добавок к ТГА использовали в разных количествах и соотношениях минерализаторы [нитрат алюминия нонагидрат

^{*} Содержание примесей в $\text{Al}(\text{OH})_3$ отнесено к Al_2O_3 , содержание R_2O ($\Sigma\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) приведено в пересчете на Na_2O .

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ацетат алюминия $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, цитрат алюминия $\text{Al} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, малощелочной высокодисперсный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0,05% Na_2O , 0,7-2 мкм), фторид аммония NH_4F и модификаторы [нитрат марганца гексагидрат $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ацетат марганца тетрагидрат $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, цитрат марганца гидрат $\text{Mn} \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, нитрат серебра AgNO_3]. Композиции из минерализаторов и модификаторов составляли с учетом их свойств и характера разложения при нагревании. На стадии приготовления шликера получаемый корунд смешивали с раствором хлорида магния (из расчета 0,06% MgCl_2 к массе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также с растворами лимонной кислоты или оксаэтилированного изеокилфенола (неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-7) (из расчета 0,05% $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_3$ или ПАВ к массе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Химические соединения, значительно более дисперсные, чем ТГА, добавляли к нему в виде насыщенных растворов, полученную пульпу тщательно перемешивали и высушивали на воздухе. Такой прием обеспечивал равномерное распределение компонентов в пробах и их максимальную гомогенность, которая сохранялась в течение всего процесса нагревания смеси и способствовала снижению температуры полиморфных превращений $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Нагрев смеси ТГА с добавками проводили в силитовой печи при постоянной скорости подъема температуры 7 град/мин при температурах 1000, 1100, 1125, 1150°C и экспозициях 1, 2, 3 и 5 ч.

В исходных и конечных пробах определяли содержание примесей, дисперсный и фазово-минералогический составы и плотность химическим, фотометрическим, кристаллооптическим и пикнометрическим методами [14], микроструктуру поверхности и пористость — расчетом показателей маслосъемкости [15]. Фазовый состав конечных проб контролировался рентгенографическим анализом.

Спекание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с получением плотной корундовой керамики и эндопротезов различной конфигурации для хирургии и стоматологии осуществляли по технологии, разработанной авторами работы [16].

Определяли механические свойства (прочность на сжатие, модуль Юнга) керамики, ее биологическую и химическую устойчивость (поведение в физиологическом растворе и воде)* и сопротивление коррозии (поведение в коррозионной среде — фосфатно-бикарбонатном растворе Рингера) [13].

В результате проведенных исследований установлены оптимальные вещественный и количественный составы композиций из мине-

* Автор благодарит за помощь в проведении исследований канд. техн. наук К.А.Карапетяна (Институт механики НАН РА) и канд. мед. наук М.А.Александряна (Республиканский гематологический центр им. Р.Еоляна МЗ РА).

рализаторов и модификаторов (табл.) и оптимальные условия термической обработки смеси ТГА с указанными композициями химических соединений (температура — 1100°C, экспозиция — 3 ч), при которых образуется малощелочной (0,048-0,056% Na₂O), практически монокристалльный (100% частиц размером 0,7-2 мкм) глубокопрокаленный (97-98% α-Al₂O₃) глинозем, имеющий кристаллическую структуру α-Al₂O₃, по всему объему которого равномерно и тонко распределены включения Mn²⁺ и Ag⁺. Исследование керамики, полученной при спекании такого глинозема, показало, что она химически и биологически инертна, коррозионноустойчива, обладает составом, микроструктурой, плотностью и прочностью, соответствующими требованиям, предъявляемым к корундовой биокерамике [4,13,16].

Таблица

Состав композиций из минерализаторов и модификаторов, в присутствии которых при термической обработке ТГА при температуре 1100°C и продолжительности 3 ч образуется малощелочной высокодисперсный корунд (α-Al₂O₃)

Серия	Состав композиций из минерализаторов и модификаторов (масс.%)						
I	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + AgNO ₃ + NH ₄ F						
	5	+	4	+	3,2	+	0,8
	6	+	3	+	3,9	+	0,8
	7	+	2	+	3,2	+	1,0
II	Al(C ₂ H ₃ O ₂) ₃ + Mn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ ·4H ₂ O + AgNO ₃ + NH ₄ F + α-Al ₂ O ₃						
	2,2	+	3,5	+	3,2	+	0,8 + 0,2
	2,6	+	2,0	+	3,2	+	0,8 + 0,2
	3,0	+	1,7	+	3,9	+	1,0 + 0,2
III	Al·C ₆ H ₅ O ₇ + Mn·C ₆ H ₆ O ₇ ·H ₂ O + AgNO ₃ + NH ₄ F + α-Al ₂ O ₃						
	2,9	+	3,7	+	3,2	+	0,8 + 0,2
	3,5	+	2,8	+	3,2	+	0,8 + 0,2
	4,0	+	1,9	+	3,9	+	0,8 + 0,2

Обсуждение результатов

Все соли, применяемые в качестве добавок к ТГА, дисперсны и термически нестойки. Они разлагаются в температурном интервале превращения ГГ в бемит (Бе) и Бе в γ-Al₂O₃, образуя, с одной стороны, пары воды и газы и, с другой стороны, гидроксиды и оксиды соответствующих элементов [12]. Выделяющиеся при разложении кристаллогидратов алюминия и марганца пары воды и газы N₂O₅.

NH_3 , CO_2 , HF сорбируются на поверхности частиц ГГ и Бе и проникают в объем кристаллов, понижая их прочность, способствуя диспергированию частиц ГГ и Бе и ускоренному выделению из $\text{Al}(\text{OH})_3$ и AlOOH кристаллизационной воды. Присутствие в системе $\text{Al}(\text{OH})_3$ - α - Al_2O_3 газов NH_3 и HF , как было показано в работах [17-19], приводит к понижению температуры и уменьшению продолжительности фазовых превращений при разложении ГГ и солей алюминия, стабилизации размера кристаллов γ - Al_2O_3 . С ускорением процесса дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$ под воздействием паров воды и газов, выделяющихся при разложении солей, ускоряется миграция из объема ГГ на его поверхность ионов щелочных металлов [20], которые затем соединяются с молекулами газов, сорбированных на этой поверхности, с образованием NaNO_3 , Na_2CO_3 , NaF , частично улетучивающихся в процессе кальцинации ТГА.

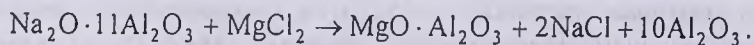
Гидроксиды и оксиды алюминия, марганца и серебра, образовавшиеся при кристаллографических преобразованиях соответствующих солей при их нагревании, обладают повышенными дисперсностью и реакционной способностью (эффект Хедвалла) [21], в результате чего создаются наилучшие условия для поверхностной самодиффузии и объемной взаимной диффузии ионов Al^{3+} , Mn^{2+} и Ag^+ . При этом повышается скорость топохимических реакций и снижается температура превращения γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 . Образующиеся при разложении солей алюминия рентгеноаморфные гидроксиды алюминия равномерно распределены по всей массе ГГ и Бе и вследствие этого становятся центрами кристаллизации высокодисперсного корунда [12]. Образованию новых центров кристаллизации корунда и снижению температуры перехода γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 значительно способствует добавка к ТГА небольших количеств тонкодисперсного α - Al_2O_3 [22]. Было отмечено [23], что α - Al_2O_3 , выделяющийся при разложении кристаллогидрата нитрата алюминия, отличается повышенной механической прочностью, обусловленной, по видимому, тем, что промежуточные основные соли в системе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - α - Al_2O_3 (оксинитраты) обладают полимерными свойствами и образуют прочные многоядерные высокополимерные формы [24].

При нагревании солей Mn^{2+} и Ag^+ образуются оксиды этих металлов, которые вступают с Al_2O_3 в твердофазные реакции с образованием алюмомарганцевой шпинели MnAl_2O_4 и двойного химического соединения $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, что сопровождается изменением микроструктуры Al_2O_3 . В связи с тем, что ионный радиус Al^{3+} значительно меньше ионных радиусов Mn^{2+} и Ag^+ , при внедрении их в решетку Al_2O_3 параметр ее увеличивается, кристаллическая решетка искажается в областях возникновения вакансий [25]. Такие

изменения в решетке Al_2O_3 приводят к образованию тонкой кристаллической структуры корунда, повышению прочности, жесткости, коррозионно- и износостойкости его частиц [21,25-27].

Качество спеченной корундовой керамики, как известно, зависит не только от свойств исходного корунда, но и от равномерного распределения в ней частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Высокодисперсный (0,7-2 мкм) корунд обладает большой поверхностной энергией, в связи с чем получение из него однородных водных шликеров затруднено из-за их агрегативной и седиментационной неустойчивости. Образование агрегатов из мельчайших частиц суспензии, несущих на своей поверхности двойной электрический слой, и осаждение частиц под действием гравитационных сил могут явиться при дальнейшем спекании причиной разнотолщинности получаемой керамики по высоте и неоднородности по зерновому составу [6]. Добавление к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на стадии приготовления шликера небольших количеств лимонной кислоты или ПАВ, адсорбирующихся на межфазных границах поверхности частиц корунда, содействует их самопроизвольному диспергированию, преодолению значительных по величине молекулярных сил сцепления частиц в агрегаты, обеспечивает стабилизацию высокодисперсной водной суспензии корунда, улучшает качество шликера, позволяет образовать гелеобразные структуры, что приводит к более полному протеканию физико-химических процессов при спекании, понижению температуры образования керамики, повышению ее механической и коррозионной стойкости [28-31]. При этом неионогенный ОП-7 не образует структур в поверхностных слоях частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28], а карбоксильные группы лимонной кислоты непосредственно взаимодействуют с поверхностными атомами алюминия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с образованием сравнительно устойчивых комплексов [29].

Раствор хлорида магния, добавляемый в шликер, обеспечивает высокую степень очистки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от остаточных ионов щелочных металлов в процессе спекания и необходимое содержание модификатора кристаллической структуры керамики. Уменьшение содержания ионов Na^+ в корунде при этом обусловлено способностью алюмината натрия к обмену основаниями, а также испарением образующегося хлорида натрия [6]:



Алюомагниеваая шпинель MgAl_2O_4 , структура которой подробно обсуждена в работах [32,33], в виде мельчайших изометрических зерен располагается на межкристалльных границах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, задерживая рост его кристаллов при спекании и способствуя образованию мелкокристаллической плотной керамики с повышенными механи-

ческими и диэлектрическими свойствами [6,21]. Тонко распределенная по всему объему $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ алюмомарганцовая шпинель MnAl_2O_4 , образовавшаяся при термическом разложении ТГА в присутствии солей марганца, так же, как и алюмомagneзиевая шпинель MgAl_2O_4 , является модификатором процесса спекания корунда [34].

Таким образом, разработан эффективный способ термохимического разложения технического гидроксида алюминия в присутствии минерализаторов и модификаторов с определенными свойствами, позволяющий в одну стадию проводить активирование, диспергирование и очистку глинозема от примеси ионов щелочных металлов и получать малощелочной высокодисперсный корунд, обладающий высокой прочностью, плотностью, твердостью, коррозионной устойчивостью, в значительно более мягких условиях, чем по промышленной технологии.

ԿԵՆՍԱԽԵՅԵՂԵՐԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՐ ԱՆՅՈՒՄԵՐԻ ՕՔՍԻԴԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ

Մշակված է տեխնիկական ալյումինի հիդրօքսիդից սակավահիմնային գերմանր, խորը չիկացած, բարձր ամրությամբ, պնդությամբ, խտությամբ, կոռոզիակայունությամբ, մաշակայունությամբ ալյումինի օքսիդի միափուլ ջերմաքիմիական եղանակ: Ալյումինի հիդրօքսիդի ջերմային մշակումը իրագործված է հանքայնարարների և բարեփոխիչների ներկայությամբ, որոնք ստացված կորունդին հաղորդում են անհրաժեշտ հատկություններ: Առաջացած կորունդի եռակալումը կատարված է մագնեզիումի քլորիդի և օրգանական քիմիական միացությունների ներկայությամբ: Ըշտված են հանքայնարարներից և բարեփոխիչներից բաղկացած կոմպոզիցիաների լավագույն նյութեղեն և քանակային կազմերը և հավելանյութերով տեխնիկական ալյումինի հիդրօքսիդի ջերմային մշակման լավագույն պայմանները (ջերմաստիճան - 1100°C , տևողություն - 3ժ.): Լավագույն պայմաններում առաջանում են սակավահիմնային (0,048-0,056% Na_2O) գերմանր (0,7-2 մկմ) կորունդ, որը օժտված է բարձր մեխանիկական, կինսաքանական, եռակալման հատկություններով և համապատասխանում է արգանհողի կինսաքանեղենի արտադրության համար անհրաժեշտ բոլոր պահանջներին:

A METHOD OF PREPARATION OF ALUMINUM OXIDE FOR BIOCERAMICS PRODUCTION

A. A. KHANAMIROVA

It was worked out a one-step thermochemical method of preparation low-alkaline high-dispersity deep-calcined aluminum oxide with higher indices of strength, solidity, density, corrosion stability and wear stability from technical grade aluminum hydroxide.

The thermal decomposition of aluminum hydroxide was being carried out in presence of mineralizers and modifiers, which impart the forming corundum necessary properties.

Caking of the resultant corundum was carried out in presence of magnesium chloride and organic chemical compounds.

Optimal substantial and quantitative compositions from mineralizers and modifiers and optimal parameters of thermal treatment of aluminum hydroxide with additive (temperature – 1100°C, exposition 3 hours) have been determined. In optimal conditions it forms low-alkaline (0,048-0,056% Na₂O) high-dispersed (0,7-2 *mkm*) corundum that shows high mechanical, biological, caking properties and is suitable for bioceramics production.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Hulbert S.F., Hench L.L., Forbers D., Bowman L.S.* // *Ceram. Int.*, 1982, v.8, №4, p.131.
- [2] *Scheppard L.M.* // *Mater. Eng.*, 1984, v.98, №4, p.37.
- [3] *Власов А.С., Карабанова Т.А.* // *Стекло и керамика*, 1993, №9-10, с.23.
- [4] *Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю.* // *Изв. РАН (серия хим.)*, 1997, №2, с.246.
- [5] *Гудушаури О.Н.* // *Ортопедия, травматология*, 1979, №7, с.19.
- [6] *Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.Г.* Корундовые огнеупоры и керамика. М., Металлургия, 1981, с.168.
- [7] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1983, с.243.
- [8] *Mortel H., Nink H.* // *Ber. Deut. Keram. Gesel.*, 1978, Bd. 55, h.4, s.202.
- [9] *Ханамирова А.А., Дегтярева Э.В., Боярина И.Л.* // *Огнеупоры*, 1984, №10, с.13.
- [10] *Дегтярева Э.В., Боярина И.Л., Ханамирова А.А.* // *Огнеупоры*, 1989, №1, с.15.
- [11] *Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П.* // *Хим. ж. Армении*, 1998, т.51, №2, с.11.
- [12] *Ханамирова А.А., Аветисян А.В., Аветисян В.Г., Адимосян А.Р., Апресян Л.П.* // *Хим. ж. Армении*, 1999, т.52, №1-2, с.28.
- [13] Имплантаты для хирургии. Керамические материалы на основе глинозема (оксида алюминия). Международный стандарт №6474-81 (Е), ИСО, 1984, с.4.
- [14] Глинозем. СТ СЭВ 455-77; ГОСТ 25733-83, 25734-83.
- [15] Метод определения маслосъемности. ГОСТ 2111.98-7, п.1, с.21.
- [16] *Корж А.А., Дегтярева Э.В., Грунтовский Г.Х.* // *Ортопедия, травматология, протезирование*, 1981, №11, с.5.
- [17] *Кукулина В.И., Левицкий Э.А., Плясова Л.М., Жарков В.И.* // *Кинетика и катализ*, 1972, т.13, №5, с.1269.
- [18] *Пыльнов А.А., Филиппов С.Н., Пицына Л.Г.* // Тезисы докл. Всесоюз. совещ. по химии тверд. тела, 11-13 июня 1985 г., ч.1. Свердловск, 1985, с.127.
- [19] *Устенко Т.И., Теваленков В.А.* // Тезисы докл. 14-ой Всесоюз. научно-техн. конф. по технологии неорганических веществ и минер. удобрений, 25-27 мая 1988 г., ч.1. Львов, 1988, с.38.
- [20] *Ханамирова А.А., Никогосян Б.В., Симонян Б.Н.* // *Комплексное использование минерального сырья*, 1985, №2, с.56.
- [21] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, с.359.
- [22] *Yoshizawa Yu-ichi, Saito Fumio* // *J. Soc. Powder Technol., Jap.*, 1996, v.33, №11, p.842.
- [23] *Дробот Н.М., Хазанов Е.И.* // *ЖПХ*, 1969, т.42, №12, с.2668.
- [24] *Лепинь Л.В., Вайваде А.Я.* // *ЖФХ*, 1953, т.27, №2, с.217.
- [25] *Лукин Е.С.* // *Огнеупоры и техн. керамика*, 1996, №7, с.2.
- [26] *Qzawa M., Kato O., Suzuki S. et al.* // *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, v.15, №7, p.564.

- [27] Tuan W.H., Chou M.B. // J. Eur. Ceram. Soc. [Int. J. High Techn. Ceram.], 1996, v.16, №5, p.583.
- [28] Ребиндер П.А. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И.Менделеева, 1959, т.4, №5, с.554.
- [29] Hidber P.C., Graule T.J., Gauckler L.J. // J. Amer. Ceram. Soc., 1996, v.79, №7, p.1857.
- [30] Сидоров Ю.А., Киричек А.А., Костюк Д.В. // Стекло и керамика, 1989, №3, с.20.
- [31] Масленникова Г.Н., Бешенцев В.Д. // Стекло и керамика, 1990, №12, с.3.
- [32] Мороз Э.М. // ЖПХ, 1996, т.69, №11, с.1764.
- [33] Иванова А.С. // ЖПХ, 1996, т.69, №11, с.1790.
- [34] Павлушкин Н.М. Спеченный корунд. М., Госстройиздат, 1961, с.209.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4 + 542.61 + 549.2713 + 668.813

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЛАТИНЫ АКРИДИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ РИВАНОЛОМ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Н. О. ГЕОКЧЯН, К. Х. АВАКЯН, А. А. ЕГИАЗАРЯН,
Дж. А. МИКАЕЛЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 XI 1999

Для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств платины в сернокислой среде применен основной краситель акридинового ряда — риванол. Наиболее эффективным экстрагентом является бутилацетат; оптимальная кислотность водной фазы рН 2,0 по серной кислоте. Градуировочный график прямолинеен в интервале содержания платины 9,95-64,64 мкг в 10 мл водной фазы. Молярное соотношение платины(IV) и катиона риванола в образующемся ионном ассоциате составляет 1:2. Среднее значение кажущегося коэффициента молярного светопоглощения окрашенного ионного ассоциата $\epsilon_{(365)} = 5,4 \cdot 10^4$.

Разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения платины в катализаторах органического синтеза.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Ранее для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств платины(IV) в сернокислой среде из акридиновых красителей нами был применен акридиновый желтый [1].

Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия комплексной кислоты H_2PtCl_6 с риванолом в сернокислой среде с целью разработки нового метода экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств платины в катализаторах органического синтеза.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор платины(IV) готовили растворением точной навески металлической платины (степень чистоты 99,99%) в смеси (3:1) концентрированных соляной и азотной кислот с последующей денитрацией раствора при помощи разбавленной соляной кислоты [2].

Растворы йодида калия ("ч.д.а") и риванола готовили путем растворения точных навесок препаратов в дистиллированной воде. Продажный риванол подвергался перекристаллизации. Органические растворители квалификации "х.ч." дополнительной очистке не подвергались.

Равновесные значения рН водных фаз контролировали при помощи рН-метра-милливольтметра "рН-121", оптическую плотность водных растворов и органических экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16".

Результаты и их обсуждение

Для выбора наиболее эффективного экстрагента использовали различные чистые органические растворители (бензол и его гомологи, хлороформ, дихлорэтан, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод, эфиры уксусной кислоты) и их бинарные смеси. Лучшим экстрагентом оказался бутилацетат.

Сняты спектры поглощения экстрактов образующегося ионного ассоциата, "холостых" экстрактов и водных растворов риванола. Максимум поглощения во всех случаях наблюдается при одной и той же длине волны $\lambda = 365 \text{ нм}$, что дает основание считать образующееся в системе окрашенное соединение именно ионным ассоциатом.

Для установления оптимальных условий экстракции была изучена зависимость оптической плотности бутилацетатных экстрактов от кислотности водной фазы в интервале рН 4,0-1,0 и 1,0-5,0 N по серной кислоте. Оптическая плотность органических экстрактов максимальна при рН 2,0. Установлено, что извлечение гексайдоплатината(IV) риванола в органическую фазу максимально при добавлении в водную фазу (0,8-1,0) мл 0,05%-ного раствора реагента-красителя и (0,8-1,6) мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора йодида калия. Методом повторных экстракций показано, что для установления экстракционного равновесия достаточно однократной экстракции в течение 1 мин ($R = 96,3\%$). Соотношение объемов фаз 4:1 (20 мл водной фазы и 5 мл бутилацетата). Оптическая плотность органических экстрактов неизменна в течение часа.

В оптимальных для образования и экстракции ионного ассоциата гексайодоплатината(IV) риванола была исследована зависимость $A=f(C_{\text{P}})$ и было установлено, что график прямолинеен в интервале содежаний платины 9,95-64,64 мкг в 10 мл водной фазы. Исходя из данных градуировочной кривой, было рассчитано среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения окрашенного гексайодоплатината(IV) риванола, равное $\epsilon_{(365)} = 5,4 \cdot 10^4$. Молярное соотношение между катионом риванола и гексайодоплатинатом(IV) в образующемся окрашенном ионном ассоциате было определено методом прямой линии Асмуса и равно 2:1.

В оптимальных условиях было изучено также влияние посторонних и сопутствующих ионов на извлечение платины(IV) бутилацетатом (табл.1).

Таблица 1

Допустимые количества ионов при экстракционно-абсорбциометрическом определении платины. $[\text{Pt(IV)}] - 24,88 \text{ мкг}$ в 10 мл водной фазы; $[\text{KI}] - 0,8 \text{ мл } 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ раствора; $[\text{краситель}] - 0,8 \text{ мл } 0,05\% \text{ раствора}$; pH 2,0 по серной кислоте; $\lambda=365 \text{ нм}$; $b = 0,5 \text{ см}$.

Сопутствующий ион	$K = [\text{ион}]/[\text{Pt}]$
Pd^{2+}	14,5
Mg^{2+}	400
Ni^{2+}	790
Cd^{2+}	790
Cu^{2+}	790
Al^{3+}	790
Co^{2+}	2380
Zn^{2+}	3175
Mn^{2+}	4760
карбонаты	7940
хлориды	7940

Определению мешают: золото(III), таллий(III), осмий(IV).

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения платины в катализаторах с пределом обнаружения $C_{\text{мин}} = 0,025 \text{ мкг/мл}$ (рассчитано по 3s-критерию).

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченного образца катализатора (1,0 г) переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, смачивают 2-3 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, 1-2 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают до объема 2-3 мл. Охлаждают

раствор, добавляют новую порцию смеси концентрированных соляной и азотной кислот и продолжают разложение образца. Эту операцию повторяют еще 5-6 раз, после чего упаривают до влажных солей. Прибавляют 20 мл разбавленной соляной кислоты (0,2 моль/л), нагревают до кипения и отфильтровывают через фильтр с красной лентой в стакан вместимостью 250 мл. Промывают остаток на фильтре горячей соляной кислотой (0,2 моль/л), выпаривают фильтрат на водяной бане досуха и обрабатывают сухой остаток несколько раз разбавленной (1:20) соляной кислотой. Растворяют влажный остаток в 5 мл горячей 0,1 моль/л соляной кислоте, переносят раствор в мерную колбу объемом 100 мл и доводят объем раствора до метки 0,1 моль/л соляной кислотой.

Аликвотную часть полученного раствора (0,5-2,0 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 8,0 мл раствора серной кислоты с рН 2,0; затем 0,8 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора йодида калия, 0,8 мл 0,05% раствора риванола и доводят объем до 10,0 мл раствором серной кислоты с рН 2,0. Встряхивают с 5,0 мл бутилацетата в течение 1 мин. После разделения фаз отделяют органическую фазу и измеряют ее оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 365 нм. Данные, полученные при анализе образца катализатора по приведенной методике, приведены в табл.2.

Таблица 2

Экстракционно-абсорбциометрическое определение платины в катализаторе: навеска 1,0 г/100 мл; n=5; $\alpha=0,95$; $t_{\alpha}=2,78$

Содержание платины в стандартном образце по паспорту, %	Найдено платины, %	Оптическая плотность, (1 г/100 мл аликвотный объем 0,5 мл)	$\bar{A}_{cp}$	s	Доверительный интервал $A_{cp} \pm \Delta x$	Коэффициент вариации, $\omega = s/A_{cp} \cdot 100$
0,400	0,397	0,057	0,058	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$0,058 \pm 0,0016$	2,24
		0,059				
		0,060				
		0,057				
		0,058				

ԾԾՄԲԱԹԹՎԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՊԼԱՏԻՆԻ(IV) ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷԲՍՐԱԿՅԻՌՆ-ԱԲՍՈՐԲՅԻՈՍԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ՌԻՎԱՆՈՎ

Ն. Օ. ԳՅՈԿՉՅԱՆ, Կ. Խ. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա. Ա. ԵՂԻԱՋԱՐՅԱՆ,
Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Հետազոտվել է պլատինի(IV) յոդիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը ալրիդինայի շարքի ներկանյութ՝ ռիվանոլի հետ: Առաջացող միացությունը լուծահանվում է բուտիլացետատով: Ինչպես իոնական ասոցիատի, այնպես էլ "կույր" էքստրակտ-

ների և ներկանյութի ջրային լուծույթների առավելագույն լուսակլանումը դիտվում է $\lambda=365$ նմ երկարությամբ ալիքի տակ: Օպտիմալ թթվության պայմաններում ($pH\ 2,0$ ըստ ծծմբական թթվի) հեքսալոդալատինատը (IV) գործնականորեն քանակապես ($R=96,3\%$) լուծահանվում է օրգանական ֆազ մեկ րոպե տևողությամբ միանվագ էքստրակցիայի արդյունքում: Առաջացող իոնական ասոցիատի օրգանական էքստրակտ-ները կայուն են մոտ 1 ժամ: Կալիումի յոդիդի օպտիմալ կոնցենտրացիան է $(0,8-1,6) \cdot 10^{-2}$ մոլ/լ, իսկ ռեագենտ-ներկանյութի քանակը՝ $0,05\%$ լուծույթի $(0,8-1,0)$ մլ: Գունավոր միացության իոնական ասոցիատների օպտիկական խտությունը ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվում է 10 մլ ջրային ֆազում $9,95-64,64$ մկգ պլատինի պարունակության սահմաններում: Լուսակլանման թվայնող մոլյարին գործակիցը հավասար է $\epsilon_{(365)}=5,4 \cdot 10^4$: Որոշվել է հեքսալոդալատինատի (IV) և ներկանյութի կատիոնի մոլային հարաբերությունը դրացող իոնական ասոցիատում: Այն հավասար է $1:2$: Ուսումնասիրվել է խանգարիչ և ուղեկցող իոնների ազդեցությունը պլատինի քանակական լուծահանման և որոշման վրա: Մշակվել է կատալիզատորներում պլատինի որոշման զգայուն և հուսալի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ եղանակ, որը կիրառվել է օրգանական սինթեզի կատալիզատորների վրա: Հստ $3s$ -չափանիշի հաշվարկված հայտնաբերման մինիմումը $C_{min}(0,95)$ կազմում է $0,025$ մկգ/մլ:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF PLATINUM MICROGRAM AMOUNTS IN SULFURIC ACID MEDIUM USING RYVANOL ACRIDINIC DYE

N. O. GEOKCHYAN, K. Kh. AVAGYAN, A. A. EGHIAZARYAN,
J. A. MICKAELYAN and A. G. KHACHATRYAN

An interaction between platinum(IV) iodide anionic complex and ryvanol acridinic dye has been studied. The compound formed could be extracted using butyl acetate. Maximal extinction for ionic associate extracts, as well as for "blind" extracts and dye's aqueous solutions were observed at $\lambda = 365\text{ nm}$ wavelength.

Under optimal acidity conditions ($pH\ 2,0$ with regard to sulfuric acid) hexaiodoplatinate(IV) could be practically quantitatively ($R=96,3\%$) extracted into organic phase using single extraction during 1 min . The organic extracts formed are stable during at least 1 hour .

The optimal concentration of potassium iodide is $(0,8-1,6) \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$, and the optimal volume of dye-reagent is $(0,7-0,9)\text{ ml}$ for $0,05\%$ solution.

The absorbency data of colored compound's ionic associates comply with the main law of photometry over $9,95-64,64\text{ mkg}$ platinum content in 10 ml aqueous phase. Molar coefficient of extinction for ionic associate organic extracts is $\epsilon_{(365)} = 5,4 \cdot 10^4$.

Molar ratio between hexaiodoplatinate(IV) and dye's cation in forming coloured ionic associate has been estimated, which is equal to $1:2$.

An influence of interferring ions has been studied.

The sensitive and reliable extraction-absorbtimetric technique for platinum determination has been worked out and was tested during the analysis on catalysts.

Detection limit $C_{min}(0,95)$ has been calculated from calibration curve using $3s$ -criterion, which equal $0,025\text{ mkg/ml}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. // ДАН РА, 1999, т.99, №2, с.189-193.
- [2] Овсепян Е.Н., Чан КимТьен, Микаелян Дж.А. // Журнал аналитической химии, 1983, т.38, №7, с.1277.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 546.289

КОМПЛЕКСНЫЕ АССОЦИАТЫ АУРАМИНА
С 8-МОЛИБДОГЕРМАНИЕВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТОЙ
И УСЛОВИЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Փ. Վ. ՄԻՐՅՕՅԱՆ, Յ. Ք. ԱՅՐԻՅԱՆ, Լ. Ա. ՄԻՐՅՕՅԱՆ և Ն. Ա. ՕԳԱՆՅԱՆ

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 XII 1998

Варьированием кислотности в интервале рН 0,00÷5,00 по HNO_3 получены комплексные ассоциаты аурамина с 8-молибдогерманиевой гетерополикислотой, содержащие 3 и 4 ассоциированных катиона реагента-красителя, возрастанию числа которых способствует снижение кислотности.

Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 9.

Ранее было доказано, что состав внутренней и внешней координационных сфер, а также основность молибдогерманиевой кислоты (МГК) в ее комплексных ассоциатах с основным красителем (ОК) часто зависят от кислотности получения комплексных ассоциатов и природы осадителя-красителя [1-6]. Обобщение результатов и выявление причин такого рода действия пока невозможно из-за малого числа соответствующих примеров. Тем самым данные по действию основных красителей различной природы окажутся весьма информативными.

Настоящая работа посвящена изучению концентрационных условий количественного образования и выделения ранее не изученных твердофазных комплексных ассоциатов аурамина (АУ) с МГК и установлению состава их внутренней и внешней координационных сфер.

Методика исследования

Применяли: $5,73 \cdot 10^{-3}$ моль/л исходный раствор германия (IV) с рН 7,2, приготовленный растворением точной навески GeO_2 ("ос.ч.")

в воде с добавлением небольших количеств NaOH ("ос.ч."); 0,024 моль/л раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ("ч.д.а."); 0,2 моль/л водный раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ("ч.") и ацетон ("ос.ч."); растворы HNO_3 ("ос.ч.") и АУ ("ч.д.а.).

Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Соединения МГК-АУ отделяли по описанной ранее методике [1,2]. Выделенные центрифугированием (центрифуга "ОПн-3", 3000 об/мин) твердофазные соединения растворяли в 10 мл ацетона и полученные растворы спектрофотометрировали при $\lambda = 430$ нм ("СФ-26"). Параллельно проводили "холостой" опыт, контролирующий образования изополимолибдатов АУ.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Ранее было установлено, что количественное образование МГК, установленное по степени ее связывания в комплексный ассоциат с ОК, наблюдается в области pH 1,4÷4,2 по HNO_3 ($\text{pH}_\text{к}$), независимо от природы реагента-красителя. Было также показано, что в указанной области кислотности непосредственно изучить взаимодействие МГК с ОК невозможно из-за взаимодействия ОК с имеющимися в растворе изополимолибдат-ионами. Последняя помеха устранялась двумя способами: дальнейшим повышением кислотности или введением маскирующего изополимолибдаты оксалат-иона [1-6]. Кислотность образования комплексных ассоциатов в основном обуславливается природой реагента-красителя. Поэтому нами была исследована зависимость степени образования комплексных ассоциатов АУ с МГК от кислотности при постоянных $\text{pH}_\text{к}$, $\text{C}_{\text{МоVI}}$ и ОК, используя оба указанных способа.

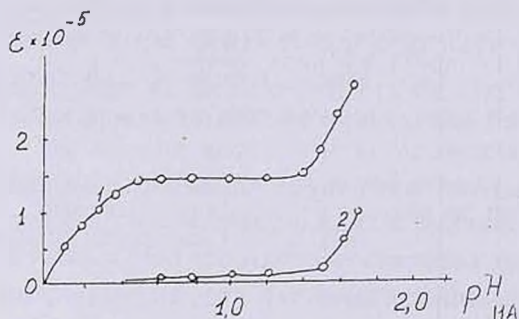


Рис. 1. Зависимость величин ϵ ацетоновых растворов соединений АУ с МГК (1) и изополимолибдат-ионами (2) от $\text{pH}_{\text{ИА}}$. моль/л: $\text{C}_{\text{Ге}} = 1 \cdot 10^{-5}$; $\text{C}_{\text{АУ}} = 0,98 \cdot 10^{-4}$; $\text{C}_{\text{Мо}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$; $\text{pH}_\text{к} 2,5$.

Результаты исследований по первому способу приведены на рис.1 и говорят о том, что количественное образование комплексного ассоциата и его выделение в индивидуальном состоянии происходит тогда, когда после получения МГК кислотность повышается до $\text{pH} 0,5 \div 1,40$ ($\text{pH}_{\text{ИА}}$) и только потом вводится ОК. Ацетоновые

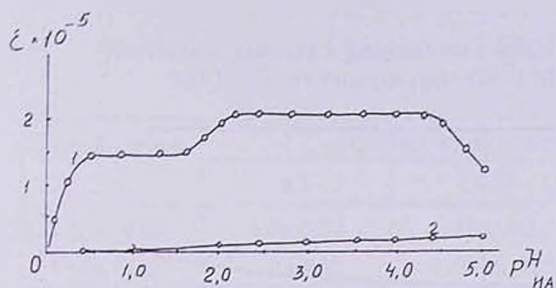


Рис. 2. Зависимость величин ϵ ацетоновых растворов соединений АУ с МГК (кр. 1) и изополимолибдат-ионами (кр. 2) от $pH_{ИД}$ в условиях маскировки молибдена (VI), моль/л: $C_{Ge}=1 \cdot 10^{-5}$; $C_{AU}=0,98 \cdot 10^{-4}$; $C_{Mo}=1,2 \cdot 10^{-3}$; $C_{C2O4^{2-}}=0,04$; pH_k 2,2.

растворы комплексного ассоциата, выделенного в указанном интервале кислотности, обеспечивают максимальное и постоянное значение $\epsilon = 1,4 \cdot 10^5$. При дальнейшем снижении кислотности степень образования изополимолибдатов АУ резко возрастает.

Исследования по второму способу, т.е. в

условиях введения оксалата натрия, маскирующего изополимолибдат-ионы, показали, что мешающее влияние последних устраняется полностью и в слабокислых растворах ($pH \leq 5$). Тем самым создается возможность реакцию АУ с МГК изучать, в частности, при кислотности образования самой МГК (рис. 2). Характерно, что на соответствующей графической зависимости появляются два плато: первое из них имеет место при pH 0,5÷1,6 и практически совпадает с областью насыщения графика рис. 1, полученной в отсутствие маскирующего агента. При этом одинакова и чувствительность реакции ($\epsilon = 1,4 \cdot 10^5$).

Второе плато наблюдается в области pH 2,2÷4,4 в условиях заметного повышения чувствительности реакции ($\epsilon = 2,0 \cdot 10^5$), что свидетельствует о повышении числа ассоциированных с МГК катионов АУ.

Данные рис. 3 и табл. 1 свидетельствуют, что варьирование концентраций реагентов в широких интервалах не влияет на составы внешней сферы комплексных ассоциатов, а следовательно, определяющей является лишь кислотность проведения соответствующих реакций.

Таблица 1

Оптимальные условия получения соединений АУ-МГК

Соединение	$pH_{ИД}$	$C_{C2O4^{2-}}, M$	$C_{Mo} \cdot 10^3, M$	$C_{OK} \cdot 10^4, M$	$\epsilon \cdot 10^{-5}$
МГК-4АУ	2,2÷4,4	0,04	0,84÷5,80	0,98÷9,80	2,0
МГК-3АУ	0,5÷1,4	—	0,96÷4,80	1,50÷3,00	1,4

Для установления соотношения АУ:МГК был использован метод изомольных серий, поставленных при различных кислотности и суммарной концентрации германия (IV) и АУ (рис. 4).

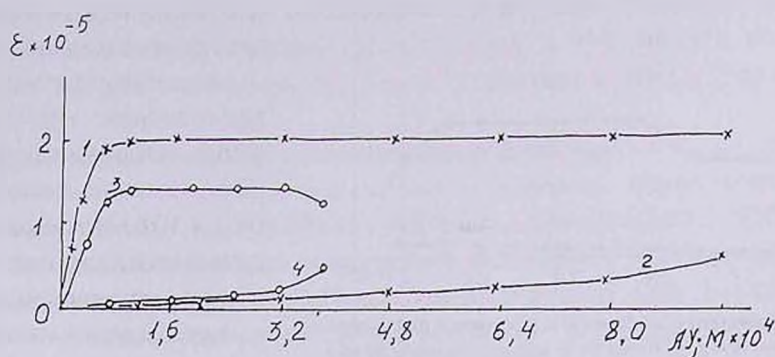


Рис.3. Зависимость величин ϵ ацетоновых растворов соединений АУ с МГК (кр.1,3) и изополимолибдат-ионами (кр.2,4) от концентрации АУ, моль/л: $C_{Ge} = 1 \cdot 10^{-5}$; $C_{Mo} = 1,2 \cdot 10^{-3}$; $C_{C_2O_4^{2-}} = 0,04$; $pH_x = 2,2$; $pH_{ИА} = 4,0$ (кр.1,2); $pH_{ИА} = 0,7$ (кр.3,4).

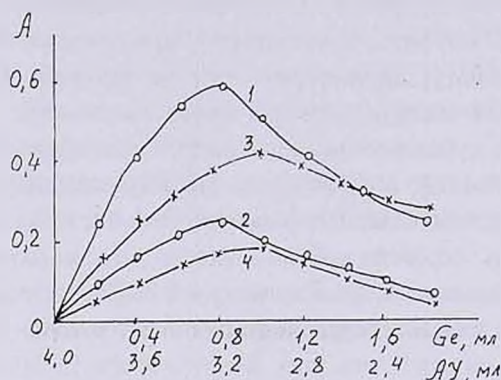


Рис.4. Изомольярные диаграммы системы АУ-МГК: $C_{Mo} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $pH_x = 2,2$; $pH_{ИА} = 4,0$ (кр.1,2); $pH_{ИА} = 0,7$ (кр.3,4); $l = 0,3$ см (кр.1,3); $l = 0,1$ см (кр.2,4); $\Sigma(C_{Ge} + C_{AU}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $v(AU): v(Ge) = 4:1$ (кр.1,2) и $3:1$ (кр.3,4); $A_{хол} = 0,00$.

В зависимости от $pH_{ИА}$ стабилизируются два различных состава комплексных ассоциатов: МГК·3АУ ($pH_{ИА} = 0,5 \div 1,4$) и МГК·4АУ ($pH_{ИА} = 2,2 \div 4,4$). Соотношение основных компонентов (АУ:МГК) было установлено также по отношению $\epsilon_{МГК \cdot AU} / \epsilon_{AU}$ (табл.2) и препаративным анализом (табл.3). Все три способа, независимо друг от друга, указывают на одни и те же составы.

Таблица 2

Отношения ϵ соединений МГК-АУ к ϵ_{AU} ; $n=6$; $p=0,95$

Состав МГК-АУ по изомольярным диаграммам	$\epsilon_{МГК \cdot AU} \cdot 10^{-5}$	$\epsilon_{AU} \cdot 10^{-5}$	$\epsilon_{МГК \cdot AU} / \epsilon_{AU}$
МГК·4АУ	2,00	0,50	4,0
МГК·3АУ	1,40	0,50	2,8

Исходные данные и результаты анализа препаратов соединений
МГК-АУ на содержание Ge^{IV} , Mo^{VI} и АУ; $n=6$, $p=0,95$

Соединение	Определено, моль $\cdot 10^7$			АУ:Ge:Mo
	АУ	Ge^{IV}	Mo^{VI}	
МГК-4АУ	$4,0 \pm 0,02$	$1,0 \pm 0,02$	$8,2 \pm 0,02$	4,00:1,00:8,20
МГК-3АУ	$3,0 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,05$	$8,1 \pm 0,10$	2,90:1,00:7,90

Для установления содержания молибдена (VI) во внутренней координационной сфере выделенные соединения растворяли в 0,5 мл конц. H_2SO_4 ("ос.ч.") и в полученных растворах определяли молибден роданидным методом [8]. Краситель в полученных сернокислых растворах разлагали пероксидом водорода путем длительного кипячения. Градуировочный график получали в аналогичных условиях.

Результаты анализа приведены в табл.3 и показывают, что во всех случаях, независимо от $\text{pH}_{\text{ид}}$, соотношение молибдена (VI) и германия (IV) равно 8:1, т.е. комплексные ассоциаты образуются и выделяются на основе МГК восьмой серии.

Таким образом, еще раз подтверждается несостоятельность утверждения о том, что в водных растворах образуются лишь насыщенные по молибдену (12-серии) гетерополикислоты (ГПК), и что ГПК с меньшим содержанием молибдена якобы являются продуктами деградации аниона насыщенной ГПК при переходе в неоптимальные концентрационные условия [9]. Как показывают результаты этого исследования, соединение на основе 8-МГК количественно образуется и выделяется именно в оптимальных условиях образования самой МГК и, следовательно, как мы полагали ранее [6], решающей является избирательность взаимодействия внешнесферного катиона. С другой стороны, отмечается зависимость числа ассоциированных катионов ОК от кислотности проведения реакции.

8-ՄՈՒԲԳՈԳԵՐՍԱՆԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹԹՎԻ ԵՎ ԱՈՒՐԱՄԻՆԻ ԿՈՄՊԼԵԿՍԱՅԻՆ ԱՍՈՑԻԱՏՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ

Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Է. Բ. ՀԱՅՐԻՅԱՆ, Լ. Ա. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Ն. Ա. ՕՀԱՆՅԱՆ

Փոխելով թթվությունը $0,00 \div 5,00$ միջակայքում (ըստ HNO_3 -ի) ստացվել են 8-մոլիբդոկերմանական հետեռոպոլիթթվի և սուրամինի կոմպլեքսային ասոցիատներ, որոնց բաղադրության մեջ մտնում են 3 և 4 ներկանյութի ասոցիադ կատիոններ, որոնց թվի մեծացմանը նպաստում է թթվության իջեցումը:

COMPLEX ASSOCIATES OF 8-MOLYBDOGERMANIC HETEROPOLYACID WITH AURAMINE AND CONDITIONS FOR QUANTITATIVE PREPARATION

F. V. MIRZOYAN, E. Kh. HAIRIYAN, L. A. MIRZOYAN and N. A. OHANYAN

By changing the acidity in the pH range 0,00-5,00 (nitric acid) complex associates of molybdo germanic heteropolyacid with auramine have been formed containing tri- and four associated dye cations. It has been shown that the formation of higher complex associates is favoured by lowering the acidity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Айриян Э.Х. // Арм. хим. ж., 1979, т.32, №2, с.106.
- [2] Mirzoyan F.V., Tarayan V.M., Hairiyani E.Kh., Grigoryan N.A. // Talanta, 1980, v.27, №12, p.1055.
- [3] Mirzoyan F.V., Tarayan V.M., Hairiyani E.Kh. // Anal. Chim. Acta, 1981, v.124, №1, p.185.
- [4] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Айриян Э.Х. А.с. СССР 971799 (1982). // Б.И. 1982, №41.
- [5] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Айриян Э.Х. // Журнал аналит. химии, 1984, т.39, №11, с.2010.
- [6] Айриян Э.Х., Мирзоян Ф.В. // Журнал неорг. химии, 1987, т.32, №2, с.381.
- [7] Пилипенко А.Т., Шкаравский Ю.Ф. // Укр. хим. ж., 1976, т.42, №11, с.1183.
- [8] Зайчикова Л.Б. // Заводск. лаборатория, 1949, т.15, №9, с.1025.
- [9] Казанский Л.П., Торченкова Е.А., Спицын В.И. // Успехи химии, 1974, т.43, №7, с.1137.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 543.541

ДИАТОМИТОВЫЕ ТВЕРДЫЕ НОСИТЕЛИ – СОРБЕНТЫ
ДЛЯ ГАЗОАДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. Г. АРУСТАМОВА, М. М. СТЕПАВЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Научно-производственное предприятие "Диатомит", Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1998

Исследовано влияние необратимой адсорбции хроматографируемых соединений – воды и глицерина на некоторых стандартных твердых носителях; показана возможность их самомодификации компонентами анализируемой пробы.

Методом реакционной газовой хроматографии проведена сравнительная оценка каталитической активности армянских диатомитовых твердых носителей и лучших зарубежных аналогов.

Показана возможность использования порохов без неподвижной фазы для газоадсорбционного разделения водной смеси глицерина.

Рис. 1, табл. 3, библиографических ссылок 14.

Диатомитовые твердые носители (ТН) в газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) не являются инертными материалами [1-3]. Наличие на их поверхности адсорбционно-активных силанольных и силоксановых групп, а также заметных количеств оксидов металлов, таких, как диоксид кремния, оксид алюминия, оксиды железа, титана и других металлов, способствует их каталитической активности, особенно в области высоких температур. Это объясняется возникновением на поверхности диатомита апротонных кислотных центров, являющихся сильными акцепторами электронов, приводящих нередко к образованию поверхностных соединений с переносом электронов [4].

Разработанные в распределительной хроматографии представления о роли адсорбционных явлений разделяемых соединений на межфазных границах в насадочных [5-7] и капиллярных [8,9] колонках позволяют откорректировать хроматографические процессы,

количественно оценить адсорбционные взаимодействия [10] и определить их влияние на все факторы, характеризующие разделение.

В этом аспекте весьма показательно разделение полярных соединений — воды и глицерина на чистых диатомитовых ТН, где за счет необратимой адсорбции полярных молекул, заполняющих, в первую очередь, микропоры, происходит процесс самомодификации носителя компонентами анализируемой пробы, аналогично тому, как это происходит в случае анализа летучих комплексов металлов [11]. Вопросы необратимой адсорбции полярных соединений для оценки пористой структуры ТН и подавления их активности обобщены в [12]. Если учесть, что хроматографическое определение глицерина относится к разряду трудных и осуществляется ионообменной хроматографией с водой в качестве элюента [13], или в варианте ГЖХ со ступенчатым программированием [14], то полученные нами результаты показывают возможность использования диатомитовых носителей как адсорбентов для некоторых специфических разделений. Каталитическая активность исследуемых носителей оценивалась по степени превращения модельных органических соединений на поверхности диатомита в реакциях дегидратации циклогексанола и крекинга кумола.

Описание эксперимента и результаты

Каталитическая активность стандартных диатомитовых ТН: целит-545 и хромосорб W (фирма "Jonhs-Manville"), хроматон N-AW (фирма "Lachema"), огнеупорный кирпич С-22 (фирма "Jonhs-Manville"), армянские порохромы и диасорб производства НПП "Диатомит" — определялась методом реакционной газовой хроматографии и заключалась в проведении высокочувствительных реакций на поверхности ТН с последующим анализом продуктов превращения в импульсном хроматографическом режиме. В качестве таких реакций исследовались реакции дегидратации циклогексанола и крекинга кумола. Первая реакция протекает на апротонных центрах алюиносиликата с образованием циклогексена, а вторая — с участием кислотных центров Бренстеда с образованием бензола и пропилена. Эти исследования проводились следующим образом.

В термостат хроматографа были помещены и последовательно соединены две стеклянные колонки (1 м × 3 мм), одна из которых, заполненная исследуемым диатомитом, выполняла роль реактора в реакции дегидратации циклогексанола, а другая — аналитическая, служила для разделения непрореагировавшего циклогексанола и продуктов реакции. Температура термостата составляла 180°C. В качестве насадки для аналитической колонки была использована

система, состоящая из 10% полиэфира этиленгликоля и адипиновой кислоты (ПЭГА) и 2% AgNO_3 на целите — 545, фр. 0,16-0,20 мм. В качестве инертного газа использовали гелий со скоростью 30-50 мл/мин, в качестве детектора — детектор по теплопроводности с током детектора 120 мА.

Реакция крекинга кумола проводилась при 500°C, в соответствии с чем микрореактор, содержащий 1-2 г исследуемого диатомита, находился вне термостата хроматографа, один конец которого подсоединяли к баллону гелия, а второй — через ловушку со входом хроматографа. Кумол в количестве 1-5 мкл вводился в поток осушенного гелия, проносящего вещество через микрореактор; образующиеся при этом продукты реакции и непрореагировавший кумол после замораживания в ловушке быстрым нагревом десорбировали в хроматограф, где они анализировались при 180°C. Условия анализа идентичны вышеприведенным.

Диатомитовые ТН — порохромы-1, -2 и -3 были получены на основе диатомита Джрадзорского месторождения, диасорб — из глинистого диатомита Воротанского месторождения. Данные по химическому составу исходных диатомитов приведены в табл.1.

Таблица 1

Химический состав исходных диатомитов

Месторождение	Содержание, вес.%						
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3 и TiO_2	CaO	MgO	Щелочные металлы в пересчете на Na_2O	n.n.n.
Джрадзорское	87,9	1,64	3,28	1,20	0,52	1,0	4,46
Воротанское	75,0	3,60	9,50	1,40	0,80	1,0	8,7

В табл.2 приводятся физико-химические характеристики порошков, отличающихся способом обработки и флюсовыми добавками, а в табл.3 — структурные характеристики и каталитическая активность исследуемых диатомитов и их зарубежных аналогов.

Полученные результаты свидетельствуют о сопоставимости основных структурных характеристик диатомитовых носителей, среди которых порошок-1 отличается сравнительно низкой каталитической активностью.

Из числа исследуемых носителей в качестве насадки для разделения водной смеси глицерина исследовались целит-545, хроматон N-AW и порошок-1. Размер фракции для всех образцов 0,16-0,20 мм. Разделение проводилось в сопоставимых условиях: колонка (1 м × 3 мм, сталь), температура испарителя — 300°C, температура

анализа — 195°C, скорость газа — носителя гелия 40 мл/мин, ток детектора — 100 мА. Испытывались неиспользованные образцы целита-545 и хроматона N-AW и свежеприготовленный порохран-1.

Таблица 2

Физико-химические характеристики исследуемых порохранов

Наименование носителя	Содержание, вес. %			Способ обработки	Внесение добавки
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + TiO ₂		
Порохран-1	96,5	0,1	1,0	Кислотой	Сода + пирофосфат натрия
Порохран-2	97,0	0,1	2,0	Кислотой	Нет
Порохран-3	96,0	0,5	2,5	Нет	Сода + пирофосфат натрия

Таблица 3

Структурные характеристики и каталитическая активность (степень превращения, %) исследуемых диатомитов и их зарубежных аналогов

Наименование носителя	Удельная поверхность, м ² /г	Насыпной вес, г/см ³	Степень превращения, %	
			реакция дегидратации циклогексанола при 180°C	крекинг кумола при 500°C
Хроматон N-AW	1,0	0,24	0,68	2,0
Хромасорб W	1,2	0,33	0,65	2,0
Целит-545	1,5	0,34	0,50	1,8
Порохран-1	0,5-1,5	0,2-0,4	0,45	2,0
Порохран-2	0,5-1,8	0,3-0,4	0,60	2,2
Порохран-3	2,2	0,3	0,68	2,5
Огнеупорный кирпич С-22	3,0-4,2	0,4-0,5	1,98	—
Диасорб*	5,0-5,5	0,6-0,7	2,20	—

* — получен на основе диатомита Воротанского месторождения, гранулирован с содой.

Вода и глицерин, почти полностью адсорбируемые при первых анализах, начинают количественно воспроизводиться на хроматограмме после ряда подач пробы, когда такая "модификация" оказывается достаточной, т.е. при которой активные адсорбционные центры носителя блокируются настолько, что становится возможным получение количественных результатов с наименьшей погрешностью. Следует учесть, что при работе с малыми количествами воды и глицерина емкость диатомитовых носителей оказывается настолько большой, что некоторое время будет наблюдаться "исчезновение" компонентов пробы в колонке. Желательно, чтобы процесс

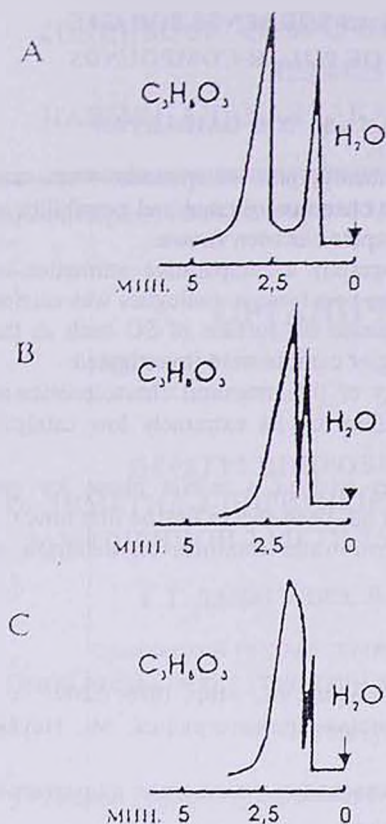


Рис. Хроматограмма смеси вода-глицерин. Насадка: А – пороходром-1, фр. 0,16-0,20 мм; В – целит-545, фр. 0,16-0,20 мм; С – хроматон N-AW, фр. 0,16-0,20 мм;

анализа: установлена низкая каталитическая активность пороходрома-1 по сравнению с лучшими зарубежными аналогами при сопоставимости их химического состава и структурных характеристик; показана возможность использования диатомитовых ТН как адсорбентов в газоадсорбционном варианте хроматографии; разделение смеси вода-глицерин на диатомитах является показательным для этого ряда носителей.

насыщения носителя происходил с постепенным ростом размера пробы от 1 до 5 мкл.

На рисунке приведены хроматограммы, сравнительная оценка которых показывает, что чем более инертен носитель, тем меньше погрешность определения. Так, погрешность определения воды в смеси вода-глицерин уменьшается от 8 (хроматон N-AW) до 3,6 (пороходром-1), а глицерина – от 6,8 (хроматон N-AW), 3,6 (целит-545) до 2,8 (пороходром-1).

Кроме геометрической однородности, поверхность пороходрома-1 достаточно химически однородна. Адсорбция компонентов смеси на его поверхности не искажает формы хроматографических пиков специфически адсорбирующихся веществ.

Таким образом, показана возможность модификации ТН полярными соединениями в условиях хроматографического

ԴԻԱՏՈՄԻՏԱՅԻՆ ԿԱԾՐ ԿՐՈՂՆԵՐԸ, ՈՐՊԵՍ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐ ԲԵՎԵՐԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԳԱՋԱԱԴՍՈՐԲՈՒՄԱՅԻՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ՀԱՍՄԸ

Լ. Գ. ԱՌՈՒՍԱՄՈՎԱ, Մ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

Յուլյո է տրված դիատոմային կածր կրողների օգտագործման հնարավորությունը, որպես սորբենտներ ջրի և գլիցերինի քրոմատոգրաֆիական բաժանման համար:

DIATOMITE TYPE SOLID CARRIERS AS SORBENTS FOR GAS ADSORPTION CHROMATOGRAPHY OF POLAR COMPOUNDS

L. G. ARUSTAMOVA, M. M. STEPANYAN and D. S. GAIBAKYAN

Influence of irreversible adsorption of chromatographic compounds: water and glycerin on some standard solid carriers (SC) has been investigated and possibility of their autodegradation by components of analyzed samples has been shown.

Using the method of reactive gas chromatography a comparative estimation of catalytic activity of Armenian diatomite SC and the best foreign analogues was carried out. As examples of high-sensitivity reactions carried on surface of SC such as the reactions of cyclohexanol dehydration and cracking of cumole were investigated.

The results obtained testify the comparability of the structural characteristics of diatomic carriers among which Porochrom-1 differs by its extremely low catalytic activity.

Possibility of using Armenian Porochromes without a mobile phase for gas adsorption separation of glycerin aqueous mixtures has been shown for the first time.

It was established that separation of glycerin-water mixtures on diatomite is indicative for this raw SC.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М., Мир, 1976, с.200.
- [2] Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М., Наука, 1987, с.256.
- [3] Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М., Химия, 1979, с.288.
- [4] Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М., Мир, 1969, с.452.
- [5] Березкин В.Г., Пахомов В.П., Фатеева В.М. // ДАН СССР, 1968, т.180, с.1135.
- [6] Березкин В.Г., Фатеева В.М., Пахомов В.П. // ЖФХ, 1977, т.51, с.262.
- [7] Березкин В.Г. В кн.: Успехи хроматографии / Под ред. К.В.Чмутова и К.И.Сакодынского. М., Наука, 1972, с.215.
- [8] Johansen N.G., Eltre L.S. // Chromatographia, 1982, v.15, p.625.
- [9] Андроникашвили Т.Г., Арустамова Л.Г. Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии. Тбилиси, "МЕЦНИЕРЕБА", 1982, с.100.
- [10] Грушка Э., Иенсен Э., Хатиб С. Количественный анализ хроматографическими методами. М., Мир, 1990, с.319.
- [11] Соколов Д.Н. Газовая хроматография летучих комплексов металлов. М., Наука, 1981.
- [12] Березкин В.Г. Газо-жидко-твердофазная хроматография. М., Химия, 1986, 111 с.
- [13] Власова Б.И., Сосновская А.А., Петряев Е.П. // Изв. АН БССР, Сер. хим., 1979, №6, с.70.
- [14] Snyder James, Franko-Filipasic Borivoy // J. Amer. Oil Chem. Soc., 1983, v.60, №7, p.1269.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.853. 822.7

ПЕРЕГРУППИРОВКА ИОДМЕТИЛАТА АМИДА
4,6-ДИМЕТИЛ-2-ПИРИМИДИНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В АМИД
ЗАМЕЩЕННОЙ 2-МЕТИЛАМИНОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. Г. ДАНАГУЛЯН, Л. Г. СААКЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Ереванский государственный институт народного хозяйства,
Центр исследования структуры молекул НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 22 XII 1999

Реакцией эфира 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты с аммиаком и последующим алкилированием метилиодидом синтезирован иодметилат амида 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты (I). Взаимодействием иодметилата I со спиртовым раствором метиламина с выходом 50% получен амид 2-метиламино-4,6-диметилникотиновой кислоты. Реакция идет по схеме енаминовой перегруппировки Коста-Сагитуллина через раскрытие пиримидинового кольца по связи $N_{(1)}-C_{(6)}$ и последующее закрытие пиридинового цикла с образованием связи C-C.

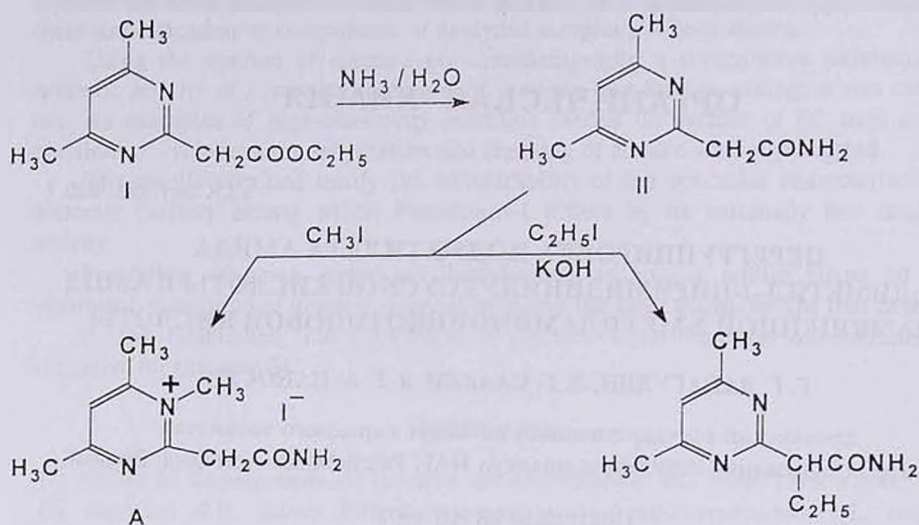
Библ. ссылок 7.

Недавно нами была описана перегруппировка некоторых иодалкилатов этилового эфира 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты в эфиры различных 2-алкиламино-4,6-диметилникотиновых кислот [1], протекающая по типу енаминовой перегруппировки Коста-Сагитуллина [2-4]. Отмеченное превращение открывает путь получения труднодоступных иными способами полизамещенных производных никотиновой кислоты.

В продолжение этих работ мы изучили возможность аналогичного превращения иодметилата амида 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты (A). Это важно, поскольку осуществление такого превращения позволило бы непосредственно получать замещенные в пиридиновом ядре аналоги биогенного никотинамида

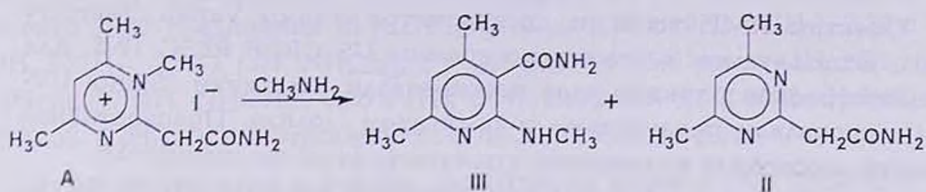
[5], и в то же время интересно с точки зрения влияния амидного фрагмента на ход трансформации.

Синтез иодметилата А был проведен превращением эфира 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты в соответствующий амид с последующим алкилированием избытком иодистого метила.



Известно, что алкилирование 2-метиленипроизводных пиримидина не всегда протекает однозначно. Так, в работе [6] отмечено, что направление алкилирования 2-фенацилпиримидинов может зависеть от условий реакции и природы алкилирующего агента. В частности, 2-фенацил-4,6-дифенилпиримидин в ДМФА алкилируется метилиодидом по метиленовой группе боковой цепи (С-алкилирование). Тот же пиримидин при взаимодействии с метиловым эфиром пара-толуолсульфокислоты в ДМФА дает продукт О-алкилирования, а в сульфолане образует продукт N-алкилирования, т.е. реакция идет по атому азота пиримидинового ядра. В нашем случае, на основании спектра ПМР однозначно показано, что алкилирование протекает лишь с образованием соли А. Об этом говорит наличие в спектре ПМР четырех синглетов трех метильных и одной метиленовой групп. Отметим, что продукт С-алкилирования нами был выделен при проведении реакции амида II с этилиодидом в двухфазной системе (25% водный раствор едкого кали — ацетон).

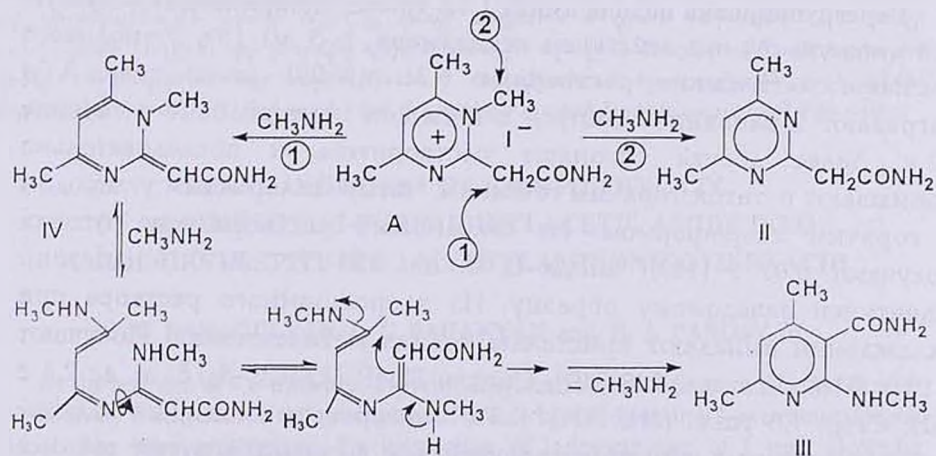
Нагреванием в запаянной ампуле соли А со спиртовым раствором метиламина в течение 20 ч и последующим хроматографическим делением смеси были выделены с выходом 50% амид 2-метиламино-4,6-диметилникотиновой кислоты (III) и продукт деметилирования исходной соли А — пиримидин II (37%).



В спектре ПМР никотинамида III характеристичными являются дублет протонов метильной группы при 2,98 м.д. и уширенный сигнал аминного протона (6,05 м.д.). Важно также, что в спектре отсутствует синглет протонов метиленовой группы исходной соли A, на который происходит рециклизация.

Возможно, первым этапом перегруппировки является образование ангидрооснования IV за счет потери протона метиленовой группы боковой цепи. Это подтверждается выделением из реакционной смеси иодида метиламмония ($\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{I}^-$) V. Далее происходит изомеризация в аминопиридин III, по-видимому, за счет повторной атаки молекулы метиламина по положению 6 пиримидинового ядра, раскрытия цикла и рециклизации по боковой, активированной карбонилем метиновой группе.

Образование продукта деметилирования может быть объяснено альтернативно идущей прямой атакой нуклеофила по метильной группе кватернизованного атома азота, хотя и следует заметить, что это утверждение требует более подробного исследования.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре фирмы Varian "Mercury 300", используемом в рамках программы US CRDF RESC 17-5. Для хроматографии в тонком слое использовали пластинки "Silufol UV-254", проявляли парами иода и реактивом Фриша. Препаративное деление проводили колоночной хроматографией на силикагеле.

Амид 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты (II). К 15 мл 25% водного раствора аммиака добавляют 3 г (0,0155 моля) этилового эфира 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты [7] и перемешивают при комнатной температуре 2-3 дня. Далее при пониженном давлении отгоняют досуха растворитель, остаток кристаллизуется. Промывают 2 мл холодного гексана. Получают 2,5 г (98%) амида II, т. пл. 126-127°, R_f 0,16 (ацетон). Спектр ПМР (CDCl_3) δ , м. д.: 2,45 с (6H, 4- CH_3 и 6- CH_3), 3,85 с (2H, CH_2), 5,9-6,25 уш.с. (1H, NH), 6,93 с (1H, 5-H), 7,58 уш.с. (1H, NH). Найдено, %: C 57,89; H 6,65; N 25,59. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 58,17; H 6,71; N 25,44.

Иодид амида 1,4,6-триметил-2-пиримидинилуксусной кислоты (A). В 10 мл метилиодида растворяют 1 г (0,006 моля) амида II и нагревают в запаянной ампуле в кипящей водяной бане в течение 20 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают гексаном и сушат. Получают 1,82 г (98%) соли A, т. пл. 245-247°. Спектр ПМР (DMCO-d_6) δ , м. д.: 2,65 с (3H, 4- CH_3), 2,83 с (3H, 6- CH_3), 4,07 с (3H, NCH_3), 4,3 с (2H, CH_2), 7,47 уш.с. (1H, NH), 7,84 уш.с. (1H, NH), 7,98 с (1H, 5-H). Найдено, %: C 35,01; H 4,34; N 13,49. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_3\text{OI}$. Вычислено, %: C 35,20; H 4,59; N 13,68.

Перегруппировка иодида амида 1,4,6-триметилпиримидинил-2-уксусной кислоты (A) под действием метиламина. В 5 мл 15% этанольного раствора метиламина растворяют 0,3 г (0,001 моля) соли A и нагревают в запаянной ампуле в кипящей водяной бане в течение 20 ч. Далее досуха отгоняют растворитель и последовательно промывают остаток горячим гексаном, четыреххлористым углеродом и горячим хлороформом. Из гексанового раствора при отгонке получают 0,02 г (12%) амида II, т. пл. 126-127°, R_f 0,16 (ацетон). Идентичен заведомому образцу. Из хлороформного раствора при охлаждении выпадают кристаллы иодида метиламмония. Получают 0,13 г (81%) V, т. пл. 248-249°. Спектр ПМР (DMCO-d_6) δ , м. д.: 2,4 с (3H, CH_3), 7,6 уш.с. (3H, NH_3^+). По температуре плавления идентичен с заведомым образцом, полученным встречным путем взаимодействием спиртового раствора метиламина с иодистоводородной кислотой.

Вытяжку раствора CCl_4 концентрируют и делят на колонке (Silica gel L 5/40, фирмы Chemapol), элюент — ацетон. Получают

0,09 г (50%) никотинамида III, т. пл. 153-154°, R_f 0,5 (ацетон — бензол 3:1) или R_f 0,66 (ацетон). Получают также 0,04 г (25%) амида II. Спектр ПМР соединения III ($CDCl_3$) δ , м. д.: 2,35 с (3H, 4- CH_3), 2,38 с (3H, 6- CH_3), 2,98 д (3H, $NHCH_3$, $J = 4,8$ Гц), 5,6 - 6,0 уш. с. (2H, NH_2), 6,05 уш. с. (1H, $NHCH_3$), 6,26 с (1H, 5-H). Найдено, %: С 60,05; Н 7,17; N 23,59. $C_9H_{13}N_3O$. Вычислено, %: С 60,32; Н 7,31; N 23,45.

Работа выполнена в рамках совместного проекта при финансовой поддержке Национального фонда науки и передовых технологий Армении и Фонда гражданских исследований и развития США (NFSAT RA — US CRDF, грант АСН 006-98/AC1 — 955), а также гранта 96-559 Государственного централизованного финансирования Республики Армения.

Авторы благодарят проф. Алана Р. Катрицкого (Университет Флориды, США) за поддержку и полезное обсуждение результатов.

4,6-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻԼՔԱՅԱԽԱԹԹՎԻ ԱՄԻԴԻ ՎԵՐԱԽՍԵՐԱՎՈՐՈՒՄԸ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 2-ՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱՆԻԿՈՏԻՆԱԹԹՎԻ ԱՄԻԴԻ

Գ. Գ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ, Լ. Գ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

4,6-Դիմեթիլ-2-պիրիմիդինիլքացախաթթվի էսթերի և ամոնյակի փոխադրեցումը ստացված ամիդը մեթիլյոդիդով արկիլացնելով սինթեզվել է 4,6-դիմեթիլ-2-պիրիմիդինիլքացախաթթվի ամիդի յոդմեթիլատը: Վերջինս մեթիլամինի սպիրտային լուծույթի հետ տաքացնելիս 50% ելքով առաջանում է 2-մեթիլամինա-4,6-դիմեթիլնիկոտինաթթվի ամիդ: Փոխարկման արգասիքը ստացվում է ռեագենտները 20 ժամվա ընթացքում տաքացնելով փակ փորձանոթում և հետագա բրոմատոգրաֆիական լատանումով: Ռեակցիան ընթանում է Կոստ-Սագիտուլլինի վերախմբավորման սխեմայով պիրիմիդինային օղակի $N_{(1)}-C_{(6)}$ կապի ճեղքման և դրան հաջորդող C-C կապի առաջացման հաշվին, որի շնորհիվ պիրիմիդինային օղակը փոխարկվում է պիրիդինային օղակի: Փոխարկման այլ ուղղություներ է հանդիսանում ելանյութային աղի դեմեթիլացումը, որը 37% ելքով տալիս է 4,6-դիմեթիլ-2-պիրիմիդինիլքացախաթթվի ամիդ:

REARRANGEMENT OF IDOMETHYLATE OF 4,6-DIMETHYL-2-PYRIMIDINYLACETIC AMIDE INTO AMIDE OF SUBSTITUTED 2-METHYLAMINONICOTINIC ACID

G. G. DANAGULYAN, L. G. SAHAKYAN and H. A. PANOSYAN

By the reaction of 4,6-dimethyl-2-pyrimidinylacetic ester with ammonia and further alkylation by methyl iodide idomethylate of amide of 4,6-dimethyl-2-pyrimidinylacetic acid (I) has been synthesized. By interaction of idomethylate of I with alcoholic solution of methylamine amide of 2-methylamino-4,6-dimethylnicotinic acid has been obtained in 50% yield. The product of transformation was obtained by heating the reagents in a sealed tube for 20 hours and further chromatographic separation. The reaction proceeds according to the Kost-Sagitullin enamine rearrangement reaction pyrimidine ring opening at $N_{(1)}-C_{(6)}$ bond and subsequent closing of pyridine cycle with

formation of C-C bond. The other route of pyrimidinium salt transformation appeared to be its demethylation resulting in the formation of 4,6-dimethyl-2-pyrimidinylacetic acid amide in 37% yield.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Катрицкий А.Р., Денисенко С.Н. // ХГС, 1999, №11, с.1572.
- [2] Сагитуллин Р.С., Мельникова Т.В., Кост А.Н. // ХГС, 1977, №10, с.1436.
- [3] Sagitullin R.S., Kost A.N., Danagulyan G.G. // Tetrah. Lett., 1978, №43, p.1435.
- [4] Кост А.Н., Сагитуллин Р.С., Данагулян Г.Г. // ХГС, 1978, № 10, с.1400.
- [5] Страйер Л. // Биохимия, М., Мир, 1985, т.2, с.14.
- [6] Загуляева О.А., Мамаев В.П. // Изв.СО АН СССР (сер. хим.), 1967, №12, вып.5, с.55.
- [7] Мамаев В.П., Загуляева О.А. // ХГС, 1967, сб.1, с.354.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 547.75.4.816

НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА 2-АМИНО-1-АЦЕТИЛ-5,5-ДИМЕТИЛ-3-
ЦИАН-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОПИРРОЛО(2,3-с)ПИРАНА(ТИОПИРАНА)

Е. Г. ПАРОНИКЯН и А. С. НОРАВЯН

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

Поступило 2 VI 1998

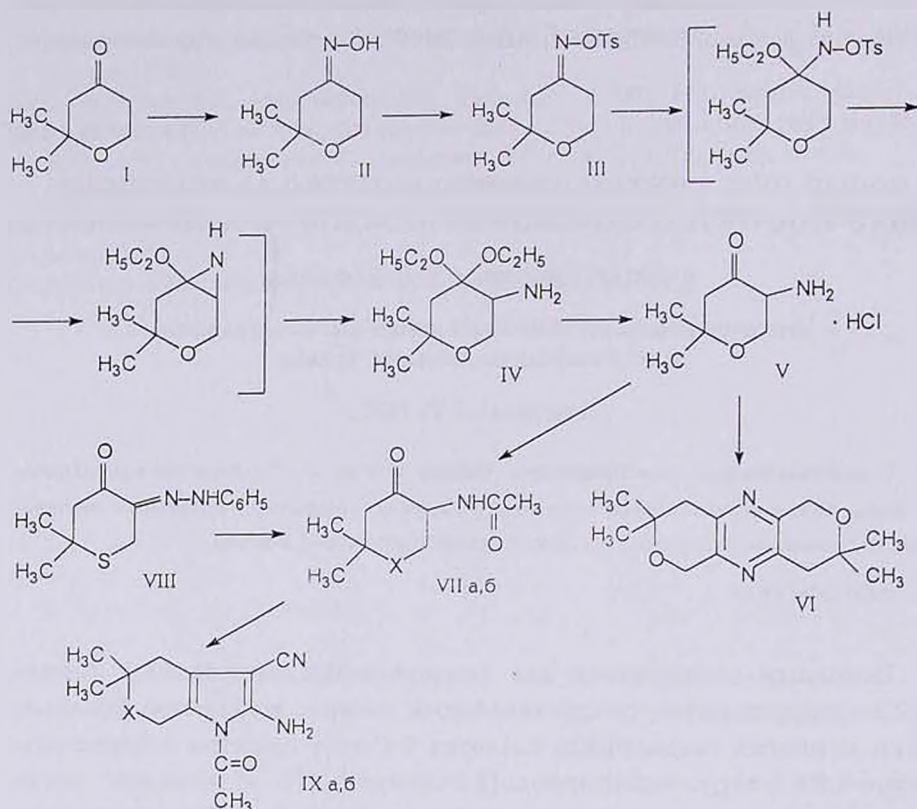
С использованием перегруппировки Небера исходя из 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она получено производное пирроло(2,3-с)пирана. Пирроло(2,3-с)тиопиран синтезирован из 5-монофенилгидразона 2,2-диметилтетрагидропиран-4,5-диона.

Библ. ссылок 4.

Исходным соединением для синтеза конденсированных пирроло(2,3-d)пиримидинов, представляющих интерес в качестве биологически активных соединений, является 2-амино-1-ацетил-5,5-диметил-3-циан-4,5,6,7-тетрагидропирроло(2,3-с)пиран [1]. В поисках оптимального пути синтеза последнего в настоящей работе нами осуществлены превращения, ключевым моментом которых является перегруппировка Небера [2].

Из кетона I [3] получен оксим II, который взаимодействием с н-толуолсульфохлоридом превращен в тозилное производное III. Под действием этилата калия в результате перегруппировки получен аминокеталь IV. Причиной региоселективности реакции является индукционный эффект двух метильных групп в соединении III, в результате чего депротонируется атом водорода у C₅. Далее аминокеталь IV превращен в гидрохлорид аминокетона V. Попытка удаления HCl из последнего не удалась — вследствие его большой реакционной способности сразу образуется дипиранопиперазин VI. Была предпринята защита аминокетона V взаимодействием с соединением V с уксусным ангидридом, приводящим к амидокетону VIIa. Вышепредставленный путь синтеза оказался многостадийным и трудоемким, поэтому амидокетон VIIb был получен восстановлением

цинковой пылью в уксусной кислоте 5-монофенилгидразона-2,2-диметилтетрагидропиран-4,5-диона [4]. Конденсацией соединений VIIa,б с динитрилом малоновой кислоты синтезированы конденсированные пирролы IXa,б.



VII, IX a. X=O, б. X=S

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе "Varian T-60". Масс-спектры получены на приборе "MX-1920" с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проведено на пластинках "Silufol UV-254".

2,2-Диметил-4-гидроксииминотетрагидропиран II. К смеси 12,8 г (0,1 моля) пиранона I, 9,7 г (0,14 моля) гидроксилата гидрохлорида и 40 мл воды при перемешивании медленно, по порциям прибавляют карбонат натрия до pH 8. Смесь нагревают до 60°C при перемешивании 1 ч. После охлаждения и разделения водный слой экстрагируют эфиром, эфирный слой сушат над сернокислым магнием, отгоняют растворитель и перегоняют продукт. Выход 20,8 г

(85,8%), т.кип. 103°C/4 мм. Найдено, %: С 77,49; Н 5,01; N 5,36. $C_{17}H_{13}NO_2$. Вычислено, %: С 77,54; Н 4,97; N 5,32. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (C=N), 3000-3300 (ОН).

Тозилат 2,2-диметил-4-гидроксииминотетрагидропирана (III). К раствору 35,8 г (0,25 моля) оксима II в 200 мл пиридина при перемешивании прибавляют по каплям при -15°C раствор 63 г (0,33 моля) *n*-толуолсульфохлорида в 200 мл пиридина. Смесь оставляют на 24 ч в холодильнике и прибавляют к 400 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом и сушат. Выход 54,5 г (74,4%), т.пл. 88-89°C (этанол), R_f 0,71 (этанол-эфир, 1:2). Найдено, %: С 56,48; Н 6,47; N 4,68; S 10,81. $C_{14}H_{19}NO_4S$. Вычислено, %: С 56,54; Н 6,44; N 4,71; S 10,78. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м.д.: 7,23 и 7,72 д (4Н, $J=8$ Гц, C_6H_4); 2,81 т (2Н, $J=6$ Гц, 5- CH_2); 2,47 с (2Н, 3- CH_2); 2,4 с (3Н, CH_3); 2,25 т (2Н, $J=6$ Гц, 6- CH_2); 1,12 с (6Н, 2 CH_3).

4-Амино-2,2-диметил-4,4'-диэтокситетрагидропиран (IV). К раствору этилата калия, полученного из 2,0 г (0,05 моля) калия и 100 мл этанола, при охлаждении до 25°C прибавляют по порциям при перемешивании 14,9 г (0,05 моля) тозилата III. Смесь перемешивают в течение 12 ч при 20-22°C, отфильтровывают. Из фильтрата отгоняют избыток растворителя. Выход соединения IVa 11,0 г (49,8%), гидрохлорид, т.пл. 220-221°C (этанол). Найдено, %: С 52,03; Н 9,57; N 5,48; Cl 14,01. $C_{11}H_{24}NO_3Cl$. Вычислено, %: С 52,06; Н 9,53; N 5,52; Cl 13,96. Спектр ПМР (D_2O), δ , м.д.: 3,95-4,37 м (5Н, $OSCH_2$, 3- CH_2 , 5- CH); 2,65-3,50 м (4Н, $OSCH_2$, 6- CH_2); 1,2-1,75 м (12Н, 4 CH_3).

Гидрохлорид 5-амино-2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (V). Смесь 2,2 г (0,01 моля) аминокетала IV и 5 мл конц. соляной кислоты нагревают на кипящей водяной бане 0,5 ч. Отгоняют воду досуха, остаток кристаллизуют этанолом. Выход соединения Va 1,0 г (55,5%), т.пл. 175-176°C (этанол), R_f 0,67 (бутанол-уксусная кислота-вода, 4:2:5). Найдено, %: С 46,82; Н 7,89; N 7,69; Cl 19,75; $C_7H_{14}NO_2Cl$. Вычислено, %: С 46,80; Н 7,85; N 7,79; Cl 19,73. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740 (CO). Спектр ПМР (D_2O), δ , м.д.: 4,12 с (2Н, 3- CH_2); 3,78-4,0 м (1Н, 5- CH); 2,46-3,1 м (2Н, 6- CH_2); 1,44 с (3Н, CH_3); 1,21 с (3Н, CH_3). Масс-спектр, m/e , (%): $M+$ 144(20), 129(34), 115(28), 86(67), 85(100).

2,2,7,7-Тетраметил-2,3,5,7,8,10-гексагидро-1,6-дипирано(3,4-в,4,3-е)пиперазин (VI). К раствору этилата натрия, полученного из 0,23 г (0,01 моля) натрия и 20 мл этанола, прибавляют 1,8 г (0,01 моля) соединения Va. Смесь перемешивают при 20°C 1 ч, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход соединения VI 0,8 г (64,0%), т.пл. 158-159°C (этанол). R_f 0,63 (этанол-эфир, 1:2). Найдено, %: С 67,68; Н 8,14; N 11,34. $C_{14}H_{20}N_2O_2$. Вычислено, %: С 67,71%; Н 8,11; N 11,28. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м.д.: 3,92 т

(4H, J 6 Гц, 5-, 10-CH₂); 2,9 т (4H, J=6 Гц, 3-, 8-CH₂); 1,42 с (12H, 4CH₃). M=248 (масс-спектрометрически).

4-Ацетамидо-2,2-диметилтетрагидропиран-4-он (VIIa). Смесь 1,8 г (0,01 моля) соединения Va, 3,0 г (0,03 моля) уксусного ангидрида, 1,6 г (0,02 моля) ацетата натрия и 10 мл уксусной кислоты кипятят при перемешивании 1 ч. Отгоняют растворитель досуха, прибавляют 20 мл хлороформа, выпавшие кристаллы соли отфильтровывают, хлороформный раствор отгоняют, остаток перегоняют. Выход соединения VIIa 1,1 г (60,0%), т.кип. 113-114°C/1 мм. Физико-химические данные соответствуют данным, приведенным в работе [1].

5-Ацетамидо-2,2-диметилтетрагидропиран-4-он (VIIб). К смеси 50,0 г (0,2 моля) соединения VIII, 20,5 г (0,4 моля) плавленного ацетата натрия, 55,0 г (0,54 моля) уксусного ангидрида и 200 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании прибавляют небольшими порциями 40,0 г (0,6 моля) цинковой пыли. Смесь перемешивают 2 ч при кипении, отфильтровывают шлак, уксуснокислый раствор упаривают досуха. К остатку прибавляют 200 мл воды, выпавший ацетанилид отфильтровывают, а водный раствор упаривают в вакууме. К остатку прибавляют 200 мл хлороформа, отфильтровывают ацетат цинка, отгоняют хлороформ. Остаток перегоняют. Выход соединения VIIб 28,5 г (74,6%), т.кип. 130-132°C/1 мм, т.пл. 59-60°C. Найдено, %: С 53,86; Н 7,34; N 7,02; S 15,84. C₉H₁₅NO₂S. Вычислено, %: С 53,73; Н 7,46; N 6,96; S 15,92. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1680 и 1725 (СО), 3200-3400 (NH). Спектр ПМР (CDCl₃), δ , м.д.: 7,13 д (1H, NH); 4,35-4,8 м (2H, 6-CH₂); 3,15-3,55 т (1H, CH); 2,43-2,94 т (2H, 3-CH₂); 1,9 с (3H, CH₃); 1,2 и 1,25 с (6H, 2CH₃).

2-Амино-1-ацетил-5,5-диметил-3-циан-4,5,6,7-тетрагидропирроло(2,3-с)пиран (IXa). К раствору 1,85 г (0,01 моля) кетоамида VIIa в 10 мл этанола прибавляют 1 мл пиперидина и при перемешивании добавляют 0,66 г (0,01 моля) динитрила малоновой кислоты. Смесь перемешивают при 30°C 0,5 ч. После охлаждения образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают метанолом. Выход 1,8 г (77,2%), т.пл. 180-181°C (этанол). Физико-химические данные соответствуют данным, приведенным в работе [1].

Пирроло(2,3-с)тиопиран IXб получен аналогично предыдущему. Выход 72,0%, т.пл. 190-192°C (этанол). R_f 0,59 (пиридин-этилацетат, 1:4). Найдено, %: С 57,91; Н 5,98; N 16,90; S 12,73. C₁₂H₁₅N₃OS. Вычислено, %: Н 6,02; N 16,86; S 12,85. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1720 (СО); 2230 (CN); 3260, 3410 (NH₂). Спектр ПМР (DMCO-d₆), δ , м.д.: 6,82 с (2H, NH₂); 3,85 т (2H, 7-CH₂); 2,51 с (3H, CH₃); 2,45 т (2H, 4-CH₂); 1,31 с (6H, 2CH₃).

2-ԱՄԻՆ-1-ԱՑԵՏԻԼ-5,5-ԴԻՄԵԹԻԼ-3-ՑԻԱՆ-4,5,6,7-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐՈԼՈ
(2,3-С)ՊԻՐՐՈԼՆԻ(ԹԻՐՈՊԻՐԱՆԻ) ՍՏԱՅՈՒՄԸ

Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

Ելնելով 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-օնից, օգտագործելով Նեբերի վերախմբավորումը հաջորդական փոխարկումների արդյունքում ստացված է պիրոլո(2,3-с)պիրանի ածանցյալ: Պիրոլո(2,3-с)թիոպիրանի ածանցյալը ստացված է 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոթիոպիրան-4,5-դիոնի-5-մոնոֆենիլհիդրազոնից:

SYNTHESIS OF 2-AMINO-1-ACETYL-5,5-DIMETHYL-3-CYANO-4,5,6,7-TETRAHYDROPIRROLO(2,3-c)PYRAN (THIOPYRAN)

E. G. PARONIKYAN and A. S. NORAVYAN

A convenient method of preparation of 2-amino-1-acetyl-5,5-dimethyl-3-cyano-4,5,6,7-tetrahydropirrolo(2,3-c)pyran has been worked out using the Neber rearrangement reaction.

From 2,2-dimethyltetrahydropyran-4-on we obtained the tosyl derivative of 2,2-dimethyl-4-hydroxylaminotetrahydropyran, with under the influence of potassium ethylat underwent the Neber rearrangement reaction, resulting in the formation of 5-amino-2,2-dimethyltetrahydropyran-4-on hydrochloride. The removal of chlorohydrogene from the hydrochloride results in the formation of 2,2,7,7-tetramethyl-2,3,5,6,7,8,10-hexahydro-1,6-dipyran(3,4-b,4',3'-e)piperazine.

5-Acetamido-2,2-dimethyltetrahydropyran-4-one was synthesized by protection of aminogroup with acetic anhydride. Its thiopyranic analogue was obtained from 5-monophenylhydrazone-2,2-dimethyltetrahydropyran-4,5-dione. The pirrolo(2,3-c)pyran (thiopyran) derivatives were synthesized by condensation of malodinitrile.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Норавян А.С., Пароникян Е.Г., Вартанян С.А. // ХГС, 1983, №11, с.1464.
- [2] Стам Н.Н. // J. Am. Chem. Soc., 1953, v.75, p.33.
- [3] Синтезы гетероциклических соединений. Ереван, 1969, вып.8, с.30.
- [4] Пароникян Е.Г., Норавян А.С., Енгоян А.П. // ХГС, 1996, №10, с.1410.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 547.856.1

СИНТЕЗ 2-АЛКИЛТИОЗАМЕЩЕННЫХ-4-ОКСО-3-ЦИКЛОГЕКСИЛ-
3,4,5,6-ТЕТРАГИДРОСПИРО(БЕНЗО[h]ХИНАЗОЛИН-
-5,1'-ЦИКЛОАЛКАНОВ)

А. И. МАРКОСЯН, Р. А. КУРОЯН и К. В. КАРАПЕТЯН

Институт тонкой органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 11 I 1999

Исходя из 3-этоксикарбонил-4-амино-1,2-дигидроспиро(нафталин-2,1'-циклоалканов) разработан метод синтеза 2-тиоксо-3-циклогексил-4-оксо-1,2,3,4,5,6-гексагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклоалканов), которые взаимодействием с галогенидами различного строения переведены в S-замещенные производные

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Изучение химических и биологических свойств бензо[h]хиназолиновых систем, спиросвязанных с циклоалканами, является продолжением наших систематических исследований.

Было показано [1], что 2-тиозамещенные-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклоалканы), содержащие в третьем положении метильные, фенильные или бензильные заместители, проявляют противоопухолевую активность.

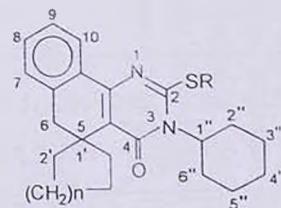
Был проведен квантово-химический расчет, согласно которому, процесс S-алкилирования бензо[h]хиназолиновых систем — орбитально-контролируемый (наибольшая парциальная орбитальная плотность сосредоточена на атоме серы).

В продолжение исследований в этой области в настоящем сообщении приводятся данные о синтезе 2-алкилтиозамещенных-3-циклогексил-4-оксобензо[h]хиназолинов, спиросочлененных в положении 5 с циклопентаном или циклогексаном.

В качестве исходных соединений были использованы 3-этоксикарбонил-4-амино-1,2-дигидроспиро(нафталин-2,1'-циклоалканы) (I, II) [2,3], взаимодействием которых с циклогексилзотиоцианатом полу-

2-Алкилтиозамещенные-3-циклогексил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклоалканы) V-XXIV

Соед.	n	R	Выход, %	Т. пл., °C	R _f (сист.)	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	N	S	C	H	N	S
V	1	CH ₃	60	194-196	0,58 (A)	72,73	7,39	7,38	8,48	72,59	7,42	7,36	8,43
VI	1	C ₂ H ₅	61	174-176	0,54 (A)	73,11	7,64	7,11	8,12	73,05	7,66	7,10	8,13
VII	1	C ₄ H ₉	66	144-146	0,54 (A)	73,75	7,98	6,76	6,78	73,89	8,11	6,63	6,59
VIII	1	CH ₂ C ₆ H ₅	66	189-191	0,57 (A)	76,35	7,05	6,17	7,00	76,27	7,06	6,15	7,02
IX	1	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	55	129-131	0,61 (B)	70,01	7,11	6,22	7,13	68,98	7,12	6,19	7,08
X	1	CH ₂ CH=CH ₂	57	163-165	0,48 (A)	73,12	7,45	6,98	7,85	73,85	7,44	6,89	7,89
XI	1	CH ₂ CN	37	199-201	0,72 (B)	71,11	6,75	10,38	7,98	71,07	6,71	10,36	7,91
XII	1	CH ₂ C≡CH	86	171-173	0,73 (A)	74,15	7,02	6,95	7,99	74,22	6,98	6,92	7,92
XIII	1	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	72	161-163	0,59 (A)	76,52	7,32	5,97	6,82	76,55	7,28	5,95	6,81
XIV	1	CH ₂ COC ₆ H ₄ Cl-n	54	202-204	0,81 (B)	69,49	6,00	5,41	6,15	69,40	6,02	5,40	6,18
XV	2	CH ₃	89	189-191	0,75 (A)	73,08	7,55	7,13	8,08	73,05	7,66	7,10	8,13
XVI	2	C ₂ H ₅	83	185-186	0,48 (A)	73,56	7,88	6,84	7,88	73,49	7,89	6,85	7,85
XVII	2	C ₄ H ₉	46	137-138	0,56 (A)	74,15	8,25	6,50	7,45	74,26	8,31	6,41	7,34
XVIII	2	CH ₂ C ₆ H ₅	85	197-199	0,51 (A)	75,98	7,32	5,99	6,85	76,55	7,28	5,95	6,81
XIX	2	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	86	190-192	0,59 (A)	69,55	7,35	5,97	6,88	69,48	7,34	6,00	6,87
XX	2	CH ₂ CH=CH ₂	83	174-176	0,52 (A)	74,26	7,73	6,48	7,63	74,24	7,67	6,66	7,62
XXI	2	CH ₂ CN	79	211-213	0,47 (A)	71,55	6,98	10,09	7,62	71,56	6,97	10,01	7,63
XXII	2	CH ₂ C≡CH	86	175-177	0,66 (A)	74,66	7,26	6,75	7,67	74,60	7,22	6,69	7,66
XXIII	2	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	83	159-161	0,26 (B)	76,88	7,55	5,79	6,58	76,81	7,49	5,78	6,61
XXIV	2	CH ₂ COC ₆ H ₄ Cl-n	47	181-183	0,59 (B)	69,95	6,19	5,29	6,00	69,84	6,24	5,25	6,01



Спектры ПМР соединений V-XXIV

Соедин.	Спектр ПМР
V	8,04 м (1H, 7CH), 7,23 м (2H, 8CH, 9CH), 7,10 д (1H, 10CH), 4,10 м (1H, 1''CH), 2,80 с (2H, 6CH ₂), 2,65 с (3H, SCH ₃), 2,25-1,20 м (18H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂)
VI	8,00 м (1H, 7CH), 7,21 м (2H, 8CH, 9CH), 7,10 д (1H, 10CH), 4,05 м (1H, 1''CH), 3,30 кв (2H, SCH ₂), 2,80 с (2H, 6CH ₂), 3,00-1,20 м (21H, SCH ₂ CH ₃ , 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5'CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂)
VII	8,00 м (1H, 7CH), 7,21 м (2H, 8CH, 9CH), 7,10 д (1H, 10CH), 4,04 м (1H, 1''CH), 3,35 т (2H, SCH ₂), 2,80 с (2H, 6CH ₂), 2,78-1,20 м (22H, SCH ₂ CH ₂ CH ₃ , SCH ₂ CH ₂ , 2''CH ₂ , 3'CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂), 1,00 (3H, т. CH ₃)
VIII	8,00 м (1H, 7CH), 7,40 м (2H, 8CH, 9CH), 7,38-7,20 м (5H, C ₆ H ₅), 7,10 д (1H, 10CH), 4,58 с (2H, SCH ₂), 4,02 м (1H, 1''CH), 2,80 с (2H, 6CH ₂), 2,78-1,2 м (18H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂)
IX	7,97 м (1H, 7CH), 7,22 м (2H, 8CH, 9CH), 7,07 д (1H, 10CH), 4,20-4,10 м (2H, OCH ₂), 3,98 с (2H, SCH ₂), 3,20 м (1H, 1''CH), 2,80 с (2H, 6CH ₂), 2,75-1,30 м (18H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂), 1,22 (3H, т. CH ₃)
X	8,00 м (1H, 7CH), 7,20 м (2H, 8CH, 9CH), 7,10 д (1H, 10CH), 6,00 м (1H, -CH=CH ₂), 5,40; 5,20 л.л. (2H, -CH=CH ₂), 4,02 м (1H, 1''CH), 3,87 д. (2H, SCH ₂), 2,80 с (2H, 6CH ₂), 2,77-1,20 м (18H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂)
XI	8,25 м (1H, 7CH), 7,30 м (2H, 8CH, 9CH), 7,20 д (1H, 10CH), 4,38 м (2H, SCH ₂), 4,00 м (1H, 1''CH), 2,86 с (2H, 6CH ₂), 2,80-1,20 м (18H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂)
XII	8,00 м (1H, 7CH), 7,25 м (2H, 8CH, 9CH), 7,10 д (1H, 10CH), 4,03 с (2H, SCH ₂), 3,99 м (1H, 1''CH), 2,78 с (2H, 6CH ₂), 2,76-1,20 м (18H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂)
XIII	8,00 м (1H, 7CH), 7,38-7,16 м (8H, 8CH, 9CH, 10CH, C ₆ H ₅), 4,05 м (1H, 1''CH), 3,50 т (2H, SCH ₂), 3,10 т (2H, SCH ₂ CH ₂), 2,80 с (2H, 6CH ₂), 2,78-1,20 м (18H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂)

XIV	8,10 А (2H,  , 7,52 А (2H,  , 7,40 м (1H, 7CH), 7,20-6,80 м (3H, 8CH, 9CH, 10CH), 4,80 с (2H, SCH ₂), 4,20 м (1H, 1''CH), 2,90 с (2H, 6CH ₂), 2,40-1,20 м (18H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂)
XV	8,20 м (1H, 7CH), 7,80-7,60 м (3H, 8CH, 9CH, 10CH), 4,30 м (1H, 1''CH), 3,00 с (2H, 6CH ₂), 2,65 с (3H, SCH ₃), 2,60-1,10 м (20H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂ , 6'CH ₂)
XVI	8,05 м (1H, 7CH), 7,40-7,30 м (3H, 8CH, 9CH, 10CH), 4,15 м (1H, 1''CH), 3,30 кВ (2H, SCH ₂), 3,00 с (2H, 6CH ₂), 2,60-1,10 м (23H, CH ₃ , 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂ , 6'CH ₂)
XVII	8,00 м (1H, 7CH), 7,40-7,28 м (3H, 8CH, 9CH, 10CH), 4,18 м (1H, 1''CH), 3,30 τ (2H, SCH ₂), 2,95 с (2H, 6CH ₂), 2,70-1,1 м (24H, SCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ , 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂ , 6'CH ₂), 0,95 (3H τ, CH ₃)
XVIII	8,05 м (1H, 7CH), 7,55-7,25 м (8H, 8CH, 9CH, 10CH, C ₆ H ₅), 4,60 с (2H, SCH ₂), 4,12 м (1H, 1''CH), 3,00 с (2H, 6CH ₂), 2,65-1,20 м (20H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂ , 6'CH ₂)
XIX	7,98 м (1H, 7CH), 7,40-7,25 м (3H, 8CH, 9CH, 10CH), 4,22-4,08 м (4H, OCH ₂ , SCH ₂), 3,20 м (1H, 1''CH), 2,77 = (2H, 6CH ₂), 2,80-1,20 м (23H, CH ₃ , 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂ , 6'CH ₂)
XX	8,05 м (1H, 7CH), 7,40-7,28 м (3H, 8CH, 9CH, 10CH), 6,00 м (1H, CH ₂ CH=CH ₂), 5,40; 5,20 А.А. (2H, -CH=CH ₂), 4,15 м (1H, 1''CH), 4,00 А. (2H, SCH ₂), 3,00 с (2H, 6CH ₂), 2,60-1,10 м (20H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂ , 6'CH ₂)
XXI	8,07 м (1H, 7CH), 7,25-7,20 м (2H, 8CH, 9CH), 7,10 А (1H, 10CH), 4,11 с (2H, SCH ₂), 3,90 м (1H, 1''CH), 3,00 с (2H, 6CH ₂), 2,80-1,20 м (20H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂ , 6'CH ₂)
XXII	8,00 м (1H, 7CH), 7,28 м (2H, 8CH, 9CH), 7,18 А (1H, 10CH), 4,05 с (2H, SCH ₂), 3,98 м (1H, 1''CH), 2,98 с (2H, 6CH ₂), 2,80-1,20 м (20H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂ , 6'CH ₂)
XXIII	8,00 м (1H, 7CH), 7,38-7,10 м (8H, 8CH, 9CH, 10CH, C ₆ H ₅), 4,05 м (1H, 1''CH), 3,50 τ (2H, SCH ₂), 3,10 τ (2H SCH ₂ CH ₂), 2,98 с (2H, 6CH ₂), 2,78-1,20 м (20H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂ , 6'CH ₂)
XXIV	8,05 А (2H,  , 7,54 А (2H,  , 7,40 м (1H, 7CH), 7,20 τ (1H, 8CH), 7,08 А (1H, 10CH), 6,80 τ (1H, 9CH), 4,80 с (2H, SCH ₂), 4,17 м (1H, 1''CH), 2,98 с (2H, 6CH ₂), 2,00-1,10 м (20H, 2''CH ₂ , 3''CH ₂ , 4''CH ₂ , 5''CH ₂ , 6''CH ₂ , 2'CH ₂ , 3'CH ₂ , 4'CH ₂ , 5'CH ₂ , 6'CH ₂)

фильтруют, добавляют раствор 22,4 г (0,4 моля) едкого кали в 300 мл 50% этанола и кипятят с обратным холодильником 5 ч. Охлаждают и прибавляют по каплям 10% соляную кислоту до кислой реакции. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой и сушат на воздухе. Получают 44,5 г (81%) хиназолина III, т.пл. 251-253°C, R_f 0,6 (A). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 3100-3250 (NH). ПМР спектр (DMSO): 11,90 с (1H, NH), 8,05 м (1H, 7CH), 7,22-7,10 м (3H, 8CH, 9CH, 10CH), 4,08 м (1H, 1''CH), 2,80 с (2H, 6CH₂), 2,75-1,20 м (18H, 1'CH₂, 2'CH₂, 3'CH₂, 4'CH₂, 5'CH₂, 6'CH₂, 1''CH₂, 2''CH₂, 3''CH₂, 4''CH₂, 5''CH₂). Найдено, %: С 72,25; Н 7,13; N 7,67; S 8,74. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SO}$. Вычислено, %: С 72,13; Н 7,10; N 7,65; S 8,78.

2-Тиоксо-3-циклогексил-4-оксо-1,2,3,4,5,6-гексагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан) IV. Получен из 42,4 г (0,15 моля) 3-этоксикарбонил-4-амино-1,2-дигидроспиро(нафталин-2,1'-циклогексана) и 21,1 г (0,15 моля) циклогексилизотиоцианата аналогично III-IV. Выход 28,9 г (51%), т.пл. 272-274°C, R_f 0,75 (B). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 3100-3250 (NH). ПМР спектр (CDCl_3): 11,90 с (1H, NH), 7,90 м (1H, 7CH), 7,45-7,35 м (3H, 8H, 9CH, 10CH), 5,60 м (1H, 1''CH), 2,81 с (2H, 6CH₂), 2,79-1,20 м (20H, 1'CH₂, 2'CH₂, 3'CH₂, 4'CH₂, 5'CH₂, 6'CH₂, 1''CH₂, 2''CH₂, 3''CH₂, 4''CH₂, 5''CH₂, 6''CH₂). Найдено, %: С 73,58; Н 7,38; N 7,40; S 8,42. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SO}$. Вычислено, %: С 72,63; Н 7,37; N 7,37; S 8,42.

2-Алкилтиозамещенные-3-циклогексил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклоалканы) V-XXIV. Смесь 0,01 моля бензо[h]хиназолина, 0,015 моля едкого кали, 0,01 моля галогенида и 60 мл этанола кипятят с обратным холодильником 8 ч. Раствор охлаждают, прибавляют 20 мл воды, выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой, перекристаллизовывают из изо-бутилового спирта (табл.1).

2-ԱԼԿԻԼԹԻՈ-3-ՑԻԿԼՈՂԵՔՍԻԼ-4-ՕՔՍՈ-3,4,5,6-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՍՊԻՐՈ(ԲԵՆԶՈ[h]ԽԻՆԱԶՈԼԻՆ-5,1'-ՑԻԿԼՈԱԿԱՆՆԵՐԻ) ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ և Կ. Լ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ելնելով 4-ամինո-3-էթօքսիկարբոնիլ-1,2-դիհիդրոսպիրո(նավթալին-2,1'-ցիկլոալկաններից) մշակվել է 2-թիօքսո-3-ցիկլոհեքսիլ-4-օքսո-1,2,3,4,5,6-հեքսահիդրոսպիրո(բենզո[h]խինազոլին-5,1'-ցիկլոալկանների) սինթեզի մեթոդ: Սինթեզված նյութերը փոխազդելով տարբեր կառուցվածքի հալոգենիդների հետ փոխարկել են 5-տեղակալված ածանցյալների:

SYNTHESIS OF 2-THIOSUBSTITUTED-3-CYCLOHEXYL-4-OXO-3,4,5,6-TETRAHYDROSPIRO(BENZO[H]QUINAZOLINE-5,1'-CYCLOALKANES)

A. I. MARKOSYAN, R. H. KUROYAN and K. V. KARAPETYAN

By interaction of 3-ethoxycarbonyl-4-amino-1,2-dihydrospiro(naphthalene-2,1'-cycloalkane) with cyclohexylisothiocyanate and subsequent cyclization of intermediately formed thiourea derivatives, a method of synthesis of 2-thioxo-3-cyclohexyl-4-oxo-1,2,3,4,5,6-hexahydrospiro(benzo[h]quinazoline-5,1'-cycloalkanes) has been worked out. By condensation of 2-thioxo-3-cyclohexyl-4-oxo-1,2,3,4,5,6-hexahydrospiro(benzo[h]quinazoline-5,1'-cycloalkanes) with halogenides of different structures in the presence of potassium hydroxide, 2-alkylthiosubstituted-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrospiro(benzo[h]quinazoline-5,1'-cycloalkanes) has been obtained. Structure of the latter compounds were proved by ^1H NMR spectral data.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Маркосян А.И., Диланян С.В., Куроян Р.А., Чачоян А.А., Гарибджанян Б.Т. // Хим.-фарм. ж., 1995, т.29, №4, с.32.
- [2] Куроян Р.А., Маркосян А.И., Оганисян А.Ш., Оганисян М.Г. // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №8, с.527.
- [3] Маркосян А.И., Куроян Р.А., Диланян С.В. // ХГС, 1998, №6, с.820.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 547.787

СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ АЗЛАКТОНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ
3-АЛКОКСИКАРБОНИЛБЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ОКСИДОВ

В. О. ТОПУЗЯН и Г. Ю. ХАЧВАНКЯН

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

Поступило 2 IX 1998

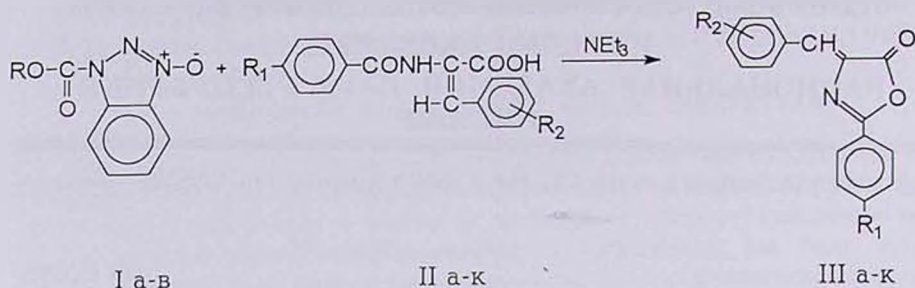
Взаимодействием N-бензоил- α,β -дегидроаминокислот и 3-алкоксикарбонилбензотриазол-1-оксидов (этил, изобутил, бензил, трет-бутил) в присутствии триэтиламина синтезированы ненасыщенные азлактоны. Исследованы различные условия синтеза 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолон взаимодействием гиппуровой кислоты, бензальдегида и 3-этоксикарбонилбензотриазол-1-оксида в присутствии третичных аминов.

Табл. 2, библи. ссылок 14.

2,4-Дизамещенные 4,5-дигидро-5-оксо-1,3-оксазолы (азлактоны) представляют значительный интерес [1]. Некоторые ненасыщенные азлактоны интересны в качестве физиологически активных веществ [2-5].

Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения 3-алкоксикарбонилбензотриазол-1-оксидов I для синтеза ненасыщенных азлактонов. С этой целью применялись 3-этоксикарбонилбензотриазол (Ia), 3-изо-бутоксикарбонилбензотриазол (Iб), 3-бензилоксикарбонилбензотриазол (Iв) и 3-трет-бутилоксикарбонилбензотриазол-1-оксиды (Iг).

Установлено, что реакция N-бензоил- α,β -дегидроаминокислот II с реагентами Ia-в в присутствии триэтиламина приводит к ненасыщенным азлактонам III. При взаимодействии реагента Ia с кислотами II при комнатной температуре, в среде ацетонитрила (способ А) процесс образования азлактонов III завершается в течение 24 ч, в то время как при кипячении реакционной смеси (способ Б) — в течение 2 ч. Во всех случаях выходы азлактонов III высокие (табл.1).



Ia R = C₂H₅; Ib R = i-C₄H₉; Iv R = C₆H₅CH₂; IIa, IIIa R₁ = R₂ = H;
 IIб, IIIб R₁ = H R₂ = CH₃O-4; IIв, IIIв R₁ = H, R₂ = i-C₃H₇O-4;
 IIг, IIIг, R₁ = C₄H₉O, R₂ = H; IIд, IIIд R₁ = C₄H₉O, R₂ = i-C₃H₇O-4;
 IIе, IIIе R₁ = H, R₂ = NO₂-4; IIж, IIIж R₁ = H, R₂ = Cl-4;
 IIз, IIIз R₁ = H, R₂ = Br-4; IIк, IIIк R₁ = H, R₂ = F-2.

По данным табл.1, использование реагентов Ia,б приводит к лучшим результатам, чем Iv.

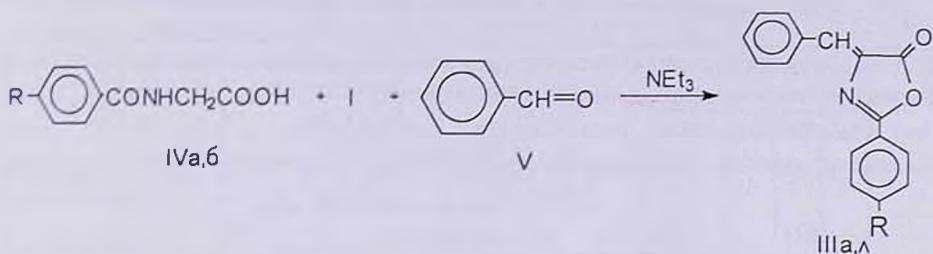
Таблица 1

Данные выходов, т.пл. и ИК спектров 2,4-дизамещенных оксазолонов IIIa-к, синтезированных взаимодействием N-замещенных α,β-дегидроаминокислот II с реагентами Ia-в

№	Выход, %		Т. пл., °C	Т. пл., °C в литературе	R _f (A)	Данные ИК спектра, см ⁻¹		
	Метод					ν _{C=O}	ν _{C=N}	ν _{C=C}
	A	Б						
IIIa	81,7	87,8	165-166	165 [6]	0,66	1786	1760	1640
IIIa'	85,8	—	166-167	— " —	0,66	1785	1760	1640
IIIa''	48,5	—	165-166	— " —	0,66	1785	1760	1645
IIIб	84,2	81,0	152-154	159-161 [8]	0,71	1780	1767	1647
IIIв	89,5	—	150-153	—	0,64	1773	1760	1640
IIIг	—	87,7	108-110	—	0,78	1760	1733	1620
IIIд	—	98,2	138-140	—	0,65	1773	1760	1633
IIIе	93,6	89,4	239-240	240-242 [9]	0,79	1793	1760	1653
IIIж	93,6	—	190-191	194 [10]	0,80	1780	1753	1637
IIIз	94,7	—	175-176	172 [11]	0,74	1780	1760	1652
IIIк	85,1	—	162-164	—	0,75	1787	1770	1646

* Синтез осуществлен с помощью реагента Ib.

** Синтез осуществлен с помощью реагента Iv.

$$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHCH}_2\text{COOH} + \text{I} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH=O} \xrightarrow{\text{NEt}_3} \text{IIIa, A}$$


При этом исследованы два способа синтеза соединения IIIa: взаимодействие кислоты IVa и реагента Ia в присутствии триэтиламина при комнатной температуре до полной гомогенизации реакционной смеси с последующим добавлением альдегида V и кипячение на водяной бане (способ В); кипячение на водяной бане одновременно введенных всех компонентов (способ Г).

Таким образом, для синтеза ненасыщенного азлактона, включающего циклизацию N-ациламинокислоты с применением реагентов типа I, наилучшие результаты получаются в случае N-ацил- α,β -дегидроаминокислот. Отметим также, что во всех случаях полученный азлактон IIIa имеет Z-конфигурацию, т. е. для него приведена 165°C [6], тогда как E-изомер плавится при 148°C. О Z-конфигурации соединения IIIa свидетельствует также синглетный сигнал 4-C=CH протона в ПМР спектре ($\delta = 7,25$ м.д.) [7].

Таблица 2

Условия синтеза, выходы и значения т. пл.

2-фенил-4-бензаль-5-оксазолон (IIIa) при взаимодействии
3-этоксикарбонилбензотриазол-1-оксида (Ia), гиппуровой кислоты
(IV) и бензальдегида (Va) в присутствии триэтиламина (NEt_3)

№ опыта	Соотношение реагентов				Способ синтеза	Последовательность смешивания реагентов и условия их взаимодействия	Выход, %	Т. пл., °C
	Ia	IV	Va	NEt_3				
1*	1	1	1	1	В	Ia + IV + NEt_3 (1 ч т. комн.) + Va 10 мин вод. баня	9,43	166-167
2	1	1	1	1,5	В	— " —	15,28	165-167
3	1	1	1	1,5	В	Ia + IV + NEt_3 (1 ч т. комн.) + Va 0,5 ч вод. баня	19,81	165-166
4	1	1	1	1,5	Г	Ia + IV + NEt_3 + Va 0,5 ч вод. баня	23,58	165-166
5**	1	1	1	2	Г	— " —	32,07	164-166
6	1	1	1,5	2	Г	— " —	26,41	165-166
7	1	1	1	2	Г	Ia + IV + NEt_3 + Va (0,5 ч вод. баня)	30,40	164-166
8	1	1	1	1,5	Г	Ia + IV + NEt_3 + Va (0,5 ч вод. баня)	35,59	164-166

* в случае использования реагента Ib выход азлактона IIIa составляет 14,15%; т. пл. 165-166°C.

** в случае использования реагента Ib выход азлактона IIIa составляет 34,3%; т.пл. 164-166°C, а при Ig - 45,4%; т. пл. 164-166.

Экспериментальная часть

Химическую чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках "Силуфол UV-254" в системах эфир-бензол, 1:1 (А); обнаружение проводили УФ спектром и парами йода. ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20", спектры ПМР — на приборе "Varian T-60", УФ спектры — на спектрофотометре "Specord UV-VIS". Синтез соединений Ia,б описан в работе [12], Ib,г — в [13].

2-Фенил-4-бензаль-5-оксазолон (IIIa). Из *N*-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина (IIa): А) К раствору 1,0 г (3,74 ммоль) кислоты IIa [6] и 0,52 мл (3,74 ммоль) триэтиламина в 10 мл ацетонитрила добавляют 0,77 г (3,74 ммоль) 3-этоксикарбонилбензотриазол-1-оксида (Ia) и реакционную смесь оставляют при комнатной температуре. Через 1 ч наблюдается образование желтого кристаллического осадка, количество которого со временем увеличивается. Через 24 ч растворитель отгоняют, к остатку добавляют абс. этанол (10 мл), кристаллическое вещество

отфильтровывают, промывают этанолом (20 мл) и сушат на воздухе. Выход 0,76 г (81,65%).

Аналогичные опыты, проведенные с применением реагентов Іб,в, приводят к образованию азлактона ІІа с 85,86 и 48,60% выходами, соответственно.

Б) К раствору 1,0 г (3,74 ммоль) кислоты Іа и 0,52 мл (3,74 ммоль) триэтиламина в 10 мл ацетонитрила добавляют 0,77 г (3,74 ммоль) реагента Іа и реакционную смесь кипятят на водяной бане 2 ч. После охлаждения реакционной смеси наблюдается образование желтого кристаллического осадка. Обработку проводят аналогично способу А. Выход 0,88 г (94,50%).

Азлактоны ІІб,в,е-к получены по способу А, ІІб,г-е — аналогично способу Б. Выходы, т.пл. и данные ИК спектров соединений ІІа-к приведены в табл.1.

Из гиппуровой кислоты (ІV): В) К суспензии 0,76 г (4,25 ммоль) кислоты ІV в 20 мл абс. бензола добавляют 0,59 мл (4,25 ммоль) триэтиламина, 0,88 г (4,25 ммоль) реагента Іа и смесь перемешивают при комнатной температуре до полной гомогенизации (45-60 мин). После этого добавляют 0,43 мл (4,25 ммоль) свежеперегнанного бензальдегида и смесь кипятят на водяной бане 10 мин. Растворитель удаляют, к остатку добавляют 10 мл абс. этанола, выпавший осадок отфильтровывают и промывают этанолом. Выход желтого кристаллического вещества 0,1 г (9,43%).

Данные аналогичных опытов, проведенных с изменением условий, приведены в таблице 2 (оп.2,3).

Г) Смесь по 4,25 ммоль реагента Іа, кислоты ІV, альдегида V и 6,37 ммоль триэтил-амина в 20 мл абс. бензола кипятят на водяной бане 0.5 ч. Обработку опыта проводят аналогично способу В. Выход соединения ІІа — 23,58%. Данные аналогичных опытов, проведенных с изменением условий, приведены в табл.2 (оп. 5-8).

Использование 3-третбутилоксикарбонилбензотриазол-1-оксида (Іг), в условиях опыта 5, приводит к 45,34% выходу целевого продукта ІІа.

Азлактон ІІа, полученный всеми описанными методами, имеет R_f 0,8 (А). ИК спектр ν , cm^{-1} : 1790, 1770, 1650 (C=O, C=C). ПМР спектр ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7,25 с (1H CH); 7,40-8,10 м (10 аром. протоны). УФ спектр (в этаноле), λ , нм ($lg \epsilon$): 262 (6,12); 366 (6,52).

2-п-Метоксифенил-4-бензаль-5-оксазолон (ІІе). Смесь 0,89 г (4,25 ммоль) N-п-метоксибензоилглицина, 1,18 мл (8,5 ммоль) триэтиламина, 0,88 г (4,25 ммоль) реагента Іа, и 0,43 мл (4,25 ммоль) альдегида V в 20 мл абс. бензола кипятят на водяной бане 0,5 ч. Обработку проводят аналогично способу В. Выход 0,25 г (21,39%). Т. пл. 219-220°C; по данным [14], т.пл. 217°C. R_f 0,81 (А). ИК спектр ν , cm^{-1} : 1790, 1765, 1645 (C=O, C=C). УФ спектр (в этаноле), λ , нм ($lg \epsilon$): 280 (6,22); 375 (6,26).

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱԶԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 1-(ԱԼԿՈՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՕՔՍԻ)
ԲԵՆԶՈՏՐԻԱԶՈՆԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՐ

Վ. Օ. ԹՈՓՈՒՋՅԱՆ և Գ. ՅՈՒԼԱԶՎԱՆՔՅԱՆ

Տրիէթիլամինի ներկայությունը, N-բենզոիլ- α,β -դեհիդրոֆենիլամինի և 1-(ալկոքսիկարբոնիլօքսի)բենզոտրիազոլի փոխազդեցությամբ սինթեզված է 2-ֆենիլ-4-բենզոլ-5-օքսազոլոնը: Հետազոտված են նույն ազլակտոնի ստացման տարբեր պայմաններ, տրիէթիլամինի ներկայությամբ հիպուրաթիվի, բենզալդեհիդի և 1-(էթիլօքսիկարբոնիլօքսի)-բենզոտրիազոլի փոխազդեցությամբ:

SYNTHESIS OF UNSATURATED AZLACTONES BY THE
3-ALKOXYCARBONYLBENZOTRIAZOL-1-OXIDES

V. O. TOPUZYAN and G. Yu. KHACHVANKYAN

The paper is studies dehydration properties of 3-alkoxycarbonylbenzotriazole-1-oxides. The possibility of using of the ethoxy-, iso-butoxy-, benzyloxy- or tert-butyloxy-carbonylbenzotriazole-1-oxides for the preparation of unsaturated 5(4H)-oxazolones was discussed. 2,4-Disubstituted 5(4H)-oxazolones has been synthesized by the two ways: 1) by interaction of the N-benzoyl- α,β -dehydroamino acids and 3-alkoxycarbonylbenzotriazol-1-oxides in the presence of triethylamine and 2) by reaction of the hippuric acid, benzaldehyde and 3-ethyloxy-carbonylbenzotriazol-1-oxide in the presence of triethylamine. Conditions for the last synthesize method of 2-phenyl-4-benzal-5-oxazolone have been investigated. On the basis of obtained results a conclusion was made that ciclization of α,β -dehydroamino acids gave comparatively best results.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mukerjee A.K., Kumar P. // Heterocycles, 1981, v.16, №11, p.1995.
- [2] Jommi G., Mauri F., Riva G. // GB 1250973 (1971); C.A. v.76, 3836 (1972).
- [3] Shell Research Ltd. // GB 818186 (1959); C.A. v.54, 9193 (1960).
- [4] Otazo E., Cordova L., Pustovarov V. // Sobre-Deriv.Cana. Azucar, 1976, v.10, p.20; C.A. v.87, 68208 (1977).
- [5] Boltze K.H., Etschenberg E., Opitz W., Raddatz S., Voldrecht D. // Ger. Offen, 265943 (1976); C.A. v.89, 179979 (1978).
- [6] Rao Y.S. // J. Org. Chem., 1976, v.41, p.722.
- [7] Rao Y.S., Filler R. // Synthesis, 1975, p.749.
- [8] Красовицкий Б.М., Лысова И.В., Афанасиadi Л.Ш. // ХГС, №7, с.909.
- [9] Pedrazzole A. // Helv.Chim.Acta, 1957, v.40, p.80.
- [10] Behringer H., Taul H. // Chem.Ber., 1957, Bd.90, s.1398.
- [11] Pfleger R., Straudtmann M.V. // Chem.Ber., 1957, Bd.90, s.1455.
- [12] Топузян В.О., Хачванкян Г.Ю., Карапетян А.А., Терзян С.С., Куртикян Т.С. // ЖОрХ, 1997, т.33, вып.10, с.1537.
- [13] Singh J., Fox R., Wong M., Kissic T.R., Moniot J.L., Gougoutas J.Z., Malley M.F., Kocy O. // J. Org. Chem., 1988, v.53, №1, p.205.
- [14] Brid C.W., Twibell J.D. // J.Chem. Soc. (C), 1971, №19, p.3155.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 547.852.9

СИНТЕЗ 4-АЦЕТИЛ-1,2-БИСМЕТОКСИКАРБОНИЛ-1,2,3,6-
ТЕТРАГИДРОПИРИДАЗИНА

Р. С. ВАРТАНЯН и М. А. ШЕЙРАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 IV 1998

Осуществлен синтез нового полифункционального производного ряда тетрагидропиридазинов — 4-ацетил-1,2-бисметоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиридазина, как непосредственным введением в реакцию 4+2 циклоприсоединения 2-ацетилбутадиена-1,3 с метиловым эфиром азодикарбоновой кислоты, так и получением 1,2-бисметоксикарбонил-4-(1'-оксиэтил)-1,2,3,6-тетрагидропиридазина III с последующим окислением спиртовой группы.

Библ. ссылок 5.

Большое разнообразие производных пиперидина, применяемых в качестве лекарственных препаратов, стимулирует поиск новых биологически активных соединений в родственных рядах и, в частности, в ряду гексагидро- и тетрагидропиридазинов — практически не изученных азааналогов пиперидина.

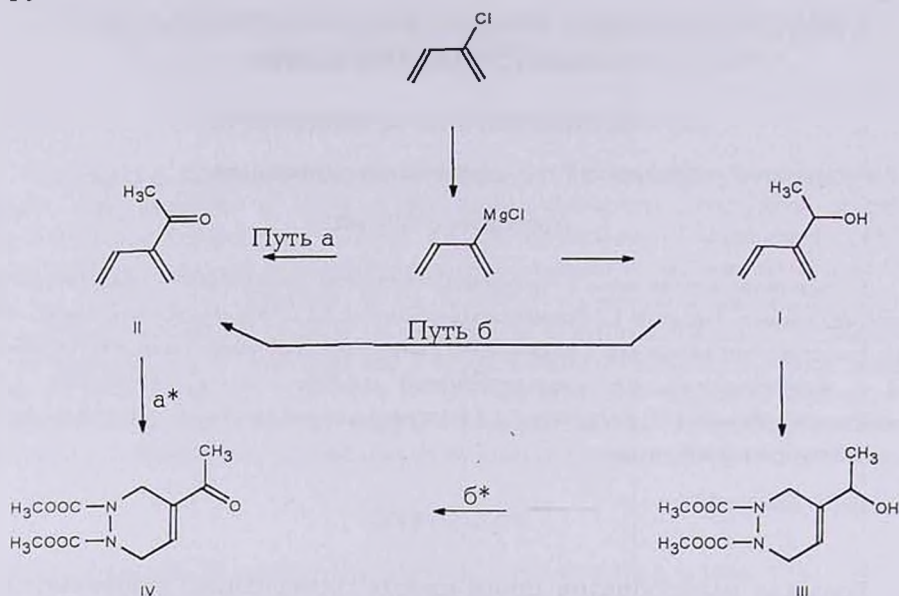
В продолжение систематических исследований по синтезу, превращениям и изучению биологической активности производных гексагидропиридазина [1] настоящая работа посвящена новым функциональным производным тетрагидропиридазина и, в частности, синтезу ранее не описанного 4-ацетил-1,2-бисметоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиридазина (IV).

Для синтеза указанного соединения была использована реакция 4+2 циклоприсоединения метилового эфира азодикарбоновой кислоты с 2-ацетилбутадиеном-1,3 (II) и с 2-(1'-оксиэтил)бутадиеном-1,3 (I).

Ранее не описанный 2-ацетилбутадиен-1,3 (II) был получен: а) взаимодействием 1,3-бутадиенил-2-магнийхлорида с ацетилхлоридом в присутствии хлористого кадмия и б) взаимодействием 1,3-

бутадиенил-2-магниихлорида с ацетальдегидом и последующим окислением до диена II.

Как показано на схеме, 4-ацетил-1,2-бисметоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиридазин (IV) получен двумя различными путями: а*) непосредственным введением 2-ацетилбутадиена-1,3 (II) в реакцию Дильса-Альдера с метиловым эфиром азодикарбоновой кислоты; б*) получением 1,2-бисметоксикарбонил-4-(1'-оксиэтил)-1,2,3,6-тетрагидропиридазина (III) с последующим окислением спиртовой группы.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе "Varian T-60" (60 МГц) с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС, ТСХ проводили на пластинках "Silufol UV-254" в системе гексан-ацетон, 2:1. Проявитель — пары йода.

2-Ацетилбутадиен-1,3 (II). Путь а. К 1,3-бутадиенил-2-магниихлориду, полученному из 0,1 моля 2-хлорбутадиена-1,3 и 0,1 моля магния [2-4], в течение 5-10 мин при охлаждении прибавляют 9,8 г (0,0535 моля) безводного химически чистого CdCl_2 . После прибавления всего CdCl_2 смесь перемешивают на холоду в течение 5 мин, после чего кипятят в течение 45 мин. Растворитель быстро отгоняют. Перегонку продолжают не прекращая перемешивания, пока она сильно замедлится и в колбе останется темная вязкая масса. К содержимому колбы прибавляют 35 мл сухого бензола и перегонку продолжают до тех пор, пока не будет собрано еще 10 мл

дистиллата. Добавляют еще 35 мл бензола и смесь кипятят при сильном перемешивании в течение нескольких минут до образования суспензии. Через капельную воронку к содержимому колбы прибавляют раствор 6,3 г (0,08 моля) хлорангидрида уксусной кислоты в 15 мл сухого бензола. Указанная операция вызывает бурное кипение и занимает 10-20 мин. В течение этого времени внешний вид осадка меняется и перемешивание затрудняется. После того, как прибавление ацетилхлорида закончено и самопроизвольное кипение прекращается, смесь перемешивают и кипятят в течение еще 1 ч. Реакционную смесь охлаждают в бане со льдом и разлагают, прибавляя к ней около 60 г льда и воды, а затем 20% серную кислоту до образования двух прозрачных слоев. Органический слой промывают последовательно водой (20 мл), 5% раствором соды (20 мл), снова водой (20 мл) и насыщенным раствором NaCl, а затем сушат над безводным сульфатом натрия. После отгонки бензола остаток перегоняют. Получают 2,2 г (42,8%) соединения II. $T_{\text{кип.}}$ 120-125°/35 мм. Найдено, %: С 75,00; Н 8,48. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$. Вычислено, %: С 74,95; Н 8,40. ПМР спектр CDCl_3 , δ , м.д.: 5,2 кв (1Н, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 4,7-4,42 м (4Н, 2CH_2); 2,3 с (3Н, $-\text{C}-\text{CH}_3$).



Путь б. К раствору 4,8 г (0,02 моля) соединения I в 10 мл эфира при 25° добавляют по каплям в течение 15 мин при перемешивании раствор 1,8 г (0,007 моля) бихромата натрия и 2 мл серной кислоты в 10 мл воды. Перемешивают еще 2 ч при той же температуре, эфирный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные экстракты промывают насыщенным раствором бикарбоната натрия, водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира получают 0,3 г (44,5%) II. $T_{\text{кип.}}$ 120-125°/35 мм. Найдено, %: С 74,89; Н 8,36. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$.

1,2-Бисметоксикарбонил-4-(1'-оксиэтил)-1,2,3,6-тетрагидропиридазин (III). К 1,5 г (0,01 моля) диметилового эфира азодикарбоновой кислоты, растворенного в 20 мл хлороформа, при перемешивании прикапывают 1,0 г (0,01 моля) 2-(1-оксиэтил)бутадиена-1,3 [5] так, чтобы температура реакционной смеси не превысила 40°. После окончания экзотермической реакции перемешивание продолжают еще 1 ч. После отгонки растворителя ввиду осмоления при перегонке остаток применяют без дальнейшей обработки. Выход 1,5 г (61,5%). R_f 0,52. Найдено, %: С 49,22; Н 6,70; N 11,56. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: С 49,16; Н 6,62; N 11,47. ПМР спектр CDCl_3 , δ , м. д.: 5,58 с (1Н, $=\text{CH}$); 4,66-3,83 м (5Н, $2\text{N}-\text{CH}_2$, $\text{CH}-\text{OH}$); 3,66 с (6Н, 2OCH_3); 2,91 с (1Н, OH); 1,5 д (3Н, CH_3).

4-Ацетил-1,2-бисметоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиридазин (IV). Путь а*. Аналогично соединению III из 1,0 г (0,01 моля)

соединения II и 1,5 г (0,01 моля) диметилового эфира азодикарбоновой кислоты получают 0,9 г (37,2%) соединения IV. $T_{\text{кип.}}$ 175-180°/2 мм, R_f 0,47. Найдено, %: С 49,62; Н 5,90; N 11,62. $C_{10}H_{14}N_2O_5$. Вычислено, %: С 49,57; Н 5,84; N 11,57. ПМР спектр, $CDCl_3$, δ , м. д.: 7,1 с (1Н, $C=CH$); 5,1-4,0 м (4Н, 2N- CH_2); 3,8 с (6Н, 2OCH₃); 2,3 с (3Н, $-C-CH_3$).



Путь 6*. К раствору 48,8 г (0,2 моля) соединения III в 100 мл эфира при 25° добавляют по каплям в течение 15 мин при перемешивании раствор 17,6 г (0,067 моля) бихромата натрия и 15 мл серной кислоты в 100 мл воды. Перемешивают еще 2 ч при той же температуре. Эфирный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные экстракты промывают насыщенным раствором бикарбоната натрия, затем водой и сушат сульфатом магния. После отгонки эфира получают 5,3 г (32,8%) соединения IV. $T_{\text{кип.}}$ 175-180°/2 мм, R_f 0,47. Найдено, %: С 49,51; Н 5,8; N 11,52. $C_{10}H_{14}N_2O_5$.

1,2-ԲԻՍՄԵՏՈՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼ-4-ԱՑԵՏԻԼ-1,2,3,6-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻԴԻՆԱԶԻՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Բ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Մ. Ա. ՇԵՅՐԱՆՅԱՆ

Իրականացվել է տետրահիդրոպիրիդինների շարքի նոր պոլիֆունկցիոնալ ածանցյալների 4-ացետիլ-1,2-բիսմետոքսիկարբոնիլ-1,2,3,6-տետրահիդրոպիրիդինի սինթեզը որպես հետագա լայն օգտագործման հարմար ելանյութ:

THE SYNTHESIS OF 4-ACETYL -1,2-BISMETHOXYCARBONYL -1,2,3,6-TETRAHYDROPYRIDAZINE

R. S. VARTANYAN and M. A. SHEYRANYAN

The synthesis of a new polyfunctional tetrahydropyridazine derivative 4-acetyl-1,2-bismethoxycarbonyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazine have been purposed for further transformations to biologically active compounds.

Large variety of drugs among piperidine derivatives stimulates further search of biologically active compounds among related series of compounds and, particularly, among series of aza-analogs of piperidine- derivatives of hexahydropyridazines.

In continuation of our systematic work in the field of synthesis, transformations and search of biologically activity hexahydropyridazine derivatives, in this article we describe the synthesis of new functionalized derivative of tetrahydropyridazine, particularly the synthesis of 4-acetyl-1,2-bismethoxycarbonyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazine IV.

For synthesis of mentioned compound 4+2 cycloaddition reaction of methyl ether of azodicarbonic acid and 2-acetylbutadien-1,3 II, as well as, 2-(1-oxy-ethyl)butadien-1 I have been used.

2-Acetylbutadien-1,3 II have not been described previously and has been prepared by

- the interaction of 1,3-butadienyl-2-magnezium chloride with acetyl chloride in presence of cadmium chloride or via,
- the interaction of 1,3-butadienyl-2-magnezium chloride with acetaldehyde and following oxidation to dien II.

As it is shown on the scheme, 4-acetyl-1,2-bismethoxycarbonyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazine IV was prepared by two various routes:

- via direct interaction of 2-acetylbutadien-1,3 II and methyl ether of azodicarbonic acid and via,
- preparation of 1,2-bismethoxycarbonyl-4-(1-oxyethyl)-1,2,3,6-tetrahydropyridazine II followed by oxidation of alcohol group.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вартанян Р.С., Шейралян М.А., Казарян Ж.В., Агаронян А.С., Степанян Н.О. // Хим.фарм.ж.,1996, №6, с.29
- [2] Nunomoto S., Yamashita Y. // J.Org.Chem. 1979, v.44, №26, p.4788.
- [3] Mori K., Takigawa T., Matsuo T. // Tetrahedron, 1979, v.35, №8, p.933.
- [4] Mori Kenji, Takigawa Hirooto // Tetrahedron, 1991, v.47, №12/13, p.2163.
- [5] Пашиян А.А., Ворскалян С.А., Чобанян Ж.А., Бадалян Ш.О. // Арм хим ж., 1981, т.34, №2, с.133.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 547.772

СИНТЕЗ И ПИРОЛИЗ 1-(α -АЦЕТОКСИЭТИЛ)ПИРАЗОЛОВ

Օ. Տ. ԱՏԿԱՐՅԱՆ, Ա. ԴՋ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Տ. ՄԱՇՅԱՆ,
Փ. Տ. ԿԻՈՅԱՆ և Տ. Գ. ՄԱՇՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

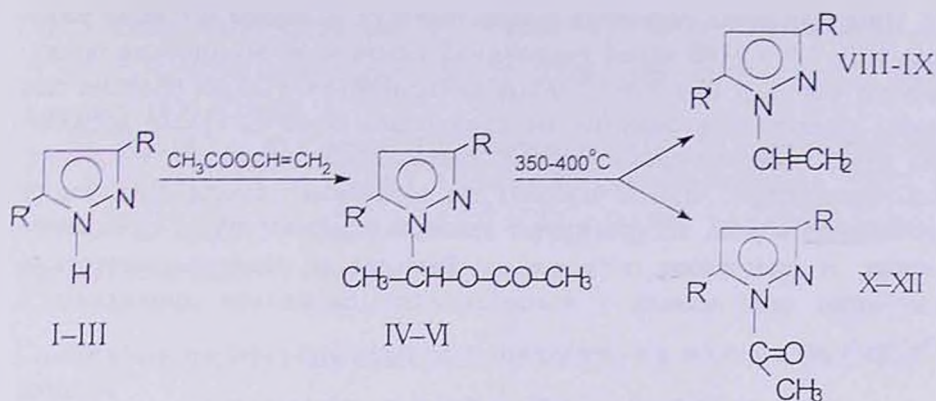
Поступило 27 VII 1998

С целью разработки способа получения N-винилпиразолов осуществлен синтез и пиролиз 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов. Показано, что нуклеофильное присоединение NH-пиразолов к винилацетату протекает при 20-25°C в ацетоновой среде в присутствии едкого кали с образованием соответствующих 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов (75-95%). Пиролиз последних, в отличие от ранее изученного пиролиза 1-(α -ацетоксиэтил)пиррола (180-190°C), протекает в более жестких условиях (350-400°C) и наряду с цепевыми N-винилпиразолами (40-55%) образуются также N-ацетилпиразолы (15-25%).

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами был осуществлен синтез N-винилпиррола путем термического расщепления 1-(α -ацетоксиэтил)пиррола, легко получающегося при взаимодействии пиррола с винилацетатом в присутствии едкого кали [1].

В настоящей работе предпринята попытка распространения указанной реакции на NH-гетероциклы пиразольного ряда. В качестве исходных пиразолов были использованы пиразол(I), 3(5)-метилпиразол(II) и 3,5-диметилпиразол(III). Исследования показали, что нуклеофильное присоединение названных пиразолов к винилацетату гладко протекает при 20-25°C в ацетоновой среде в присутствии каталитического количества едкого кали. Выходы полученных 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов составляют 75-95%.

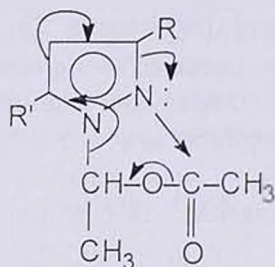


$\text{R}=\text{R}'=\text{H}; \text{R}=\text{H}, \text{R}'=\text{CH}_3$

$\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{H}; \text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$

При изучении второй стадии синтеза N-винилпиразолов оказалось, что термическое расщепление 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов IV-VI протекает в более жестких условиях ($350-400^\circ\text{C}$), чем α -ацетоксиэтилпиррола ($180-190^\circ\text{C}$) [1]. Конверсия составляет 96-99% и, что интересно, в отличие от последнего приводит к образованию, наряду с N-винилпиразолами VII-IX, N-ацилпиразолов X-XII с выходами 40-55 и 15-25%, соответственно.

Образование последних происходит, по всей вероятности, по схеме, включающей координацию пиридинового азота пиразольного кольца с карбонильной группой с последующими фрагментацией и перемещением электронного облака, как указано в схеме:



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "UR-20" (тонкий слой) и "Specord". ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛХМ-8МД", колонка $1,5 \times 3$ мм, наполненная инертном AW-HMDS ($0,20-0,25$ мм), пропитанным 10% карбоваксом 20М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин.

Присоединение пиразолов к винилацетату. К смеси 0,1 моля пиразола I-III, 3,3 г (0,06 моля) гидроксида калия и 50 мл ацетона прикапывают раствор 10,8 г (0,12 моля) винилацетата в 20 мл ацетона так, чтобы температура реакции не превышала 20-25°C. После добавления винилацетата перемешивание продолжают еще 2 ч при комнатной температуре. Ацетон удаляют под вакуумом, реакцию смесь промывают водой, экстрагируют трижды эфиром, сушат сульфатом магния и разгоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов приведены в таблице.

Таблица

Выходы и физико-химические свойства
N-(α -ацетоксиэтил)пиразолов IV-VI

Соединение	Т.кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	ИК спектры, см ⁻¹	N, %		Выход, %
					Вычислено	Найдено	
1-(α -ацетоксиэтил)пиразол(IV)	80/5	1,100	1,4720	1530, 1740	18,20	18,00	75,0
1-(α -ацетоксиэтил)-3(5)-метилпиразол (V)	60-65/1	1,0739	1,4770	1520, 1740	16,65	16,30	95,0
1-(α -ацетоксиэтил)-3,5-диметилпиразол (VI)	72/1	1,0954	1,4720	1550, 1740	15,37	15,10	90,0

Термическое расщепление 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов. Пиролиз полученных 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов IV-VI осуществляют их медленным введением со скоростью 0,5 мл/мин в нагретую до 400°C трубку из стекла пирекс. Образующиеся продукты собирают в приемнике, охлажденном ледяной водой. К полученному конденсату добавляют 2N водный раствор соды, тщательно экстрагируют эфиром и сушат сульфатом магния. После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме.

I. Из 14 г (0,1 моля) 1-(α -ацетоксиэтил)пиразола(IV) получают 3,7 г (40,0%) винилпиразола (VII) с т.кип. 63°C/50 мм, n_D^{20} 1,5163 [2] и 2,7 г (25,0%) 1-ацетилпиразола (X) с т.кип. 75-80°C/50 мм, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 1,0800. Найдено, %: N 25,44. C₅H₆N₂O. Вычислено, %: N 25,20. ИК спектр, см⁻¹: 1520 (кольцо), 1700 (C=O).

II. Из 15,4 г (0,1 моля) 1-(α -ацетоксиэтил)-3(5)-метилпиразола (V) получают 5,9 г (55,5%) 1-винил-3(5)-метилпиразола (VIII) с т.кип. 50-55°C/10 мм, n_D^{20} 1,5145 [3] и 1,9 г (15,8%) 1-ацетил-3(5)-метилпиразола

(XII) с т.кип. 71-72°C/10 мм, n_D^{20} 1,4930, d_4^{20} 1,0701. Найдено, %: N 22,30. $C_6H_8N_2O$. Вычислено, %: N 22,58. ИК спектр, cm^{-1} : 1530 (кольцо), 1700 (C=O).

III. Из 16,8 г (0,1 моля) 1-(α -ацетоксиэтил)-3,5-диметилпиразола (VI) получают 6,1 г (50,5%) 1-винил-3,5-диметилпиразола (VIII) с т.кип. 70-71°C/10 мм, n_D^{20} 1,5145 [3] и 2,1 г (14,8%) 1-ацетил-3,5-диметилпиразола (XII) с т.кип. 85-90°C/10 мм, n_D^{20} 1,4960 [4].

1-(α -ԱՅԵՏՕՔՍԻԷԹԻԼ) ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԹԵՐՄԻԿ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Հ. Ս. ԱԹԹՐՅԱՆ, Ա. Ջ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ս. ՄԱՏՅՈՅԱՆ,

Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պիրազոլների միացման ռեակցիան վինիլացետատին և ցույց է տրվել, որ պիրազոլների նուկլեոֆիլ միացումը ընթանում է 20-25°-ում կալիումի հիդրօքսիդի կատալիտիկ քանակության առկայությամբ, ացետոնի միջավայրում: Ստացված 1-(α -ացետօքսիէթիլ)պիրազոլների ելքը կազմում է 75-95%: Ստացված միացությունների թերմիկ ճեղքումը ընթանում է 350-400° աստիճանում: Ցույց է տրվել, որ ճեղքումը ընթանում է երկու ուղղությամբ՝ միաժամանակ N-վինիլ- և N-ացիլ պիրազոլների առաջացմամբ՝ համապատասխանաբար 55 և 25% ելքերով:

SYNTHESIS AND PYROLYSIS OF 1-(α -ACETOXYETHYL)PYRAZOLES

H. S. ATTARYAN, A. J. GRIGORYAN, M. S. MATSOYAN,

F. S. KYNOYAN and S. G. MATSOYAN

The synthesis and pyrolysis of 1-(α -acetoxyethyl)pyrazoles is realized in order to work out the method of preparation of N-vinylpyrazols. It is shown that the nucleophilic addition of N-H pyrazoles to vinylacetate proceeds at 20-25°C in the acetone in the presence of potassium hydroxide to give the 1-(α -acetoxyethyl)pyrazoles (75-95%). Their pyrolysis accurse in more rigorous conditions (350-400°C) than the pyrolysis of earlier studied 1-(α -acetoxyethyl)pyrazoles. (180-190°C) leading to N-vinylpyrazoles (40-55%) and N-acetylpyrazoles (15-25%) as side products also.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аттарян О.С., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г. // ЖОрХ. 1988, т.24, вып.6, с.1339.
- [2] Грандберг И.И., Шарова Г.И. // ХГС, 1968, №6, с.1097.
- [3] Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Дарбинян Э.Г. // Арм. хим. ж., 1983, т.36, №6, с.415.
- [4] Heins A. // Liebigs Ann. Chem., 1959, 622, №1-3, s.31.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 547.53.78

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА
И 5,5-ДИМЕТИЛГИДАНТОИНА**

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРՇՄՅԱՆ, А. А. АВЕТИСЯՆ и А. С. МАРТОЯՆ

Ереванский государственный университет

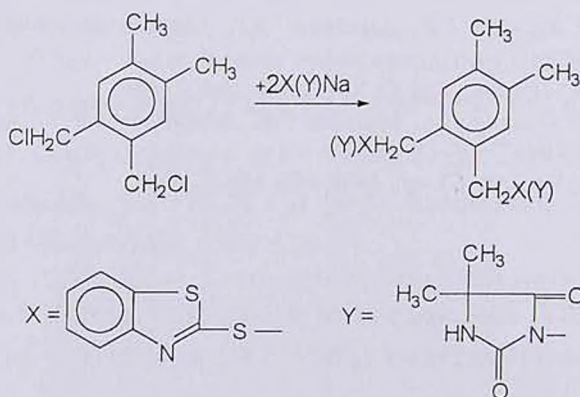
Поступило 27 VII 1998

Взаимодействием натриевых производных 2-меркаптобензотиазола и 5,5-диметилгидантоина с 4,5-, 4,6-, 2,5-ди(хлорметил) ксилолами синтезированы 1,2-диметил-4,5-, 1,3-диметил-4,6-, 1,4-диметил-2,5-ди(2¹-бензотиазолилтиометил)- и ди(5¹, 5¹-диметил-3¹-гидантоинилметил)бензолы.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

В продолжение исследований по синтезу новых производных бензотиазола и 5,5-диметилгидантоина [1] с целью получения биологически активных соединений нами изучено взаимодействие 4,5-ди(хлорметил)-о-, 4,6-ди(хлорметил)-м- и 2,5-ди(хлорметил)-п-ксиолов с натриевыми производными 2-меркаптобензотиазола и 5,5-диметилгидантоина.

Установлено, что при соотношениях реагентов 2:1 в среде диметилформамида образуются 1,2-диметил-4,5-, 1,3-диметил-4,6-, 1,4-диметил-2,5-ди(2¹-бензотиазолилтиометил)- и -ди(5¹, 5¹-диметил-3¹-гидантоинилметил) бензолы. Выходы увеличиваются при переходе от о- к п-производным. Например,



Экспериментальная часть

Спектры ПМР зарегистрированы на приборе "TESLA-BS 497", растворитель для производных бензотиазола — $\text{CDCl}_3 + \text{DMCO}$, для производных гидантоина — CDCl_3 , внутренний стандарт — ГМДС. ИК спектры сняты на спектрофотометре "UR-20".

1,2-Диметил-4,5-, 1,3-диметил-4,6-, 1,4-диметил-2,5-ди(2'-бензотиазолилтиометил) бензолы. К 0,02 моля 2-меркаптобензотиазола, растворенного в 40 мл диметилформамида, добавляли 0,02 моля металлического натрия. Смесь нагревали в течение 1 ч, затем по каплям добавляли 0,01 моля ди(хлорметил) ксилолов, растворенных в 30 мл диметилформамида. Реакционную смесь нагревали 9-10 ч при 90-100°C. После удаления осадка (NaCl) растворитель отгоняли под вакуумом. Остаток промывали эфиром, затем этанолом. получены белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в ДМФА, в горячем хлороформе и не растворимые в воде, этаноле, ацетоне, эфире. ПМР спектр, δ , м.д.: 2,55 с (6H, CH_3); 4,7 с (4H, CH_2S), 7-8 м (Ar).

1,2-Диметил-4,5-, 1,3-диметил-4,6-, 1,4-диметил-2,5-ди(5', 5'-диметил-3'-гидантоинилметил)бензолы. Реакцию проводили аналогично вышеописанному. Получены белые кристаллические вещества, растворимые в хлороформе, в горячем ДМФА, не растворимые в воде, этаноле, эфире.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1730-1750 (гидантоиновое кольцо), 3300 ($>\text{NH}$), 1600 (Ar). Спектр ПМР, δ , м.д.: 1,4 с (12H, CH_3 гидантоинового кольца), 2,2 с (6H, CH_3 бензольного кольца), 4,9 с (4H, CH_2N), 7,0 с (2H, NH), 8.5 с (Ar).

Таблица

1,2-Диметил-4,5-, 1,3-диметил-4,6-, 1,4-диметил-2,5-ди(2'-бензотиазолилтиометил)- и -ди(5', 5'-диметил-3'-гидантоинилметил) бензолы

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %		Брутто- формула	Вычислено, %	
			N	S		N	S
Производные бензотиазола							
о-	65	120-122	5,67	27,02	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$	6,03	27,59
м-	71	114-116	5,60	27,00	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$	— " —	— " —
п-	82	170-172 (CHCl_3)	5,89	27,19	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$	— " —	— " —
Производные гидантоина							
о-	53	245-246	14,00	—	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$	14,50	—
м-	64	233-235	14,22	—	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$	— " —	—
п-	72	291-293 (ДМФА)	14,20	—	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$	— " —	—

2-ՄԵՐԿԱՊՏՈՔԵՆԶՈԹԻԱԶՈՒԼԻ ԵՎ 5,5-ԴԻՄԵԹԻԼՀԻԳԱՆՏՈՒՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՇՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Ս. ՄԱՐՏՈՅԱՆ

Սինթեզվել են 1,3-դիմեթիլ-4,6-, 1,2-դիմեթիլ-4,5-, 1,4-դիմեթիլ-2,5-դի-2¹-բենզոթիազոլիլթիոմեթիլ- և 1,3-դիմեթիլ-4,6-, 1,2-դիմեթիլ-4,5-, 1,4-դիմեթիլ-2,5-դի-5¹,5¹-դիմեթիլ հիդանտոին-3- -մեթիլ/-բենզոլներ փոխադրեցության մեջ ղնելով 2-մերկապտոբենզոթիազոլի և 5,5-դիմեթիլ հիդանտոիննատրիումական ածանցյալները 4,5-,4,6-, 2,5-դի/բյուրմեթիլ/-բսիլոլների հետ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում:

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF 2-MERCAPTOBENZOTHAZOLE AND 5,5-DIMETHYLHYDANTOIN

E. G. MESROPYAN, G. B. HAMBARTSOUMYAN,
A. A. AVETISSYAN and A. S. MARTOYAN

Reaction of 1,3-dimethyl-4,6-, 1,2-dimethyl-4,5-, 1,4-dimethyl-2,5-di(2¹-benzothiazolylthiomethyl)- and 1,3-dimethyl-4,6-, 1,2-dimethyl-4,5-, 1,4-dimethyl-2,5-di(5,5-dimethylhydantoin-3-N-methyl) benzenes with 4,5-di(chloromethyl)-ortho-, 4,6-di(chloromethyl)-meta-, 2,5-(chloromethyl)-para-xylenes and sodium derivatives of 2-mercaptobenzothiazoles and of 5,5-dimethylhydantoin has been studied in solution DMF.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А. — ЖОрХ, 1995, т.31, вып.10, с.1557.
- [2] Месропян Э.Г., Аветисян А.А. — Арм. хим. ж., 1993, т.46, №1-2, с.32.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 547.412.34 + 547.412.43

**РЕАКЦИЯ ГАЛОЭТОНОВ С ОСНОВАНИЯМИ
В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ**

Ш. А. САГАТЕЛЯН, М. В. НАЛЯН, Л. А. СААКЯН и А. Л. ШАХБАТЯН

Армянский научно-исследовательский институт
прикладной химии "АРИАК", Ереван

Ереванский государственный медицинский университет им. М.Гераци

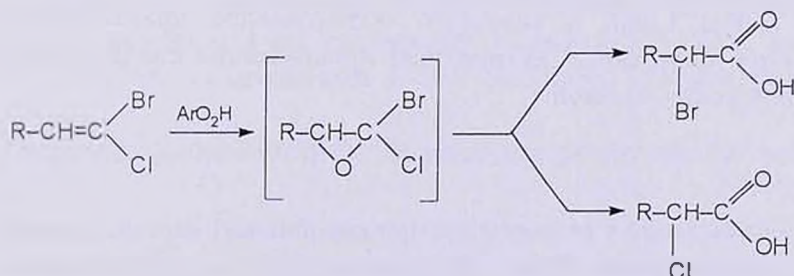
Гюмрийский общеобразовательный лицей "Балатон"

Поступило 28 XI 1997

Дибромхлор- и бромдихлортрет.бутанолы при -15°C в эфире под действием порошкообразного едкого кали превращаются в смеси α -бром- и α -хлоризомасляных кислот в мольных соотношениях 1:1 и 1:3, соответственно, а бромэтон – в α -бромизомасляную кислоту. В водном растворе щелочи при комнатной температуре происходит галоформный распад. В водном растворе карбоната калия при нагревании или в водном растворе едкого кали при -5°C гем.-дибромхлортрет.бутанол превращается в смесь α -хлор- и α -гидроксиизомасляных кислот, а бромэтон – в α -гидроксиизомасляную кислоту. В спиртовом растворе едкого кали или карбоната калия галоэтоны образуют α -этоксизомасляную и метакриловую кислоты и полимерные продукты. Полученные экспериментальные данные находятся в соответствии с полученными ранее при окислении соответствующих галоидвиниловых соединений.

Табл. 1, библиограф. ссылки 13.

Ранее Шахназаряном и Назаряном было показано, что окисление гем-бромхлоролефинов надкислотами сопровождается перегруппировкой с миграцией галоида в промежуточных гем-бромхлороксиранах с образованием смеси α -бром- и α -хлоркарбоновых кислот.



Мольное соотношение продуктов миграции брома или хлора в некоторых случаях <1 [1]. Приведенные данные заставляют усомниться в однозначности укоренившегося в литературе правила, согласно которому, при перегруппировке дигалогеноксиранов мигрируют атомы более тяжелого галогена [2-5].

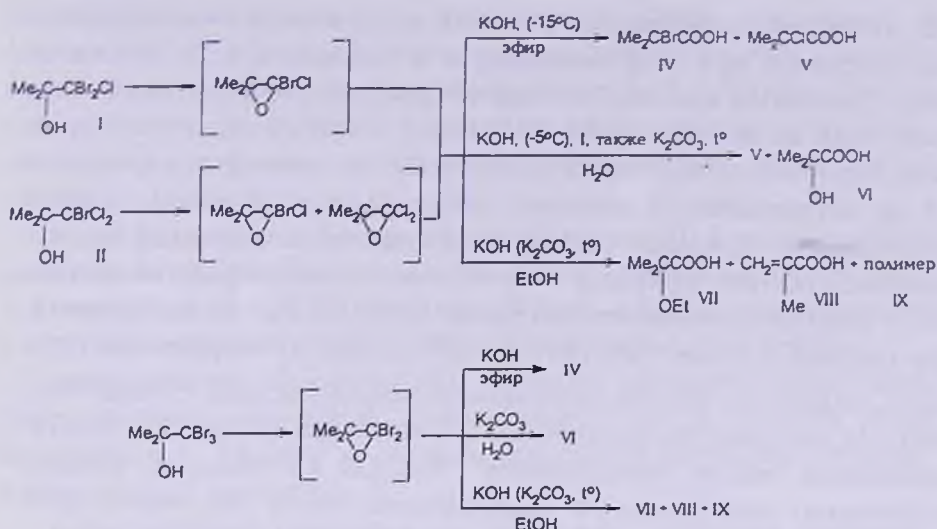
Нами изучены реакции галозтонов I-III с основаниями в полярных и неполярных растворителях.

Следует отметить, что системы, содержащие тригалогенметильные группы с разноименными атомами галогена, мало изучены. Между тем, химические свойства и синтетические возможности трихлорметилкарбинолов изучены хорошо [6-12]. Интересно было сопоставить реакционные способности соединений I-III и хлорэтона.

Оказалось, что соединения I и II в эфире при -15°C взаимодействуют с порошкообразным едким кали, образуя смесь α -бром- (IV) и α -хлор (V) изомасляных кислот в мольных соотношениях 1:1 и 1:3, соответственно. Из бромэтона (III) в тех же условиях получается α -бромизомасляная кислота.

Карбонат калия в эфире не реагирует с соединениями I-III. Под действием водного раствора едкого кали при комнатной температуре они подвергаются галоформному распаду. Между тем, при -5°C из I и II образуется смесь α -хлоризомасляной (V) и α -гидроксиизомасляной (VI) кислот в мольном соотношении для I 2:3, а для II — 3:1. Из III получается α -гидроксиизомасляная кислота VI с 83% выходом. Карбонат калия в этих условиях не реагирует с соединениями I-III, а при нагревании под его действием I превращается в V и VI в том же мольном соотношении, что и в случае едкого кали. Соединение II, как и хлорэтон, практически остается неизменным, а бромэтон (III) превращается в VI с выходом 80%.

Реакция соединений I-III с едким кали в спиртовой среде при комнатной температуре приводит к смеси α -этоксизомасляной кислоты (VII), метакриловой кислоты (VIII) и полимера. Аналогичные результаты получены с карбонатом калия в условиях кипения реакционной смеси. Отдельными опытами с добавкой хлорида или бромида калия показано, что выходы и мольные соотношения продуктов реакции в их присутствии не меняются, т.е. обменные реакции C-Hal связи в условиях эксперимента практически не имеют места. Описанные химические превращения соединений I-III можно изобразить схемой:



Для объяснения экспериментальных данных следует допустить, что в I и II параллельно протекают реакции отщепления бромистого и хлористого водорода с образованием неустойчивых промежуточных гем-дигалооксиранов, которые в дальнейшем перегруппировываются с участием галоида. Легкость миграции галоида в трехчленном цикле, обусловленная стремлением к уменьшению напряженности системы, по-видимому, настолько велика, что миграционные способности брома и хлора становятся почти равными, и процесс приобретает статистический характер.

В полярных растворителях (вода, спирт) гем-дигалооксираны параллельно с перегруппировкой подвергаются сольволизу с образованием соединений VI и VII. Вышеприведенная схема хорошо согласуется с приведенной в работе [1] схемой окислительной перегруппировки смешанных гем-дигалоолефинов.

Экспериментальная часть

ГМР спектры сняты на приборе "Hitachi-Perkin-Elmer R 20 B" с рабочей частотой 60 МГц, внутренней стандарт ГМДС. ГЖХ анализы проведены на хроматографе "ЛХМ-7А", детектор по теплопроводности, колонка 200×0,3 см, температура колонки 100-150°C, носитель — целит-545,5% силиконовый Е-301; скорость газа-носителя (He) 50 мл/мин.

Бромэтон, дибромхлор- и бромдихлортрет.бутанолы получены по [6].

Взаимодействие гем-дибромхлортрет.бутанола с едким кали в эфире. К охлажденному до -15°C раствору 24 г (0,09 моля) соединения I в

100 мл абс. эфира добавляют 10 г (0,18 моля) порошка едкого кали и перемешивают при этой температуре в течение 2 ч. За это время среда становится кислой. При перемешивании порциями добавляют едкое кали до нейтральной реакции (2,5 г КОН, 1 ч). Декантированием отделяют органический слой. После отгонки эфира выделяют 5 г не вступившего в реакцию дибромхлортрет.бутанола. Осадок обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода до кислой реакции, отделяют эфирный слой. После удаления эфира из остатка (8,8 г) фракционированием получают 2,72 г (31,9%) α -хлоризомасляной кислоты с т.кип. $89^{\circ}\text{C}/17\text{ мм}$, d_4^{20} 1,1785; n_D^{20} 1,4350; т.пл. $112-113^{\circ}\text{C}$ [13] и 3,9 г (33,4%) α -бромизомасляной кислоты с т.кип. $105-107^{\circ}\text{C}/17\text{ мм}$, т.пл. (из воды) 48°C . Соотношение α -хлор- и α -бромизомасляных кислот, определенное ГЖХ для их этиловых эфиров, полученных этерификацией реакционной смеси, составляет 43:57 вес.% (мольное соотношение $\sim 1:1$).

Взаимодействие гем-бромдихлортрет.бутанола (II) с едким кали в эфире. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 22,2 г (0,1 моля) бромдихлортрет.бутанола и 15 г КОН получают 5,6 г (45,6%) α -хлор- и 2,6 г (15,5%) α -бромизомасляной кислот. Мольное соотношение кислот, определенное ГЖХ для их эфиров, полученных этерификацией части реакционной смеси, составляет 3:1.

Взаимодействие бромэтона (III) с едким кали в эфире. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 20 г (0,066 моля) бромэтона и 15 г КОН получено 7,3 г (66,4%) α -бромизомасляной кислоты.

Взаимодействие дибромхлортрет.бутанола (I) с водным раствором карбоната калия. К 20 г (0,14 моля) карбоната калия в 40 мл воды добавляют 24 г (0,09 моля) I и при перемешивании нагревают на водяной бане 2 ч. За это время среда становится нейтральной (по универсальному индикатору). Реакционную смесь подкисляют и перегоняют с водяным паром α -гидроксиизомасляную кислоту, кристаллизующуюся в холодильнике. Выход 2,82 г (30,1%), т.пл. $79-80^{\circ}\text{C}$ (из CCl_4) [9]. Остаток выпаривают в фарфоровой чашке и из оставшейся твердой массы экстрагируют эфиром α -хлоризомасляную кислоту, выход 3,8 г (33,7%).

Взаимодействие бромэтона (III) с водным раствором карбоната калия. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 20 г (0,066 моля) бромэтона и 20 г карбоната калия в 40 мл воды получают 5,5 г (80,2%) α -гидроксиизомасляной кислоты.

Взаимодействие дибромхлортрет.бутанола (I) с водным раствором едкого кали. К раствору 17 г (0,3 моля) едкого кали в 40 мл воды, охлажденному до -5°C , добавляют 24 г (0,09 моля) I и при интенсивном перемешивании поддерживают эту температуру в течение 1,5 ч. За это время среда становится нейтральной (по

универсальному индикатору). Реакционную смесь подкисляют и перегоняют с водяным паром α -гидроксиизомасляную кислоту, кристаллизующуюся в холодильнике. Выход 2,85 г (30,4%). Остаток выпаривают в фарфоровой чашке и из оставшейся твердой массы экстрагируют эфиром α -хлоризомасляную кислоту. Выход 3,7 г (33,6%).

Взаимодействие гем-бромдихлортрет.бутанола (II) с водным раствором едкого кали. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 22,2 г (0,1 моля) II и 17 г (0,25 моля) едкого кали в 40 мл воды получают 1,4 г (15%) α -гидрокси- и 5,7 г (46%) α -хлоризомасляной кислот.

Взаимодействие бромэтона (III) с водным раствором едкого кали. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 20 г (0,064 моля) бромэтона и 17 г КОН в 40 мл воды получают 5,6 г (83,3%) α -гидроксиизомасляной кислоты.

Взаимодействие галоэтенов со спиртовым раствором карбоната калия. Смесь 0,5 моля соединений I-III, 13,0 г (0,1 моля) поташа и 50 мл этанола при перемешивании нагревают на водяной бане 5 ч. После окончания реакции (прекращение выделения CO_2) фильтруют, промывают спиртом, подкисляют соляной кислотой и экстрагируют эфиром. После удаления эфира перегоняют α -этоксизомасляную кислоту, т.кип. $87^\circ\text{C}/17 \text{ мм}$, d_4^{20} 1,0158; n_D^{20} 1,4205. ПМР спектр (ГМДС) в CCl_4 , δ , м.д.: 1,25 т (3H, CH_3), 1,5 с (в CH_3), 3,6 к (2H, $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 10,15 с (COOH). Получают также метакриловую кислоту, т.кип. $60^\circ\text{C}/12 \text{ мм}$, d_4^{20} 1,0150; n_D^{20} 1,4331, и полимерные продукты.

При проведении аналогичных опытов со спиртовыми растворами КОН нагревания не требуется.

Выходы продуктов реакции приведены в таблице.

Таблица

Выходы продуктов реакции галоэтенов с этанолом в присутствии K_2CO_3 и КОН*

Карбинол	Продукты реакции, %		
	этоксикислота VII	метакриловая кислота (VIII)	полимер IX
I	47 (47)	13 (14)	13 (13)
II	46 (46)	12 (11)	14 (14)
III	47 (49)	14 (11)	10 (10)

* В скобках указаны выходы продуктов в присутствии КОН.

ՀԱՆՈՒՏՈՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ՀԻՄՔԵՐԻ ՀԵՏ ԵԹԵՐԱՅԻՆ,
ԶՐԱՅԻՆ ԵՎ ՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Շ.Ա.ՍԱՎԱԹԵԼՅԱՆ, Մ.Վ.ՆԱԼՅԱՆ, Լ.Ա.ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Ա.Լ.ՇԱԽԲԱՏՅԱՆ

Դիբրոմքլոր- և բրոմդիքլոր-տերտբուտոլ, բուտանոլները -15°C -ում եթերի միջավայրում, փոշի կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ, փոխարկվում են α -բրոմ և α -քլորիդո-կարազաթթվաների, համապատասխանաբար 1:1 և 1:3 մոլային հարաբերությամբ, իսկ բրոմէտոնը՝ (1,1,1-տրիբրոմ-2-մեթիլպրոպանոլ-2) α -բրոմիդոկարազաթթվի:

Սենյակային ջերմաստիճանում, ալկալիի ջրային լուծույթում տեղի է ունենում հալոֆորմային տրոհում:

Հեմ-դիբրոմքլոր-տերտբուտոլ բուտանոլը փոխարկվում է α -քլոր և α -հիդրօքսիդոկարազաթթվաների խառնուրդի, իսկ բրոմէտոնը՝ α -հիդրօքսիդոկարազաթթվի:

Հալոէտոնները կալիումի հիդրօքսիդի կամ կալիումի կարբոնատի սպիրտային լուծույթում վեր են ածվում α -էթօքսիդոկարազաթթվի (50%) և պոլիմերային նյութերի:

THE REACTION OF HALOETHONS WITH BASES IN ETHERIC,
AQUEOUS AND ALCOHOLIC MEDIA

Sh. A. SAGHATELYAN, M. V. NALYAN, L. A. SAHAKYAN and A. L. SHAKHBATYAN

The reaction of dibromochloro- and bromodichloro- tert-butanol at -15°C in ether under influence of powdered potassium hydroxide results in the formation of mixture of α -bromo- and α -chloroisobutyric acids in 1:1 and 1:3 molar ratios, correspondingly, since bromoethon converts into α -bromoisobutyric acid. In aqueous alkaline medium at room temperature haloformic cleavage takes place. In aqueous solution of potassium carbonate at heating or in aqueous solution of potassium hydroxide at -5°C hem-dibromochlorotert-butanol converts into mixture of α -chloro- and α -hydroxybutyric acids since bromoethon converts into α -hydroxyisobutyric acid. In alcoholic solution of potassium hydroxide and potassium carbonate the haloethons convert into α -ethoxysobutyric (50%), methacrylic (10-15%) acids and polymeric products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шахназарян Г.М., Назарян М.В. // ЖОрХ, 1978, т.14, вып.5, с.926.
- [2] Шахназарян Г.М., Баян Б.Э. // Арм. хим. ж., 1979, т.32, №2, с.149.
- [3] McBee E.T., Pierd O.R., Christinan D.L. // J. Am. Chem. Soc., 1955, v.77, №5, p.1581.
- [4] Seyferth D., Tronich W. // J. Organometal. Chem., 1969, v.18, №1, p.8.
- [5] Ясницкий Б.Г. // ЖОрХ, 1969, т.3, вып.4, с.800.
- [6] Шахназарян Г.М., Назарян М.В. // Арм. хим. ж., 1981, т.34, №7, с.550.
- [7] Weizmann B.Ch., Suizbacher M., Bergmann E. // J. Am. Chem. Soc., 1948, v.70, №8, p.1153.
- [8] Reeve W., Woods C.W. // J. Am. Chem. Soc., 1960, v.82, №12, p.4062.
- [9] Kundiger D.G., Ikenberry E.A., Ovis E.B.W., Peterson I.G., Dick G.R. // J. Am. Chem. Soc., 1960, v.82, №4, p.1148.
- [10] Reeve W., Fine L.N. // J. Org. Chem., 1964, v.29, №4, p.1148.
- [11] Reeve W., Nees M. // J. Org. Chem., 1967, v.32, №4, p.1105.
- [12] Reeve W., Barron E. // J. Org. Chem., 1969, v.34, №3, p.647.
- [13] Kundiger D.B., Pledger H., Ott L.E. // J. Am. Chem. Soc., 1956, v.78, №12, p.6098.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:547.79

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
1- И 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ
В ВОДНОДИМЕТИЛФОРМАМИДНОЙ СРЕДЕ

В. Г. ХАРАТЯН, Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 26 I 1998

Исследована кинетика полимеризации изомеров 5-винилтетразола – 1-метил-5-винил и 2-метил-5-винилтетразолов в ДМФА и ДМФА-вода в гомогенных условиях. Установлено влияние воды на кинетические константы и макромолекулярные параметры при полимеризации и сополимеризации этих двух изомеров. Определены константы сополимеризации данных мономеров в вышеуказанных средах. Показано, что изменением характера полимеризационной среды (качества растворителя) можно влиять на активность изомеров 5-винилтетразола, увеличивать скорость процесса, а также молекулярную массу полученного полимера.

Рис. 2, табл. 3, библиографических ссылок 11.

Кинетика и механизм радикальной полимеризации производных 5-винилтетразола изучены мало [1,2]. В работе [1] исследована полимеризация 1-метил-5-винилтетразола (1-МВТ) в массе, в работе [2] – кинетика полимеризации 2-метил-5-винилтетразола (2-МВТ) в массе и в хлороформе.

Поскольку при синтезе образуется смесь указанных изомеров, процесс полимеризации можно сводить к совместной полимеризации 1- и 2-МВТ.

В продолжение исследования влияния среды на радикальную полимеризацию виниловых мономеров [3,4] в настоящей работе приведены результаты дилатометрического исследования кинетики

гомополимеризации двух отдельных изомеров и их сополимеризации в ДМФА и растворах ДМФА-вода в гомогенных условиях, инициированных ДАК. Необходимо отметить, что ДМФА является θ -растворителем для поли-1-МВТ и "хорошим" растворителем для поли-2-МВТ [5], а вода — осадителем для этих полимеров.

Порог осаждения наступает при $[H_2O] = 10 \div 11$ моль/л, поэтому для сохранения гомогенности реакционной среды измерения проводились при концентрациях воды 9,16 моль/л в случае 1-МВТ и 10,5 моль/л — 2-МВТ.

Суммарная скорость полимеризации для обоих изомеров увеличивается симбатно концентрации добавленной воды (рис.1, кр.1,2): при одинаковом содержании воды в системе скорость полимеризации выше в случае 1-МВТ, а скорость полимеризации изомера 2-МВТ в присутствии воды увеличивается в 2 раза. Вода увеличивает также молекулярные массы (ММ) полученных полимеров, что наглядно видно из значений характеристических вязкостей растворов полимеров в ДМФА (рис.1, кр.1а,2а).

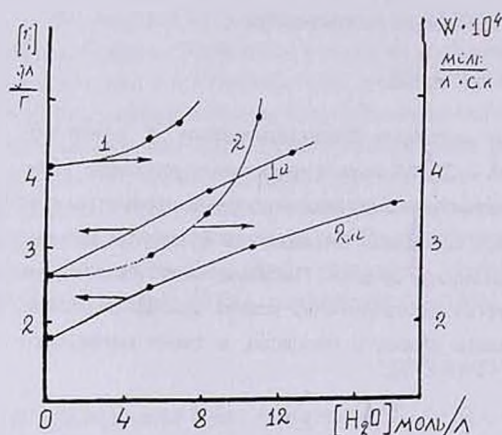


Рис.1. Зависимость скорости радикальной полимеризации изомеров 5-винилтетразола от концентрации воды при $[M] = 5$ моль/л, $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $T = 50^\circ C$, для 1-МВТ (1) и для 2-МВТ (2). Зависимость характеристической вязкости полимера в ДМФА при $20^\circ C$ от концентрации воды в полимеризационной среде для поли-1-МВТ (1а), для поли-2-МВТ (2а).

Для выяснения механизма полимеризации были определены порядки полимеризации по мономеру и инициатору для обоих изомеров в среде ДМФА и ДМФА-вода при $50^\circ C$. Установлено, что порядки полимеризации по мономеру не зависят от присутствия воды для обоих изомеров и равны единице. Порядки по инициатору также оказались близкими к "идеальному" — 0,5, при варьировании концентраций инициатора в интервале $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$ и $[M] = 5$ моль/л.

Исследована также энергетика процессов гомо- и сополимеризации (соотношение 1- и 2-МВТ 1:1) в вышеуказанных средах. С этой целью изучалась температурная зависимость скоростей гомо- и сополимеризации в интервале температур $50 - 65^\circ C$ при $[M] = 5$, $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при $[H_2O] = 9,16$ и $10,47$ моль/л для 1- и 2-МВТ, соответственно.

Из зависимости $\lg W = f\left(\frac{1}{T}\right)$ определена эффективная энергия

активации полимеризации отдельных изомеров. Эти значения близки и не меняются от присутствия воды в системе (табл.1). То же относится к полимеризации смеси двух изомеров (табл.1). Из аррениусовских параметров полимеризации видно, что при практически постоянном значении эффективной энергии активации, независимо от присутствия воды в системе, увеличение скорости полимеризации в водно-ДМФА растворах обусловлено увеличением значений предэкспоненциальных множителей и оно более существенно в случае изомера 2-MBT.

Из суммарных скоростей полимеризации с учетом величины константы распада инициатора $K_{\text{РАК}} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 60°C [6] и отсутствия влияния среды на скорость распада ДАК [7], определены отношения констант скоростей роста и обрыва цепей $K_p / K_o^{0.5}$ для двух изомеров и их смеси в вышеуказанных средах (табл.1). Из данных таблицы видно, что присутствие воды в системе увеличивает отношения $K_p / K_o^{0.5}$.

Рассматривая полимеризацию смесей 1- и 2-MBT как процесс сополимеризации, мы исследовали также совместную полимеризацию этих изомеров дилатометрически в гомогенной среде при 60°C в ДМФА и смеси ДМФА-вода (4,7:1). Из рис.2 видно, что увеличение содержания 1-MBT в исходной мономерной смеси приводит к повышению скорости полимеризации в среде ДМФА-вода. Для всех исходных соотношений скорость процесса увеличивается в 1,1÷1,3 раза.

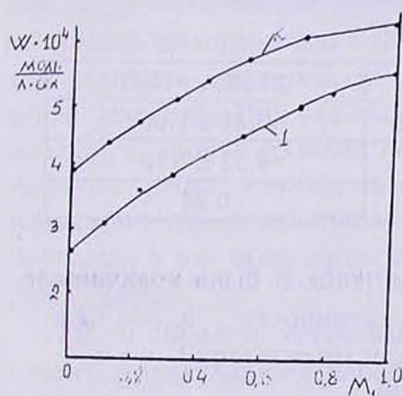


Рис.2. Зависимость скоростей сополимеризации от молярной доли 1-MBT в исходной смеси изомеров при $T=60^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}]=5 \text{ моль/л}$, 1 — в ДМФА, 2 — ДМФА: H_2O (4,7:1).

Образование сополимеров доказано ИК спектроскопически. В них наблюдается смещение характеристических полос на $5-10 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с поглощениями соответствующих гомополимеров (полоса поглощения $\nu(\text{C}=\text{N})$ тетразольного кольца 1-MBT, 1520 см^{-1} , перемещается в область 1510 см^{-1} , а в 2-MBT от 1490 см^{-1} перемещается в область 1480 см^{-1}). Состав сополимеров определяли с помощью ИК спектроскопии при характеристическом поглощении 1510 см^{-1} для $\nu(\text{C}=\text{N})$ тетразольного кольца звена 1-MBT.

Таблица 1

Кинетические и энергетические параметры полимеризации изомеров
1- и 2-МВТ при $[M]=5$ моль/л, $[DAK]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[H_2O]=9,2$ моль/л

Мономер	1-МВТ		2-МВТ		1-МВТ + 2-МВТ (1:1)	
Среда	ДМФА	ДМФА + H ₂ O	ДМФА	ДМФА + H ₂ O	ДМФА	ДМФА + H ₂ O
$E_{эф},$ кДж/моль	87,95±2		82,3±1,5	85,06±2	90,3±1,2	
$A_{эф} \cdot 10^{11}$	1,72	1,86	0,10	0,53	2,88	4,46
$K_p / K_t^{0,5}$	0,85	1,02	0,46	0,75	0,85	1,05

Таблица 2

Данные сополимеризации 1-МВТ с 2-МВТ в ДМФА и ДМФА+H₂O (4,7:1),
 $[DAK]=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[H_2O]=5$ моль/л

M ₁	Выход, %	ИК ₁₅₁₀ см ⁻¹ , моль/л	m ₁	M ₁	Выход, %	ИК ₁₅₁₀ см ⁻¹ , моль/л	m ₁
ДМФА				ДМФА + H ₂ O			
0,10	6,14	0,025	0,109	0,10	4,72	0,035	0,154
0,30	13,7	0,125	0,550	0,50	4,90	0,130	0,572
0,50	10,32	0,175	0,726	0,70	6,62	0,165	0,726
0,70	15,12	0,185	0,814	0,90	7,37	0,20	0,880
0,90	14,56	0,220	0,981				

* M₁ и m₁ — молярные доли 1-МВТ в исходной смеси и в сополимере, соответственно.

Таблица 3

Значения констант относительной реакционной способности
1-МВТ (r₁) и 2-МВТ (r₂)

	ДМФА	ДМФА + H ₂ O
r ₁	2,0 ± 0,07	0,74 ± 0,03
r ₂	0,59 ± 0,05	0,32 ± 0,16
r ₁ + r ₂	1,18	0,24

На основании данных сополимеризации (табл.2) была количественно оценена относительная реакционная активность 1- и 2-МВТ в реакции сополимеризации. Константы сополимеризации r₁ и r₂ рассчитаны по методу Файнемана и Росса [8].

Из полученных значений констант сополимеризации r₁ и r₂ видно (табл.3), что изомер 1-МВТ активнее 2-МВТ, а присутствие воды в системе приводит к уменьшению констант сополимеризации, при этом r₁ уменьшается почти в 3 раза, а r₂ — в 2 раза.

Значение относительных активностей мономеров по отношению к макрорадикалу, $1/r_1$, для изомера 1-MBT составляет $1/r_1 = \frac{K_{12}}{K_{11}} = 0,49$ и 1,35 для MBT-2 $1/r_2 = \frac{K_{21}}{K_{22}} = 1,69$ и 3,125 в ДМФА и водно-ДМФА средах, соответственно. В среде ДМФА-вода относительно увеличивается скорость перекрестного роста цепи. вследствие этого возрастает склонность сомономеров к чередованию. Так, произведение $r_1 \cdot r_2 = 1,18$ в ДМФА и 0,24 в водно-ДМФА среде (табл.3).

Методом ИК спектроскопии показано, что вода образует водородную связь с 1- и 2-MBT. В присутствии воды поглощения тетразольного кольца 1-MBT 1200 и 1525 см^{-1} смещаются в высокочастотную область 1210, 1530 см^{-1} , при этом интенсивность поглощения C=N-связи уменьшается в 2 раза. У 2-MBT поглощение в воде в области 1195 см^{-1} перемещается к 1200 см^{-1} , интенсивность поглощения C=N-связи в области 1495 см^{-1} уменьшается в 1,7 раз, но сдвига нет.

Данные ИК спектроскопии показали, что изомер 1-MBT взаимодействует с водой больше, чем 2-MBT. С другой стороны, нами было показано [9], что в 5-винилтетразолах предпочтительным центром протонирования является атом азота в положении 4 тетразольного кольца: отрицательный заряд N_4 в 1-MBT равняется -0,170, а в 2-MBT -0,144.

На основании этих данных можно предположить, что водородная связь осуществляется с атомом азота в положении 4 тетразольного кольца. Образование N-H-связи приводит к протонированию мономера и соответствующего радикала, вследствие чего уменьшается степень делокализации неспаренного электрона в протонированном радикале, что приводит к повышению его реакционной способности. Известно [10], что скорость сополимеризации весьма чувствительна к разности уровней резонансной стабилизации сомономеров. Изомер 1-MBT взаимодействует с водой больше, чем 2-MBT, вследствие чего резонансная стабилизация его радикала уменьшается больше и это приводит к снижению содержания звеньев 1-MBT в сополимере.

Таким образом, установлено влияние воды как на кинетические и макромолекулярные параметры при полимеризации 1-MBT и 2-MBT и их смеси в ДМФА, так и на основы сополимеров этих двух изомеров.

Влияние воды на скорость полимеризации и ММ полимера обусловлено более свернутой конформацией растущих макрорадикалов под влиянием термодинамически плохого растворителя — воды (оса-

дителя), как для гомо-, так и для сополимеров 1- и 2-МВТ. Кроме того, водно-ДМФА раствор (1:3) обладает значительно большей вязкостью, чем ДМФА (2,3 раза). Эти два фактора приводят к стерическому затруднению квадратичного обрыва растущих цепей и уменьшению константы обрыва K_o [3,4], увеличивая скорость полимеризации и ММ полимера. С другой стороны, вода специфически взаимодействует с 1- и 2-МВТ через N-H-связь, однако более селективно с 1-МВТ, меняет константы сополимеризации этих двух изомеров в направлении обогащения сополимера изомером 2-МВТ.

Экспериментальная часть

1- и 2-МВТ получены по методике [11] и очищены многократной перегонкой в вакууме. Чистоту мономеров контролировали методом ГЖХ на хроматографе "ХМ-8МД". Очищенные мономеры имели следующие константы: 1-МВТ — n_D^{20} 1,5060, d_4^{20} 1126,2 кг/м³, $T_{кип}$ 368-371 К/133,3·10³ Н/м²; 2-МВТ — n_D^{20} 1,4838, d_4^{20} 1076,8 кг/м³, $T_{кип}$ 341-342 К/159·10³ Н/м².

ДМФА и ДМСО сушили и очищали стандартными методами. ДАК очищали двойной перекристаллизацией из этилового спирта. Использовали бидистиллированную воду. Кинетические исследования проводились dilatометрически после глубокой дегазации реакционной смеси.

Процесс сополимеризации прерывали при превращении не более 15%. Полимеры выделялись осаждением и переосаждением в метаноле.

Состав сополимеров определяли с помощью ИК спектроскопии. Спектры растворов сополимеров в ДМСО регистрировали на спектрофотометре "SPECORD-751R". Состав сополимеров определяли по содержанию 1-МВТ в навеске растворяемого образца (25 г/л) по калибровочным кривым $D/d=f(c)$ (D — оптическая плотность раствора при 1510 см⁻¹, d — толщина кюветы, c — концентрация 1-МВТ). Разработанная методика была проверена на смесях гомополимеров в ДМСО.

ИК спектры мономеров регистрировали на приборе "UR-20" в кюветах из фтористого кальция. Вязкость полимеров измеряли вискозиметром Уббеллоде с висязимым слоем при 20°C. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью метода наименьших квадратов.

1- ԵՎ 2-ՄԵԹԻԼ-5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈՆԵՐԻ ՌԵԴԻԿԱԼԱՅՅՈՒՄ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՅՈՒՄԸ ՋՈՒՐ-ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴ ՍԻՋԼՎԵՅՐՈՒՄ

Վ. Հ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ, Ռ. Վ. ԵԳՈՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,

Փ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՅՈՅԱՆ

Աշխատանքում բերված են 5-վինիլտետրազոլի իզոմերների՝ 1-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի և 2-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի ռադիկալային պոլիմերման կինետիկայի ուսումնասիրման արդյունքները ԴՄՖԱ և ջուր-ԴՄՖԱ համասեռ միջավայրում: Պարզվել է ջրի ազդեցությունը այդ երկու իզոմերների պոլիմերման և համապոլիմերման կինետիկական հաստատունների և մակրոմոլեկուլյար պարամետրերի վրա: Որոշվել են մոնոմերների համապոլիմերման հաստատունները վերը նշված միջավայրում: Ցույց է տրվել, որ փոփոխելով պոլիմերման միջավայրը (լուծիչի բնույթը) կարելի է ազդել 5-վինիլտետրազոլի իզոմերների ակտիվության վրա, ինչպես նաև մեծացնել պոլիմերացման արագությունը և ստացված պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը:

RADICAL POLYMERIZATION OF 1- AND 2-METHYL-5-VINYLTETRAZOLES IN WATER-DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

V. H. KHARATYAN, R. V. EGOYAN, V. V. GRIGORYAN,
F. S. KINOYAN and S. G. MATSOYAN

The kinetics of polymerization of 5-vinyltetrazoles-1-methyl-5-vinyltetrazole and 2-methyl-5-vinyltetrazole have been studied in DMFA and water-DMFA homogeneous solutions.

Water influence on two isomers polymerization and copolymerization kinetics constants and macromolecular parameters has been determined. The copolymerization constants have been calculated.

It has been shown that changes of polymerization conditions (solvent nature) increasing influence activity of 5-vinyltetrazoles isomers, polymerization speed as well as molecular mass of polymers.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Асатрян Г.Г., Карапетян З.А., Асратян Г.В., Смирнов Б.Р. // Высокомолекулярные соединения, Б, 1986, т.28, №7, с.537.
- [2] Кригер А.Г., Грачев В.П., Смирнов Б.Р., Фрончек Э.В., Морозов В.А., Королев Г.В. // Высокомолекулярные соединения, Б, 1985, т.27, №3, с.231.
- [3] Григорян В.В., Егоян Р.В. // Высокомолекулярные соединения, Б, 1986, т.28, №8, с.566.
- [4] Егоян Р.В., Григорян В.В., Симонян Л.Х. // Высокомолекулярные соединения, Б, 1988, т.30, №1, с.8.
- [5] Кижняев В.Н., Астахов М.Б., Смирнов А.И. // Высокомолекулярные соединения, А, 1994, т.36, №1, с.104.
- [6] Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с.51.
- [7] Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, с.117.
- [8] Fineman M., Ross S.P. // J. Polym. Sci., 1950, v.5, №2, p.259.
- [9] Харатян В.Г., Гавалян В.Б., Маилян Н.Ш., Асратян Г.В., Бубель О.Н., Рахманько Е.М., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г. // Арм. хим. ж., 1985, т.38, №2, с.761.
- [10] Громов В.Ф., Хомиковский П.М. // Успехи химии, 1979, т.48, №11, с.1943.
- [11] Пат. 3351627 (1967). США // РЖХим, 1969, 23Н231П.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 541.1(6+64):768.763

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА И ПОЛИ(1-ХЛОР-2-БУТАНОН-1,4-ДИИЛ-СО-2-ХЛОР-1-БУТЕН-1,4- ДИИЛА) С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

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

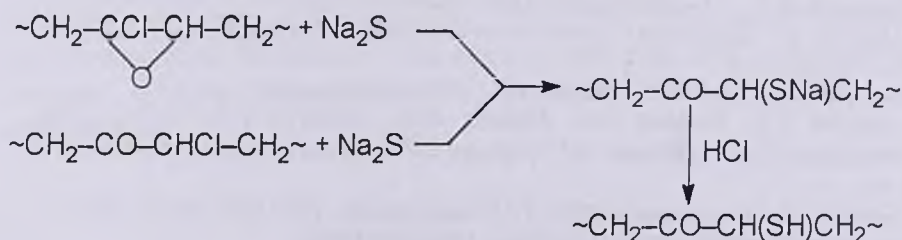
Ереванский государственный университет

Поступило 29 IV 1998

Разработан способ получения поли(1-бутантиол-2-он-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диила) взаимодействием эпоксицированного полихлоропрена и поли(1-хлор-2-бутанон-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диила) с сульфидом натрия. Полученный политиол имеет высокую обменную емкость по иону ртути (II), равную 11,9 мэкв/г.

Табл. 1, библи. ссылок 13.

Политиолы могут применяться в качестве ионитов, полиэлектролитов [1-5], для изготовления контактных линз [6]. Они получают в основном модификацией линейных полимеров [4,5,7-9]. Впервые нами исследована реакция хлороксиранов с сульфидами металлов и разработан метод получения поли(1-бутантиол-2-он-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диолов) (ПБТ) реакцией поли(1-хлор-1,2-эпокси-1,4-бутандиил-со-1-хлор-1-бутен-1,4-диила) — эпоксицированного полихлоропрена (ЭПХ) и поли(1-хлор-2-бутанон-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диила) (ПХБО) с сульфидом натрия в смеси бензол — ДМФА. Превращение хлороксирановых и хлоркетонных групп в α-тиолоновые протекает количественно (табл.).

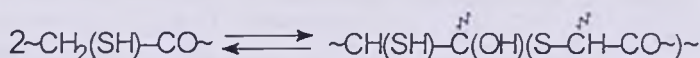


Взаимодействие ЭПХ и ПХБО с сульфидом натрия

Мол.% эпокси- дных (хлор-кето- новых) групп	Количес- тво поли- мера, г	Выход поли- тиола, г	Найдено, %			СОЕ. экв/г по		
			С	Н	S	0,09 н KOH	0,11 н Hg(NO ₃) ₂	0,05 н AgNO ₃
ЭПХ								
93	1,6	1,5	47,81	5,23	31,3		11,9	
90	2,1	1,9	47,64	5,12	31,0	4,6	11,1a	3,0
62	0,456	0,45	48,21	4,80			3,7в	
47	1,0	1,0	50,80	5,40		2,3	5,5	1,2
ПХБО								
74	1,4	1,1	48,91	5,43		2,9	10,9	4,0
71	1,5	1,4	49,05	4,94		2,0		

а — по 0,028 н нитрату ртути СОЕ=8,3; б — вместо ДМФ брали 1 мл H₂O; в — % превращения хлороксиановых групп бз.

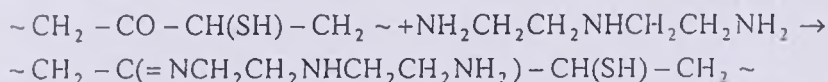
Полученные полимеры в основном не растворяются в органических растворителях, вероятно, вследствие межмолекулярной реакции [10]:



Однако ПБТ, содержащий 93 мол.% тиольных единиц, очень медленно растворяется в водной щелочи благодаря обратной реакции, а возможная реакция окисления сульфгидрильных групп в дисульфидные, приводящая к структурированию, практически не протекает. Практически не протекает также межмолекулярная реакция тиолятных и хлороксиановых групп.

В ИК спектрах политиолов (в вазелиновом масле) наблюдаются поглощения при 1715-1720 (СО), 2680, 2720 и 1270 см⁻¹ (SH). Количество 1-бутантиол-2-он-1,4-дильных единиц рассчитано по данным СОЕ, определенным по 0,11 н раствору нитрата ртути (II) и по реакции с метилатом лития в метаноле. Из данных табл.2 следует, что при определении СОЕ по 0,09 н KOH; 0,028 н Hg(NO₃)₂ и 0,05 н AgNO₃ ионный обмен не протекает количественно. Полученный политиол имеет самую высокую СОЕ из известных.

Благодаря наличию кетотиоловых групп ПБТ может служить важным исходным соединением для получения α-замещенных политиолов. Так, ПБТ с диэтилентриамином дает поли(2-(1,4,7-триазагептилиден)-1-бутантиол-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диил).



В ИК спектре полимера сильно уменьшается интенсивность поглощения при 1715-1720 (CO), имеется сильное поглощение при 1650-1660 (C=N), 3200-3450, 1620 пл., 1570 см^{-1} (NH). Согласно данным элементного анализа, процент превращения кето групп около 72. Полученный полимер имеет СОЕ по 0,028 н $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 9,0, по 0,1 н HCl 3,9, по 0,05 н AgNO_3 — 3,6 мэкв/г.

Экспериментальная часть

ЭПХ и ПХБО получили по методикам [11,12]. Использовали кристаллический сульфид натрия марки "ч.". ИК спектры регистрировали на приборе "UR-20" в вазелиновом масле.

Реакция ЭПХ и ПХБО с сульфидом натрия. К 1 ммоль бензольного раствора ЭПХ или ПХБО (1 г полимера растворяли в 6 мл бензола) добавляли 0,8 мл ДМФА, 0,94 г (3,7 ммоль) кристаллогидрата сульфида натрия, хорошо перемешивали в инертной атмосфере и оставляли при комнатной температуре на 2 дня, затем нагревали на водяной бане 3 ч. Реакционную смесь фильтровали, полимер промывали водой до отсутствия сульфид-иона, обрабатывали соляной кислотой, промывали водой до нейтральной реакции и сушили при 50°/2 кПа. Выход 98±2%.

Взаимодействие ПБТ с диэтилентриамином. Смесь 0,26 г (2,4 ммоль) ПБТ (невысушенный), 1 мл этилового спирта и 0,22 г (2,1 ммоль) диэтилентриамин нагрели на водяной бане с обратным холодильником 10 ч, осадок экстрагировали хлороформом и сушили. Выход 0,36 г. Найдено, %: С 43,53; Н 6,4; N 14,90; S 17,23.

Определение статических обменных емкостей проводили известными методами [13].

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՊՈԼԻ(1-ՔԼՈՐ-2-ՔՈՒՏԱՆՈՆ-1,4-ԳԻԼ-ՀԱՍՍ-2-ՔԼՈՐ-1-ՔՈՒՏԵՆ-1,4-ԳԻԼ)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԻԴԻ ՀԵՏ

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

Ուսումնասիրվել է պոլիբլոբոսրինի էպօքսիդի և պոլի(1-բլոբ-2-բուտանոն-1,4-դիլի-համա-2-բլոբ-1-բուտեն-1,4-դիլի)-ի փոխազդեցությունը նատրիումի սուլֆիդի հետ և մշակվել է պոլի(1-բուտանթիոլ-2-ոն-1,4-դիլի-համա-2-բլոբ-1-բուտեն-1,4-դիլի)-ի ստացման եղանակը: Դիէթիլենտրիամինի հետ ստացված պոլիթիոլի փոխազդեցության ուսումնասիրությունից պարզվել է, որ այն լավ ելանյութ է հանդիսանում α -տեղափոխված պոլիթիոլների ստացման համար:

Ստացված պոլիթիոլը ունի բարձր փոխանակային տարողություն Hg^{2+} իոնի նկատմամբ (11,9 մէկ/գ):

REACTION OF EPOXIDIZED POLYCHLOROPRENE AND POLY(1-CHLORO-2-BUTANON-1,4-DIYL-CO-2-CHLORO-1- -BUTEN-1,4-DIYL) WITH SODIUM SULFIDE

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

To synthesize new thiol group – containing polymers, which are promising as ionites, complexones, polyelectrolytes, etc. products, we studied the reaction of epoxidized polychloroprene and poly(1-chloro-2-butanon-1,4-diyl-co-2-chloro-1-buten-1,4-diyl) with sodium sulfide.

The method of poly(1-butanethiol-2-on-1,4-diyl-co-2-chloro-1-buten-1,4-diyl) (PBTh) preparation was worked out.

Conversion of chlorooxirane and chloroketo groups into –thio-groups proceeds quantitatively in benzene-DMF mixture.

The compounds prepared are insoluble in organic solvents and have high sorption exchange capacity (11,9 meq/g) with respect to 0,11 N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

The reaction of PBTh with diethylenetriamine results in poly(1,4,7-triazaheptylidene)-1-butanethiol-1,4-diyl-co-2-chloro-1-buten-1,4-diyl).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Цига Дж., Григоревич З., Бернару Я. – Пат. ПНР. 68781. РЖХ 1975, 5Т462П.
- [2] Накасуги О., Иосио Х., Мицеуру И. – Яп. Пат. 45-82005. РЖХ 1978, 14С500П.
- [3] Фулзimoto Я., Масумура И., Хасимото Ю. – Яп. Пат. 51-28274, РЖХ 1977, 9Т335П.
- [4] Кассиди Г.Дж., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры, Л., Химия, 1967.
- [5] Overberger C.G., Levits A. // J. Am. Chem. Soc., 1977, v.78, p.4792.
- [6] Тару М., Мицуки О., Тэрюка Х. – Пат. Яп. 1-311118. РЖХ 1990, 2П493П.
- [7] Keiji Y., Hayato S., Kazuichi T. // J. Makromol. Sci., A 1989, №9, p.1291.
- [8] Дургарян А.А., Есаян Г.Е., Григорян А.С. // Высокомолек. соед., 1984, т.26Б, №11, с.806.
- [9] Дургарян А.А., Григорян А.С., Есаян Г.Е. // Арм. хим. ж., 1984, т.37, №10, с.758.
- [10] Beilst. b.1, E.1V, s.3982.
- [11] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е., Дургарян Н.А. // Высокомолек. соед., 1998, сер.Б, т.40, №7, с.1231.
- [12] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Адамян А.Г. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №9-10, с.560.
- [13] Салдадзе Г.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения, М., 1966, с.85.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 678.046.3 + 678.744

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕЛ-КАРБОКСИЛАТНЫЙ ПОЛИМЕР
В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

А. Г. ГЗЫРЯН, М. Л. АКОПЯН, С. М. АЙРАПЕТЯН и Л. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VI 1998

На известных и новых данных совместно рассматриваются зависимости некоторых параметров модификации мела латексами сополимеров стирола, хлоропрена, метилметакрилата с метакриловой кислотой и винилацетата с кротоновой кислотой методом гетероадагуляции и свойств композиционных материалов на основе модифицированного мела от наличия и количественного содержания кислотных групп в модификаторе. Обсуждается вопрос возможности образования химической связи мел-карбоксилатный сополимер как причины повышения адгезионного взаимодействия на границе фаз полимер-наполнитель.

Библ. ссылок 12.

Полимеры применяются преимущественно в виде композиций, содержащих различные добавки, среди которых основная доля приходится на наполнители. Свойства полимерных композиционных материалов обусловлены, в частности, сродством (адгезией) между полимером и наполнителем [1], которое, согласно литературным данным, можно повысить, химически связывая полимер с наполнителем. Достигается это полимеризацией мономера в присутствии наполнителя, предварительной фиксацией на его поверхности катализатора [2,3] или инициатора [4,5] полимеризации или веществ, имеющих способную к полимеризации двойную связь [5]. Благодаря этому полимерные цепи берут начало с поверхности наполнителя, в первом случае, или наполнитель "вовлекается" в сополимеризацию — во втором, полимерная фаза формируется на поверхности наполнителя и, по мнению авторов, химически связана с ним.

Другой возможный путь создания полимерных композитов с химически связанными фазами является гетероадагуляция из латекса на поверхность мела полимеров, содержащих карбоксильные

группы [6]. Нами проведены исследования в этом направлении с латексами сополимеров (СП) карбоксилсодержащих мономеров с небольшим содержанием последних. Изучены зависимости максимального количества спонтанно осаждаемого на поверхность мела полимера, максимальной степени модификации $\gamma_{\max}$ и количества неэкстрагируемого с поверхности модифицированного мела полимера (α) от содержания карбоксильных групп в СП. Представляет определенный интерес совместное рассмотрение ранее полученных результатов и сопоставление их с некоторыми новыми данными, в частности, по той причине, что, на первый взгляд, имеются противоречивые данные с точки зрения возможности образования химической связи между полимером и мелом. Так, $\gamma_{\max}$ в случае сополимерного латекса стирола (Ст) и метакриловой кислоты (МАК) находится в обратной зависимости от содержания карбоксильных групп в СП [7]. При увеличении количества МАК в СП от 0,5 до 10,0 масс.% $\gamma_{\max}$ уменьшается от 12,0 до 5,0 масс.%. Аналогичная картина наблюдается также при гетероадагуляции полимера на поверхности мела из латекса сополимера винилацетата (ВА) и кротоновой кислоты (КК) [8]. При увеличении содержания кислоты от 0,1 до 2,0 мол.% $\gamma_{\max}$ уменьшается от 14,5 до 4,5 масс.%, в случае гомополимерного латекса ПВА $\gamma_{\max}$ составляет 23,0%. Создается впечатление, что наличие реакционноспособных по отношению к мелу карбоксильных групп не способствует увеличению $\gamma_{\max}$, а наоборот, препятствует.

Количество полимера, самопроизвольно осаждающегося на мел из сополимерного латекса хлоропрен (ХП)–МАК, может даже превысить вес мела $\gamma_{\max} > 100$ масс.%, что не может быть обусловлено взаимодействием кислотных групп с мелом — при $\gamma = 10$ масс.% полимера достаточно было бы для полного покрытия поверхности мела с затруднением контакта новых порций полимера с поверхностью мела.

Количество неэкстрагируемого с поверхности мела полимера при одинаковом количестве осажженного на мел полимера (γ) Ст–МАК тем больше, чем больше содержание МАК, что может свидетельствовать о химической связи мел–полимер. Однако в случае СП ММА–МАК [9] и ВА–КК [8] количество неэкстрагируемого полимера не зависит от содержания карбоксилсодержащего мономера и колеблется в пределах 0,9–1,2 масс.%, в первом случае и 1,7–2,0 масс.% — во втором. Обсуждение вопроса возможности образования химической связи между полимером и наполнителем, связанное с рассуждениями о количестве неэкстрагируемого полимера, не корректно, поскольку при экстракции имеет место взаимодействие мела с раствором карбоксилсодержащего СП, когда поли-

мерные латексные частицы, не взаимодействовавшие с мелом химически, растворяясь, могут взаимодействовать на молекулярном уровне. Помимо этого, надо отметить, что неэкстрагируемость полимера еще не говорит о химической связи, т.к. она обусловлена не только взаимодействием полимер-наполнитель, но и наполнитель-растворитель и полимер-растворитель. В самом деле, количество неэкстрагируемого полимера с поверхности мела, модифицированного латексами гомополимеров ВА и ММА того же порядка, что и в случае латексов их карбоксилатных СП.

Еще один критерий, который мог бы пролить свет на проблему возможности образования химической связи между полимером и наполнителем — размер и распределение по размерам частиц мела при модификации латексами карбоксилсодержащих СП. При модификации мела сополимерными латексами Ст-МАК распределение бимодальное: фракция малых размеров состоит из модифицированных (покрытых полимером) частиц, при этом эффективность модификатора (уменьшение размеров частиц при одинаковой степени модификации $\gamma = 5$ масс.%) повышается (размеры частиц уменьшаются от 9 до 4 *мкм*) с увеличением содержания МАК в СП (от 0,5 до 5,0 масс.%). При модификации мела латексами сополимеров ММА-МАК наблюдается противоположная зависимость — уменьшению размеров частиц мела (деагрегации от 12 до 3 *мкм*) способствует уменьшение содержания МАК в СП (от 0,86 до 0,43 *мол.*%). Установлено, что собственные размеры латексных частиц сополимеров Ст-МАК уменьшаются от 2200 до 800 Å при увеличении количества МАК в СП от 0,5 до 1,0 масс.%, а в случае СП ММА-МАК, наоборот, размеры латексных частиц увеличиваются от 2500 до 3800 Å при увеличении содержания МАК от 0 до 2,6 масс.%.

Таким образом, результаты не противоречивые, в обоих случаях эффективность модификации тем выше, чем меньше размеры латексных частиц, т.е. она только косвенно связана с содержанием кислотного сомономера — решающим фактором являются размеры частиц латекса. При модификации мела сополимерными латексами ВА-КК не происходит изменения размеров частиц мела, а в случае сополимерных латексов XII-МАК происходит агрегация частиц мела и при соотношении полимер:мел, 1:1 размер агломератов мела достигает ~3 *мм*. Таким образом, этот критерий также однозначно не дает ответа на вопрос о возможности образования химической связи полимер-мел.

То обстоятельство, что на меле могут спонтанно коагулировать также латексы полимеров, не содержащих карбоксильные группы, и не коагулировать латексы карбоксилсодержащих полимеров в зависимости от типа эмульгатора, еще больше осложняет выявление

роли карбоксильных групп при гетероадагуляции и вопрос химической связи полимер-наполнитель.

С целью упрощения задачи изучено взаимодействие СП ВА-КК с мелом в растворе — в ацетоне (адсорбция СП на мел из растворов) [10]. Максимальное значение адсорбции не превышает 0,6% (от веса мела) и не зависит от содержания карбоксильных групп вплоть до 2,0%. Картина существенно не меняется при изменении концентрации растворов полимеров от 0,4 до 2,0 г/100 мл. Добавление воды к ацетоновому раствору способствует адсорбции (1,2%). Причины могут быть разные: ухудшение термодинамического сродства растворителя к полимеру; возможность образования водородных связей между полимером и адсорбированной на поверхности мела водой; увеличение степени диссоциации кислотных групп, облегчающее химическое взаимодействие с мелом. Уменьшение адсорбции при переходе к растворам СП в бензоле или хлороформе также можно объяснить двояко: образованием химической связи с уменьшением степени диссоциации, и гидрофобностью бензола и хлороформа, из-за чего ухудшается смачиваемость гидрофильной поверхности мела.

Следует отметить, что максимальная адсорбция сополимеров ВА-КК на мел из растворов ацетон-вода практически совпадает с $\gamma_{\max}$ при латексной модификации, когда для экстракции был использован ацетон. По-видимому, при высушивании модифицированного латексом мела не удастся полностью удалить остаточную влажность от гидрофильного наполнителя. Не исключается, что неэкстрагируемая часть полимера, скоагулированного из латекса на поверхности мела при модификации, частично формируется при экстракции, т.е. и в этом случае имеет место модификация растворами полимеров.

Полученные результаты вносят сомнение в представление, что движущей силой гетероадагуляции сополимерных латексов, содержащих карбоксильную группу, является их реакция с карбонатом кальция. Более правдоподобны литературные данные, согласно которым, гетероадагуляция латексов на поверхности неорганических веществ обусловлена переадсорбированием на их поверхности эмульгатора, в результате чего нарушается стабильность латексов и полимер осаждается на поверхности наполнителя.

Для выяснения этого вопроса изучена зависимость гетероадагуляции от количества эмульгатора, предварительно адсорбированного на поверхности мела (от степени насыщенности поверхности мела эмульгатором). Опыты проводились на примере гетероадагуляции на мел гомополимерных латексов ВА-КК.

Как показали опыты, увеличение концентрации олеата натрия в водной суспензии мела от 0,5 до 2,0 г/20 мл приводит к уменьшению

количества спонтанно осаждаемого на поверхности мела гомополимера ВА от 1,6 до 1,0 г/100 г мела и сополимера ВА-КК (содержание КК 0,2%) от 14 до 5 г/100 г мела. Таким образом, хотя не исключается образование химической связи между поверхностью мела и карбоксилатными сополимерами, однако решающей является адсорбция эмульгатора на мел.

Решению проблемы химической связи неорганический наполнитель-полимер могло способствовать рассмотрение зависимости свойств композиционных материалов на основе модифицированного мела от наличия и содержания карбоксильных групп в полимере-модификаторе. Исследования показали, что при модификации мела латексами XII-МАК, содержащими 0,1% МАК, повышение γ до 10% приводит к увеличению прочности на разрыв вулканизата при одинаковом 30% наполнении ПХП указанным модифицированным мелом от 10,0 до 13,8 МПа. Мел — неактивный наполнитель, и повышение степени наполнения им, как правило, приводит к понижению прочности на разрыв. В данном случае факты говорят в пользу образования химической связи при модификации поверхности мела карбоксилатными СП. Прочность на разрыв вулканизатов при постоянных степенях модификации и наполнения уменьшается при увеличении содержания МАК в хлоропреновом СП. Увеличение содержания МАК в модификаторе может привести к увеличению доли привитого к поверхности мела СП, вследствие чего повысится жесткость пограничного с мелом полимерного слоя, что и может служить причиной отрицательного эффекта.

Вышеприведенные данные получены при использовании хлоропренового каучука марки КР-50. Исследования продолжены с ПХП марки ПНК.

Замечено, что при использовании модифицированного мела в качестве наполнителя вязкость по Муни больше, чем в случае немодифицированного.

Вязкость по Муни весьма чувствительна к гель-фракциям. На поверхности модифицированного мела карбоксилатный СП хлоропрена частично не растворим из-за химической прививки, и поверхностный слой можно рассматривать как гель-фракцию. При использовании модифицированного мела в резиновой смеси наблюдается повышение термостабильности, прочности на разрыв при температурах выше 30°C, стойкости к старению и электроизоляционных свойств вулканизатов. Эти факты также можно объяснить возможностью образования химической связи полимер-наполнитель.

Степень набухания ПХП в бензоле составляет 180 масс.%. Для композита, содержащего 26 масс.% мела, она увеличивается до 270 масс.% (в пересчете на чистый каучук) из-за образования вакуо-

лей, которые заполняются растворителем [11]. Если мел предварительно модифицирован СП ХП-МАК (содержание кислоты 0,1 масс.%), степень набухания снижается почти до значения для чистого ПХП и составляет 196 масс.%. Наблюдаемое явление можно объяснить наличием химической связи мел-СП ПХП-МАК, препятствующей образованию вакуолей.

Изменение свойств полимера в пограничном слое полимер-наполнитель также может являться критерием прочности связи между полимером и наполнителем. В частности, зависимость T_g от содержания МАК выражена сильнее для полимера на поверхности мела, чем для свободного полимера, что говорит о сильном взаимодействии полимер-наполнитель в случае СП Ст-МАК-мел и объясняется возможностью химической связи. В самом деле, в ИК спектре мела, модифицированного СП Ст-МАК, имеются характерные для COO^- группы поглощения в области $1610\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, что является результатом солеобразования, т.е. химической связи между мелом и карбоксильными группами полимера-модификатора.

В случае ПВА свойства композиционных материалов, полученных полимеризационным наполнением с локализацией мономера в зоне поверхности наполнителя, предварительно модифицированного как гомо-, так и сополимерами ВА, мало зависят от степени модификации и содержания КК. Близкими свойствами характеризуются также композиты, полученные суспензионной полимеризацией ВА в присутствии мела. Впечатление такое, что химическая связь полимер-наполнитель или не образуется, или при образовании существенно не влияет на физико-механические свойства композитов на основе ПВА; скорее всего, второе, поскольку адгезия мел-ПВА достаточно велика.

Исследованы модули упругости пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ), наполненного мелом, немодифицированным и модифицированным ПВА и СП ВА-КК, существенно зависящие от адгезионного взаимодействия на межфазной границе [12]. Относительные модули упругости композитов (отношение модуля композита к модулю ненаполненного полимера) имеют максимальные значения для систем на основе мела, модифицированного карбоксилатным СП, что также свидетельствует о химическом взаимодействии на границе раздела фаз.

Физико-механические показатели измеряются, как правило, для предметов определенной формы, полученных высокотемпературным прессованием. Возможно, что образованию химической связи способствуют как высокие температуры, так и давления. При попытке определения состава для композита мел-ВА-КК после прессования оказалось, что при экстракции имеет место помутнение раство-

ра, в котором и после фильтрации обнаруживаются ионы кальция, проходящие в раствор, по-видимому, вместе с карбоксилатным полимером. При взаимодействии мела с карбоксилатным полимером возможно образование соли, однако катионы кальция частично могут уже не "принадлежать" мелу.

Таким образом, совместное обсуждение результатов показывает, что физико-механические свойства композитов, полученных на основе мела, модифицированного полимерами путем гетероадагуляции из латексов, в большинстве случаев зависят от наличия и количественного содержания карбоксилатных групп в латексном полимере; в других случаях свойства композитов определяются иными факторами, и роль крабоксильных групп ослабевает. В первом случае роль карбоксильных групп связана с увеличением адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз мел-полимер, вероятнее всего, за счет образования химических связей между полимерным модификатором и наполнителем.

ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՆՅՈՒԹԵՐՈՒՄ ԿԱՎԻՃ-ԿԱՐԲՕՔՍԻԼԱՏԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Գ. ԳԶԻՐՅԱՆ, Մ. Լ. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ

Պոլիմերային կոմպոզիցիոն նյութերի հատկությունները որոշվում են, մասնավորապես, ադհեզիայով պոլիմեր-լցանյութ ֆազերի բաժանման սահմանում: Ադհեզիայի պակասը կարելի է լրացնել պոլիմեր-լցանյութ քիմիական կապով: Այդ նպատակին հասնելու ուղիներից մեկը կավճի ձևափոխումն է կարբոքսիլ պարունակող համապոլիմերներով, որն իրականացվում է լատեքսների հետերոադուլյացիայով: Աշխատանքը նվիրված է պոլիմեր-լցանյութ քիմիական կապի առաջացման հնարավորության հարցին մեթիլմեթակրիլաթթվի հետ ստիրոլի, բյուրոլրենի, մեթիլմեթակրիլատի և կրոտոնաթթվի հետ վինիլացետատի համապոլիմերներով կավճի նշված ձևափոխության ժամանակ: Խնդիրը թելադրված է այդ հարցի կապակցությամբ թվացող հակասական տվյալների գոյությունը: Հայտնի օրինակների և նոր, չհրատարակված տվյալների հիման վրա համատեղ քննարկվում են որոշ պարամետրերի (կավճի վրա ինքնաբերաբար նստող պոլիմերի առավելագույն քանակության և չլորզվող պոլիմերի քանակության, ձևափոխման ժամանակ կավճի մասնիկների չափերի և ըստ չափերի բաշխվածության, կավճի վրա լուծույթներից կարբոքսիլատային համապոլիմերների ադսորբցիայի) և ձևափոխված կավճի հիման վրա կոմպոզիցիոն նյութերի հատկությունների (խզման ամրություն, ըստ մոնիի մածուցիկության, ուռչեցման աստիճանի, կավճի մակերևութի վրա պոլիմերի ապալեցման ջերմաստիճանի, առաձգականության մոդուլը) ձևափոխիչ պոլիմերում կարբոքսիլային խմբերի առկայության և քանակական պարունակությունից ունեցած կախվածությունները: Փաստարկվում է, որ մեծ մասամբ գոյություն ունի որոշակի կախվածություն, պայմանավորված այն ֆազերի բաժանման սահմանում ադհեզիոն փոխազդեցության մեծացմամբ և հավանաբար, վկայում է քիմիական կապի հնարավորության մասին: Կան նաև դեպքեր, երբ կոմպոզիտների հատկությունները որոշվում են այլ գործոններով և կարբոքսիլային խմբերի դերը թուլանում է:

ABOUT INTERACTION OF CHALK-CARBOXYLATED POLYMER IN COMPOSITES

A. G. GZIRYAN, M. L. HAKOPYAN, S. M. HAYRAPETYAN and **L. A. HAKOPYAN**

It is well known, that adhesion between filler and polymer is one of the crucial factors determining the properties of composites. The low affinity of mineral filler to polymer matrix can be increased by support surface modification, especially, with compounds capable to form polymer-filler bonds.

The present report is related to study of possibility of chemical bonds formation in chalk-polymer interface, as a result of the filler surface modification by copolymeric latexes of styrene, chloroprene, methyl methacrylate with methacrylic acid and vinyl acetate with crotonic acid.

On the basis of the known facts and new unpublished data it is considered some parameters of the modification processes (the highest quantity of polymer spontaneously deposited from latexes on chalk and non-extracted from the filler surface; the chalk particle size and distribution; the adsorption of the carboxylated copolymers from their solutions to chalk) and properties of composites (tensile strength; Mooney viscosity; swelling degree; the glass transition temperature of polymers at chalk surface; elasticity modulus) depending on the presence and content of carboxylic groups in the polymer modifiers.

It is stated, that in most cases there is clear evidence that acidic groups introduction into modifiers leads to interfacial adhesion interaction enhancement, probably due to chemical bonds forming between the filler and polymer.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nicolais L., Guerre G., Migliaresi C., Nicodemo L. // Di Benedetto Composites 12, 1981, p.33.
- [2] Ениколопов Н.С. // Композиционные полимерные материалы. Природа. 1980, №8, с.62.
- [3] Констандов Л.А., Ениколопов Н.С., Дьячковский Ф.С., Новакшонова Л.А., Гаврилов Ю.А., Кудинова О.И., Маклаков Т.А., Акопян Л.А., Брикентейн Х.А. // А.с. СССР №763379 // Б.И. 1980, №34.
- [4] Иванчев С.С. // Радикальная полимеризация, Л., Химия, 1985, с.224.
- [5] Иванчев С.С., Дмитриенко А.В. // Успехи химии, 1982, т.51, №7, с.1173.
- [6] Заводчикова Н.Н., Попов В.А., Кубовская Н.И., Яновская Д.М., Батуева Л.И., Осипова Х.А., Гузеев В.В., Борт Д.Н., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Пластмассы, 1985, №1, с.50.
- [7] Айрапетян С.М., Айвазян Г.Б., Исабекян С.Е., Акопян Л.А., Мацюян С.Г. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №11, с.693.
- [8] Айрапетян С.М., Покрикян Г.В., Бадалян А.К., Исабекян С.Е., Акопян Л.А. // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №6, с.392.
- [9] Даниелян А.В., Айрапетян С.М., Исабекян С.Е., Израелян В.Р., Акопян Л.А., Мацюян С.Г. // Пластмассы, 1989, №6, с.60.
- [10] Минясян П.Г., Акопян М.Л., Гзырян А.Г., Акопян Л.А. // Уч. зап. ЕГУ, 1996, №2, с.53.
- [11] Разрушение / под ред. Либовица Г.М. Мир, 1976, т.7, с.470.
- [12] Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., Химия, 1978, с.312.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

А. А. МАТНИՍՅԱՆ, Գ. Վ. ԱՄԲԱՐՇՄՅԱՆ և Ս. Մ. ՎԱՐՋԱՊԵՏՅԱՆ

Ереванский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений

Поступило 2 VI 1999

Получен полиацетилен на модифицированном катализаторе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NaBH}_4$ с низким содержанием структурных дефектов и высокой стабильностью. Концентрация дефектов, связанных с наличием SP^3 атомов углерода, в сумме не превышает 0,3 мол.%. Количественно охарактеризованы дефекты, приводящие к нарушению сопряжения, и морфологические изменения структуры полимера в зависимости от условий получения, хранения и переработки. Изучены электрохимические свойства пленок полиацетилена на литий-полимерных и полимер-полимерных ячейках. Построены макеты химических источников тока, исследованы их характеристики. Получены значения емкости, циклируемости, мощности – 3 кВм/кг и удельной энергии – 420 Вт-час/кг , которые позволяют оценить перспективность применения стабильного малодефектного полиацетилена в обратимых химических источниках тока.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 15.

Возможность применения полимеров с системой сопряженных связей для электроники и электротехники стала наиболее актуальна в последние годы. Анализ многочисленных работ показал, что можно выделить наиболее перспективные направления по использованию органических полимерных полупроводниковых материалов для создания дешевых, легких и экологически чистых химических источников тока (ХИТ) [1-7], высокеемких конденсаторов [5], фото- и фотоэлектрохимических преобразователей [8]. За последние годы ряд фирм усиленно разрабатывает новые типы ХИТ на основе таких материалов, как полианилин, полиацетилен, полипиррол и др. Некоторые, в основном первичные источники тока, уже выпускаются в промышленных масштабах [2,9]. Перспективность этих полимеров обусловлена возможностью создания перезаряжаемых ХИТ с использованием в качестве электродов пленок, способных многократно электрохимически окисляться и восстанавливаться.

Основной проблемой в создании электродов для ХИТ является получение стабильных малодефектных материалов строго заданной морфологии, формирование пленок и микропористых пластин. Вследствие высокой реакционной способности полимеров с системой сопряженных связей не только к различными реагентам, но и к собственным молекулам, а также чувствительность структуры и морфологии полимеров к условиям получения и переработки [10-11], эта задача требует специального исследования. Многочисленные работы посвящены исследованиям электрохимических свойств полиацетиленовых пленок, полученных на каталитической системе Циглера-Натта [1-7]. Практически не исследованы в указанном направлении полимеры, синтезированные с применением более дешевых и доступных катализаторов на основе металлов восьмой группы — кобальта или никеля в сочетании с восстановителями.

Целью работы является получение полиацетилена на новых модифицированных катализаторах определенной морфологии с низкой контролируемой концентрацией структурных дефектов, исследование электрохимических характеристик малодефектных пленок и оценка возможности применения их в ХИТ.

Результаты и их обсуждение

Полученный в экспериментальных условиях стереорегулярный полиацетилен, по данным сканирующей электронной микроскопии, состоит из однородных фибрил диаметром 300-350 А (рис.1), плотность прессованных пленок находится в пределах 0,8-1,0 г/см³. Свежий полимер при температуре ниже -10°C сохраняет исходную морфологию несколько дней, при дальнейшей выдержке наблюдается появление небольшого количества более крупных образований с диаметром до 1000 А, которые легко разрушаются при механической или ультразвуковой гомогенизации полимера и формировании электродов. При старении полимера на воздухе при температуре -10°C в течение более 20 сут происходит межмолекулярная сшивка, морфологические изменения постепенно становятся необратимыми — наблюдаются появления более крупных образований — сферолитов, утолщение и разрывы фибрил (рис.1б,в), что отражается на качестве пленок. Теряется их однородность, появляются трещины, увеличивается деформируемость при сушке. Характер морфологических изменений зависит также от особенностей материала подложки. Из полимера, выдержанного более двух месяцев, приготовление пленок и формирование электродов со стабильными свойствами не удается.

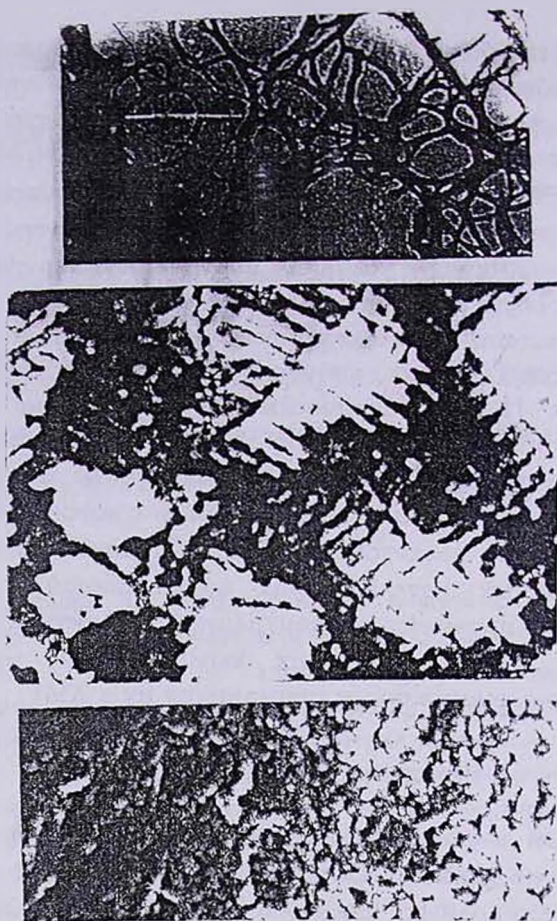
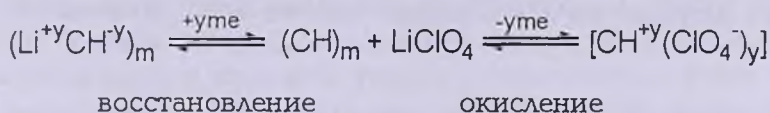


Рис. 1. Морфологические изменения структуры полиацетилена при старении: а — исходный, б — после 10 дней, в — через 30 дней.

Анализ концентрации "химических" дефектов в исходном полимере, по данным ИК и ЯМР спектров, показал, что концентрация дефектов, связанных с наличием метиленовых групп, не превышает 0,3 мол.%, дефекты, образованные за счет разветвления цепей, оцениваются менее 0,5 мол.% [10,15]. Дефекты, связанные с процессом окисления полиацетилена, наличие карбонильных, карбоксильных и пероксидных групп после выделения и очистки исходного полимера не превышают 1 мол.% и увеличиваются до 3 мол.% в течение 10 дней хранения на воздухе при температуре -5°C [12]. Количество дефектов, связанных с деформацией цепей, при переработке полиацетилена не учитывали. К сожалению, полученные данные не позволяют однозначно оценить поведение материала при окислительно-восстановительных реакциях в зависимости от циклов окисления и восстановления. Для оценки каче-

ства полученных пленок и электродных композиций в зависимости от условий их формирования и перспективы их применения в ХИТ проведены электрохимические исследования. Известно, что полиацетилен может электрохимически окисляться и восстанавливаться в среде органических электролитов [3-7]. В растворе перхлората лития в пропиленкарбонате происходит электрохимическое допирование пленок по следующей реакции:



На положительном электроде образуется допированная высокопроводящая *p*-типа пленка с проводимостью $10^2 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, на отрицательном — *n*-типа с проводимостью $10^{-3}\text{-}10^{-5} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Более точное определение проводимости *n*-типа пленок не удалось из-за высокой чувствительности их к следам кислорода и других примесей в электролите. Электрохимические реакции на катоде и аноде обратимы, скорость их пропорциональна плотности пленок и падает с повышением диаметра фибрилл, что соответствует ранее проведенным исследованиям, выполненным на пленках, полученных на циглеровских каталитических системах [7].

Электрохимические исследования пленок проводили в стеклянных ячейках (рис.2), в 1-молярном растворе сухого перхлората лития в очищенном пропиленкарбонате. Испытывались ячейки двух типов, состоящие из полиацетиленовых катода и анода (ПА/ПА) и литиевого анода и полиацетиленового катода (Li/ПА), нанесенных на никелевые коллекторы. Заряд ячеек проводили при постоянном потенциале 3,9-4,0 В относительно $\text{Li}/1\text{M Li}^{+}$ электрода сравнения. Разряд ячеек проводили при постоянной нагрузке, указанной в таблице. Типичные кривые заряда

и разряда приведены на рис. 3 и 4. Резкое увеличение зарядного тока в начальный момент связано с емкостью электродной системы.

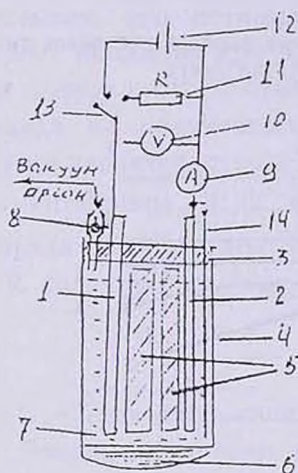


Рис 2. Схема полиацетиленовой электрохимической ячейки. 1 — катод, 2 — анод, 3 — крышка, 4 — корпус, 5 — диафрагма, 6 — окись алюминия, 7 — электролит, 8 — клапан, 9 — амперметр, 10 — вольтметр, 11 — зарядная нагрузка, 12 — аккумулятор, 13 — ключ, 14 — электрод сравнения.

В конце заряда ток не падает до нуля, остаточный ток обусловлен обратимостью реакции допирования и примесями [6], возможно также, что это связано с химическим взаимодействием полнацетилена с допантами при высоких степенях допирования. ЭДС ячейки при заряде растет, достигая значения 3,85 В, и начинает уменьшаться до 3,65 В после отключения заряда, что объясняется распределением допанта по толщине пленки [13]. Полученные характеристики незначительно изменяются в последующих циклах заряда и разряда, что подтверждает обратимость ОВ процесса.

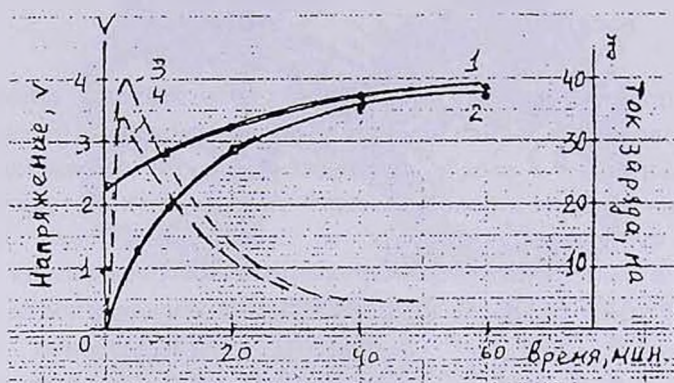


Рис.3. Зарядные характеристики элемента: напряжение заряда для ячеек типа Li/ПА (1), ПА/ПА (2); ток заряда для ячеек типа Li/ПА (3), ПА/ПА (4).

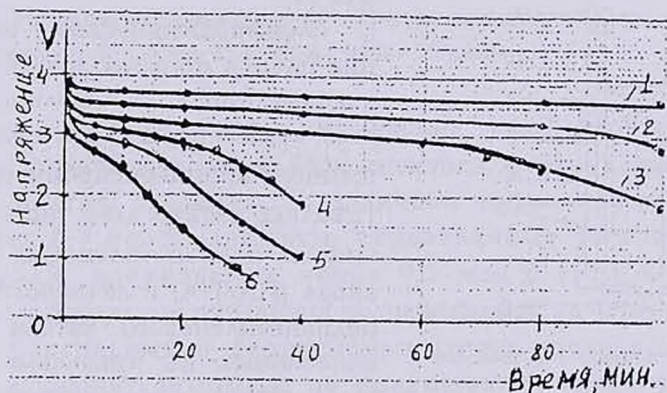


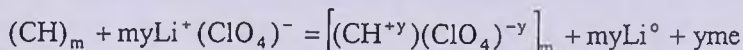
Рис.4. Зависимость разрядных характеристик элемента от нагрузки: для ячеек типа Li/ПА; R=60 ком (1), R=30 ком (2), R=5 ком (3). для ячеек типа ПА/ПА, R=5 ком (4), R=3 ком (5), R=3 ком (6).

В случае, когда в ячейке используется в качестве анода металлический литий, электрохимическая реакция заряда запишется:

на аноде: $(CH)_m = (CH^{+y})_m + mye^-$

на катоде: $myLi^+ + mye^- = myLi^0$

суммарная реакция:



По существу, это — реакция заряда аккумулятора, обратная реакция характеризует процесс разряда. Зарядные кривые литий-полиацетиленовых ячеек несколько отличаются, т.к. имеют начальную ЭДС порядка 2,6-2,7 В. Это связано с электрохимической реакцией восстановления полимера литием с образованием *n*-типа спонтанно допированного полиацетилена. На химическом языке это означает, что в ячейке, по-видимому, происходит реакция лития с полимером с образованием литийорганического соединения. Это очень важно для понимания механизма саморазряда элемента. Плотность тока разряда в различных конструкциях ячеек достигает при плотности пленок 0,9 г/см³ значения 12 мА/см² при начальном напряжении 2,5 В. При весе полимера 10 мг можно подсчитать удельную мощность элемента $E = UI/g$, откуда $E = 12 \times 2,5 \times 100 = 3000$ Вт/кг, что уже превышает аналогичные показатели существующих аккумуляторов [7,13]. Полученные результаты легко можно объяснить, учитывая, что истинная поверхность электродов равна порядка 60 м²/г полимера при диаметре фибрилл 300 А. Удельная мощность для пленок с плотностью 0,4 г/см³ достигает значения 30 кВт/кг [3]. Исходя из полученных разрядных кривых можно подсчитать и другие характеристики ХИТ для исследуемых ячеек (табл.). Емкость элемента равна $\int I(t)dt$, а энергия разряда — $W = \int U(t)I(t)dt$. В случае разряда при постоянной нагрузке, подставляя вместо *I* его значение *U/R*, получим следующее уравнение для расчета:

$$W = \int U^2 dT / R,$$

где *U* — потенциал ячейки, *R* — сопротивление разрядной нагрузки.

Экспериментально полученные значения энергии находятся в пределах 1,6 мВт·час для ячеек типа ПА/ПА и 4 мВт·час для ячейки типа Li/ПА. Емкость ячейки увеличивается с уменьшением тока разряда или увеличением сопротивления разрядной нагрузки (табл.). Удельная емкость, рассчитанная по уравнению:

$$Q = W/g,$$

где *g* — вес активной массы полимера (10 мг) достигает для первого типа ячеек 150 Вт·час/кг, для второго — до 420 Вт·час/кг. Эти результаты, полученные для полимеров, допированных на уровне

порядка 6-7 мол.%, совпадают с данными других авторов [4]. При увеличении степени допирования эти показатели значительно повышаются, однако ухудшается циклируемость ячеек, что подтверждено ранее проведенными исследованиями [4].

Таблица

Характеристики электрохимических ячеек

№ ячейки	Состав электрода		Режим разряда	Емкость, ма·час	Энергия, Вт·час/кг
	анод	катод	R, ком		
1	ПА г	Li	$I = \text{const}, 0,5 \text{ ма}$	1,4	420
2	ПА а	Li	$R = \text{const}, 60$	1,2	384
3	ПА а	Li	$R = \text{const}, 30$	0,67	218
4	ПА а	Li	$R = \text{const}, 5$	0,61	192
5	ПА а	ПА а	$R = \text{const}, 5$	0,30	84
6	ПА а	ПА а	$R = \text{const}, 3$	0,27	72
7	ПА в	ПА в	$R = \text{const}, 3$	0,14	37

Более низкие значения емкости для ячеек первого типа обусловлены, по-видимому, значительным саморазрядом из-за обратимости реакции допирования и низкой скоростью электрохимической реакции, связанной с высокой плотностью пленок исследуемого полиацетилена. Емкость, мощность и кулоновская эффективность электрохимических ячеек в значительной степени зависят от условий заряда и разряда. При хранении пленок на воздухе наблюдается ухудшение электрохимических параметров (рис.4, кр.6), уменьшается скорость электрохимического окисления-восстановления, исходя из значений тока короткого замыкания и энергетических параметров ячеек.

Таким образом, нами получен и исследован полиацетилен со строго контролируемой концентрацией структурных дефектов и морфологией. В зависимости от условий хранения исходного полимера, приготовления пленок и электродов их свойства значительно изменяются вследствие изменения как морфологии, так и количества структурных дефектов по сравнению с исходным полиацетиленом. Изучены электрохимические свойства приготовленных пленок, показана возможность применения стабильных малодефектных пленок в обратимых химических источниках тока.

Экспериментальная часть

Синтез полиацетилена. К насыщенному при температуре -10°C раствору очищенного ацетилена в 200 мл свежеперегнанного ДМФА

марки "х.ч.", содержащего модифицирующие добавки, прибавляли 0,1 г нитрата кобальта в токе ацетилена и после растворения прибавляли 0,05 г боргидрида натрия, через 3 ч полимер фильтровали и промывали 2 ч исходным растворителем при температуре не выше 0°C. Выход геля полиацетилена 35 г, полученный продукт промывали сухим хлороформом, сушили под вакуумом, выход сухого полимера — 4,4 г. Хранили полиацетилен в инертной атмосфере при температуре минус 10°C.

Ацетилен очищали пропусканием газа, полученного из карбида кальция, последовательно через колонки с растворами 1 М перманганата и бихромата калия, концентрированной серной кислотой, активированным углем, гранулированной гидроокисью калия, цеолитом со скоростью 5-7 л/ч. Содержание ацетилена не менее 99,9%, содержание кислорода в реакционной среде не более 0,001 %.

Пленки полимера готовили прессованием пасты полиацетилена с содержанием растворителя 80 % на поверхности пористого картона или распылением геля на соответствующую подложку в токе аргона. Электроды готовили прессованием 0,5 г пасты полимера или предварительно приготовленной пленки весом порядка 10 мг на никелевые сетки. Для ячейки № 1 (ПАг) в состав исходной пасты после очистки полиацетилена вводили 20 вес.% сухой ацетиленовой сажи. Полученный композит с содержанием порядка 50% растворителя перерабатывали аналогично пасте полиацетилена. Точный вес активной массы и напыленных пленок определяли после вакуумной сушки при 100-120°C в течение 60 мин. Литиевые электроды готовили напрессовыванием 0,1 г металлического лития на медные или никелевые сетки в атмосфере аргона в боксе (при приготовлении электродов на воздухе время экспозиции не более минуты). Ячейки для электрохимических исследований собирали в атмосфере аргона, при работе на воздухе, согласно методикам [5-6], через 2 мин электроды устанавливали в герметичные стеклянные сосуды, содержащие активную окись алюминия, заливали электролитом, откачивали 10 мин и закрывали. Проверка параметров ячеек, приготовленных по обоим методикам, давала удовлетворительную воспроизводимость. Перхлорат лития марки "х.ч." сушили при температуре 145°C 5 ч, растворяли в очищенном через окись алюминия и перегнанном пропиленкарбонате по методике [14].

Структурные особенности полиацетилена, в том числе количественные характеристики дефектов структуры, определяли по ранее разработанной нами методике [10,15], содержание цис-изомера в исходном полиацетилене, по данным ИК спектроскопии, равно 86% [12]. Электронно-микроскопические исследования пленок

и гелей проводили на микроскопах JSM-35C "JEOL" и "ЭМБ-100", структура исследованных полимеров обозначена в таблице в соответствии с рис.1. ИК спектры пленок снимали на приборе "UR-20". Пленки для спектральных исследований и электронной микроскопии на различных подложках получали распылением разбавленных суспензий полимера инертным газом.

Степень допирования (y) контролировали по увеличению веса пленок при заряде (уравнение 4), менее точные значения y определяли из зарядных кривых (рис.3), согласно эмпирическому уравнению: $U=3,43+Ln y$ [7]. Пленки после электрохимического допирования промывали абсолютным тетрагидрофураном, сушили в вакууме при 10°C .

ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԷԼԵԿՏՐԱԲԻՄԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՇՈՒՄՅԱՆ և Ս. Մ. ՎԱՐԺԱՊԵՏՅԱՆ

Մոդիֆիկացված $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NaBH}_4$ կատալիզատորի օգնությամբ ստացվել է պոլիացետիլեն, որը տարբերվում է իր կառուցվածքային դեֆեկտների ցածր պարունակությամբ: Քանակապես բնութագրվել են այն դեֆեկտները, որոնք բերում են զուգորդված կապերի խախտմանը: Բնութագրվել են նամորֆոլոգիական ստրուկտուրայի փոփոխությունները՝ կախված ստացման-պահպանման պայմաններից: Հետազոտվել են ստացված թաղանթների էլեկտրաքիմիական հատկությունները, ինչպես նաև քիմիական հոսանքի աղբյուրի նմուշները, որոնք աշխատում են Li -պոլիմեր – պոլիմեր-պոլիմեր բջիջներում: Այդ բջիջների հզորությունը ստացվել է 3 կՎտ/կգ, իսկ տեսակարար էներգիան մինչև 420 Վտժամ/կգ:

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POLYACETYLENE

H. A. MATNISHYAN, G. V. HAMBARTSUMYAN and S. M. VARZHAPETYAN

Polyacetylene was obtained on modified $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NaBH}_4$ catalyst with low content of structural defects with various morphology. The defects, which results in distortion of conjugated chain, as well as morphological changes of polymer structure depending on preparation and storage conditions have been quantitatively featured. The electrochemical properties of films and models of chemical sources of power for lithium-polymer and polymer-polymer cells have been studied. The following values of capacity 3 kWh/kg and specific power – 420 Wh/kg have been reached.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nagamoto T. // Synth. Met., 1987, v.18, №1-3, p.649.
- [2] Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники тока. М., Энергоатом, 1992, с.92.
- [3] MacDiarmid A.G., Yttger A.J. // Am. Chem. Soc., Div. Polim. Chem., 1982, v.23, p.241.
- [4] Nagamoto T., Honma T., Jamamoto C. // Jap. Journal of Applied Physics, 1983, v.22, №5, p.1275.

- [5] *Chien J.C.N., Schlenoff J.B.* // *Nature*, 1984, v.311, p.362.
- [6] *Broich B., Hocker J.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1984, v.88, p.497.
- [7] *Kaneto K., Maxfield M., MacDiarmid A.G.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1982, v.78, №1, p.3417.
- [8] *Ebisava F., Kurokawa T., Nara S.* // *J. Appl. Phys.*, 1983, v.54, p.3255.
- [9] *Электроника*, 1987, т. 60, N 24, с.17.
- [10] *Matnishyan A.A., Grigoryan L.S.* // *J. of Molecular Electronics*, 1989, v.5, p.57.
- [11] *Matnishyan A.A.* // *Polimer Science, B*, 1995, v.37, №11-12, p.56.
- [12] *Зурабян Н.Ж., Кобрянский В.М., Матнишян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1990, т.43, №2, с.123.
- [13] *Scrosatti B.* // *Solid State Ionics*. 1983, №9-10, p.447.
- [14] *Попова С.С., Кабанов Б.Н., Алексеева Л.А., Киселева Н.Г., Ольшанская Л.Н.* // *Электрохимия*, 1985, т.21, №1, с.56.
- [15] *Matnishyan A.A., Martirosyan G.R., Akhnazaryan T.L.* // *Polimer Science, B*, 1997, v.39, №11-12, p.447.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 631.8 + 66.047 + 66.0936

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ И ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ

Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 3 XI 1998

Исследованы сушка и дегидратация фосфогипса в сушильном барабане, снабженном продольными лопастями. Для интенсификации процесса по длине печи были установлены три поперечные перегородки. Установлено, что наличие перегородок способствует увеличению производительности печи в четыре раза. Предложены оптимальные технологические параметры и технологическая схема сушки и дегидратация фосфогипса.

Рис. 2, табл. 4, библиографических ссылок 13.

Вопрос утилизации фосфогипса — отхода производства экстракционной фосфорной кислоты — является актуальной задачей, т.к. на удаление фосфогипса в отвал и на его хранение затрачиваются значительные средства [1]. Кроме того, в ряде стран отсутствуют залежи природного гипса, что вынуждает использовать фосфогипс взамен природного гипса.

Одним из направлений утилизации фосфогипса является его сушка и грануляция. Полученные гранулы двуhydrата сульфата кальция используются в цементной промышленности в качестве регулятора сроков схватывания цементного клинкера. Метод грануляции, предложенный ИОНХ НАН РА, предусматривает сушку и дегидратацию части (20-40%) фосфогипса, который в дальнейшем смешивается с влажным двуhydrатом. Этот метод внедрен на Гомельском химзаводе республики Белоруссия [2]. В работах [3,4] была предложена сушка и дегидратация в аппаратах кипящего слоя ("КС"), работающих в интенсивном режиме.

Однако при многотоннажном производстве на Гомельском химзаводе, составляющем 180-200 т/год полугидрата, применение "КС" оказалось нецелесообразным. Фирмой "Бабкок-БШХ" была предложена сушильно-обжиговая установка для получения растворимого ангидрита (ангидрит III), где сушка отфильтрованного фосфогипса происходит в трубе-сушилке, а обжиг и охлаждение материала — в специальном барабанном кальцинаторе [5], в котором необходимое количество тепла передается фосфогипсу через стенки аппарата, что позволяет проводить процесс дегидратации в атмосфере водяного пара. Это позволяет регулировать скорость дегидратации и получать растворимый ангидрит, удовлетворяющий требованиям строительного гипса. Однако для получения гранулированного двухводного гипса смешением β -гипса с влажным двухводным гипсом предложенную схему нельзя считать приемлемой из-за ее сложности.

В работах [6,7] во вращающейся печи без насадки с $d_{\text{раб}} = 1,7$ м и $l = 35$ м в противоточном режиме нами была изучена сушка и дегидратация фосфогипса с получением ангидрита. Цель работы — установить оптимальный режим печи и его производительность по нерастворимому ангидриту. Нерастворимый ангидрит было намечено использовать для получения цементного клинкера и SO_2 -газа для производства серной кислоты. Согласно подтверждению НИУИФа, для этой цели необходимо иметь нерастворимый ангидрит с удельным весом, близким к природному ангидриту, равным 2,9-3,0 г/см³ [8].

Фосфогипс в печь подавался в виде пульпы с содержанием общей влаги 48-50%. Были установлены технологические параметры, необходимые для получения ангидрита: температура материала на выходе из печи 500-600°, удельный вес — 2,9-3,0 г/см³ и производительность по воде 30,6 кг H₂O/м³. Результаты этих исследований переданы республике Польша и использованы при разработке технологии получения цемента и серной кислоты из фосфогипса.

В связи с организацией производства гранулированного фосфогипса на Гомельском химзаводе появилась необходимость изучить процессы сушки и дегидратации фосфогипса во вращающейся печи для получения растворимого ангидрита.

Для интенсификации процесса сушки и дегидратации предлагается [9,10] установить по длине печи поперечные перегородки с отверстиями. Перегородки замедляют движение материала, создают условия для равномерного распределения материала по длине печи, что приводит к увеличению степени заполнения барабана. Подача влажного материала на подсушенный слой гипса способствует резкому снижению влажности материала и исключению образования комков. Перегородки создают условия для перехода во взвешенный

слой обезвоженного подвижного фосфогипса, что приводит к ускорению сушки оставшегося влажного гипса. Предложенная насадка создает турбулентное движение в печи, поэтому циклонный продукт составляет до 60% от общего количества, т.е. режим сушки приближается к режиму работы сушилок во взвешенном слое.

В данной работе приведены результаты исследований по сушке фосфогипса в барабанной сушилке с указанной насадкой. Исследования проводились с апатитовым (Гомель) и фосфоритовым (Алмалык) фосфогипсами.

Таблица 1

Химический состав Алмалыкского и Воскресенского фосфогипса

CaO	SO ₃	P ₂ O ₅ общ	P ₂ O ₅ вр	нераст. осадок	R ₂ O ₃	H ₂ O _{кр}	Fe
Алмалыкский фосфогипс							
29,90	41,20	1,53	0,91	7,65	0,41	17,8	0,195
30,02	41,40	1,52	0,92	7,80	0,50	17,9	0,186
30,10	41,65	1,54	0,91	7,75	0,51	17,9	0,190
Гомельский фосфогипс							
32,10	45,70	0,71	0,10	1,21	—	19,5	0,39
32,10	45,70	0,62	0,10	1,44	—	19,5	0,38
31,85	45,70	0,67	0,10	1,50	—	19,5	0,38

Результаты опытов и их обсуждение

Исследование сушки и дегидратации проводилось в сушильном барабане ($l=14$ м, $D=2,2$ м), объем барабана 53 м³, поверхность поперечного сечения $3,8$ м²) с продольными лопастями ($l=300$ мм), поперечной диафрагмой с отверстиями, установленной по длине барабана. Согласно А.с. СССР 1035964 [11], сушилка смонтирована по прямоточному режиму с углом наклона 3° , скоростью вращения 3 об/мин. Сушка и дегидратация проводилась на установке, приведенной на рис.1.

Фосфогипс поступал в сушилку (3) по ленточному транспортеру-дозатору (2) из барабанного фильтра (1), который позволяет обеспечить постоянную влажность кека 40-42%. Дымовые газы поступали из топки (4) в смесительную камеру, где смешивались с воздухом. Из смесительной камеры газы, имеющие определенную температуру, поступали в сушильный барабан (3). Отработанные газы удалялись из разгрузочной камеры с помощью вентилятора, предварительно проходя циклон (5) и мокрый скруббер (6) для очистки от пыли. Готовый продукт из бункера (10) удалялся при помощи транспортера (8), а из циклона (5) — шнеком (9). Сушилка работала под небольшим разрежением. В процессе опыта измерялись коли-

чество, влажность и температура подаваемого в печь и выходящего из печи продукта. Проводились также контрольные измерения концентрации CO_2 и O_2 , входящих в печь топочных газов и температуры входящих в печь и выходящих из печи топочных газов. Технологические параметры после установления режима печи фиксировались через каждый час. Результаты экспериментов представлены в табл.2.

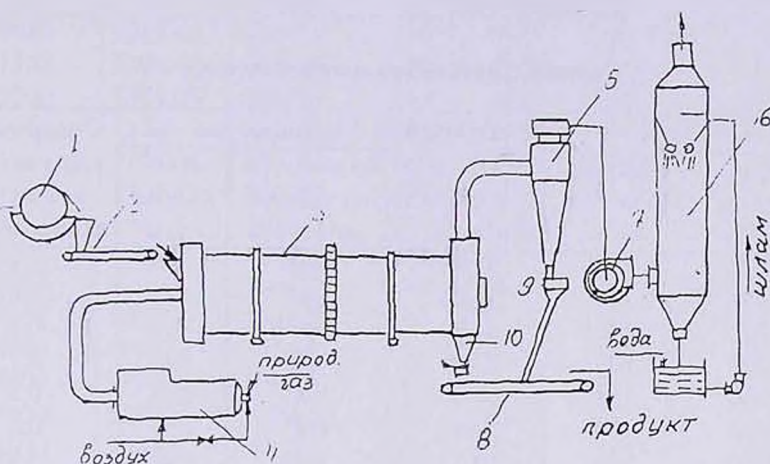


Рис. 1. Схема сушилки и дегидратации в барабанной установке.

Гидродинамика процесса, протекающего в сушилке, чрезвычайно сложна. Трудно определить время пребывания частиц в барабане, неравномерные по сечению барабана скоростные потоки газа. Поэтому при расчете барабанных сушилок рекомендуется использовать объемный коэффициент, удельную производительность и удельный расход тепла [9,10]. Для проверки надежности измерительных приборов при помощи газоанализатора ГХ-1 [12] определяется объемная концентрация CO_2 и O_2 в топочных газах для опытов 24-29. Содержание CO_2 в газе составляло 4,0; 3,8; 3,4; 3,3; 4,0; 4,2 и 3,8 об.%. Среднее значение из семи измерений составляло 3,86, а кислорода — 13,5; 10,8; 11,2; 11,2; 11,2; 11,0; 11,2 об.%. Среднее значение O_2 в газе — 11,5 об.%. Для этих опытов составлен материальный и тепловой балансы. Температура топочных газов с учетом потерь 960°C . Расчетная концентрация CO_2 составляла 3,76, а O_2 — 11,4 об.%. При этом не учтен объем водяных паров в топочных газах, т.к. при определении их концентраций газоанализатором перед аппаратом был установлен поглотитель с соевым раствором, для охлаждения газа и конденсации водяных паров. Используя параметры работы вращающейся печи (табл.2), рассчитана удельная

производительность печи по влаге, по печному продукту, а также удельный расход тепла для удаления влаги и получения печного продукта (табл.3). При работе печи без диафрагм (опыт 1-6) получена удельная производительность по влаге, составляющая 11,96-13,90 кгH₂O/м³, а по печному продукту 23,59-22,39 кгCaSO₄·0,5H₂O/м³, при удельном расходе тепла соответственно: 5304,4-4566,0 кГДж/кгH₂O и 2690,6-2834,0 кГДж/кгCaSO₄.

Таблица 2

Данные о работе вращающейся печи

№	Расход		Влажность исходного фосфогип- са, масс. %	Температура, °С		Содержание воды в обез- воженном гипсе, масс. %
	плажного гипса, кг/ч	природ- ного газа, нм ³ /ч		топочн. га- зы на вхо- де в печь	отхо- дящие газы	
1	1920	100	33,75	650	210	0,1
2	1935	104	33,25	620	195	0,9
3	2000	110	34,00	650	200	0,7
4	2000	105	33,00	650	200	0,7
5	1980	112	33,50	650	205	0,7
6	1960	100	38,80	660	200	0,5
7	3000	140	40,5	790	135	4,65
8	3000	144	40,3	800	142	4,25
9	3000	144	38,9	800	148	3,425
10	3000	144	37,1	800	150	2,95
11	3000	144	38,0	800	148	2,85
12	3000	144	39,5	800	144	3,425
13	3900	130	42,5	750	150	10,90
14	3900	120	41,0	800	124	11,85
15	3900	136	43,1	820	110	10,56
16	3900	140	40,0	840	109	14,05
17	3900	146	41,0	840	104	13,85
18	3900	144	38,0	860	100	15,10
19	3900	144	39,0	870	100	14,45
20	3900	144	39,0	870	100	15,50
21	3900	144	43,5	880	180	3,87
22	3900	144	40,0	925	220	2,68
23	3900	144	42,8	920	190	3,55
24	4200	235	39,5	940	210	2,82
25	4430	235	37,4	920	175	3,23
26	4430	230	38,1	930	180	3,99
27	4430	250	40,0	950	190	3,73
28	4200	235	39,5	940	210	2,8
29	4430	230	38,2	930	180	4,0
30	5840	230	42,0	1020	130	2,5
31	8200	372	42,7	1200	140	2,0

Таблица 3

Удельная производительность и удельный расход тепла

№	Количество, кг/ч			Удельная производит., кг/м ³ ·ч		Удельный расход тепла, кДж/кг	
	исходного влажного гипса	печного продукта	испаряемой влаги	по влаге	по твердому продукту	по воде	по печному продукту
1	1920	1273,92	646,08	11,96	23,59	5304,4	2690,6
2	1935	1309,02	625,98	11,59	24,24	5694,4	2723,3
3	2000	1334,00	666,00	12,23	24,70	5661,2	2826,5
4	2000	1354,00	646,00	11,96	25,00	5571,1	2658,0
5	1980	1298,88	681,12	12,61	24,05	5636,2	2955,3
6	1960	1209,32	750,68	13,90	22,39	4566,0	2834,0
7	3000	1924,5	1075,50	19,91	35,64	4461,8	2493,3
8	3000	1918,5	1081,5	20,02	35,53	4563,7	2572,8
9	3000	1935,9	1064,1	19,70	35,85	4638,4	2544,4
10	3000	1975,5	1024,5	18,97	36,58	4817,7	2499,2
11	3000	1945,5	1054,5	19,53	36,02	4680,6	2636,8
12	3000	1920,0	1080,0	20,00	35,55	4570,1	2570,2
13	3900	2680,3	1120,0	22,50	49,50	3819,0	1740,0
14	3900	2082,0	1818,0	33,66	38,55	4600,0	2620,2
15	3900	2679,3	1220,7	22,60	49,61	3818,7	1739,7
16	3900	2751,84	1148,16	21,26	50,96	4179,4	1745,8
17	3900	2848,95	1051,05	19,46	52,76	5250,6	1701,8
18	3900	2958,15	941,85	17,44	54,78	5240,5	1668,6
19	3900	2967,9	932,1	17,26	54,96	5295,3	1663,2
20	3900	2942,55	957,45	17,73	54,96	5155,1	1677,0
21	3900	2354,62	1545,37	28,61	43,60	3193,5	2096,3
22	3900	2451,15	1448,85	26,83	45,39	3406,7	2013,5
23	3900	2369,25	1530,75	28,34	43,87	3222,8	2083,3
24	4200	2659,44	1540,56	28,53	49,25	5229,2	3028,8
25	4430	2916,65	1513,35	28,02	54,01	5308,6	2761,3
26	4430	2914,49	1515,5	28,065	53,97	5852,0	2704,8
27	4430	2823,68	1606,32	20,74	52,29	5379,7	3034,7
28	4200	2659,44	1540,56	28,53	49,25	5229,2	3028,8
29	4430	2915,0	1514,0	28,1	54,0	5860,0	2705,0
30	5840	3533,2	2306,8	42,70	69,10	3469,6	2213,3
31	8200	4920,0	3280,0	60,70	91,10	3703,5	2673,1

Установление трех поперечных диафрагм высотой 30 мм (опыт 7-20) и увеличение расхода газа до 144 нм³/ч позволило увеличить подачу влажного гипса до 3000 кг/ч и получить удельную производительность по влаге 20 кг H₂O/м³, по гипсу — 35,55 кг CaSO₄/м³·ч. Дальнейшее увеличение количества подаваемого влажного гипса в печь до 3900 кг/ч (опыт 13-20) привело к увеличению количества влаги в подсушенном материале до 14,45% (при расходе 144 нм³/ч

газа), т.е. был получен некондиционный продукт. С целью дальнейшего увеличения производительности печи в опытах 21-30 высота диафрагм в сушилке была увеличена до 63 см, сушильный объем разделен на три зоны. Первая зона имеет длину 2, вторая — 8 и третья — 4 м. Проходное отверстие диафрагмы равно 0,686, для второй и третьей зон — 0,636 м². Вышеуказанные насадки (опыт 21-30) позволили увеличить подачу влажного гипса до 8200 кг/ч при расходе газа 372 нм³/ч. При этом удельная производительность печи по влаге возросла до 60,7 кгH₂O/м³, по печному продукту — до 91,0 кгCaSO₄/м³. Удельный расход тепла составлял 3703,5 кДж/кгH₂O (886 ккал/кгH₂O) и 2673,1 кДж/кгCaSO₄ (639,5 ккал/кгCaSO₄).

Определение скорости газа в барабане

Для определения скорости газа в барабане рассчитана температура горения метана при избытке воздуха (α) 200, 300 и 400%. Получена расчетная температура топочных газов: 1323, 958 и 757,6°C. Если учесть, что потери в окружающую среду составляли 5-10%, то эти данные будут соответствовать температурам топочных газов на входе в барабан для опытов 31,30 и 22 (табл.2). Используя данные материального баланса горения метана, а также количества влаги, переходящей в газовую фазу (табл.3), рассчитана скорость газа при нормальных условиях (указана в скобках) и действительная скорость для средних температур на входе и выходе газовой смеси из барабана — 607, 575 и 570°C (табл.2). Скорость соответственно составляла 3,03 (0,843); 2,0 (0,0618) и 1,41 (0,44) м/с. Полученные оптимальные параметры были рекомендованы для проектирования цеха сушки и грануляции Гомельского химкомбината, а также для обжига гипса.

На основании результатов этих исследований была проведена реконструкция печи сушки и обжига диатомита на опытном заводе "Диатомит". Исследования в печи с $l=36$ м и $d=2$ м показали, что кондиционный продукт — активированный диатомит, с обеспечением высокой производительности печи удалось получить только после установки в печи трех перегородок высотой 45 см. На ОЗ ИОНХ проводились опыты по сушке гипса α -модификации [13], а также был получен β -гипс из природного гипса Архангельского месторождения.

В печь гипс подавался с размером частиц 0-35 мм. Полученный полугидрат удовлетворял требованиям ГОСТ-а 125-70 и соответствовал по прочностным показателям гипсовому вяжущему марки Г-4 и Г-5.

Партия полученного вяжущего была отправлена в Москву (Постпредство Армении) и использована для облицовки колонн и стен под мрамор.

Вяжущие средства продуктов сушки и дегидратации фосфогипсов

Физико-химические свойства полученного вяжущего определялись по методике ГОСТ 125-70. Полученные результаты (табл.4) показывают, что при уменьшении нормальной густоты затворенного водой теста со 100 до 60% предел прочности при сжатии возрастает с 50 до 133-150 кг/см².

Таблица 4

Физико-механические свойства продукта обжига

Нормальная густота, масс.%	Сроки схватывания, мин, с		Содержание кристаллиз. воды, масс.%	Предел прочности при сжатии, кг/см ²		Содержание воды в гидратированном образце, масс.%
	начало	конец		бункер	циклон	
Вязущее из фосфоритового фосфогипса						
100	2-25	5-55	2,07	45	54	17,60
80	2-00	4-00		85	78	17,41
60	1-50	3-50		150	134	17,30
Вязущее из апатитового фосфогипса						
100	2-40	8-00	0,95	54	49	19,40
80	2-30	7-00		67	62	19,20
60	2-00	5-00		115	105	19,10

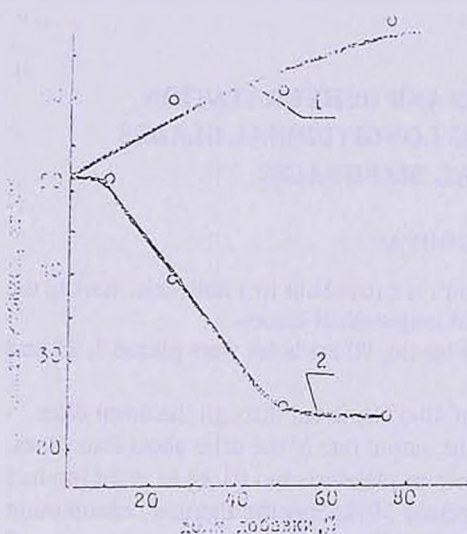


Рис.2. Изменение прочности вяжущего в зависимости от количества добавки песка (1) и двугидрата (2).

Из приведенных данных видно, что механическая прочность вяжущего, полученного из фосфоритового фосфогипса, больше на 30,5% (при нормальной густоте 60%) по сравнению с прочностью образцов из апатитового вяжущего. Можно предположить, что на вяжущие свойства оказывает положительное влияние кремнезем, присутствующий в гипсе. Для подтверждения этого в апатитовый полугидрат вводится промытый кварцевый песок от 10 до 75%

от веса вяжущего, а также двутидрат гипса. Прочность образцов, полученных с добавкой песка (рис.2), увеличивается (при в/г 100%) по сравнению с добавкой двутидрата.

Физико-механические свойства полученных из фосфогипса продуктов показывают, что они пригодны для грануляции и нужд строительства.

ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ՀՈՐԱՅՄԱՆ ԵՎ ՋՐԱՋՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ֆոսֆոգիպսի չորացումը և ջրազրկումը 14 մ երկարությամբ և 2,2 մ տրամագիծ ունեցող պտտվող վառարանում: Պրոցեսի ինտենսիֆիկացիայի նպատակով վառարանի երկայնքով 2, 10 և 14 մ վրա տեղադրվել են երեք միջնապատեր 90 սմ տրամագիծ ունեցող անցքով: Ֆոսֆոգիպսը վառարան է տրվել 39-42% խոնավությամբ: Ապացուցված է, որ միջնապատերի առկայությունը բերում է վառարանի տեսակարար արտադրողականության բարձրացմանը չորս անգամ, իսկ ջերմային ծախսերի իջեցմանը՝ 30%-ով:

Ստացված է վառարանի մեկ խորանարդ մետրից՝ ջրի հեռացման համար 60 կգ, իսկ ստացվող վերջնայուլթի համար՝ 91 կգ արտադրողականություն: Տեսակարար ջերմային ծախսը համապատասխանորեն կազմել է 3700 և 2670 կՋ/կգ:

Առաջարկված են պրոցեսի տեխնոլոգիական սխեման և օպտիմալ պայմանները: Ստացված տվյալները հիմք են հանդիսացել Գոմելի քիմիական գործարանի (Բելոռուսիա) ֆոսֆոգիպսի չորացման և ջրազրկման ցեխի նախագծման և կառուցման համար, ինչպես նաև դիատոմիտի փորձնական դործարանում (Հայաստան), դիատոմիտի չորացման և կիզման վառարանի վերակառուցման համար:

PHOSPHOGYPSUM DRYING AND DEHYDRATATION IN ROTATION DRIER HAVING LONGITUDINAL BLADES AND TRANSVERSAL DIAPHRAGM

G. H. GRIGORYAN

Drying and dehydration of phosphogypsum is carried out in a bulk drier having the following dimensions: $l = 14 \text{ m}$, $d = 2,2 \text{ m}$ and longitudinal blades.

To intensify the process, three partitions having 90 cm holes were placed 2; 10 and 10 m along the drier.

Phosphogypsum with moisture content of 40-42%, is fed through the drum filter.

The presence of the partition increases the output rate of the drier about four times. Specific output rate reached 60 kg with respect to moisture and 91 kg to dried product per m^3 of drier volume. Thermal losses decreased 30%. Specific thermal consumption was 3700 kJ/kg with respect to moisture and 2670 kJ/kg – to product.

Optimization the technological parameters was done as well as the technological scheme of drying and dehydration processes was put forward.

The results obtained are the background data to conduct the feasibility study for the Gomel chemical Plant (Republic of Belarus), as well as for the reconstruction of the drier in the "Diatomite" pilot plant (Armenia).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ласкарин Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П., Сенин В.Н. Проблемы развития безотходных производств. М., Стройиздат, 1982, с.150.
- [2] Григорян Г.О., Караханян С.С., Багинова Л.Г., Захарова А.П. А.с. 588686 (1977) // Б.И. 1997, №10.
- [3] Григорян Г.О., Караханян С.С., Багинова Л.Г. А.с. 245630 (1969) // Б.И. 1969, №19.
- [4] Григорян Г.О., Караханян С.С., Багинова Л.Г. // Арм. хим. ж., 1969, т.22, №10, с.950.
- [5] Воробьев Х.С. Гипсовые вяжущие и изделия. М., Стройиздат, 1983, с.55.
- [6] Григорян Г.О., Сафарян М.А. // Арм. хим. ж., 1969, т.21, №6, с.521.
- [7] Григорян Г.О., Сафарян М.А. // Арм. хим. ж., 1968, т.21, №12, с.1034.
- [8] Труды НИУИФа, вып.160. Гипс и фосфогипс. М., 1958.
- [9] Лыков М.В. Сушка в химической промышленности. М., Химия, 1970, 428 с.
- [10] Гинзбург Д.Б. Сушка в химической промышленности. М., Химия, 1970, 429 с.
- [11] Григорян Г.О., Багинова Л.Г., Захарова А.П. А.с. 1035364 (1983) // Б.И. 1983, №30.
- [12] Грошев А.П. Технический анализ. М.-Л., ГНТИ, Хим. литература, 1953, с.207.
- [13] Григорян Г.О., Багинова Л.Г., Захарова А.П., Арзуманян А.И. // Труды НИУИФа, 1983, вып.256, с.109.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 665.581:546.261 + 541.128

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Применение карбидов переходных металлов в качестве катализаторов риформинга углеводородов представляется перспективным, т.к. они могут проявлять бифункциональные свойства, включающие наличие кислотных и "металлических" функций, необходимых для скелетной изомеризации и гидрирования-дегидрирования, соответственно [1,2]. "Металлическими" свойствами они подобны металлам платиновой группы [2]. В последнее время появились работы [3], в которых показано, что модифицирование кислородом приводит к изменению активности и селективности WC, что связывалось с наличием в структуре карбида окисленных фаз.

В данной работе исследовано влияние окисления на каталитическую активность TiC, Mo₂C, WC и NbC, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4], в реакции превращения *n*-гептана.

Эксперименты проводились на струевой установке по методике, описанной в работе [5]. Реакция изучалась в интервале температур 200°-500°С, при соотношении H₂:C₇H₁₆=55:1. Объем катализатора составлял 4 см³, размер частиц ~100 мк, t=10 с.

Образец катализатора предварительно обрабатывался в токе H₂ при 450°С в течение 2 ч, после чего в реактор подавалась водород-гептановая смесь. В следующей серии экспериментов через катализатор пропусклся поток воздуха в течение 1,5-2 ч при 400°С. Остальные стадии эксперимента оставались неизменными.

Основными продуктами превращения *n*-гептана являются легкие углеводороды и толуол. Каталитическую активность в изученном интервале температур проявили TiC и Mo₂C. На рис.1 приведены данные по изменению скорости образования толуола от числа обработок кислородом.

Из рисунка видно, что обработка катализатора кислородом приводит к появлению на WC в продуктах толуола (как результат реакции дегидроароматизации) и росту скорости образования толуола на TiC и Mo₂C. Отметим, что для TiC эффект обработки кислородом воздуха проявлялся начиная с 280°C. Общая схема процесса в рассмотренном температурном интервале характеризовалась образованием легких углеводородов начиная с 200°C. При этой температуре идут крекинг и изомеризация, с ростом температуры от 300° до 400°C единственным продуктом крекинга становится метан, а начиная с 400°C и выше в продуктах обнаруживается толуол. Оказалось, что вторичная обработка образцов карбидов кислородом воздуха (в тех же условиях) приводит к еще более заметному росту скорости образования толуола (рис.1).

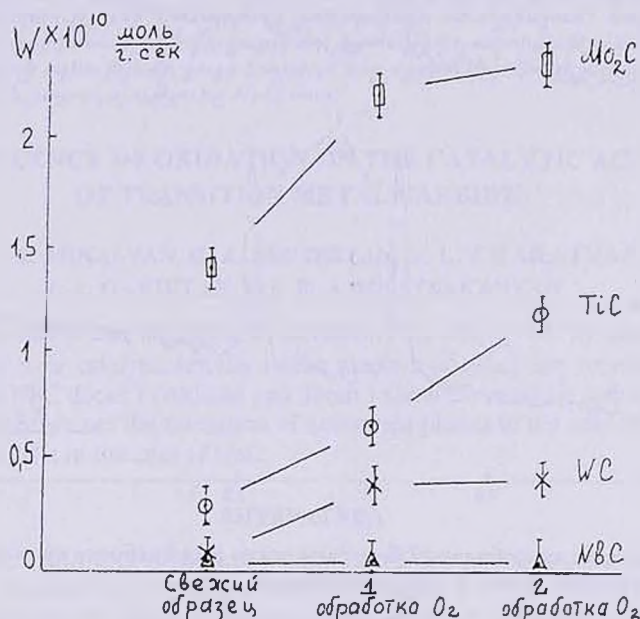


Рис. 1. Влияние обработки кислородом воздуха Mo₂C, TiC, WC и NbC на выход толуола. T=400°C, $\tau=10$ с.

Из рассмотренного ряда карбидов лишь NbC как без, так и после обработки кислородом воздуха не проявлял каталитическую активность — в продуктах отсутствует толуол. Обработка O₂ в этом случае приводит к активации направления крекинга с образованием метана.

Рентгенофазовый анализ образцов карбидов до и после обработки кислородом показал уменьшение интенсивности линий карбидных фаз и появление несовершенных оксидных структур, на

что указывает большая полуширина оксидных линий, по сравнению с основными карбидными линиями, и отсутствие их на NbC.

На рис.2 в качестве примера приведены рентгенограммы образца TiC до и после окисления.

Отметим, что линии оксидных фаз не исчезают и после проведения на окисленных образцах WC, Mo₂C и TiC каталитической реакции.

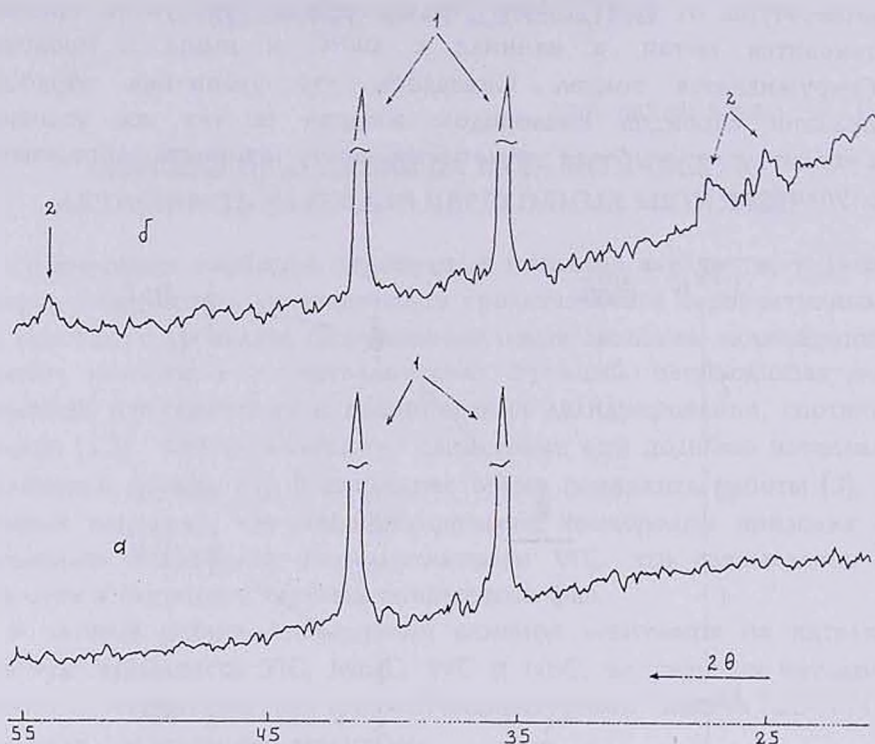
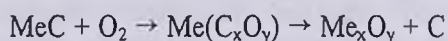


Рис.2. Дифрактограммы образца TiC до (а) и после (б) обработки кислородом воздуха: 1 — линии карбидной фазы, 2 — линии оксидной фазы.

Согласно работе [6], механизм окисления карбидов определяется как растворением кислорода в решетке карбида, так и особенностями дефектной структуры окислов соответствующих металлов. В условиях наших экспериментов, на начальных стадиях процесса, кислород растворяется в решетке карбида и через промежуточную оксикарбидную структуру переходит в окисную фазу соответствующего металла и углерод, стабилизирующий ряд окисных фаз:



Таким образом показано, что образование оксидной фазы в структуре карбидов TiC , Mo_2C и WC приводит к повышению их каталитической активности в реакции риформинга *n*-гептана. Исследование механизма реакции и природы активных центров будет проведено в дальнейшем.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории "Технологии СВС процессов" ИХФ НАН РА за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՄԵՏԱԳՆԵՐԻ ԿԱՐԲԻԴՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Վ. Թ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Հ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Ս. Լ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ,
Թ. Ա. ԳԱՐԻԲՅԱՆ և Ռ. Ա. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ $400^{\circ}C$ TiC , Mo_2C , WC օքսիդացնելիս բարձրանում է նրանց կատալիտիկ ակտիվությունը *n*-հեպտանի ռեֆորմինգի ռեակցիայում: Նույն պայմաններում NbC չի օքսիդանում և չի ցուցաբերում կատալիտիկ ակտիվություն: Ռենտգենաֆազային անալիզի օգնությամբ ցույց է տրված նոր օքսիդային ֆազի առաջացումը TiC , Mo_2C , WC մոտ և բացակայությունը NbC մոտ:

THE INFLUENCE OF OXIDATION ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF TRANSITION METAL CARBIDES

V. T. MINASYAN, G. A. NERSESYAN, S. L. CHARATYAN,
T. A. GARIBYAN and R. A. MNATSAKANYAN

It has been shown that oxidation of carbides: TiC , Mo_2C , WC by oxigen of air at $400^{\circ}C$ increases their catalytic activity in the reaction of *n*-heptane reforming. At the same conditions NbC doesn't oxidized and doesn't show the catalytic activity. By X-ray analysis it has been shown the formation of new oxide phases in the case of TiC , Mo_2C , WC and absence of it in the case of NbC .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Muller J.M., Gault F.G. // Bull.Soc.Chim.Fr., 1970, v.2, p.416.
- [2] Levy R.B., Boudart M. // Science, 1973, v.81, p.547.
- [3] Keller V., Wehrer P., Garin F., Ducros R., Maire G. // Journal of Catalysis, 1997, v.166, p.125.
- [4] Merzhanov A.G. // Journal Materials Processing Technology, 1996, v.56, p.222.
- [5] Газарян К.Г., Нерсисян Г.А., Мкртчян Дж.С., Мнацаканян Р.А. // Нефтехимия. 1992, т.32, №6, с.528.
- [6] Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. Высокотемпературные карбиды. Киев, Наукова Думка, 1975, с.143.

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

В. Т. МИНАСЯН
Г. А. НЕРСЕСЯН
С. Л. ХАРАТЯН
Т. А. ГАРИБЯН
Р. А. МНАЦАКАНЯН

Поступило 5 VIII 1999

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

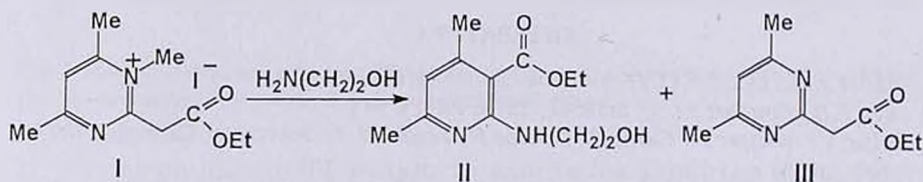
Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

УДК 547.853.4.822.7

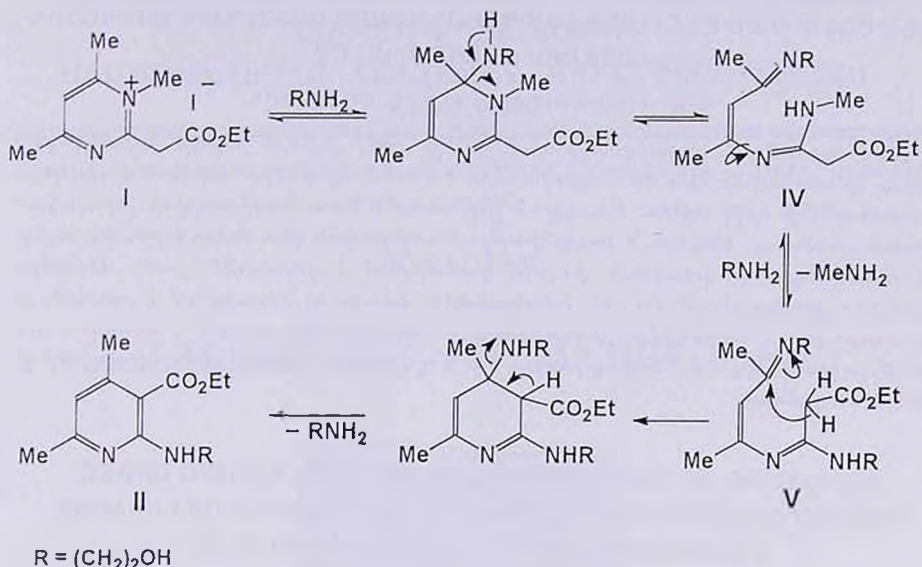
**ОБМЕН АМИННОГО ФРАГМЕНТА, ПРОТЕКАЮЩИЙ ПОД
ДЕЙСТВИЕМ ЭТАНОЛАМИНА, В ПРОЦЕССЕ ЕНАМИНОВОЙ
ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПИРИМИДИНИЕВОЙ СОЛИ**

Недавно мы сообщили о превращении иодметилатов производных 4,6-диметил-2-пиридинилуксусной кислоты в производные 4,6-диметил-2-бензиламиноникотиновой кислоты, протекающем под действием бензиламина [1]. Такого рода трансформация пиридиниевых систем, идущая по схеме перегруппировки Коста-Сагитуллина, но с обменом аминного фрагмента, ранее не отмечалась [2-4].

Продолжая исследование замеченного явления (включения аминного реагента в продукт трансформации), мы обнаружили, что иодид этилового эфира 1,4,6-триметил-2-пиридинилуксусной кислоты (I), взаимодействуя с этаноламином, с выходом 40% образует эфир 2-N-(2¹-оксиэтил)амино-4,6-диметилникотиновой кислоты (II). Как отмечалось ранее [1-3,5], частично идет также конкурентный процесс деметилирования исходной соли.



По-видимому, на стадии раскрытой формы IV происходит переаминирование (аддукт V), что приводит за счет последующей циклизации к включению фрагмента этаноламина в продукт реакции.



Экспериментальная часть

Этиловый эфир 2-N-(2¹-оксиэтил)амино-4,6-диметилникотиновой кислоты (II). Раствор 0,5 г (0,0015 моля) иодида (I) в 6 мл этаноламина нагревают при 90-100° в запаянной ампуле 20 ч. Далее отгоняют растворитель, остаток обрабатывают 20 мл бензола. Отгоняют растворитель, остаток делят на колонке в системе бензол:ацетон, 3:1. Получают 0,14 г (40%) соединения II, R_f 0,55 (бензол:ацетон, 2:1) и 0,03 г (10%) этилового эфира 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты (III), который по хроматографической подвижности идентичен заведомому образцу.

Спектр ПМР (Varian "Mercury 300") соединения II (CDCl_3), δ , м.д.: 1,39 т (3H, $J=7,2$ Гц, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2,35 с (3H, 4(6)- CH_3), 2,45 с (3H, 6(4)- CH_3), 3,63 д. т. (2H, $J_1=4,8$ Гц, $J_2=1,1$ Гц, CH_2), 3,81 д. т. (2H, $J_1=4,8$ Гц, $J_2=0,85$ Гц, CH_2), 4,35 к (2H, $J=7,2$ Гц, CH_2CH_3), 5,99 уш (1H, OH), 6,30 с (1H, 5-H), 8,22 уш (1H, NH). Найдено, %: С 60,84; Н 7,38; N 11,98. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: С 60,51; Н 7,56; N 11,76.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда науки и передовых технологий Армении и Фонда гражданских исследований и развития США (NFSAT RA — US CRDF, грант АСН 006-98/АС1 — 955), а также гранта 96-559 Государственного централизованного финансирования Республики Армения.

Авторы благодарят проф. Алана Р. Катрицкого (Университет Флориды, США) за поддержку и сотрудничество.

**ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻՈՒՍԱՅԻՆ ԱՂԻ ԵՆԱՄԻՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽԱՐԱՎՈՐՄԱՆ
ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ԱՉԳԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԿԱՏԱՐՎՈՂ ԱՄԻՆԱՅԻՆ
ՀԱՏՎԱԾԻ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒՄԸ**

Գ. Գ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ և Լ. Գ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

1,4,6-Տրիմեթիլ-2-պիրիմիդինիլքացախաթթվի էթիլ էսթերի յոդիդի փոխադրեցությունը էթանոլամինի հետ 40% ելքով տալիս է 2-N-(2'-օքսիէթիլ)-ամինա-4,6-դիմեթիլ-նիկոտինաթթվի էթիլ էսթեր: Ռեակցիան ընթանում է Կոստ-Սագիտուլլինի վերախմբավորման սխեմայով: Սակայն, ի տարբերություն սովորական վերախմբավորումից, ացիլլիկ ինտերմեդիատի զրյացման փուլում կատարվում է վերաամինացում: Վերջինիս հաջորդող ցիկլիզացիայի հաշվին էթանոլամինի հատվածը ներառվում է ռեակցիայի արգասիքի մեջ: Նկարագրված փոխարկման համար մրցակից պրոցես է հանդիսանում դիմեթիլացումը, որը 10 % ելքով բերում է 4,6-դիմեթիլ-2-պիրիմիդինիլքացախաթթվի էսթերի ստացմանը:

**EXCHANGE OF THE AMINE FRAGMENT PROCEEDING UNDER
THE ACTION OF ETHANOLAMINE IN THE PROCESS OF ENAMINE
REARRANGEMENT OF PYRIMIDINIUM SALT**

G. G. DANAGULYAN and L. G. SAHAKYAN

On interaction of iodide of 1,4,6-trimethyl-2-pyrimidinylacetic ether with ethanolamine 2-N-(2¹-oxyethyl)amino-4,6-dimethylnicotinic ether was obtained in 40% yield. The reaction proceeds according to Kost-Sagitullin enamine rearrangement. However, unlike the regular rearrangement, at the stage of acyclic intermediate formation reamination occurs, resulting in involvement of ethanolamine fragment into the reaction product due to further cyclization. Rival to the described rearrangement reaction the demethylation process takes place resulting in the formation of 4,6-dimethyl-2-pyrimidinylacetic ether in 10% yield.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г. // ХГС, 1999, №10, с.1434.
- [2] Sagitullin R.S., Kost A.N., Danagulyan G.G. // Tetrah. Lett., 1978, №43, p.1435.
- [3] Кост А.Н., Сагитумян Р.С., Данагулян Г.Г. // ХГС, 1978, №10, с.1400.
- [4] Кост А.Н., Кожевников Ю.В., Коншин М.Е. // ХГС, 1980, №9, с.1286.
- [5] Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Катрицкий А.Р., Денисенко С.Н. // ХГС, 1999, №11, с.1572.

Երևանский государственный институт
народного хозяйства

Գ. Գ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ
Լ. Գ. ՏԱՀԱԿՅԱՆ

Поступило 22 XII 1999

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

ЮБИЛЕИ

БЕЙЛЕРЯН НОРАЙР МАНВЕЛОВИЧ



Исполнилось 70 лет заслуженному деятелю высшей школы Армении, доктору химических наук, профессору, заведующему кафедрой физической и коллоидной химии Ереванского государственного университета Норайру Манвеловичу Бейлеряну.

Он родился в 1929 г. в Египте. В 1947 г. с отличием окончил армянскую среднюю школу им. Галустяна в Каире и в том же году с семьей репатриировался в Советскую Армению. В 1953 г. с отличием окончил химический факультет ЕГУ по специальности "Физическая химия" и с 1953 г. по сей день работает на этой кафедре, начиная с должности лекционного ассистента до профессора и заведующего кафедрой.

Еще в годы учебы в университете он проявил большую склонность к научно-исследовательской работе, что было замечено его учителем, зав. кафедрой проф. О.А.Чалтыкяном, который в 1953 г. вовлек его в научно-учебный процесс кафедры. В 1959 г. благода-

ря большому авторитету и усилиям проф. О.А.Чалтыкяна была организована проблемная лаборатория кинетики полимеризационных процессов при кафедре, заведующим которой скоро стал Н.М.Бейлерян. С 1975 г., после кончины проф. О.А.Чалтыкяна, Н.М.Бейлерян полностью взял на себя научное руководство лабораторией. Первые научные успехи Н.М.Бейлеряна отражены в его кандидатской диссертации (1962), а дальнейшие обобщены в его докторской диссертации (1974). Он получил признание не только в Советском Союзе, но и за рубежом.

Первые работы проф. Н.М.Бейлеряна относятся к механизму распада пероксидов в растворах в основном под воздействием аминов. В них показано, что первичный акт реакции связан с образованием тройного комплекса пероксид-амин-растворитель, который может распадаться параллельно по двум механизмам: радикальному и нерадикальному.

Другое направление его исследований связано с изучением кинетики радикальной полимеризации некоторых мономеров, в частности, винилацетата и хлоропрена — процессов, представляющих в те времена большой интерес для народного хозяйства республики. Им показано многообразие действия аминов при использовании систем пероксид-амин в качестве иницирующих систем.

Третье направление относится к количественному изучению действия ПАВ в жидкофазных реакциях, в частности в реакциях, которые проводятся как в прямых, так и в обращенных мицеллах.

С середины 70-х годов Н.М.Бейлерян занимается также радиационной химией малых доз и лазерохимией в конденсированных средах. И в этом направлении получены интересные результаты. В эти же годы были начаты работы по изучению роли пероксида водорода в природных водоемах и почвах. По сей день продолжаются работы по изучению каталазной и фосфатазной активности почв кинетическим методом.

Ныне под его руководством совместно с университетом Монпелье-2 ведутся исследования по изучению кинетики и механизма радикально-цепных и молекулярных реакций в организованных средах.

Научные направления, созданные Н.М.Бейлеряном, развиваются его многочисленными учениками. Им подготовлено 7 докторов и 46 кандидатов наук. Многие из них работают в различных областях науки и высшего образования в республике, занимают высокие должности. Н.М.Бейлерян — автор более 500 научных трудов, 26 авторских свидетельств, единственного учебного пособия на армянском языке "Химическая кинетика".

Н.М.Бейлерян принимает активное участие в общественной жизни университета и республики. Член ряда ученых советов, был председателем учебно-методического совета при Министерстве образования и науки, членом предметной комиссии по химии редакции Армянской Советской Энциклопедии, а также комиссии по химии пероксидных соединений при ГКНТ СМ СССР. Он награжден юбилейными медалями (1970, 1999), Почетными грамотами ЦК ВЛКСМ Армении, Министерства высшего и среднего специального образования Арм.ССР. В 1981 году ему было присвоено Почетное звание Заслуженного деятеля высшей школы Армении. Он избран членом-корреспондентом Инженерной Академии Армении, членом Международной Экологической Академии и армянского филиала Российской Академии естественных наук. В 1998 году Американский биографический институт вручил ему диплом "Человека года".

В настоящее время проф. Н.М.Бейлерян со свойственным ему энтузиазмом продолжает свою плодотворную педагогическую и научную деятельность в университете.

Поздравляем юбиляра, желаем ему крепкого здоровья, исполнения его научных замыслов.

ВАРДАНЯН РАЗМИК ЛЕВОНОВИЧ



Исполнилось 60 лет доктору химических наук Варданяну Размику Левоновичу, научная деятельность которого посвящена изучению механизма окислительных процессов, их регулированию и управлению ими.

Р.Л.Варданян родился 14 апреля 1940 г. в селе Татев Горисского района Армянской ССР. В 1962 г. он поступил на химический факультет Ереванского государственного университета и с третьего курса был направлен в Московский государственный университет для завершения учебы в этом престижном вузе. С 1968 по 1971 гг. он проходил аспирантуру в ИХФ АН СССР. В 1971 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему: "Регенерация ингибиторов в актах обрыва цепей". Свою научную деятельность Р.Л.Варданян продолжил в том же институте в лаборатории проф. Е.Т.Денисова.

В 1971 г. Варданяном было обнаружено, что в окисляющихся полярных средах ароматические амины (ингибиторы окисления) приводят к усилению хемилюминесценции в этих реакциях. В дальнейшем он теоретически обосновал эти аномалии и предложил способ определения активности ингибиторов в этих процессах. В 1971 г. Р.Л.Варданян был приглашен в Государственный институт полимерных клеев (г.Кирово-Ваван), где под его руководством был разработан ряд новых клеевых композиций (14 авт. свидетельств), часть которых была внедрена в различные отрасли народного хозяйства (автомобильной — г.Тольятти, военной — г.Москва, электронной — г.Зеленоград, целлюлозно-бумажной — г.Вологда) и в быту. В 1975 г. по рекомендации академика С.Мергеляна Варданян

был приглашен в Горисский физико-технический отдел АН Арм.ССР. Руководимая им лаборатория занималась проблемами старения и стабилизации холестерических жидких кристаллов. Полученные им результаты были внедрены в Харьковском институте монокристаллов. Эта лаборатория с 1983 г. была "Головной организацией по установлению гарантийных сроков хранения хим. реактивов и особо чистых веществ". Варданяном был разработан "Ускоренный метод по установлению гарантийных сроков хранения хим. реактивов" — руководящий документ. Он был внедрен в предприятиях "Союзреактива".

В 1984 и 1986 гг. Р.А.Варданян дважды организовал Всесоюзные конференции по жидкофазному окислению органических веществ в Горисе.

В 1986 г. в ИХФ АН СССР (Черноголовка) защитил докторскую диссертацию на тему: "Окисление и стабилизация холестериновых эфиров. Кинетика, механизм, физические свойства". С 1990 г. он работает в Горисском филиале Государственного инженерного университета Армении на должности зав. кафедрой, а с 1996 г. — зам. директора филиала. Здесь он организовал научно-исследовательскую лабораторию, где продолжают работы по созданию новых нетоксичных ингибиторов (стабилизаторов) синтетического и растительного происхождения.

Р.А.Варданян — автор более девяноста научных статей. Под его руководством ряд сотрудников защитил кандидатские диссертации по специальности "Физическая химия и физика".

Поздравляем нашего юбиляра, желаем доброго здоровья и новых творческих успехов.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №1-2, 2000 Химический журнал Армении

СИМПОЗИУМЫ, КОНФЕРЕНЦИИ

С 18 по 20 мая 2000 г. в Ереване состоялась научная конференция "Химическая наука Армении на пороге XXI века", организованная НАН Республики Армения совместно с Национальным фондом науки и передовых технологий.

На конференции обсуждались достижения химической науки в республике и ее ведущих школ на пороге XXI века, пути дальнейшего развития химической науки, ее приоритетные направления, которые соответствуют современным требованиям и могут быть направлены на развитие промышленности, на создание новых современных промышленных процессов.

Конференция показала, что научный потенциал в республике в основном сохранился и пока находится на достаточно высоком уровне. Его надо умело использовать и направлять на решение насущных научно-технических проблем. В этом должна быть заинтересована вся химическая общественность республики.

Были представлены 50 устных и пленарных и около 170 стендовых докладов. Была создана широкая возможность молодым специалистам, аспирантам, а также студентам принять активное участие в работе конференции: представить результаты своих исследований и участвовать в обсуждениях и дискуссиях. Следует отметить, что впервые столь широкомасштабно были представлены стендовые доклады.

Наряду с учеными академических институтов в работе конференции приняли участие ученые вузов, отраслевых институтов и различных научных центров республики. Несмотря на то, что в работе участвовали представители всех профилей многогранной химической науки Армении в целом, тем не менее тематика конференции была ориентирована по следующим наиболее актуальным направлениям:

- динамика и теория химических процессов,
- новые соединения и материалы,
- химические реакции в экстремальных условиях,
- новые химические и металлургические процессы,

- современные физико-химические методы исследований,
- высокоселективные химические процессы и вопросы экологии,
- прикладные проблемы.

Такой подход позволил выявить имеющиеся научные достижения и упущения, оценить научный потенциал республики для его дальнейшего целенаправленного развития.

Было предложено ведущим ученым, проблемному совету по химическим наукам НАН РА определить наиболее актуальные направления дальнейшего развития химической науки республики для эффективного содействия промышленности, разработки новейших и усовершенствования существующих технологий.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Գրիգորյան Գ.Ս., Գրիգորյան Գ.Լ. Գազային ֆազում կոմպլեքսի կոտակման կինետիկական օրինաչափությունները կալիումի քլորիդի մակերևութի վրա ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների քայքայման ընթացքում	3
Կուրսիկյան Տ. Ս., Մարտիրոսյան Գ. Գ., Ղազարյան Ա.Կ., Մադակյան Վ.Ն. Մոլեկուլային թթվածնի դարձելի միացումը մեզո-տետրա-4- պիրիդիլպորֆիրինատոերկաթի(II) ցածրջերմաստիճանային սուբլիմատ- ների կողմից	11

Անօրգանական քիմիա

Խաչատրյան Լ.Ա., Կարախանյան Ս.Ս. Մազնիումի արհեստական հիդրոսի- լիկատի ֆազային փոխարկումները նատրիումի քլորիդի ներկայությամբ տաքացնելիս	18
Խաչատրյան Լ.Ա., Կարախանյան Ս.Ս. Տաքացնելիս մազնիումի ար- հեստական հիդրոսիլիկատի և ֆտորպարունակող միացությունների փոխազդեցություն հետազոտումը	27
Խանամիրյան Ա.Ա. Կենսախեցեղների արտադրություն համար ալյումինի օքսիդի ստացումը	37

Անալիտիկ քիմիա

Գյուլչյան Ն.Օ., Ավագյան Կ.Խ., Եղիազարյան Ա.Ա., Միքայելյան Ջ.Ա., Խաչատրյան Հ.Գ. Ծծմբաթթվական միջավայրում պլատինի (IV) միկրոդրամային քանակների էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը ակրիդինային ներկայությամբ ռիվանոլով	46
Սյրգոյան Ֆ.Վ., Հայրիյան Է.Զ., Միրզոյան Լ.Ա., Օհանյան Ն.Ա. 8- Մոլիբդոգերմանական հետերոպոլիթիթի և աուրամիների կոմպլեքսային ասոցիատները և նրանց ստացման պայմանները	51
Լևոստամյան Լ.Գ., Ստեփանյան Մ.Մ., Գալստյան Գ.Ս. Դիատոմիտային կարծր կրողները, որպես սորբենտներ բեերային միացությունների գազաադսորբցիոմային քրոմատոգրաֆիայի համար	57

Օրգանական քիմիա

Դանագոյան Գ.Գ., Սահակյան Լ.Գ., Փանոսյան Հ.Ա. 4,6-Դիմեթիլ-2- պիրիմիդինիլքացախաթթվի ամիդի վերախմբավորումը տեղակալված 2- մեթիլամինանիկոտինաթթվի ամիդի	63
Պարոնիկյան Ե. Գ., Նորսյան Ա.Ս. 2-Ամինո-1-ացետիլ-5,5-դիմեթիլ-3-ցիան- 4,5,6,7-տետրահիդրոպիրիմիդ(2,3-с)պիրանի(թիոպիրանի)ստացումը	69
Մարկոսյան Ա.Ի., Կուրոյան Ա.Հ., Կարապետյան Կ.Վ. 2-Ալկիլթիո-3- ցիկլոհեքսիլ-4-օքսո-3,4,5,6-տետրահիդրոպիրիմ(բենզո[հ]խինազոլին- 5,1'-ցիկլոալկանների) սինթեզը	74
Խոփույան Վ.Օ., Խաչվանյան Գ.Յու. Չհագեցած ազլակտոնների սինթեզը 1-(ալկիլքսիկարբոնիլօքսի) բենզոտրիագոլի օգտագործմամբ	81
Վալսյանյան Ա.Ս., Շեյրանյան Մ.Ա. 1,2-Բիսմետոքսիկարբոնիլ-4-ացետիլ- 1,2,3,6-տետրահիդրոպիրիդազինի սինթեզը	87
Լիթթայան Հ.Ս., Գրիգորյան Ա.Ջ., Մացոյան Մ.Ս., Քինոյան Ֆ.Ս., Մացոյան Ս.Գ. 1-(α-Ացետօքսիէթիլ) պիրազոլների սինթեզը և թերմիկ ճեղքումը	92

Մեսրոպյան Է.Գ., Համբարձումյան Գ.Բ., Ավետիսյան Ա.Ա., Մարտոյան Ա.Ս. 2-Մերկասպտոբենզոլթիազոլի և 5,5-դիմեթիլ հիդանտոնի նոր ածանցյալ- ների սինթեզը.....	96
Սադաքեյան Շ.Ա., Նալյան Մ.Վ., Սահակյան Լ.Ա., Շադրապյան Ա.Լ. Հալոէտոնների ռեակցիան հիմքերի հետ եթերային, ջրային և սպիրտային միջավայրում	99

Պոլիմերների քիմիա

Խառատյան Վ.Հ., Եղոյան Ռ.Վ., Գրիգորյան Վ.Վ., Զինոյան Փ.Ս., Մա- ցոյան Ռ.Գ. 1- և 2-Մեթիլ-5-վինիլտետրազոլների ռադիկալային պոլիմերացումը ջուր-դիմեթիլֆորմամիդ միջավայրում	105
Դուրգարյան Ա.Հ., Առաքելյան Ռ.Հ., Դուրգարյան Ն.Ա. Պոլիբլորոպրենի հալոքսիդի և պոլի(1-քլոր-2-բուտանոն-1,4-դիլ-համա-2-քլոր-1-բուտեն- 1,4-դիլ)-ի փոխազդեցությունը նատրիումի սուլֆիդի հետ	112
Գզիքյան Ա.Գ., Հակոբյան Մ.Լ., Հայրապետյան Ս.Մ., Հակոբյան Լ.Ա. Կոմպոզիցիոն նյութերում կավիճ-կարբոքսիլատային պոլիմեր փոխազդե- ցության մասին	116
Մառնիշյան Հ.Ա., Համբարձումյան Գ.Վ., Վարժապետյան Ս.Ս. Պոլիացետիլենի էլեկտրաքիմիական հատկությունները.....	124

Քիմիական տեխնոլոգիա

Գրիգորյան Գ.Հ. Ֆոսֆոդիպսի չորացման և ջրազրկման պրոցեսի ուսումնա- սիրությունը	134
---	-----

Նախակներ խմբագրությանը

Սինասյան Վ.Թ., Ներսեսյան Հ.Ա., Խառատյան Ս.Լ., Ղաքիքյան Թ.Ա., Մնացականյան Ռ.Ա. Օքսիդացման սզդեցությունը անցումային մե- տաղների կարբիդների կատալիտիկ ակտիվության վրա.....	144
Դանազուլյան Գ.Գ., Սահակյան Լ.Գ. Պիրիմիդինիումային աղի ենամինային վերախմբավորման ընթացքում էթանոլամինի սզդեցությամբ կատալի- վոլ սմինային հատվածի փոխանակումը.....	148

Նորելյաններ

Բեյլեքյան Ն.Մ.	151
Վարդանյան Ռ.Լ.	154
Միսյոզիումներ, կոնֆերանսներ	156
Կանոններ հեղինակների համար	158

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

<i>Григорян Г.С., Григорян Г.Л.</i> Кинетические закономерности накопления комплекса в газовой фазе при распаде паров пероксида водорода на поверхности хлорида калия	3
<i>Куртиян Т.С., Мартиросян Г.Г., Казарян Р.К., Мадакян В.Н.</i> Обратимая координация диоксида азота низкотемпературными сублиматами мезо-тетра-4-пиридилпорфириножелеза(II).....	11

Неорганическая химия

<i>Хачатрян Л.А., Караханян С.С.</i> Фазовые преобразования синтетического гидросиликата магния в присутствии хлористого натрия при нагревании.....	18
<i>Хачатрян Л.А., Караханян С.С.</i> Исследование взаимодействия синтетического гидросиликата магния с фторсодержащими соединениями при нагревании.....	27
<i>Ханамирова А.А.</i> Получение оксида алюминия для производства биокерамики.	37

Аналитическая химия

<i>Геокачян Н.О., Авакян К.Х., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.</i> Экстракционно-абсорбциометрическое определение микрограммовых количеств платины акридиновым красителем риванолом в сернокислой среде.....	46
<i>Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Оганян Н.А.</i> Комплексные ассоциаты аурамина с 8-молибдодерманиевой гетерополикислотой и условия их получения	51
<i>Арустамова Л.Г., Степанян М.М., Гайбалян Д.С.</i> Диатомитовые твердые носители – сорбенты для газодсорбционной хроматографии полярных соединений	57

Органическая химия

<i>Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Паносян Г.А.</i> Перегруппировка иодметилата амида 4,6-диметил-2-пиримидинилуксусной кислоты в амид замещенной 2-метиламиноникотиновой кислоты	63
<i>Пароникян Е.Г., Норавян А.С.</i> Новый путь синтеза 2-амино-1-ацетил-5,5-диметил-3-циан-4,5,6,7-тетрагидропирроло(2,3-с)пирана(тиопирана) ...	69
<i>Маркосян А.И., Куроян Р.А., Карапетян К.В.</i> Синтез 2-алкилтиозамещенных-4-оксо-3-циклогексил-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо[h]хиназолин-5,1'-циклоалканов)	74
<i>Топузьян В.О., Хачванкян Г.Ю.</i> Синтез ненасыщенных азлактонов с применением 3-алкоксикарбонилбензотриазол-1-оксидов	81
<i>Вартанян Р.С., Шейранян М.А.</i> Синтез 4-ацетил-1,2-бисметоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиридазина.....	87
<i>Аттарян О.С., Григорян А.Дж., Мацолян М.С., Киноян Ф.С., Мацолян С.Г.</i> Синтез и пиролиз 1-(α -ацетоксиэтил)пиразолов	92
<i>Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Мартоян А.С.</i> Синтез новых производных 2-меркаптобензотиазола и 5,5-диметилгидантоина	96

<i>Сагателян Ш.А., Наян М.В., Саакян Л.А., Шахбатьян А.Т.</i> Реакция галозтонов с основаниями в различных средах.....	99
--	----

Химия полимеров

<i>Харатьян В.Г., Егоян Р.В., Григорян В.В., Киноян Ф.С., Мацоян С.Г.</i> Радикальная полимеризация 1- и 2-метил-5-винилтетразолов в воднодиметилформамидной среде	105
<i>Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А.</i> Взаимодействие эпоксицианового полихлоропрена и поли(1-хлор-2-бутанон-1,4-диол-со-2-хлор-1-бутен-1,4-дила) с сульфидом натрия	112
<i>Гзырян А.Г., Акопян М.Л., Айрапетян С.М., [Акопян Л.А.]</i> О взаимодействии мел-карбоксилатный полимер в композиционных материалах.....	116
<i>Матнишян А.А., Амбарцумян Г.В., Варжапетян С.М.</i> Электрохимические свойства полиацетилена.....	124

Химическая технология

<i>Григорян Г.О.</i> Исследование процесса сушки и дегидратации фосфогипса во вращающейся печи	134
--	-----

Письма в редакцию

<i>Минасян В.Т., Нерсисян Г.А., Харатьян С.Л., Гарибян Т.А., Мнацаканян Р.А.</i> Влияние окисления на каталитическую активность карбидов переходных металлов.....	144
<i>Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г.</i> Обмен аминного фрагмента, протекающий под действием этаноламина, в процессе енаминовой перегруппировки пиримидиниевой соли.....	148

Юбилей

<i>Бейлерян Н.М.</i>	151
<i>Варданян Р.Л.</i>	154
Симпозиумы, конференции	156
Правила для авторов	158

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Grigorian G.S., Grigorian G.L.</i> The kinetic regularities of complex accumulation in the gas phase under the decomposition of hydrogen peroxide vapour on the surface of potassium chloride.....	3
<i>Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Kazaryan R.K., Madakyan V.N.</i> Reversible dioxygen binding by the low-temperature sublimated layers of <i>meso</i> -tetra-4-pyridylporphyrinatoiron(II).....	11

Inorganic Chemistry

<i>Khachatryan L.A., Karakhanyan S.S.</i> Phases transformation of synthetic magnesium hydrosilicate heated in the presence of sodium chloride.....	18
<i>Khachatryan L.A., Karakhanyan S.S.</i> Investigation of interaction between the synthetic magnesium hydrosilicate and the fluorocontaining compounds on heating.....	27
<i>Khanamirova A.A.</i> A method of preparation of aluminum oxide for bioceramics production.....	37

Analytic Chemistry

<i>Geokhchian N.O., Avagian K.Kh., Eghiazarian A.A., Mickaelian J.A., Khachatryan A.G.</i> Extraction-absorptiometric determination of platinum microgram amounts in sulfuric acid medium using ryvanol acridinic dye	46
<i>Mirzoyan F.V., Hairiyan E.Kh., Mirzoyan L.A., Ohanyan N.A.</i> Complex associates of 8-molybdo-germanic heteropolyacid with auramine and conditions for quantitative preparation.....	51
<i>Arustamova L.G., Stepanyan M.M., Gaibakyan D.S.</i> Diatomite type solid carriers as sorbents for gas adsorption chromatography of polar compounds.....	57

Organic Chemistry

<i>Danagulyan G.G., Sahakyan L.G., Panosyan H.A.</i> Rearrangement of iodomethylate of 4,6-dimethyl-2-pyrimidinylacetic amide into amide of substituted 2-methylaminonicotinic acid.....	63
<i>Paronikyan E.G., Noravyan A.S.</i> Synthesis of 2-amino-1-acetyl-5,5-dimethyl-3-cyano-4,5,6,7-tetrahydropirrol(2,3-c)pyran (thiopyran).....	69
<i>Markosyan A.I., Kuroyan R.H., Karapetyan K.V.</i> Synthesis of 2-thiosubstituted-3-cyclohexyl-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrospiro(benzo[h]quinazoline-5,1'-cycloalkanes).....	74
<i>Topuzyan V.O., Khachvankyan G.Yu.</i> Synthesis of unsaturated azlactones by the 3-alkoxycarbonylbenzotriazol-1-oxides.....	81
<i>Vartanian R.S., Sheyranian M.A.</i> The synthesis of 4-acetyl-1,2-bismethoxycarbonyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazine.....	87
<i>Aitanyan H.S., Griroryan A.J., Matsoyan M.S., Kynoyan F.S., Matsoyan S.G.</i> Synthesis and pyrolysis of 1-(α -acetoxyethyl)pyrazoles.....	92
<i>Mesropyan E.C., Hambartsoumyan G.B., Avetissyan A.A., Martoyan A.S.</i> Synthesis of new derivatives of 2-mercaptobenzothiazole and 5,5-dimethylhydantoin.....	96

<i>Saghatelian Sh.A., Nalian M.I., Sahakian L.A., Shakhbatian A.L.</i> The reaction of haloethons with bases in etheric, aqueous and alcoholic media.....	99
---	----

Polymeric Chemistry

<i>Kharatyan V.H., Egoyan R.V., Grigoryan V.V., Kinoyan F.S., Matsoyan S.G.</i> Radical polymerization of 1- and 2-methyl-5-vinyltetrazoles in water-dimethylformamide solutions.....	105
<i>Durgaryan A.H., Arakelyan R.H., Durgaryan N.A.</i> Reaction of epoxidized polychloroprene and poly(1-chloro-2-butanon-1,4-diyl-co-2-chloro-1-buten-1,4-diyl) with sodium sulfide.....	112
<i>Gziryan A.G., Hakopyan M.L., Hayrapetyan S.M., Hakopyan L.A.</i> About interaction of chalk-carboxylated polymer in composites.....	116
<i>Matnishyan H.A., Hambartsumyan G.V., Varzhapetyan S.M.</i> Electrochemical properties of polyacetylene.....	124

Chemical Technology

<i>Grigoryan G.H.</i> Phosphogypsum drying and dehydration in rotation drier having longitudinal blades and transversal diaphragm.....	134
--	-----

Letters to the editor

<i>Minasyan V.T., Nersesyan G.A., Charatyan S.L., Garibyan T.A., Mnatsakanyan R.A.</i> The influence of oxidation on the catalytic activity of transition metal carbides.....	144
<i>Danagulyan G.G., Sahakyan L.G.</i> Exchange of the amine fragment proceeding under the action of ethanolamine in the process of enamine rearrangement of pyrimidinium salt.....	148

Anniversaries

<i>Beyleryan N.M.</i>	151
<i>Vardanyan R.L.</i>	154

Symposiums, Conferences	156
--------------------------------------	-----

Rules for Authors	158
--------------------------------	-----

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 приложением 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".