

Издается с 1947 г.

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

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

ԽՐԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵԳԻԱ

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

ԽՐԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՆՈՅԱՆ Ռ.Հ., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВETISЯН А.А., БАБАЯН Г.Г., БАБАЯН С.Г., ГАЙБАКЯН Д.С., ГЕВОРКЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ДОВЛАТЯН В.В., КАРАХАНИЯН С.С., КУРОЯН Р.А., МАТНИШЯН А.А., НОРАВЯН А.С., СУКИАСЯН А.Г.

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

EDITORIAL BOARD

BADANYAN Sh.H., GRIGORYAN G.H., GRIGORYAN S.G. (executive editor), GULNAZARYAN A.Kh., 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., KUROYAN R.H., KARAKHANYAN S.S., MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

*Редакционная коллегия выражает глубокую благодарность
Сагияну А.С. за финансовую поддержку журнала.*

© Издательство “Титутюн” НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 2001

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №1–2, 2001 Химический журнал Армении

МАНВЕЛ ГАРЕГИНОВИЧ МАНВЕЛЯН



Исполнилось 85 лет со дня рождения крупного ученого, организатора науки, академика Манвела Гарегиновича Манвеляна.

М.Г. Манвелян относится к числу тех ученых Армении, которые создали свою научную школу и заложили основы для дальнейшего развития науки в нашей республике. М.Г. Манвелян обладал необычной способностью по созданию новых направлений в химии и технологии силикатов и по доведению начатых исследований до внедрения в производство.

Известно, что до настоящего времени основным сырьем для получения алюминия является глинозем, получаемый переработкой бокситов. Ограниченность запасов последних в бывшем СССР вынудила в послевоенные годы изыскивать новые сырьевые ресурсы для производства этого стратегического и важного металла. Еще в 1948 г. М.Г. Манвеляном было получено первое авторское свидетельство по методу комплексной переработки бедных глинозёмом горных пород, а именно нефелиновых сиенитов, приводящей к глинозему и другим продуктам. Эта работа была начата М.Г.Манвеляном еще до Отечественной войны, и он посвятил этому делу всю свою жизнь. Отсутствие в мировой практике подобного метода поставило перед ним новые задачи не только по исследованию теоретических основ протекающих процессов, но и нахождению областей

применения сопутствующих продуктов, таких, как гидросиликаты натрия, кальция, ереваниты и др.

В 1957 году усилиями М.Г. Манвеляна был организован Институт химии при СНХ Арм. ССР, который в последующие годы после ряда ведомственных переподчинений перешел в систему АН республики (ныне Институт общей и неорганической химии с опытным заводом НАН РА, носящий имя М.Г. Манвеляна). С первых дней организации института и до 1975 г. М.Г.Манвелян был его директором и сумел за короткий промежуток времени собрать вокруг себя и вырастить высококвалифицированные кадры, которые стали основным ядром научной школы химиков-неоргаников Армении.

Результаты проведенных в институте исследований стали достоянием широкого круга специалистов: технологов, силикатчиков, металлургов всего бывшего Союза. Наряду с Ленинградом и Алма-Атой Ереван стал одним из ведущих центров по исследованию химии и технологии глинозема. Метод комплексной переработки нефелиновых сиенитов по схеме М.Г. Манвеляна вошёл в учебники и монографии.

М.Г. Манвелян особое место отводил внедрению новых разработок в производство. Благодаря его усилиям впервые в бывшем Союзе были внедрены технологии получения девятиводного метасиликата натрия, гидросиликата кальция, чистого диоксида кремния, фильтровального порошка "Арагац" и субстрата из перлита.

На основании проведенных исследований в Институте химии и его опытном заводе многими проектными институтами бывшего Союза (Ленгипрохим, Гипроцемент, Гипроалюминий, Уралгипрохим и др.) было спроектировано и начато строительство крупнейшего Разданского горно-химического комбината, не имеющего аналога в мировой практике. При осуществлении комплексной переработки нефелиновых сиенитов по схеме М.Г. Манвеляна с учетом производства сопутствующих продуктов Разданский горно-химический комбинат в перспективе имел высокие техникоэкономические показатели.

Под руководством М.Г. Манвеляна в Институте общей и неорганической химии АН Арм.ССР велись работы по изысканию областей применения новых силикатных материалов. Было показано, что гидрометасиликат натрия является эффективным средством для отбеливания тканей, хорошим антисептическим средством, флотационным агентом. В бытовой химии он нашел применение в рецептурах моющих средств, в машиностроении – в качестве обезжиривающего агента и т.д. На основании калиевого ереванита был получен высококачественный свинцовый хрусталь, на базе которого был построен Арзнинский завод "Армхрусталь". В дальнейшем в институте удалось решить ряд важных вопросов по получению особо чистого диоксида кремния разных модификаций, удовлетворяющих требованиям производства кварцевого

стекла для электронной и электротехнической промышленности, а также для варки оптического стекла. Разработана технология получения чистого синтетического волластонита переработкой белитового шлама в самостоятельное высокопрочное вяжущее, приводящее к дальнейшему резкому улучшению экономических показателей комплексной переработки нефелиновых сиенитов.

Идеи М.Г. Манвеляна по получению глинозема из низкоконцентрированного алюминиевого сырья были подхвачены в различных регионах бывшего Союза, а также за рубежом. На основании испытаний, проведенных на опытном заводе института, были выданы исходные данные для проектирования соответствующих заводов по переработке украинских мариупулитов, хвостов нефтеперерабатывающих заводов Болгарии, таджикских нефелинов, титанового сырья Коми АССР и бурятских сынныритов.

М.Г. Манвелян проводил также комплексные исследования по использованию местных сырьевых материалов в разных отраслях промышленности. Широко известны его работы по применению горных пород Армении (кварцитов, пемзо-перлитовых пород, туфов, глин, вулканических шлаков и др.) для варки стекол, изготовления керамических и др. изделий. Еще в начале 50-ых годов им была организована группа стекла в Институте химии с целью решения сырьевых и энергетических вопросов производства электроколбочного стекла для строящегося Ереванского электролампового завода. Эта группа в дальнейшем переросла в отдельный институт (ныне НПП материаловедения), который внес весомый вклад в дело разработки и внедрения электростекловаренных печей. Созданный М.Г. Манвеляном Институт общей и неорганической химии АН Армении послужил базой для создания ряда лабораторий и филиалов в различных ведомствах, некоторые из которых, несмотря на тяжёлые условия, функционируют и в наши дни.

Памятью академику М.Г. Манвеляну могут служить созданный им Институт общей и неорганической химии НАН РА, носящий его имя, многочисленные инженерные и научные кадры, работающие в различных учреждениях республики и за ее пределами, огромное научное и научно-техническое наследство, оставленное им по эффективному использованию нерудного минерального сырья нашей республики.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **54, 1 1–2, 2001** Химический журнал Армении

НЕФЕЛИНОВЫЕ СИЕНИТЫ

(к 85-летию академика М. Г. Манвеляна)

В конце 30-х гг. по предложению проф. Л.А.Ротиняна группа молодых химиков, работавших в Геологическом управлении Армении, в составе М.Г.Манвеляна, Г.Т.Галфаяна и А.Г.Канканяна начала проводить исследования по разработке технологии, которая дала бы возможность рационально перерабатывать нефелиновые и псевдолейцитовые сиениты открытого в 1934 г. В.Н.Котляром Тежсарского месторождения, имеющего огромные запасы сырья. В дальнейшем была создана небольшая группа во главе с М.Г.Манвеляном, которая около 20 лет, уже в составе Института химии АН Арм.ССР, занималась проблемой комплексной переработки нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов Армении.

Нефелиновые сиениты представляют собой сложную горную породу, основными составными частями которой являются калий-натриевые полевые шпаты, нефелин и продукты его превращений и в меньших количествах плагиоклаз и роговая обманка.

Перед М.Г.Манвеляном и возглавляемым им институтом была поставлена задача разработать способ извлечения из нефелиновых и псевдолейцитовых пород сиенитов все составляющие компоненты в виде полезных продуктов.

В 1948 г. М.Г.Манвеляном было получено авторское свидетельство на способ обогащения глиноземом щелочных нефелиновых сиенитов и псевдолейцитовых пород автоклавной обработкой щелочным раствором при температурах 165°C, приводящей к гидросиликатам калия и натрия и щелочно-кремнеземистому раствору. После подтверждения оригинальности разработанного способа коллектив научных сотрудников под руководством М.Г.Манвеляна перешел к дальнейшей переработке получаемых щелочно-кремнеземистых растворов и гидроалюмосиликатов калия и натрия. Основной целью было извлечение из породы и получение качественного глинозема, пригодного для алюминиевой промышленности, в частности, для обеспечения Канакерского алюминиевого завода. К разрабатываемой технологии предъявлялись определенные требования: она должна была быть безотходной и осуществляться в замкнутом щелочном цикле. В 50-х гг. был пущен в эксплуатацию Опытный глиноземный завод (ОГЗ) при Каназе,

который затем был передан созданному Научно-исследовательскому институту химии при Совнархозе АрмССР. Это позволило коллективу института перейти от лабораторных и крупнолабораторных исследований к проверке способа в полужаводских условиях на ОГЗ. Полученные данные легли в основу проекта Разданского горно-химического комбината (РГХК).

Таким образом, была разработана технология комплексной переработки высококремнистых пород типа нефелиновых сиенитов, не имеющая аналогов в мировой практике. Для внедрения разработанной технологии необходимо было обосновать возможность использования продуктов, получаемых по этому способу, в народном хозяйстве. Эта задача была успешно решена и для целого ряда продуктов, получаемых при переработке нефелиновых и псевдолейцитовых пород, были предложены возможные области их применения: глинозем – в основном как сырье для получения металлического алюминия электролитическим способом на Кавказе, а излишек – для производства высокоглиноземистых огнеупоров; белитовый шлам – как основной компонент для производства портланд-цемента высоких марок, который должен был быть полностью реализован в цементной промышленности Армении, в основном на построенном Разданском цементном заводе; метасиликат натрия, а также ранее не описанные двойные гидросиликаты натрия и калия, получаемые из щелочно-кремнеземистых растворов, с разнообразными областями применения. Метасиликат натрия – отличное моющее и обезжиривающее средство, он может быть применен для флотации в цветной металлургии и в синтезе новых силикатных материалов; метасиликат кальция – как пигмент в лакокрасочной промышленности, в производстве искусственной кожи и микропористой подошвы, в качестве стабилизатора в производстве изопренового каучука, как добавка к химическим удобрениям для предотвращения комкования, в производстве белого и цветных декоративных цементов, эмалей, в качестве заменителя дефицитных талька, борита, ламповой сажи; белая сажа – как наполнитель в кабельном, шинном, резино-техническом производствах, заменитель дорогой дефицитной искусственной белой сажи; поташ – широко используемый в народном хозяйстве продукт, успешно используемый в производстве калиевых удобрений, калиевых стекол, мыла и др.; ереваниты – стекольное сырье высшего класса, может быть использовано в производстве колб, электрических и люминесцентных ламп, листового, зеркального и увиолевого стекол, лабораторной, парфюмерной посуды, хрусталя, стекловолокна и технических тканей; аморфный кремнезем может быть использован в качестве заменителя редкого и дорогого горного хрусталя, в производстве люминофоров, оптических, кварцевых и специальных стекол, а также других важных изделий.

Таков неполный перечень областей применения продуктов, получаемых при переработке нефелиновых и псевдолейцитовых пород

Армении по способу М.Г.Манвеляна. Имеется также возможность развития новых производств на базе разработанной технологии.

Способ Манвеляна прошел проверку на Опытном глиноземном заводе и получил одобрение ряда ведущих научно-исследовательских институтов СССР, таких, как ВАМИ, Гипроалюминий, Гипрохим, Гипроцемент и др. В 1958 г. был решен вопрос внедрения процесса комплексной переработки нефелиновых сиенитов Тежсарского месторождения в промышленность, и в 1958-1960 гг. было начато строительство РГХК, в первую очередь, цементного завода. Параллельно началось строительство Бюрегаванского завода тарного и сортового стекол, Апаранского завода чистящих порошков. Эти заводы вступили в эксплуатацию и частично эксплуатируются и в настоящее время.

Таким образом, группа из трех человек, возглавляемая в 30-х гг. М.Г.Манвеляном, превратилась в 50-е годы в отдел в составе Института химии АН АрмССР, в 60-е годы – в Научно-исследовательский институт химии, а в 70-е годы – в Институт общей и неорганической химии АН АрмССР. Разработанная коллективом института оригинальная технология была опробована не только на породах Армении, но и в Бурятии, Болгарии, Коми и т.д. Сотрудниками института были получены десятки авторских свидетельств, опубликованы сотни научных статей и несколько монографий. Институт общей и неорганической химии стал одним из крупнейших центров СССР по вопросам получения и изучения свойств гидросиликатов, сложных силикатных систем, разработки технологий переработки различных горных пород способом химического обогащения, получения глинозема из калиевых алюминатных растворов и высококачественного сырья для стекольной промышленности, электроварки стекол. С мнением института считались как в СССР, так и за рубежом. Он был организатором всесоюзных и республиканских совещаний. Сотрудники института активно участвовали в работе всесоюзных и международных конференций.

Аппаратурное оформление всей технологии осуществлялось такими крупнейшими специалистами, как член-корр. АН АрмССР А.М.Гаспарян и к.т.н. Г.А.Гаспарян. А.М.Гаспаряном впервые был разработан и внедрен непрерывно действующий узел химического обогащения породы под высоким давлением для агрессивных и неоднородных систем. Г.А.Гаспарян сконструировал и смонтировал оригинальный пульпонасос “Сона” и, будучи главным инженером ОГЗ, активно участвовал в оформлении технологических процессов строящегося Опытного глиноземного завода.

Все научно-исследовательские работы по вопросу химического обогащения пород проводились под непосредственным руководством М.Г.Манвеляна. Разработчиками соответствующих узлов были ученики и сотрудники Манвеляна – ведущие специалисты института: д.х.н. Г.Г.Бабаян, к.х.н. Г.О.Григорян, к.х.н. А.А.Ханамирова, к.т.н. М.А.Сафарян, д.х.н. С.Г.Бабаян, акад. НАН РА К.А.Костанян, д.т.н. С.С.Караханян и др.

В дальнейшем под руководством лучших представителей созданной М.Г.Манвеляном научной школы были основаны новые научно-исследовательские центры: Институт электровакуумного стекла (позже Институт материаловедения) (акад. НАН РА К.А.Костанян), сыгравший большую роль во внедрении электроварки стекол в промышленность СССР; Химико-технологический институт (д.х.н., проф. С.Г.Бабаян), разработавший и внедривший ряд способов получения особо чистых веществ, высококачественных сорбентов и технологию комплексной переработки диатомитов Джрадзорского месторождения; Отраслевая лаборатория редких и рассеянных элементов МЦМ СССР при Ереванском государственном университете (д.х.н., проф. Г.Г.Бабаян), разработавшая и внедрившая технологию комплексной переработки тонких конверторных пылей на Алавердском медно-химическом комбинате, бесцианистого извлечения золота в опытно-промышленном цехе Араратского ЗИФ и проводившая новый этап исследований в области технологии силикатов в НПО “Камень и силикаты”; Научно-производственное подразделение “Каназит” (к.т.н. Г.С.Мелконян), разработавшее и внедрившее комплексную переработку перлита на Опытном заводе “Каназит” в жидкое стекло, чистящие порошки и высококачественное стекольное сырье.

В Институте общей и неорганической химии АН Армении, возглавляемом после М.Г.Манвеляна в течение 20 лет д.х.н. С.С.Караханяном, продолжаются плодотворные исследования в области различных проблем неорганической химии и переработки нерудного сырья.

Исходя из сказанного очевидно, что проблема переработки нефелиновых сиенитов Армении не только остается актуальной, но и приобретает особую важность в условиях современной Армении.

Доктор хим. наук, профессор,
академик ИАА и МИА,
заслуженный деятель науки

Г. Г. Бабаян

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **54, №1–2, 2001** Химический журнал Армении

УДК 553.492.4.004.14

**О ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ ПРАКТИЧЕСКОГО
ПРИМЕНЕНИЯ НЕФЕЛИНОВЫХ И ПСЕВДОЛЕЙЦИТОВЫХ СИЕНИТОВ
АРМЕНИИ**

А. А. ХАНАМИРОВА

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

Поступило 9 X 1998

В Армении имеется богатейшее Тежсарское месторождение высокоглиноземистого сырья – нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов, которое признано уникальным по составу и структуре слагающих его пород и по морфологическим особенностям [1,2]. Для этих пород академиком М.Г.Манвеляном был разработан оригинальный способ комплексной переработки, после чего месторождение было разведано в качестве сырьевой базы Разданского горно-химического комбината. При переработке тежсарских пород Армения в течение многих десятилетий могла бы производить ценнейшие материалы – глинозем, различные силикатные и щелочные продукты, если бы в 1978 г. не было принято решение “о нецелесообразности” завершения строительства комбината. В условиях “рыночной экономики” восстановить в Армении производство перечисленных продуктов по способу Манвеляна является трудно разрешимой задачей, но около 2 млрд. т уникальных нефелиновых пород – это национальное достояние Республики и оно заслуживает значительно большего внимания, чем ему до сих пор уделялось.

Нефелиновые и псевдолейцитовые породы Тежсара состоят в основном из калиевых и натриевых алюмосиликатов (ортоклаза и микроклина $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, лейцита $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, альбита $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, нефелина $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). По составу они напоминают полевые шпаты, но имеют ряд своеобразных особенностей: повышенное содержание калиевой щелочи, легкая разлагаемость слабыми кислотами с выделением кремнезема в виде золя, способность к обменным реакциям при спекании

или сплавлении с различными реактивами, усваиваемость кислыми почвами.

Химический состав и свойства нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов Армении определяют многообразие отраслей, в которых они могут быть успешно и экономично использованы без сложной предварительной обработки или после обычной мокрой магнитной сепарации (керамическая, стекольная, кожевенная, резинотехническая, бумажная, текстильная, деревообрабатывающая, основная химическая, агрохимическая и др.).

Из ставших традиционными в мировой практике областей применения нефелиновых и псевдолейцитовых пород остановимся на четырех, которые могут представлять интерес для современной Армении.

1. Керамическая и стекольная промышленность

Нефелиновые и псевдолейцитовые сиениты Тежсара представляют собой удачное сочетание керамико- и стеклообразующих оксидов, их составы близки к составам различных керамических и стекольных изделий (табл.) [3-5].

Таблица

Сравнение химических составов нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов Армении и некоторых керамических и стекольных изделий

Вид сырья или изделия	Химический состав, масс.%					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO + MgO
Нефелиновый сиенит	54,4	22,4	4,0	4,3	8,6	3,5
Псевдолейцитовый сиенит	55,1	22,2	3,6	1,2	11,5	3,3
Фарфор для высоковольтных изоляторов	70,0	22,0	—	6,5		1,0
Глазурь для фарфора	75,0	15,0	—	—	10,0	—
Фаянс магниальный	45,1	15,8	0,7	0,6		37,3
Бутылочное стекло	60,2	14,9	—	—	9,1	13,3
Шоттовское стекло	39,6	20,0	—	—	10,0	—

Как видно, фарфор, фаянс, глазурь, стекло могут быть получены одним процессом обжига шихты, состоящей из 50-90 масс.% нефелинового или псевдолейцитового сиенита и недостающего количества тех или иных оксидов в виде имеющихся в Армении пород – глины, перлита, доломита, кварца. Технология применения нефелиновых пород вместо полевых шпатов – классического плавня в керамической и стекольной промышленности – была разработана советскими учеными [6,7]. Эти работы способствовали практическому освоению нефелиновых сиенитов в США, Канаде, Норвегии [8-10], в которых организовано промышленное крупномасштабное производство высококачественного просвечивающего

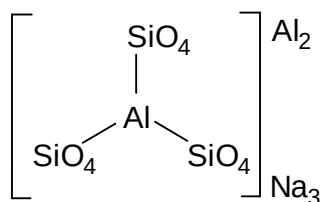
фарфора, фарфора для электрических изоляторов и зубных протезов, керамических плиток, санитарных эмалированных изделий, плоского стекла из шихт, содержащих до 90 масс.% нефелиновых сиенитов. В 70-90-е годы и за рубежом, и в СССР разработано большое количество оригинальных технологий изготовления из шихт, содержащих нефелиновые сиениты, пустотелых, крупноразмерных, кислотоупорных, глазурованных и других фарфоровых и керамических изделий, темно-зеленого и другого стекла [11-16].

Широкое применение нефелиновых сиенитов в керамической и стекольной промышленности объясняется тем, что в сравнении с полевыми шпатами они имеют ряд преимуществ: у нефелиновых сиенитов более низкая температура плавления (1180°C), чем у полевых шпатов ($1250-1300^{\circ}\text{C}$), и больший интервал между температурами плавления и спекания, они лучше реагируют с другими компонентами керамической и стекольной шихты, обладают лучшей флюсующей способностью и способностью к обменным реакциям с различными соединениями, чем полевые шпаты, что позволяет вести обжиг шихты при более низкой температуре [7]. Повышенное содержание калиевой щелочи в составе сиенитов Армении особенно важно, т.к. микроклин и лейцит являются основными флюсующими минералами, а повышенное содержание K_2O в стеклофазе электроустановочного и высоковольтного изоляторного фарфора способствует улучшению его показателей – уменьшению диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости, повышению вязкости и удельного объемного электрического сопротивления, уменьшению способности к старению [5,17].

2. Кожевенная промышленность

Для получения высококачественной кожи из шкуры животных ее необходимо подвергнуть дублению [18]. Дубящее действие неорганических соединений зависит от способности иона металла образовывать комплексы, а также от его стремления к адсорбционному и электростатическому взаимодействию, а затем к прочному химическому связыванию с функциональными группами белковых молекул дермы, составляющей основу соединительной ткани животных [18].

В отличие от труднорастворимых полевых шпатов нефелиновые породы полностью разлагаются слабыми кислотами на холоду с образованием прозрачного раствора, который через несколько часов превращается в золь. Н.В.Белов предложил использовать такой золь для дубления кожи [6]. Основываясь на созданной Брэггом рентгенометрической картине строения нефелина, Белов представил единицу этой структуры в виде $\text{Na}_3\cdot\text{Al}_3\cdot\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (умножением эмпирической формулы нефелина на 1,5):



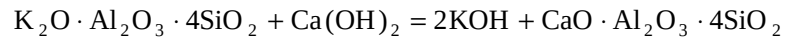
По мнению Белова, характерный для нефелина, стоящий в квадратных скобках комплекс и является дубящим агентом. При взаимодействии нефелина с кислотами с ними в первую очередь реагируют Al и Na, находящиеся вне комплекса как более подвижные и реакционноспособные, а затем Al и Si, находящиеся внутри комплекса. Заводские испытания нефелиновых сиенитов в качестве дубителя кожи дали положительные результаты: полученные кожа, подошва и стелечный материал были высокого качества и имели сопротивление разрыву 40 МПа, кожа отличалась белым цветом и допускала все заключительные операции, подобно хромовой коже [6]. Нефелиновое дубление способствует уменьшению деформируемости кожи при механических воздействиях и сушке, повышению ее термостойкости и увеличению прочности в обводненном состоянии.

3. Сельское хозяйство

Нефелиновые и псевдолейцитовые сиениты могут применяться в сельском хозяйстве в качестве бесхлорных калийных удобрений без какой-либо предварительной обработки, т.к. они снижают кислотность почв и вносят в них, в отличие от полевых шпатов, калиевую щелочь в легко усваиваемой растениями форме. Было показано [19], что при введении в известковые и кислые почвы лейцита калий вытесняется известью и затем усваивается растениями. Испытания показали, что урожай овса, ячменя, гречихи, льна значительно повышается на почвах, в которые внесены нефелиновые сиениты. При этом нерастворимость нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов в воде исключает загрязнение ими грунтовых вод, а бесхлорный характер удобрений делает их незаменимыми при выращивании хлорофобных культур (винограда, картофеля, ячменя, цитрусовых), повышает их качество и урожайность. На примере тонкоизмельченных лейцитовых пород Западной Сибири было показано [20], что они по своему влиянию на урожай не уступают стандартным калийным удобрениям для почв с различным агрохимическим характером и для различных сельскохозяйственных культур, а в смеси с фосфатами лейцитовые породы образуют комплексное удобрение длительного действия [21].

4. Получение калиевой щелочи

На свойстве лейцитов и псевдолейцитовых пород легко реагировать с известью основан сравнительно простой способ извлечения из них дорогой и дефицитной калиевой щелочи [19]. По этому способу тонкоизмельченная лейцитовая или псевдолейцитовая порода при нагревании перемешивается с известковым молоком, в результате чего почти вся калиевая щелочь вытесняется из породы известью с образованием раствора, содержащего 100-200 г/л КОН:



Из нефелиновых и псевдолейцитовых пород Армении могут быть получены жидкое стекло, силикагель, квасцы, искусственный криолит, пермутит и сульфат алюминия (в качестве коагулянтов для очистки воды), калиевая и натриевая селитра, синяя краска ультрамарин и другие продукты; ткани и дерево, пропитанные раствором нефелиновых сиенитов в кислотах, приобретают свойства водонепроницаемости и огнестойкости.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԹԵԺՄԱՐ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՆԵՖԵԼԻՆ ԵՎ ՊՍԵՎԴԼԵԻՑԻՏ ՄԻՆԵՐԱԼՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՈՒՂՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ

Նեֆելին և պսևդոլեյցիտ սիենիտների Թեժմարի հանքավայրը հանքապարների բաղադրությամբ, կառուցվածքով, հումքի պաշարով (2 մլրդ. տ.) լինելով եզակի՝ հանդիսանում է Հայաստանի ազգային սեփականությունը և արժանի է պատշաճ ուշադրության: Նշված են Հայաստանի նեֆելին և պսևդոլեյցիտ սիենիտների տարբեր ասպարեզներում կիրառման գործնական ճանապարհները, որոնք համաշխարհային պրակտիկայում համարվում են ավանդական խեցեգործական, ապակեգործական, կաշվի, փայտամշակման, ռետինատեխնիկական, ագրոտեխնիկական բնագավառները: Հայաստանի նեֆելին և պսևդոլեյցիտ սիենիտները ներկայացնում են հեռանկարային հումք նաև քիմիական նյութերի լայն կոմպլեքսի ստացման համար (հեղուկ ապակի, շիբ, սիլիկաժել, բորակ, կրիոլիտ, պերմուտիտ, ուլտրամարին), որոնք կարող են օգտագործվել ժողովրդական տնտեսության տարբեր բնագավառներում:

THE TRNDS IN USE OF NEPHELINE AND PSEUDO-LEUCITE SYENITES OF ARMENIA

A. A. KHANAMIROWA

Vast deposits (2 milliard t.), of Nepheline and pseudo-leucite syenites of Tejsar is considered unique by its composition and structure. Its truly can be considered as a national property of Armenia and requires due attention.

There are many fields for practical application of nepheline and pseudo-leucite syenites of Armenia as our investigations attest. Conventionally, they are used in ceramic, glass, tanning, woodworking, textile, rubber technical, and agrochemical and other fields.

Nepheline and pseudo-leucite syenites rocks are considered perspective for the production of broad range of chemical products (liquid glass, alums, silicagel, cryolite, permutits, saltpeter, ultramarine).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Данциг С.Я., Андреева Е.Д., Пивоваров В.В. Нефелиновые породы – комплексное алюминиевое сырье. М., Недра, 1988, с. 190.
- [2] Yagi K. (Japan), Gupta A. (India) Породообразующие минералы. М., Наука, 1981, с. 198.
- [3] Химия и технология глинозема / Труды Всесоюз. совещ., 21-30 сент. 1960 г., Ереван, Изд. НТИ СНХ Арм.ССР, 1964, с. 532.
- [4] Стекло. Справочник (под ред. Н.М.Павлушкина). М., Стройиздат, 1973, с. 487.
- [5] Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Костюков Н.С., Пирогов К.С. Технология электрокерамики. М., Энергия, 1971, с. 224.
- [6] Хибинские апатиты. Сб. III, Л., Гостехиздат (под общ. ред. акад. А.Е.Ферсмана), 1931, с. 318.
- [7] Сырьевые ресурсы тонкокерамической промышленности СССР и пути ее использования / Труды совещ. по керамическому сырью, апрель 1946, М.-Л., Изд. АН СССР, 1948, с. 380.
- [8] Кононова В.А. Нефелиновое сырье. М., Наука, 1978, с. 152.
- [9] Ash D.R. // Mining. Eng. (USA), 1985, v. 35, №5, p. 477.
- [10] Potter M.J. // Mining. Eng. (USA), 1998, v. 50, №6, p. 37.
- [11] Пат. Великобритании №861207, 1961 г.
- [12] Пат. Франции №2, 087, 196, 1971 г.
- [13] Авт. свид. СССР: №N°444756, 1974 г., 617433, 1979 г., 771061, 1980 г., 810638, 1981 г.
- [14] Попенко Г.С., Рыщенко М.И., Лисачук Г.В., Олефиренко Н.Г. // Стекло и керамика, 1990, №12, с. 9.
- [15] Медведковский Е.Я., Харитонов Ф.Я. // Стекло и керамика, 1990, №12, с. 10.
- [16] Simonyan J.S., Knyazyan N.B., Harutyanyan N.M., Kostanyan K.A. // 18th Intern. Congr. Glass, July 5-10, 1998, San Francisco, USA, p. 1003.
- [17] Магидович В.И. // Разведка и охрана недр, 1963, №12, с. 9.
- [18] Химия и технология кожи и меха (под ред. проф. И.П.Страхова). М., Легкая индустрия, 1979, с. 504.
- [19] Manschke R. // Erz und Kohle, 1927, H. 24, S. 55.
- [20] Бгатов В.И., Прусевич А.М., Манвелян М.Г. Новые небокситовые виды глиноземного сырья. М., Наука, 1982, с. 43.
- [21] Никифоров К.А., Хантургаева Г.И., Никифоров И.К., Думова И.И. // Химия в интересах устойчивого развития, 1999, т. 7, №3, с. 277.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54.145.16

КАУСТИФИКАЦИЯ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ

Г. О. ГРИГОРЯН

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

Поступило 25 V 1998

Изучен процесс каустификации щелочно-кремнеземистых растворов известью, пушонкой или известковым молоком. Доказано, что применение извести или пушонки взамен известкового молока позволяет регулировать скорость процесса каустификации, размеры частиц и удельную поверхность $\text{CaSiO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, что способствует увеличению скорости фильтрации пульпы и улучшает процесс промывки. Изучено влияние скорости перемешивания на процесс каустификации. Предложена противоточная непрерывно действующая схема каустификации, что позволяет обеспечить обескремнивание щелочно-кремнеземистых растворов до 99%. Изучен процесс разделения полученного продукта из жидкой фазы, а также процесс промывки осадка от щелочи водой. Полученные результаты подтверждены на непрерывно действующей промышленной установке. Установлены основные технологические параметры процесса.

Рис. 3, табл. 3, библи. ссылок 10.

В работе [1] был исследован процесс каустификации щелочно-кремнеземистых растворов известью и известковым молоком. Показана возможность получения гидрометасиликата кальция при температуре ниже 100°C , а натрийсодержащего моногидросиликата ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$) – выше 100°C . Однако в указанной работе не исследованы кинетика процесса, изменение состава и свойств образующегося CSH от времени воздействия щелочно-кремнеземистых растворов, соотношение $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в растворе, концентрация и состав щелочно-кремнеземистых растворов, возможность регулирования дисперсности полученного продукта, влияние перемешивания на скорость процесса, скорость осаждения и фильтрации пульпы, процесс промывки CSH от щелочи. Отсутствие ответов на эти

вопросы делает невозможным предложить технологическую схему процесса каустификации щелочно-кремнеземистых растворов. В представленной работе сделана попытка найти ответы на поставленные вопросы.

Результаты опытов и их обсуждение

Опыты проводились в цилиндрическом реакторе емкостью 11 л, ($D=200$ мм) при температуре 80°C . Количество раствора в каждом опыте составляло 5 л. В опытах использовалась измельченная известь (размер частиц до 5 мм), полученная из араратского известняка.

Как следует из табл. 1 и рис.1, уже при часовой выдержке скорость каустификации практически одинакова как при использовании извести прямо из печи ($t=900^{\circ}$) (кр.2), так и после охлаждения ($t=20^{\circ}$) (кр.3), а также известкового молока.

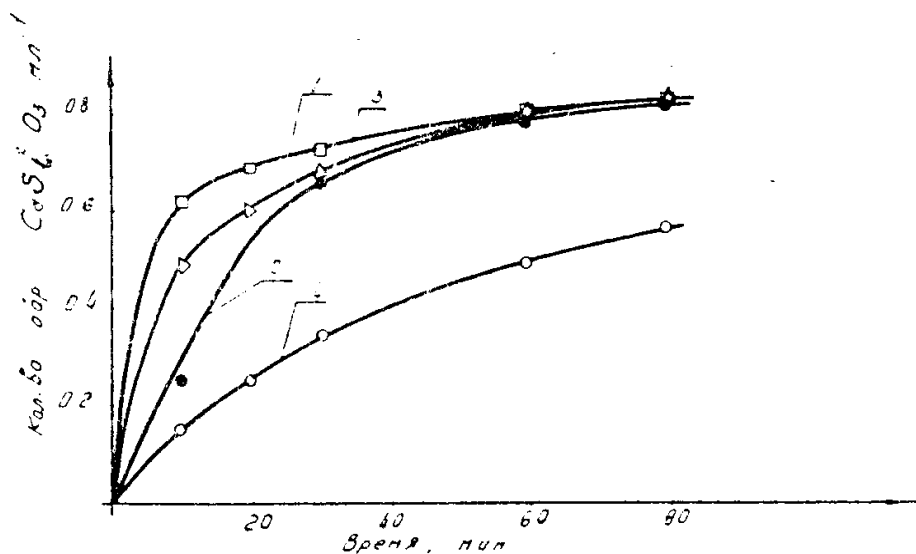


Рис.1 Зависимость количества образующегося CSH от продолжительности опыта при подаче в реактор известкового молока (кр.1), извести с $t_{\text{исх}} 20^{\circ}\text{C}$ (кр.2), $t_{\text{исх}} 900^{\circ}\text{C}$ (кр.3) и пушонки (кр.4).

Сравнительно высокая скорость в начале опыта при применении известкового молока объясняется высокой дисперсностью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в исходной суспензии. При использовании пушонки скорость каустификации сильно снижается (кр.4). Исследования, проведенные с известковым молоком с содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 1000, 444$ и 210 г/л, показали, что зависимость имеет максимум при концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2 \sim 400$ г/л (табл.1).

Известь должна содержать по возможности малое количество карбоната кальция, т.к. последний также реагирует со щелочно-кремнеземистым раствором, образуя силикат и соду, что нежелательно при комплексном использовании сырья [2].

Применение известкового молока взамен извести и увеличение содержания R_2O в растворе до $K_2O:Na_2O=1,74$ позволяют получить метасиликат кальция с удельной поверхностью 93-150 вместо 40,0-88,5 m^2/g . Однако процесс промывки в этом случае протекает хуже и содержание R_2O в осадке увеличивается от 0,7 до 1,6 %, т. е. в 2,3 раза [3].

Таким образом, применение извести или пушонки взамен известкового молока и подбор соотношения $K_2O:Na_2O$ в растворе позволяют регулировать дисперсность CSH и обеспечивают хорошую фильтруемость и удаление щелочи из осадка при промывке.

Высокая скорость реакции и большая поверхность CSH объясняются дисперсностью известкового молока, находящегося в растворе в виде пересыщенных коллоидных частиц.

Таблица 1

Зависимость степени каустификации от продолжительности опыта и содержания $Ca(OH)_2$ в известковом молоке

Время, мин	Степень каустификации				
	CaO	$Ca(OH)_2$ пушонка	$Ca(OH)_2$, г/л		
			1000	444	210
10	8,0	18,0	53,1	60,3	57,7
20	72,0	30,0	67,0	71,2	71,0
30	82,0	41,0	73,0	77,0	77,0
60	95,0	58,0	83,8	87,7	84,6
90	96,0	67,0	88,5	91,5	88,5

Влияние перемешивания на скорость образования гидросиликата кальция. Кинетика процесса каустификации складывается из следующих стадий: гашение извести, перенос ионов SiO_3^{2-} из общей массы раствора к поверхности твердой фазы, взаимодействие в растворе коллоидных частиц гидроксида кальция с ионами SiO_3^{2-} . С целью установления влияния диффузионных факторов изучалась зависимость скорости реакции от интенсивности перемешивания.

Опыты проводились в 50-литровом цилиндрическом реакторе ($d=400$ мм, $h=525$ мм), снабженном рамной мешалкой ($d=360$ мм, $h=250$ мм), электрическим нагревом и редуктором, позволяющим менять число оборотов мешалки по методике, описанной в работах [4-6].

Каустификации известью подвергались 42 л щелочно-кремнеземистого раствора, содержащего (г/л): Na_2O – 83; SiO_2 – 39 при исходном соотношении $CaO: SiO_2=1$, температуре опыта $80^\circ C$, числа оборотов мешалки – 28, 40, 60 и 120 в мин. Результаты эксперимента – зависимость скорости реакции

($\frac{\text{моль}}{\text{л.мин}} \cdot 10^{-2}$) от времени при различных значениях скорости мешалки $Re_{ц}$ и температуры, представлены на рис.2. Значение $Re_{ц}$ рассчитано по известной методике [6].

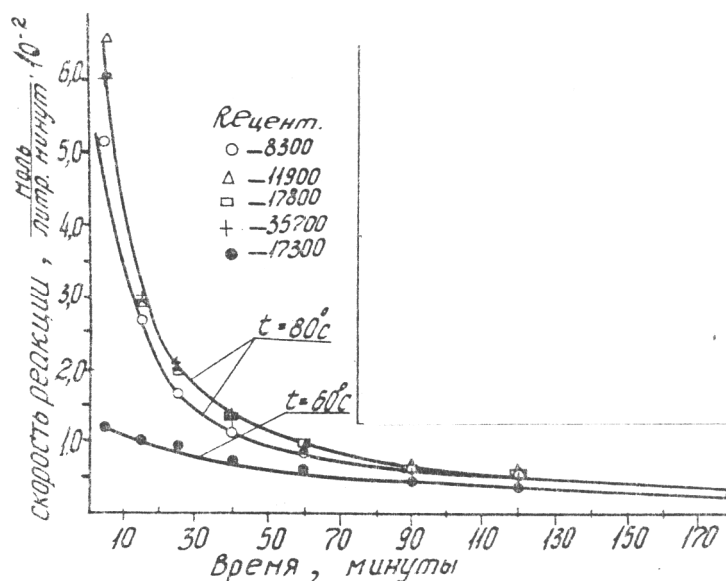


Рис.2. Зависимость скорости реакции от времени при различных значениях $Re_{ц}$.

Как показали наши измерения, вязкость раствора при 80°C равна 0,72 сп, плотность пульпы 1,15 г/см³, расчетное значение вязкости пульпы 0,825 сп. Как следует из рис.2, увеличение $Re_{ц}$ от 8300 до 11900 приводит к увеличению скорости реакции лишь на 15-20%. Дальнейшее увеличение $Re_{ц}$ практически не влияет на процесс каустификации. Как уже было отмечено, при значении $Re_{ц} \geq 11300$ скорость реакции практически не зависит от диффузионных факторов, т.е. процесс лимитируется скоростью химической реакции, что позволяет определить значение энергии активации процесса. С использованием кинетической области кривых зависимости скорости реакции от времени в температурном интервале 60-80°C были определены средние значения скорости химической реакции в указанной области. Они оказались равными 0,0240 и 0,000163 моль/л·мин, а эффективное значение энергии активации – 7,9 ккал/моль·град (33,02 кДж/моль·град).

Зависимость изменения соотношения CaO/SiO_2 в гидросиликате от времени. Для выявления характера изменения основности (CaO/SiO_2) соединения, образующегося в процессе каустификации, было исследовано взаимодействие извести марки "ч.д.а." со щелочно-кремнеземистым раствором (Na_2O – 65; SiO_2 – 56,5 г/л). Исследования проводились при 80°C и продолжительности опыта 1, 5, 10, 20 и 60 мин при исходном соотношении

$\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1,2$. После фильтрации пульпы осадок отмывался от щелочи, высушивался и подвергался полному химическому анализу.

Как показывают результаты анализа (табл.2), в первую минуту около 93% оксида кальция вступает в реакцию с SiO_2 , образуя соединение с соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1,36$, при этом $\text{CaO}_{\text{акт}}$ составляет 2,28%. При дальнейшем увеличении продолжительности опыта соотношение связанных CaO , SiO_2 и количество свободного гидроксида кальция в твердой фазе уменьшается. После 20-минутной экспозиции в полученном осадке свободного оксида кальция не остается и соотношение CaO/SiO_2 в нем равно единице. После этого в жидкой фазе содержится определенное количество силиката натрия, т.е. реакция между последним и гидрометасиликатом кальция продолжается до образования соединения с соотношением CaO/SiO_2 , соответствующим исходному – 0,85.

В работах [8,9] доказано, что даже в сложных алюмосиликатах (лейциты, псевдолейциты) гидроксид кальция может вытеснять натрий и калий из силикатного каркаса и, наоборот, концентрированные растворы щелочи в гидротермальных условиях могут вытеснить кальций из алюмосиликатного каркаса [7,8]. Таким образом, выясняется, что в процессах взаимодействия оксида кальция со щелочно-кремнеземистыми растворами сначала образуются высокоосновные гидросиликаты серии CSH [7]. Эти соединения в дальнейшем реагируют с SiO_2 , постепенно снижая основность.

Снижение основности приводит к усилению хемосорбции щелочи гидросиликатом кальция. При продолжительном взаимодействии продукт превращается в клейкую массу, которая плохо промывается и фильтруется.

Как следует из табл.2, время взаимодействия щелочно-кремнеземистых растворов с известью должно быть ограничено и во избежание дополнительных осложнений – пульпа после реакции должна быть быстро отфильтрована и промыта.

Таблица 2

**Изменение основности CaO/ SiO₂ гидросиликата кальция
в процессе его образования**

Продолжительность опыта, мин	Состав промытого осадка, масс. %				
	CaO _{общ}	SiO ₂	молярное соотношение CaO _{общ} /SiO ₂	CaO _{св}	молярное соотношение CaO _{св} /SiO ₂
1	34,5	27,0	1,36	2,28	1,31
5	39,4	33,5	1,26	1,92	1,22
10	42,0	40,4	1,11	0,60	1,10
20	40,3	41,7	1,03	0,00	1,03
60	45,9	44,9	0,85	0,00	0,85

Исследование процесса фильтрации и промывки CSH. Фильтрация, особенно промывка гидросиликатов, полученных при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов, является одной из сложных стадий в технологической цепи. Это обусловлено тонкодисперсностью осадка, адсорбирующего щелочь (не исключена и хемосорбция), удаление которой требует специальных условий как в процессе синтеза, так и при промывке. Процесс фильтрации и промывки нами изучался на лабораторной установке [3,4], а также в опытно-заводских условиях в периодическом и непрерывном циклах.

Исходный продукт был синтезирован из щелочно-кремнеземистого раствора, содержащего (г/л): Na₂O – 86,8 SiO₂ – 42,3 при соотношении NaOH:KOH = 0,8, и известь марки "х.ч." или известняка араратского месторождения (CaO_{акт}(92%). Увеличение соотношения CaO/SiO₂ в осадке приводит к увеличению скорости фильтрации. Так, при CaO/SiO₂=1,43 производительность фильтра по осадку равна 540, а при 0,85 – 328 кг/м² ч. Производительность основной фильтрации при получении метасиликатов кальция, имеющих удельную поверхность 60 и 100 м²/г, составляла при вакууме 350 мм рт ст соответственно 450 и 320 кг/м² ч. При этом толщина слоя на фильтре возрастала с 23 до 44 мм, вес влажного осадка – от 238 до 546 г, т.е. в 2 раза. Скорость фильтрации исследовалась при давлениях 608, 380 и 190 мм рт ст. Увеличение скорости заметно в интервале Δр ≤ 400 мм рт ст. Дальнейшее увеличение давления приводит к ухудшению условий фильтрации.

Исследования скорости фильтрации (ΔV/Δt) погружением и наливом показали, что во втором случае (ΔV/Δt) на 15-20% выше. Учитывая, что при длительном хранении пульпы фильтрация ухудшается, для исключения

возможного накопления старой пульпы в корыте фильтра рекомендуется фильтр наливного типа.

Процесс промывки метасиликата кальция изучался вытеснением жидкой фазы осадка промывной жидкостью непосредственно на фильтре и путем разбавления жидкой фазы осадка промывной жидкостью (репульпацией) в реакторе с мешалкой. Известно [4], что процесс промывки можно выразить зависимостью (рис.3):

$$G / G_0 = \oint \left(\frac{V_{\text{пж}}}{V_0} \right),$$

где $V_{\text{пж}}$ – объем промывной жидкости (м^3); V_0 – объем фильтрата в порах осадка перед промывкой (м^3); G_0 – вес растворенного вещества в фильтрате.

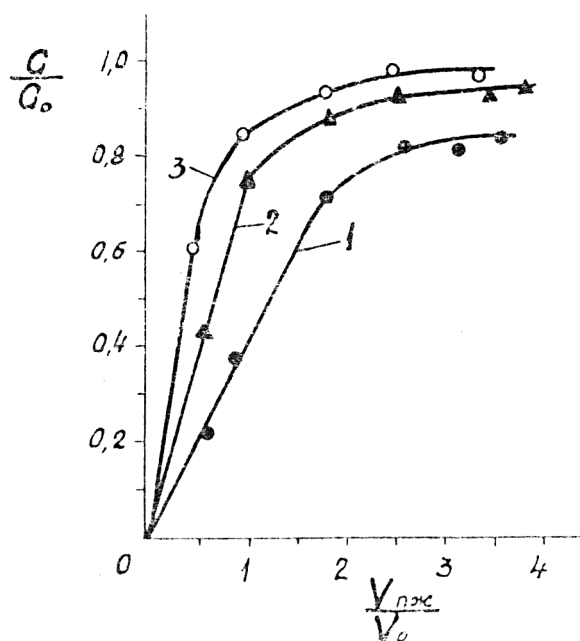


Рис. 3. Функциональная зависимость $G / G_0 = \oint \left(\frac{V_{\text{пж}}}{V_0} \right)$ для процесса промывки осадка для первой (кр.1), второй (кр.2) и третьей (кр.3) стадий промывки.

Как следует из кривых (рис.3), построенных на основе экспериментальных данных, процесс промывки метасиликата кальция на фильтрах можно разделить на 3 участка. В течение первой стадии протекает простой процесс вытеснения фильтрата из пор осадка промывной жидкостью, при этом концентрация фильтрата практически одинакова с исходным раствором. В дальнейшем это соответствие отсутствует, что

объясняется наличием в гидросиликате пор различных размеров, лимитирующих процесс фильтрации.

С уменьшением количества адсорбированной щелочи роль первой стадии промывки сводится к минимуму. Так, первая стадия промывки заканчивается при $V_{\text{пж}}:V_0=1,78$ (кр.1), а вторая и третья, соответственно, при $V_{\text{пж}}:V_0=1,0$ и $0,5$ (кр.2 и 3).

Наличие диффузионного фактора доказывает, что процесс промывки метасиликата кальция далек от идеального, следовательно, условия действительного процесса необходимо установить экспериментально.

С этой целью проводились опыты прямоточной промывки метасиликата кальция с репульпацией осадка и подачей воды на фильтр.

Как следует из полученных результатов (табл.3), при Ж:Т(10:1 и при 6-кратной промывке осадок на фильтре после сушки содержит 0,2%, а после репульпации 0,4% Na_2O , т.е. можно без повторного взмучивания и фильтрации осуществлять промывку метасиликата кальция.

Таблица 3

Содержание R_2O в осадке и состав промывок при прямоточной промывке CaSiO_3 на фильтре и репульпации

R ₂ O _{общ} в пересчете на Na ₂ O, г/л		Примечание
Промывка		
репульпацией	на фильтре	
32,55	37,20	Ж : Т = 10 : 1 Температура 80° R ₂ O в осадке после промывки: при репульпации – 0,4% на фильтре – 0,2% CaO/SiO ₂ = 1.03 в CSH
17,05	14,17	
9,30	8,52	
4,21	3,84	
1,73	1,21	
0,89	0,51	

На основе полученных результатов по основной фильтрации и промывке полученного CSH для технологической схемы рекомендуются фильтры наливного типа – карусельные фильтры.

Противоточная схема каустификации. Необратимость процесса каустификации щелочно-кремнеземистых растворов обеспечивает высокую степень обескремнивания до 98-99%. Однако для получения высокой степени каустификации требуется увеличить контакт образующегося CSH со щелочно-кремнеземистым раствором.

Исходя из того, что за короткое время контакта (0,5-5 мин) можно получить CSH с соотношением $\text{C}/\text{S} = 1,3 \div 1,4$, была предложена противоточная схема каустификации, позволяющая создать высокую движущую силу как в процессе обескремнивания, так и при изменении $\text{C}/\text{S} = 1,3 \div 1,4$ до $\text{C}/\text{S} = 1$ в CSH. Указанная цель достигается при обеспечении

в первой стадии избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CSH, во второй – избытка SiO_2 в щелочно-кремнеземистом растворе [10].

На основе лабораторных данных, полученных при каустификации щелочно-кремнеземистых растворов, на опытном заводе ИОНХ была сооружена опытно-промышленная установка производительностью 5 тыс. тонн в год. В качестве фильтрующего агрегата были использованы барабанные фильтры с поверхностью 3 м².

Опытно-заводские исследования подтвердили закономерности, полученные на лабораторной и крупнолабораторной установках.

ՀԻՄՆԱՍԻՐԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՌԻՍՏԻՖԻԿԱՑԻԱՆ

Գ. 2. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հիմնասիլիկատային լուծույթների կաուստիֆիկացման պրոցեսը ուսումնասիրված է չհանգած կրով, կրակաթով և կրափոշով: Աշխատանքի նպատակն է եղել ստանալ լուծույթի սիլիցիումազրկման բարձր աստիճան, ապահովելով կալցիումի մոնոսիլիկատի (CSH) լուծույթից (NaOH) անջատելու, ստացված նստվածքը հիմքից լվանալու ինտենսիվ տեխնոլոգիա: Ցույց է տրված, որ տվյալ պրոցեսի համար չի կարելի օգտագործել նստեցուցիչներ, քանի որ առաջացած նստվածքը հիմքի հետ երկար ժամանակ շփվելիս փոխում է իր կառուցվածքը՝ բյուրեղներից վերածվելով ամորֆի և առաջանում է դոմոդանման մասսա, վերջինս վատ է ֆիլտրվում և լուծվում: Վերը նշված բարդություններից խուսափելու նպատակով առաջարկվում է կաուստիֆիկացիայի պրոցեսը տանել ոչ կրակաթով, այլ չհանգած կրով կամ կրափոշիով, որը հնարավորություն է տալիս կարգավորել ռեակցիայի արագությունը և սինթեզի ընթացքում CSH-ի մասնիկների չափը, որոնք ապահովվում են ֆիլտրացիայի բարձր արագություն և լվացում:

Ուսումնասիրված է խառնիչի խառնման արագության ազդեցությունը կաուստիֆիկացման պրոցեսի արագության վրա: Որպես օպտիմալ առաջարկվում է $\text{Re} \geq 11900$: Ուսումնասիրված է նստվածքի լվացման պրոցեսը լցված և խորասուզված տիպի ֆիլտրերով, ապացուցված է առաջինի առավելությունը: Լուծույթի խորը սիլիցիումազրկումն (98-99%) ապահովելուն զուգահեռ պետք է նաև ապահովել $C/S=1$ հարաբերությունը, ստացված կալցիումի մոնոսիլիկատում: Այդ պայմանները ապահովելու նպատակով առաջարկվել է կաուստիֆիկացիայի հակահոսք սխեմա, որը փորձարկվել է անընդհատ գործող 5000 տոննա տարեկան արտադրողականությամբ կիսագործարանային սարքում: Կիսագործարանային ուսումնասիրությունները հաստատել են լաբորատոր և խոշոր լաբորատոր սարքերի վրա ստացված արդյունքները:

Որոշված են սինթեզի լավագույն պայմանները, որոնք ապահովում են լուծույթի բարձր աստիճանի սիլիցիումազրկումը. ստացված արգասիքում $C/S=1$ հարաբերությունը և նստվածքի արագ լվացումը:

CAUSTIFICATION OF THE ALKALINE-SILICATE SOLUTIONS

G. H. GRIGORYAN

Caustification of alkaline-silicate solutions by both the lime and slaked lime has been studied. The substitution of the slaked lime with lime allows regulating the rate of caustification, particle size distribution and specific surface area of CSH, thus increasing the rate of filtration and washing of the pulp as was evident from our investigations.

The content of the calcium carbonate in the lime should be as little as possible, as this compound reacts with SiO_2 -alkaline with further formation of the sodium carbonate in the solution, which is undesirable for cycled processes.

When $\text{Re}_u \geq 11900$, the rate of caustification is practically independent of the diffusion as it was established by our experiments.

It was shown that in the reaction bed, the content of unbounded SiO_2 is diminishing down to 0.85 (the C/S ratio in CSH). The latter chemisorbs alkali with the formation of gelatinous mass, which hinders both the filtration and washing of the product. Addition of the precipitants like "Doppa" is impermissible.

Experimentally established that washing of the CSH is complicated process. Repulping filtration for the CSH is advantageous, and thus, carousel (turntable) filling filters are recommended.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манвелян М.Г., Айрапетян А.Д., Галстян В.Д. // Изв. АН Арм.ССР, хим. науки, 1961, №14, с.113; 1961, № 15, с. 237.
- [2] Мартиросян Г.Г., Григорян Г.О. // Арм. хим. ж., 1967, т 20, № 6, с. 454
- [3] Григорян Г.О., Микаелян Г.И. // Арм. хим. ж., 1969, т. 22, №4, с. 346
- [4] Руководство к практическим занятиям в лаборатории по процессам и аппаратам химической технологии. // Под ред. Романкова П.Г. М.-Л., Химия, 1964, с. 97.
- [5] Жуликов В.А. Фильтрование. М., Химия, 1968, с. 74
- [6] Штерблей З., Гауск Л. Перемешивание в химической промышленности, Госхимиздат, 1963, с. 263
- [7] Григорян Г.О., Мартиросян Г.Г. // Арм. хим. ж. 1971, т. 24, №3, с. 277
- [8] Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г., Григорян О.В. // Арм. хим. ж., 1996, т. 49, №1, с.35
- [9] Григорян Г.О., Азнаурян А.Н., Григорян О.В., Мурадян А.Б. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, № 3-4, с.23
- [10] Григорян Г.О., Манвелян М.Г., Киракосян Р.М., Мартиросян Г.Г. А.с. 281438 (1970) // Б.И. 1970, № 29.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **54, №1–2, 2001** Химический журнал Армении

УДК 547 546; 661.183

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ
В ПРОИЗВОДСТВЕ НИТРОБЕНЗОЛА**

Г. Г. МАРТИРОСЯН, И. Б. ЕВЗЕЛЬМАН, А. Л. ШТЕЙН и Э. М. НАДОЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна

НАН Республики Армения, Ереван

Восточный углехимический институт, Екатеринбург

Кемеровский коксохимический завод

Поступило 15 X 1998

Изучена возможность одновременной нейтрализации, обезвоживания и очистки кислого нитробензола сорбцией примесей (NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2O и др.) силикатными адсорбентами (гидрометасиликаты кальция, магния, кальций-магния и карбонизированный метасиликат кальция). Показано значительное преимущество адсорбционного метода по сравнению с традиционным (обработка водными растворами щелочей с последующей промывкой и сушкой) как по качественным, так и по технологическим и экономическим показателям.

Табл.1, библи. ссылок 4.

Одной из основных стадий производства нитробензола является нейтрализация так называемого кислого нитробензола, которая проводится с целью удаления анионов NO_3^- , SO_4^{2-} и др., переходящих в продукт из нитросмеси при нитровании бензола [1]. Процесс нейтрализации в настоящее время осуществляется путем обработки кислого нитробензола водными растворами щелочей (NH_4OH , NaOH) с последующей промывкой чистой водой и сушкой продукта.

Весь этот процесс (нейтрализация, промывка, отстаивание, фильтрация и обезвоживание нитробензола) довольно длительный и трудоемкий. Он сопровождается потерей основного вещества (2 кг на 1 т продукта), образованием огромного количества сточных вод (1,2-1,8 т на 1 т продукта), требующих специальной технологии и значительных затрат для их обезвреживания.

Нами сделана попытка одновременной нейтрализации, очистки и обезвоживания нитробензола сорбцией примесей силикатными адсорбентами.

Тонкодисперсные гидрометасиликаты кальция, магния, кальций-магния (КМГС) и карбонизированный метасиликат кальция (КМК) обладают хорошими адсорбционными и фильтрующими свойствами [2-4]. За счет адсорбционных сил они могут удерживать на своей поверхности воду, в несколько раз превышающую собственный вес, кроме того, имея высокий показатель рН (рН водной вытяжки 9,0-10,5), интенсивно хемосорбируют кислые примеси и в нитробензоле не растворяются.

В экспериментах применялся кислый нитробензол, полученный в промышленных условиях (Кемеровский коксохимический и Пермский химический заводы), и гидросиликаты, синтезированные как в лабораторных, так и в опытно-заводских условиях (ИОНХ НАН РА и Опытный завод).

Опыты проводились при комнатной температуре в реакторах, снабженных пропеллерной мешалкой, при продолжительности перемешивания 5-30 мин. Количество сорбента изменялось в пределах 0,3-1,0% от массы нитробензола. После обработки смесь фильтровали на Нутч фильтре под вакуумом. В фильтрате определяли кислотность в пересчете на H_2SO_4 , содержание влаги, реакцию водной вытяжки, внешний вид, содержание динитробензола и непронитрованных углеводородов.

Опыты показывают, что исследуемые адсорбенты обеспечивают нейтральную среду, абсолютную прозрачность и отсутствие влаги в продуктах. Другие показатели также находятся в норме (табл.). Все это осуществляется благодаря адсорбционной активности и большой емкости адсорбентов, а также вследствие полного удерживания на поверхности фильтрующей ткани частиц адсорбента и новообразующихся веществ ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(NO_3)_2$ или $MgSO_4 \cdot nH_2O$ и $Mg(NO_3)_2$) вместе с адсорбированными примесями. Выяснилось, что указанные силикатные сорбенты, кроме основных примесей, хорошо адсорбируют также и нитрофенол, вследствие чего обеспечивают более высокую чистоту продукта.

Показано, что по общей эффективности (степень очистки и скорость фильтрации) гидрометасиликат кальция превосходит остальные гидросиликаты. В результате исследования установлены оптимальные условия обработки кислого нитробензола: количество гидросиликата – 0,5-0,7% от массы нитробензола; температура обработки – 15-25°C; продолжительность процесса – 5-10 мин. Выяснилось также, что разработанный способ позволяет в 2,5-3,0 раза сократить потери нитробензола.

Изменение показателей кислого нитробензола по ГОСТ в зависимости от количества применяемого гидросиликата кальция

Наименование показателей	Норма по ГОСТ 318-86 «Нитробензол технический»	Опытные образцы, обработанные в количестве, %	
		0,5	0,75
Внешний вид	Прозрачная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета без посторонних примесей	Абсолютная прозрачная	Абсолютная прозрачная
Удельный вес высушенного продукта, г/см ³		1,203	1,203
Температура застывания высушенного продукта, °С	1,201-1,205	+5,2 0,12	+5,2 0,10
Содержание динитробензола, масс.%	не менее +5,0	0,37 0,000	0,30 0,000
Содержание непронитрированных углеводов, объемн.%	не более 0,2	нейтральная	нейтральная
Общее содержание влаги, объемн.%	не более 0,4		
Реакция среды	не более 0,3 нейтральн ая		

Таким образом, путем обработки кислого нитробензола гидросиликатными адсорбентами с последующей фильтрацией суспензии можно одновременно нейтрализовать, обезвоживать и очищать продукт. При этом улучшается качество продукта и ускоряется весь технологический процесс в десятки раз, устраняется возможность образования сточных вод на этой стадии, а следовательно, и необходимость их обезвреживания, в 2,5-3,0 раза сокращается потеря нитробензола. Все это приводит к значительному снижению себестоимости продукта и к улучшению экологических условий производства.

ՄԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐԸ ՆԻՏՐՈԲԵՆԶՈԼԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԵԶ ԿԻՐԱՌԵԼՈՒ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ի. Բ. ԵՎԶԵԼՄԱՆ, Ա. Լ. ՇՏԵՑՆ և Է. Մ. ՆԱԴՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է թթու նիտրոբենզոլի միաժամանակյա չեզոքացման, մաքրման և ջրազրկման հնարավորությունը սիլիկատային (կալցիումի, մագնեզիումի, կալցիում-մագնեզիումի և կարբոնիզացված կալցիումի հիդրոմետասիլիկատներ) ադսորբենտներով մշակելու ճանապարհով: Ցույց է տրվել, որ վերջինս ունի զգալի առավելություններ սովորական մեթոդի (NH_4OH -ի կամ NaOH -ի ջրային լուծույթներով մշակում, լվացում և չեզոքացում) նկատմամբ՝ ինչպես արգասիքի որակի, այնպես և պրոցեսի տեխնոլոգիական ու ֆինանսատնտեսական ցուցանիշների տեսակետից:

ON THE POSSIBILITY OF SILICATE SORBENTS APPLICATION IN THE PRODUCTION OF NITROBENZENE

G. G. MARTIROSSYAN, I. B. EVZELMAN, A. L. SHTEIN and E. M. NADOYAN

The possibility of simultaneous neutralization, water drying and purification of acidic nitrobenzene having NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2O etc admixtures by silicate adsorbents (hydrometasilicates calcium, magnezium, calcium-magnezium and carbonized metasilicate calcium) is investigated. It was shown that major advantages of adsorption methods vs. the conventional ones (treatment with alkali solutions water wash and drying) are the enhanced quality, ease of technology, as well as the economic indices.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Коляндр Л.Я. Переработка сырого бензола. М., Metallurgizdat, 1960, с. 26.
- [2] Мартиросян Г.Г., Овсепян Э.Б., Гукасян Дж.М. Тезисы докладов Всесоюз. семинара «Гидросиликаты кальция и их применение», Каунас, 1980, с. 87.
- [3] Мартиросян Г.Г., Овсепян Э.Б., Казинян А.А. Тезисы докладов Всесоюз. семинара «Гидросиликаты кальция и их применение», Каунас, 1980, с. 91.
- [4] Манукян А.Г., Мартиросян Г.Г., Костанян К.А., Степанян Е.С., Микаелян А.Г. // Арм. хим. ж., 1993, т. 46, №3-4, с. 120.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **54, №1–2, 2001** Химический журнал Армении

УДК 663.3.3.432:666.32

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛИН АРТАШАТСКОГО,
АРАРАТСКОГО И ЕХЕГНАДЗОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

М. Г. АМАМЧЯН, О. В. ГРИГОРЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

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

Открытое акционерное общество "Армфарфор", Ереван

Поступило 18 II 2000

Изучен химический состав глин Араратского, Арташатского и Ехегнадзорского месторождений. Определено содержание водорастворимых солей, рассчитана степень перехода оксида натрия в водную фазу, а также содержание свободного оксида кремния в глинах, что важно для их применения в производстве керамических изделий.

Табл. 3, библиограф. ссылок 9.

Глины месторождений "Юват" и "Айгат" с давних времен находят широкое применение в гончарном производстве Армении. Глина "Юват" пластична и хорошо формуется. Однако при сушке даже при низких температурах на изделиях образуются трещины. При температурах 1000–1100°C образец разрушается, дает высокую усадку и теряет прочность. Глина же "Айгат" плохо формуется и при формовке под давлением выделяется вода. Высокое содержание извести в глине делает непривлекательной и шершавой поверхность готового изделия. Высокое содержание растворимых солей (Na_2SO_4 , NaCl) приводит к образованию высола на поверхности изделия. В Республике имеются карьеры глин Кучакского (Апаран) и Атанского (Лори) месторождений, но они находятся в неблагоприятных условиях для транспортирования. В связи с этим появилась необходимость в исследованиях физико-химических и механических свойств Арташатского, Араратского, Ехегнадзорского месторождений глин с установлением оптимальных технологических параметров для производства керамических изделий. Ранее проводимые геологические исследования глин этих районов по выявлению содержания железа имели поисковый характер [1, 2]. Пробы этих глин отобраны специалистами "Армфарфора" и геологического управления республики. Пробы Ланджазатского (табл.1) месторождения и

глинохранилища завода – технологические (количество более 1 т), остальные – представительные.

Результаты опытов и их обсуждение

Химический анализ представительных проб проводился методом спекания глины с калий-натрий углекислым [4], SiO_2 – весовым методом [4, 7], CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 – трилонометрическим методом [5], SO_3 – методом осаждения [4]. Для определения натрия и калия пробы разлагались плавиковой кислотой, а содержание их в пробе определялось методом пламенной фотометрии [6]. Результаты химического анализа проб представлены в табл.1. Здесь же приведены составы глин "Юват" и "Айгат", а также глинохранилища завода "Армфарфор".

Таблица 1

Химический анализ глин

Наименование месторождений	Состав, масс.%						
	SiO_2	SO_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	ппп
Арарат (с. Армаш)							
Проба 1	50,86	3,80	9,80	4,25	8,65	17,58	4,74
Проба 2	36,70	10,80	14,70	4,00	6,60	10,20	13,5
Проба 3	30,80	7,22	21,00	3,25	7,00	9,78	18,90
Проба 4	51,36	2,36	7,00	2,25	7,41	14,27	12,26
Ехегнадзор (с. Тиграван)							
Проба 1	44,64	2,40	13,65	1,25	8,25	11,20	15,80
Проба 2	47,94	2,60	9,10	4,00	8,15	13,25	14,00
Проба 3	40,42	2,08	17,50	2,25	7,42	11,97	14,90
Проба 4	39,94	2,25	16,80	3,25	6,18	12,00	18,67
Проба 5	40,30	2,00	16,80	5,00	6,18	11,72	12,50
Ехегнадзор (с. Урцадзор)	51,94	1,54	10,15	4,00	7,21	13,75	11,30
Масис	53,12	0,89	6,30	4,00	8,03	14,80	11,98
Ехегнадзор (с. Аревик)	47,36	0,68	10,15	4,00	9,06	16,30	11,69
(с. Зовашен)							
Проба 0	45,20	0,34	12,25	2,00	7,00	11,72	18,08
Проба 1	54,12	1,37	7,70	1,50	4,94	16,56	9,09
Проба 2	45,40	3,00	7,70	3,50	6,80	14,26	15,09
Ланджазат							
Скважина-1							
Проба 2	50,01	1,52	7,60	2,50	7,01	14,00	12,45
Проба 3	49,78	2,33	7,45	2,55	7,82	13,32	11,52
Проба 4	47,30	1,37	9,45	5,00	6,78	11,20	13,60
Глинохранилище з-д "Армфарфор"							
А	46,18	1,45	7,60	3,00	5,97	14,39	16,30
В	46,38	1,88	8,50	2,75	5,96	14,59	15,18
С	49,00	2,05	6,30	2,50	5,35	15,67	12,70
Д	49,80	2,05	7,00	2,50	5,52	15,54	13,00
"Юват"	51,30	—	18,00	4,10	7,00	13,15	16,00
"Айгат"	38,42	—	21,18	3,06	5,60	8,60	20,37

Проведена также сравнительный анализ разложения глины при обработке соляной кислотой и при сплавлении с калий-натрий углекислым.

Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Степень разложения глин

Наименование месторождения глины	Состав, масс. %			Степень разложения, %
	Оксиды	Сплавление	Разложение HCl (1:1)	
Зовашен - 0	CaO	12,25	12,25	100,00
	MgO	2,00	2,00	100,00
	Al ₂ O ₃	11,72	8,15	69,53
	Fe ₂ O ₃	7,00	4,94	70,57
Зовашен - 1	CaO	7,70	6,00	77,92
	MgO	1,50	1,50	100,00
	Al ₂ O ₃	16,56	4,07	24,57
	Fe ₂ O ₃	4,94	3,70	79,89
Зовашен - 2	CaO	7,70	7,00	90,90
	MgO	3,50	3,25	92,85
	Al ₂ O ₃	14,26	6,40	44,88
	Fe ₂ O ₃	6,80	6,00	86,23
Армаш	CaO	9,80	9,10	92,80
	MgO	4,25	4,20	100,00
	Al ₂ O ₃	17,58	1,53	8,87
	Fe ₂ O ₃	8,65	1,55	18,10
Тиграван	CaO	16,80	17,00	100,00
	MgO	5,00	5,00	100,00
	Al ₂ O ₃	11,72	1,21	10,20
	Fe ₂ O ₃	6,18	2,06	33,30
Ехегнадзор	CaO	10,15	9,50	93,90
	MgO	4,00	4,00	100,00
	Al ₂ O ₃	16,30	5,10	31,20
	Fe ₂ O ₃	9,06	8,24	85,80

Как следует из табл.3, оксиды кальция и магния практически полностью переходят из глины в раствор, а железа и алюминия – лишь частично (30-50%). Полученные данные подтверждают, что Al₂O₃ и Fe₂O₃ входят в структуру глинистого минерала, а CaO и MgO нет.

Содержание водорастворимых солей в глине Ланджазатского месторождения представлено в табл.3.

Водная вытяжка готовилась смешением глины с водой в соотношении 1:5. Смесь взбалтывалась в течение 3 мин и быстро отфильтровывалась через фильтр (синяя лента). В фильтрате определялись ионы хлора, а также сульфат кальция и магния. Количество натрия в водной вытяжке определялось разностью между суммой миллиграмм-эквивалентов анионов и катионов.

Таблица 3

Состав водной вытяжки

Номер пробы	Содержание водорастворимых солей, масс.%				Na ₂ O, масс.%		Примечание
	CaO	MgO	SO ₃	Cl ⁻	Расч.	Выход	
Скважина 1							
Пр. 2	0,091	0,035	0,900	0,056	0,585	15,64	Масса навески – 20 г
Пр. 3	0,077	0,030	0,056	0,056	0,635	16,00	
Пр. 4	0,049	0,015	0,610	0,056	0,440	12,12	
Проба 5							
А	0,490	0,025	0,450	0,018	0,270	7,12	Объем воды для приготовления водной вытяжки – 100 мл
В	0,119	0,035	0,805	0,018	0,480	13,90	
С	0,091	0,010	0,610	0,018	0,342	9,12	
Д	0,091	0,040	0,795	0,018	0,425	12,02	

Недостающее количество катионов по отношению к сумме анионов относят к натрию [7].

С использованием данных R₂O_{общ} (Na₂O + K₂O в пересчете на Na₂O) для проб 2, 3, 4 в твердой фазе и содержания Na₂O в водной вытяжке рассчитана степень перехода (выход) Na₂O в водную фазу. Она оказалась равной соответственно 15,64; 16,00; 12,12%.

Свободная двуокись кремния в глинах определялась по ГОСТ-у 2126.3.-81. Метод основан на выделении нерастворимой двуокиси кремния горячей ортофосфорной кислотой с последующим ее прокаливанием до постоянной массы. Проведены анализы трех образцов (пр. 2, 3, 4). Количество свободной двуокиси кремния колеблется от 3,5 до 5,0 масс.%. Легкоплавкие глины характеризуются чрезвычайно большими колебаниями химического состава. Количество важнейших окислов в глинах, применяемых в керамической промышленности, колеблется в следующих пределах [3]: SiO₂ – 60-80; Fe₂O₃ – 3-15; MgO – 0-3; Al₂O₃ + TiO₂ – 5-20; CaO – 0-25; Na₂O + K₂O – 1-5; SO₃ – 0-3; ппп – 3-15масс.%.

Из химических составов глин (табл.1) следует, что окиси, входящие в состав глины, в основном, находятся в указанных выше пределах, кроме SO₃ и SiO₂. В некоторых образцах глин с. Армаш содержание SO₃ выше нормы, SiO₂ – наоборот, ниже. При необходимости содержание SiO₂ можно откорректировать добавкой SiO₂ извне.

Присутствие двуводного гипса и карбоната кальция в глине оценивается неоднозначно. В работе [8] предлагают для изготовления черепицы на основе легкоплавких глин в массу добавлять от 10 до 50 масс.% гипса и от 3 до 20 масс.% карбоната кальция. Полученная черепица отличается хорошим внешним видом, удовлетворительной прочностью и морозостойкостью. В работе [9] указано, что добавка гипса до 5% в глиняную массу приводит к улучшению прочностных показателей изделия.

Установлено, что глины различного химического состава могут иметь одинаковые керамические свойства, в то время как глины с одинаковым

химическим составом могут обладать различными керамическими свойствами [3]. Для рекомендации данной глины в производство керамики необходимо также определить минералогический состав, пластичность, воздушную и огневую усадку, коэффициент чувствительности к сушке, спекаемость, влагопроводность при сушке, а также водопроницаемость черепка.

ԱՐՏԱՇԱՏԻ, ԱՐԱՐԱՏԻ, ԵՂԵԳՆԱԶՈՐԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԵՐԻ ԿԱՎԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Գ. ՀԱՄԱՄՉՅԱՆ, Օ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ Արտաշատի շրջանի Յուվատի և Այգատի հանքավայրերի կավերը պիտանի չեն կղմինդրի արտադրության համար: Արտաշատի “Հայճենապակի” ԲԲԸ գործարանում կազմակերպվող կղմինդրի արտադրամասը հույսով ապահովելու նպատակով որոշված է Արտաշատի, Արարատի, Եղեգնաձորի կավերի քիմիական բաղադրությունը, նրանց մեջ լուծելի աղերի, ինչպես նաև չկապված սիլիցիումի երկօքսիդի քանակը:

INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE CLAY DEPOSITS OF ARTASHAT, ARARAT, YEGHEGNADZOR REGIONS

M. G. HAMAMCHYAN, O. V. GRIGORYAN and G. H. GRIGORYAN

“Yuvat” and “Aigat” clay deposits are widely used as raw materials for potter manufacture of Armenia. “Yuvat” clay is considered good for molding and is plastic. However, crack develops in articles during drynig even at low temperatures. The sample is simply disintegrates and highly shrinks at 1000-1100°C. However, “Aigat” clay is formed poorly, and releases water under the impact of pressure molding, as our investigations showed. The high contents of calcium oxide in clay make the surface of final article unattractive and rough. The high content of soluble salts (Na_2SO_4 , NaCl) leads to leaching of the salt to the article surface.

Chemical compositions of clays of Artashat, Ararat, and Yeghegnadzor regions are determined to elucidate the above-mentioned shortcomings, and aiming to provide data for the manufacture of tile in ARMFARFOR OJSC. Content of water-soluble salts, the degree of sodium oxide transition to water phase and free silica oxide content in clays are determined and calculated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Գուլյան Ջ.Մ., Գյուրջյան Ա.Ա., Բարտիկյան Ի.Մ.* // Труды Арм. геолог. общ., 1977, вып. 1, с. 143.
- [2] *Դյուլիզադյան Ա.Ա., Կրիստոստյան Ե.Դ., Աշիկյան Մ.Ա.* // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №3-4, с. 124.
- [3] *Будников П.П., Бережной А.С., Булавин И.А.* Технология керамики и огнеупоров, М., Изд. лит. по стройматериалам, 1972, с. 698.
- [4] *Пономарев А.И.* Методы химического анализа силикатных и горных пород М., Химия 1961, с. 21, 113.
- [5] *Шварцман Г., Пришл Р.* Комплексометрия. Сб. переводов, М., Госнаучтех. изд-во, 1958, с. 125.

- [6] *Бурриель-Марти Ф., Рамирес-Муньос Х.* Фотометрия пламени, М., Наука, 1969, с. 435.
- [7] *Агрохимические методы исследования почв. Руководство для полевых и лабораторных исследований*, М., Изд. АН СССР, 1960, с. 32.
- [8] *Цатурян В.А.* Производство черепицы. Ереван, Изд. Арм. НИИНТИ, 1999, с. 19.
- [9] *Юшкевич М.О., Роговой М.И.* Технология керамики М., Изд. лит. по строительству, 1969, с. 152.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №1–2, 2001 Химический журнал Армении

УДК 553.637 : 666.01.113

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ БОРАТНЫХ
И АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Н. Б. КНЯЗЯН

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

Поступило 8 IX 1999

В работе анализируется накопленный экспериментальный материал с привлечением литературных данных, связанный с образованием стекол в системах $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также структурные факторы, влияющие на протяженность областей стеклообразования. Рассмотрен вопрос о координационном состоянии ионов бора в сетке стекла, о причинах и концентрационных зависимостях его изменения.

На основе изучения ИК и ЯМР спектров стекол выявлено, что изменение концентрации BO_4 групп в зависимости от содержания оксида модификатора в стекле можно описать степенной функцией. Предложено понятие “активность модификатора”, указывающая на долю иона модификатора, способную строить полиэдры с низким координационным числом.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 30.

Стеклообразные твердые вещества на основе типичного стеклообразующего оксида B_2O_3 получают в основном охлаждением расплавов. Расплавы неорганических стекол характеризуются непрерывно изменяющейся структурой, зависящей от внешних факторов (температура, давление). Твердые же стекла характерны относительной стабильностью и неизменностью структуры при изменении внешних условий. Хотя структурные элементы (полиэдры) в кристаллах и стеклах одинаковы, однако в отличие от кристаллов в стеклах они располагаются беспорядочно. В структуре стекла ближний порядок соблюдается в пределах каждого полиэдра, и, по-видимому (учитывая направленный характер химических связей в структуре стекла), в ослабленной форме во второй и третьей координационных сферах. Полимерность строения неорганических стекол

определяет факт отсутствия в этих стеклах образований молекулярного типа. В структурной сетке каждый мостиковый кислород принадлежит одновременно двум элемент-кислородным полиэдрам. Согласно результатам многочисленных структурных исследований, можно считать установленным, что основой структуры как кристаллического, так и стеклообразного B_2O_3 является тригональная структурная единица BO_3 , образуемая за счет sp^2 -гибридизации атомов бора [1]. Расхождения предложенных моделей стеклообразного B_2O_3 касаются в основном способа сочленения групп BO_3 . В моделях Круг-Му и Уоррена предполагается, что одним из главных структурных мотивов стеклообразного B_2O_3 являются бороксольные кольца B_3O_6 , а наличие слабых молекулярных связей между бороксольными кольцами позволяет объяснить, почему при высокой прочности единичной связи В-О, сравнимой с прочностью связи Si-O, оксид бора имеет гораздо более низкую температуру плавления [2]. Предложена также структура слоисто-цепочечного типа с единицами повторяемости $3B_2O_3$ [3], однако наиболее вероятной следует, по-видимому, считать модель непрерывной сетки из BO_3 треугольников, которые неупорядоченно сочленены в стеклообразной структуре слоистого типа [4,5].

Если для кристаллических соединений существование двух координационных состояний бора является однозначно установленным, то вопрос о координационных переходах бора в сетке двухкомпонентных и более сложных стекол, о причинах и концентрационных зависимостях ее изменения еще остается не полностью выявленным.

Двойные и тройные боратные стеклообразующие системы

Аномальные изменения свойств щелочеборатных стекол при концентрации в них 15-20 мол.% Me_2O (Me – Li, Na, K) объясняются возможностью координационных переходов $BO_3 \rightleftharpoons BO_4$ по реакции:



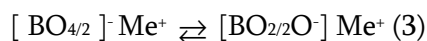
Перевод атомов бора в четверную координацию может быть двояким: донорно-акцепторная связь $B^{IV}-O$ может являться боковой и мостиковой [6]. Только во втором случае эта связь приводит к дополнительному пространственному увязыванию разнородных групп в структурной сетке стекла. Методом ЯМР ^{11}B определена доля четырех координированных атомов бора (N_4) в зависимости от концентрации оксида модификатора; предполагается, что немостиковых атомов кислорода не образуется: $N_4 = X/(1-X)$, (где X – мольная доля щелочного оксида). Спорным вопросом остается определение концентраций Me_2O , при которых величина N_4

принимает максимальное значение, и причины, вызывающие уменьшение относительного количества ранее образовавшихся групп BO_4 [7-9].

Как указывают термодинамические определения, в стеклообразующих боратных расплавах (как и силикатных, фосфатных) нет свободных оксидов модификаторов (активность щелочных металлов не более 10^{-5}) [10]. Это указывает на полноту пространственной увязанности стеклообразующего и модифицирующих оксидов. Можно из сказанного предположить, что при введении в расплав B_2O_3 оксида модификатора, помимо реакции (1), вероятнее всего, могут происходить замещения элемент-кислородных полиэдров разного состава. Следует также отметить, что ограниченные пределы взаимной смешиваемости могут привести к фазовому разделению (ликвация, кристаллизация) исходного расплава:



Специфично также равновесие между B^{III} и B^{IV} состояниями, т.к. ион бора в стеклообразующем расплаве находится в двух координационных состояниях [10]:



Начиная с определенной концентрации модификатора данное равновесие смещается вправо, т.е. часть кислорода, вводимого с ионом модификатора, превращается в немостиковый. Далее при еще большей концентрации оксида модификатора образование тетраэдров резко сокращается. Таким образом, образование группировок иона модификатора с низким координационным числом осуществляется уже при первых добавках Me_2O (MeO), и не весь кислород расходуется на достраивание BO_4 тетраэдров.

Исходя из вышесказанного следует, что катионам модификатора присуща не только компенсация электрического заряда при координационных переходах бора, но и более активное участие в образовании структуры стекла. Структурные группы иона модификатора с низким координационным числом отличаются более мягкими связями и, по-видимому, обеспечивают дополнительную полимеризацию стеклообразующего расплава. При стекловании и замораживании равновесий скорости перегруппировок становятся ничтожно малыми, и структура твердого стекла в целом повторяет структуру предшествующего расплава.

При структурной интерпретации стеклообразующей способности расплава, а также свойств стекол определенной системы следует учитывать как концентрационные, так и температурные зависимости. Для большей определенности в отношении двух возможных координационных состояний иона модификатора в структуре боратных и алюмоборатных

стекло необходимо рассмотреть протяженность областей стеклообразования в системах B_2O_3 - $Me_2O(MeO)$ и $Me(Me_2)B_2O_4$ - Al_2O_3 . На рис.1 представлены как литературные [11], так и наши данные [12-16], связанные с исследованием областей стеклообразования вышеуказанных систем, содержащих B_2O_3 , Al_2O_3 и оксиды элементов I-IV групп.

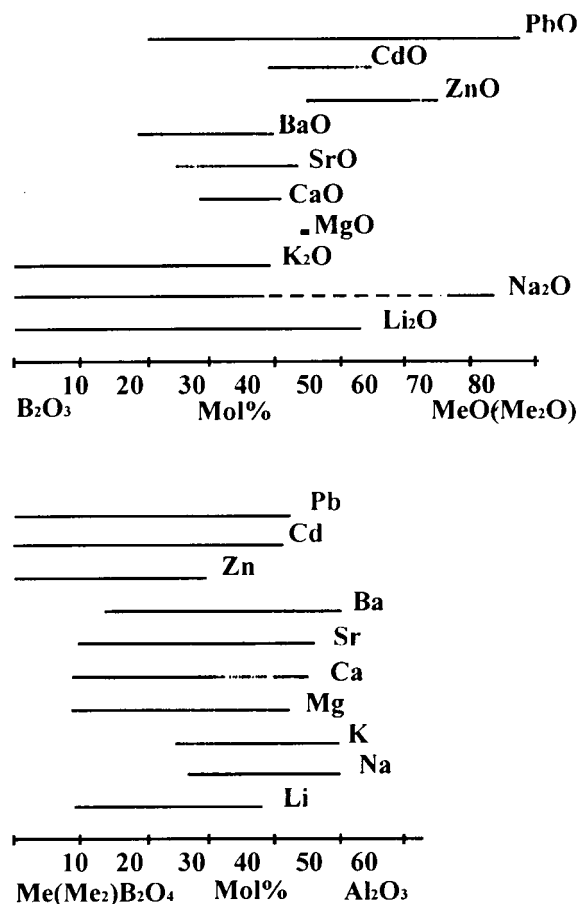


Рис. 1. Протяженность областей стеклообразования для систем B_2O_3 - $Me_2O(MeO)$ и MeB_2O_4 - Al_2O_3 .

Все синтезы произведены в платиновом тигле. Из результатов большого числа исследований по определению областей стеклообразования выбраны данные по системам, где стекла образовались при охлаждении расплава. В подавляющем большинстве случаев для разных систем обнаруживается одна и та же закономерность: для систем, содержащих оксиды крупных катионов модификаторов со слабым полем, характерны большие области стеклообразования, связанные с отдачей вносимого кислорода (для некоторых систем практически полная отдача) многозарядному иону

(B^{3+} , Al^{3+}) для образования донорно-акцепторной связи. При введении в систему оксидов элементов с малым радиусом и сильным полем переход кислорода осуществляется не полностью и часть вводимого аниона располагается вблизи координационной сферы модификатора [16]. Образовавшиеся полиэдры катионов-модификаторов как бы “конкурируют” с борокислородными группами BO_3 , BO_4 , AlO_4 и при близких значениях энергетических параметров могут входить в структурную сетку стекла. Совместимость или несовместимость этих групп или увеличивают область стеклообразования, или приводят к расслаиванию (ликвации) или кристаллизации расплава.

Для оценки сравнительной склонности системы к стеклообразованию (а также к фазовому разделению) следует рассматривать полиэдры модификаторов с низким координационным числом как самостоятельные, стабильно образованные компоненты, способные к трехмерному увязыванию с основными стеклообразующими борокислородными полиэдрами. Одновременно немаловажный фактор для образования стекла имеет наличие в структуре стеклообразующего расплава свободных объемов, предопределяющих возможность перераспределения ионов Me^+ , Me^{2+} , в межкаркасном пространстве и увеличивающих способность расплава к стеклообразованию. Таким образом, чем больше значения соотношений мольных объемов приграничного стекла и кристалла, поле кристаллизации которого находится в этой области, тем больше количество модификаторов, способных строить свои координационные полиэдры с низким координационным числом.

Для оценки количества оксида модификатора, образующего в структуре стекла тетраэдры, нами предложено следующее уравнение:

$$\gamma_{MeO} = C \frac{r_B + r_O}{r_{Me} + r_O} \cdot \frac{V_{CT}}{V_{KP}},$$

где C – концентрация оксида модификатора на границе области стеклообразования (мол. доли); $\frac{r_B + r_O}{r_{Me} + r_O}$ – фактор стабильности,

учитывающий соотношения суммы радиусов ионов для BO_4 и MeO_4 тетраэдров [29]; V_{KP} – мольный объем кристаллического бората, поле кристаллизации которого расположено в данной области. V_{CT} – мольный объем приграничного стекла.

В таблице приведены расчетные данные, связанные с мольными долями вводимых оксидов модификаторов, способных строить тетраэдрические группы.

Таблица

Оксид модификатора	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	CdO	PbO
Мольная доля активного оксида	0,60	0,20	0,05	0,55	0,15	0,05	0,01	0,60	0,30	0,30
Напряженность поля катиона модификатора- Z/a^2	0,22	0,19	0,13	0,56	0,34	0,31	0,26	0,60	0,42	0,36

* Z-заряд катиона; a-расстояние между центрами O²⁻ и катиона.

Образование координационных полиэдров иона-модификатора с низким координационным числом (тетраэдр), несмотря на сравнительно высокие значения радиуса центрального иона, нами связывается с эффектом поляризации ионов. Величина поляризации возрастает с увеличением положительного заряда и уменьшением радиуса катиона. Для оценки поляризующих действий ионов (коорд.число=4) в таблице приведены также значения “напряженности поля” по Дитцелью[17].

В структурном элементе $[BO_{4/2}]Me^+$ В-О связь ослабляется поляризующим действием иона-модификатора, при этом ослабление тем значительнее, чем больше заряд и меньше ионный радиус катиона. Поляризация сопровождается изменением радиуса ионов (в частности, может уменьшаться расстояние между ионами и увеличиваться энергия связи). Чем ближе отношение радиусов ионов $Me^{2+}(Me^+)$ и O^{2-} к величинам, характерным для соответствующих конфигураций групп, рассматриваемых в кристаллохимии (для тетраэдрических групп 0,225-0,414), тем вероятнее и предпочтительнее образование элемент-кислородных тетраэдров[1]. Об образовании тетраэдров с центральным ионом катиона-модификатора косвенно подтверждает также тот факт, что не всегда соблюдаются эти пределы устойчивости, например, при отношении радиусов более 0,732 структура типа NaCl (октаэдр) снова становится предпочтительнее структуры CsCl (кубическое расположение анионов вокруг катиона) [30].

Учитывая возможность катиона, помимо модифицирующей роли, строить свои полиэдры параллельно с координационными переходами $BO_3 \rightleftharpoons BO_4$, можно объяснить особенности стеклообразования боратных расплавов, экстремумы (борная аномалия) и их смещение на концентрационных зависимостях свойств стекол.

Присутствие в структуре стекол ионов модификатора в двух координационных состояниях хорошо просматривается при изучении спектров ЯМР ¹¹B и ЯМР ¹⁹F и их температурным поведением во фторсодержащих боратных стеклах систем $B_2O_3-Me_2O(Me'O)-MeF(Me'F_2)$ (где Me и Me'-элементы I-IV групп периодической системы) [7,18-21].

Наличие асимметрии в спектральных линиях указывает на присутствие в стеклах двух фторов в структурно-неэквивалентных позициях, различающихся химическими сдвигами. Равенство химических сдвигов (50 ± 5 м.д.) свидетельствует об одинаковой координации фторов первого типа. При температуре 280-300°K наблюдается значительное сужение высокополевой линии, указывающей на появление движения у ионов фтора, находящихся во второй структурной позиции. Неизменность спектра ЯМР ^{11}B исследованных стекол при появлении движений ионов фтора указывает на отсутствие фторов в ближайшем (координационном) окружении ионов бора, находящихся в разных структурных состояниях.

Проведенный нами расчет (с привлечением литературных данных) количества групп BO_3 и BO_4 для стекол бинарных и тройных систем на основе ИК и ЯМР спектров [22-25] показал, что изменение концентрации BO_4 групп в зависимости от концентрации модифицирующего оксида можно описать степенной функцией:

$$N_{4(\text{BO}_4)} = A[\text{MeO}]^B \cdot C[\text{MeO}],$$

где A , B и C — эмпирически определяемые коэффициенты, зависящие от вида вводимого модификатора (ионный радиус, заряд) и изменяющихся в следующих пределах: A — 700-1000; B — 2,8-3,5; C — 11,1-14,2; $[\text{MeO}]$ — мольная доля вводимого катиона модификатора с учетом коэффициента активности катиона строить свои координационные полиэдры, структурно совместимые с борокислородными группами и образующие с ними единый стеклообразующий каркас. На рис.2 представлены зависимости изменения $N_{4(\text{BO}_4)}$ от концентрации оксидов модификаторов и условного “стеклообразователя” Al_2O_3 для стекол систем $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}$ (MeO) и $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Наиболее распространенные представления о структуре стекол систем $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ сводятся к предположению, что полный переход алюминия в четверную координацию должен быть завершен раньше, чем начнется переход бора в четверную координацию [26]. Образование тетраэдров BO_4 при введении Al_2O_3

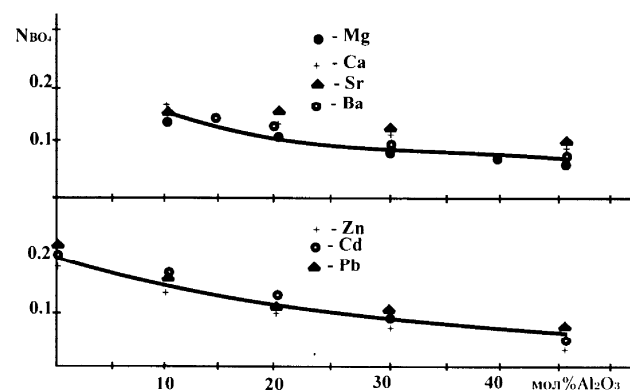
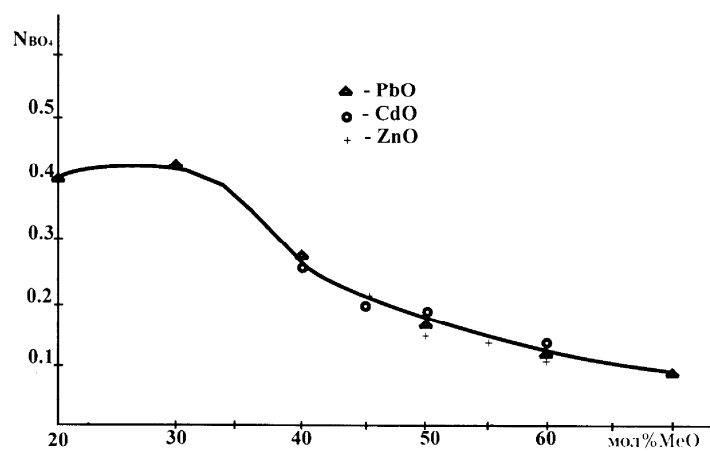
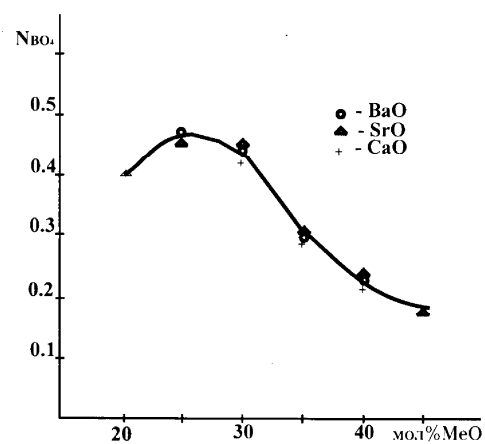
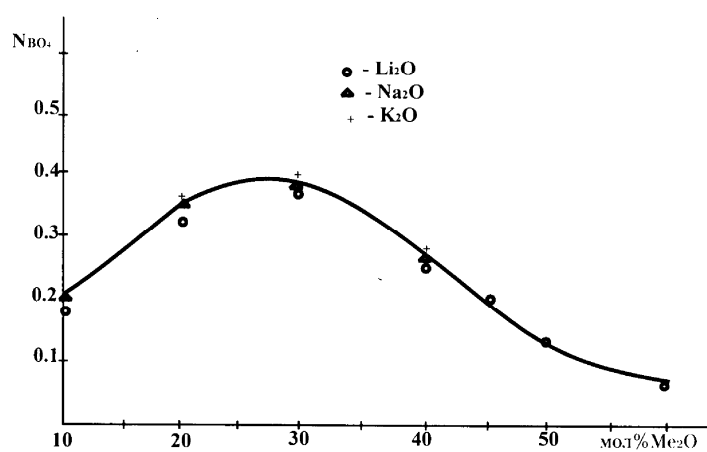


Рис. 2. Доля четырехкоординированных атомов бора $N(BO_4)$ в зависимости от концентрации оксида модификатора в стеклах систем B_2O_3 - Me_2O , B_2O_3 - MeO и MeB_2O_4 - Al_2O_3 .

в боратное стекло за счет кислорода Me_2O или MeO происходит при высоком соотношении $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})/\text{B}_2\text{O}_3$ (>1). В таких условиях образование и вхождение AlO_4 групп в структурную сетку стекла не меняет координационное состояние бора. Прекращение стеклообразования в алюмоборатных системах следует рассматривать как проявление несовместимости BO_3 и AlO_4 групп при практическом отсутствии борокислородных тетраэдров. Следовательно, расширение области стеклообразования за пределы линии $\text{MeO}(\text{Me}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ (с учетом активности модификаторов) связано или с отнесением прозрачных стекол ликвационной структуры к гомогенным стеклам или растворением атмосферного кислорода в стеклообразующий расплав и способствующим координационным переходам бора. Последнее создает возможность для тетраэдрических алюминатных комплексов встраиваться в пространственную структуру стеклообразующего каркаса, расширяя область стеклообразования.

Итак, введение $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})$ в стеклообразный борный ангидрид сопровождается как перестройками борокислородной сетки стекла с координационными переходами бора $\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{BO}_4$, так и образованием группировок катионов модификатора с низким координационным числом, которые могут изоморфно замещать BO_4 группы в структурной сетке стекла. Изменение доли BO_4 групп в зависимости от концентрации оксида модификатора описывается степенной функцией в виде экспоненциального уравнения. При совместном присутствии B_2O_3 и Al_2O_3 в стекле идет процесс преимущественного образования AlO_4 групп. Прекращение стеклообразования в системах $\text{MeO}(\text{Me}_2\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в основном связано с несовместимостью образовавшихся металлоксидных групп с борокислородными группами.

ԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԵՎ ԱԼՅՈՒՍՈՐԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ն. Բ. ԿՆՅԱՉՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են բորատային և ալյումոբորատային Me_2O ($\text{Me}(\text{O})\text{-B}_2\text{O}_3$ և $\text{Me}(\text{B}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Me}(-\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb})$) ապակեգոյացնող համակարգերում ապակեգոյացման ընդհանուր օրինաչափությունները: Քննարկված է ապակիների կառուցվածքային առանձնահատկությունների ազդեցությունը ապակեգոյացման տիրույթի մեծության, անիոնային և կատիոնային խմբերի կառուցվածքային դիրքի ազդեցությունը $\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{BO}_4$ կոորդինացիոն փոփոխությունների վրա:

Առաջարկված է "մոդիֆիկատորի ակտիվություն" հասկացությունը, ըստ որի մոդիֆիկատորի իոնները ընդունակ են ստեղծելու ցածր կոորդինացիոն թվով կառուցվածքային խմբեր, որոնք կարող են իզոմորֆ տեղակալել BO_4 , AlO_4 խմբերին: Պարզվել է, որ BO_4/BO_3 կառուցվածքային խմբերի քանակական

հարաբերության կախվածությունը մոդիֆիկատոր կատիոնի տեսակից և քանակից ապակիների բաղադրությունում, կարելի է արտահայտել աստիճանական ֆունկցիայի տեսքով: Ապակիներում Al^{3+} իոնների առկայությամբ BO_4 խմբերի առաջացումը պայմանավորված է: Ապակեզոյացման տիպի սահմանային ապակիների կառուցում բորի ատոմները հիմնականում գտնվում են երեք կոորդինացիոն թվով:

STRUCTURAL PECULIARITIES OF BORATE AND ALUMOBORATE GLASSES

N. B. KNYAZYAN

Boron ion coordination state, its concentration dependences and the reasons of change in the glass structure of the $Na_2O(MeO)-B_2O_3$ and $MeB_2O_4-Al_2O_3$ systems is investigated. Addition of the cation-modifier oxides into the vitreous boron anhydride is accompanied both by the restructuring of the boron-oxygen lattice structure with $BO_3 \leftrightarrow BO_4$ coordination transitions, and the formation of cation-modifier groups possessing low coordination number, as it was shown by our investigations.

Analysis of the ranges of vitrification of binary and pseudo-binary systems as well as IR and NMR spectra showed that the change of the share of the BO_4 groups depended upon the content of the modifying oxide can be described by an exponential equation. Upon the co-presence of B_2O_3 and Al_2O_3 in the glass, AlO_4 groups are formed predominantly. End of vitrification is mainly linked with incompatibility of metal-oxide groups with boron-oxygen groups that formed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Нарай-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, Изд. АНВ. 1969, с.504.
- [2] *Wright A.C., Leadbetter A.J.* // J. Phys. and Chem. Glasses, 1976, v.17, №5, p.122.
- [3] *Тарасов В.В.* Проблемы физики стекла .М., Стройиздат, 1979, с.256.
- [4] *Dunlevey F.M., Cooper A.R.* // Bull.Amer.Ceram.Sos., 1972, v. 51, №4, p.374.
- [5] *Soppe W, van der Marel C, van Gunsteren W.F., den Hartog H.W.* // J.non-Cryst., solids., 1988, v. 103, №213, p.201.
- [6] *Шульц М.М., Мазурин О. В.* Современное представление о строении стекол и их свойства. Л., Наука, 1988, с.198.
- [7] *Брей Ф.Дж., Харис И.А., Бухольц Ф., Гайсбергер А.Е.* Стеклообразное состояние. Л., Наука, 1983, с.55.
- [8] *Svanson S.E., Forslind E, Krogh-Moe J.* // J. Phys. Chem., 1962, v. 66. p.174.
- [9] *Brey P.J., O'Keefe J.G.* // Phys. Chem. Glasses, 1963, v. 4, №2, p.37.
- [10] *Griscom D.L.* Borate glass structure. Washington., 1976, p.149.
- [11] *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник., Л., Наука, 1975, т. II, с. 632
- [12] *Кумкумаджян Е. В., Князян Н.Б.* // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, №6, с. 356.
- [13] *Галоян К.К., Князян Н.Б.* // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, №7, с. 438.
- [14] *Князян Н.Б., Тороян В.П., Абрамян Г.М., Галоян К.К., Кумкумаджян Е. В.* // Материалы Всесоюзного совещания. "Фторидные, фосфатные и халькогенидные стекла, Рига, 1990, с.202.
- [15] *Абрамян Г.М., Князян Н.Б.* // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №5, с. 283.

- [16] *Геворкян М.М., Чалян Г.Г., Князян Н.Б., Костанян К.А.* // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №1-2, с.11.
- [17] *Dietzel A.* // *Glastechn. Ber.*, 1948, v.22, p.41.
- [18] *Geissberger A. E., Bucholtz F., Brey P.J* // *J.Non-Crystalline Solide*, 1982, v. 49, №1-3, p.117.
- [19] *Вопилов В.А., Князян Н.Б. Григорян С.А., Гурова Н.Н.* // Материалы IX Всесоюзной конференции по физ-химии ионных расплавов. Свердловск. 1987, т. 3, ч.1, с. 119.
- [20] *Вопилов В.А., Князян Н.Б., Григорян С.А., Вопилов Е.А., Гурова Н.Н.* // Радиоспектроскопия, 1989, №19, с.63.
- [21] *Гурова Н.Н.* Автореф. дисс. “Экспериментальные исследования и разработка методики анализа ионопроводящих стекол методом ЯМР” канд. хим. наук. Красноярск. 1990.
- [22] *Колесова В.А.* // Физика и химия стекла, 1986, т. 12, №1, с.4.
- [23] *Чеховский В.Г.* // Физика и химия стекла, 1985, т. 11, №1, с.24.
- [24] *Oganesian R.M., Knyazian N.B., Toroian V.P., Kostanian K.A.* // XIII Inter. Cong. On Glasses. Hambing, 1983, p. 141.
- [25] *Knyazian N.B., Kostanian K.A. Gevorkian M.M.* // XVIII Inter. Cong. On Glasses. San-Francisco, 1998.
- [26] *Аппен А.А.* Химия стекла, Л., Химия, 1974, с. 352.
- [27] *Moore N., Mcmillan P.W.* // *J. Soc. Glasses Tech.*, 1956, v.40, №193, p.66.
- [28] *Шульц М.М.* Стеклообразное состояние, М., Мир, 1971, с.304.
- [29] Химия и периодическая таблица, М., Мир, 1982, с. 320.
- [30] *Креббе Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений, М., Мир, 1971, с.304.

**ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В ВИДЕ
МОЛИБДОГАЛЛАТА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФИОЛЕТОВОГО**

Փ. Վ. ՄԻՐԶՅԱՆ, Տ. Մ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ և Յ. Մ. ԱՅՐԻԱՆ

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

Поступило 14 IV 2000

Изучено взаимодействие молибдогаллиевой гетерополиоксикислоты с основным красителем трифенилметанового ряда – кристаллическим фиолетовым. Установлены оптимальные для образования молибдогаллиевой гетерополиоксикислоты и ее соединения с кристаллическим фиолетовым условия. Разработана методика фотометрического определения нанограммовых количеств галлия.

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

Среди фотометрических методов определения галлия наиболее чувствительными и широко применяемыми являются методы, включающие экстракцию хлоргаллатов различных основных красителей [1-7]. Коэффициент молярного погашения (ϵ) экстрактов этих соединений в условиях количественного извлечения галлия определяется преимущественно природой примененного основного красителя и в соответствии с составом ионного ассоциата – $R^+GaCl_4^-$ (R^+ – катион основного красителя) составляет $\sim 1 \cdot 10^5$. Резкого повышения чувствительности фотометрического определения галлия возможно достигнуть путем использования реакции взаимодействия основных красителей с молибдогаллиевой гетерополиоксикислотой (МГК). Об этой реакции в литературе нет сведений. Описана лишь возможность количественного осаждения метилового фиолетового посредством вольфрамгаллиевой гетерополиоксикислоты (ВГК), приводящего к образованию четырехзамещенной соли ВГК [8].

Нами было изучено взаимодействие МГК с рядом основных красителей и с применением кристаллического фиолетового (КФ) разработан высокочувствительный фотометрический метод определения галлия[12].

Методика эксперимента

Исходный $8 \cdot 10^{-3}$ М раствор Ga(III) готовили растворением в платиновой чашке точной навески (0,2789 г) металлического галлия (“ос.ч.”) в 10 мл концентрированной ($\rho = 1,83$) серной кислоты (“ос.ч.”), объем довели до 500 мл дистиллированной водой, 0,0048 М раствор Na_2MoO_4 готовили растворением точной навески $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”) в дистиллированной воде, водный раствор красителя приготовили растворением точной навески кристаллического фиолетового (“ч.д.а.”) в теплой дистиллированной воде. Использовали также ацетон (“ч.д.а.”), H_2SO_4 (“ос.ч.”), HNO_3 (“х.ч.”), NaOH (“ч.д.а.”), KSCN (“ч.д.а.”), бутилацетат (“ч.д.а.”).

Рабочие растворы Ga(III), H_2SO_4 , HNO_3 готовили разбавлением исходных дистиллированной водой. Как исходные, так и рабочие водные растворы хранили в полиэтиленовой посуде, чтобы не допускать попадания следов кремния в растворы.

Оптическую плотность (ОП) исследуемых растворов измеряли спектрофотометром “СФ-26” при длине волны $\lambda = 595$ нм, а равновесный pH растворов – потенциометром “pH-340” со стеклянным электродом. Осадки КФ-МГК соединения отделяли центрифугированием исследуемых растворов в течение 2 мин лабораторной центрифугой “ОПН-3” (3000 об/мин).

Результаты и их обсуждение

Получение и выделение КФ-МГК соединения. В конические центрифужные пробирки вводили определенные количества растворов Ga(III), Na_2MoO_4 , H_2SO_4 и создавали оптимальную для количественного образования МГК кислотность («начальная кислотность» – $\text{pH}_{\text{нач}}$), одновременно доводя объем дистиллированной водой до 4 мл. Хорошо перемешивали и оставляли на 20 мин для максимального образования МГК. Затем создавали оптимальную для образования комплексного ассоциата (КА) кислотность ($\text{pH}_{\text{КА}}$) введением H_2SO_4 , далее вводили необходимые количества реагента-красителя, довели объем водой до 10,0 мл и перемешивали до заметного образования твердофазного соединения КФ-МГК. Осадок отделяли центрифугированием и декантацией растворов. Раствор использовали для определения равновесного значения pH. Осадок промывали 3,0 мл воды, снова отделяли центрифугированием и в той же пробирке растворяли в 3,0 мл ацетона, содержащего 1,0 мл 2,0 М раствора HNO_3 , затем довели объем ацетоном до 10,0 мл. Перемешивали и измеряли оптическую плотность

полученных растворов. Одновременно проводили контрольные опыты с целью установления степени образования изополимолибдатов КФ.

Исследование условий количественного образования МГК. Сведения об образовании МГК в водных растворах немногочисленны [9,10]. По данным авторов работы [9], МГК практически бесцветна, поглощает в УФ области (250 *нм*), где поглощают и изополимолибдаты. Критерием образования МГК служило отклонение светопоглощения растворов, содержащих галлий и молибдат, от аддитивности в интервале рН 3-5. В зависимости от концентраций лиганда обнаружено образование гетерополианионов 3-ей, 6-ой, 9-ой и 12-ой по молибдену серий. Количественное образование МГК в растворе наблюдается при комнатной температуре и выдерживании растворов в течение 15-20 *мин*. Эта кислота заметно устойчива в отношении действия минеральных кислот и различных комплексантов [10].

Наши опыты показали, что при наличии в растворе основного красителя КФ полученная при рН 4 МГК не разрушается при подкислении до рН_{кк} 1,25. При этом образуется мелкодисперсный кристаллический осадок, который сразу трудно заметить, однако он особенно четко наблюдается при перемешивании раствора в виде характерного блеска. Последний в соответствующих системах Si, Ge, As, P, Nb, Ta не наблюдается. Образующиеся кристаллики КФ-МГК соединения хорошо отделяются из раствора центрифугированием и, в отличие от многочисленных ионных ассоциатов КФ, малорастворимы в чистом ацетоне, а растворяются в ацетоне, подкисленном азотной кислотой. Максимальное светопоглощение полученных растворов наблюдается при длине волны 595 *нм*, т.е. в области максимального поглощения самого реагента-красителя.

На основании вышеизложенных наблюдений, а также учитывая то обстоятельство, что при выбранной конечной кислотности изополимолибдаты КФ практически не образуются, представилась возможность исследовать область кислотности максимального образования самой МГК, основываясь на светопоглощении ее соединения с КФ. При этом варьировалась кислотность, согласно вышеописанной методике, в начальном объеме 4,0 *мл*, поддерживая рН_{кк} постоянным и равным 1,25-1,35. Была изучена зависимость оптической плотности (ОП) ацетоновых растворов соединения КФ-МГК от рН_{нач}, при исходной концентрации Ga(III), молибдат-ионов и реагента-красителя (рис.1).

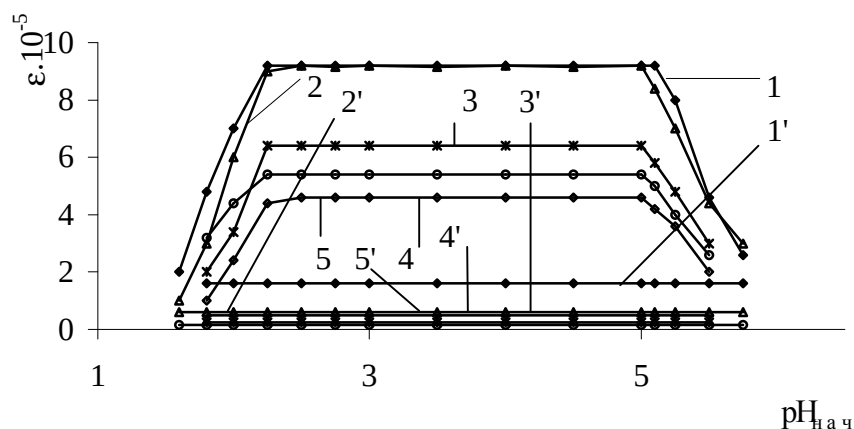


Рис.1. Зависимость образования соединения КФ с МГК (кр.1-5) и изополимолибдат-ионами (кр.1'-5') от $pH_{нач}$. $C_{Ga} = 5 \cdot 10^{-6}$ М (кр.1;2;3;4), $C_{Ga} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М (кр.5), $C_{Ga} = 0$ (кр.1'-5'); $C(MoO_4^{2-}) = 3,84 \cdot 10^{-4}$ М (кр.2,2';4,4';5,5'), $C(MoO_4^{2-}) = 4,8 \cdot 10^{-4}$ М (кр.1,1'), $C(MoO_4^{2-}) = 2,4 \cdot 10^{-4}$ М (кр.3,3'); $C_{КФ} = 2,45 \cdot 10^{-4}$ М (кр.1,1';2,2';3,3';5,5'), $C_{КФ} = 1,23 \cdot 10^{-4}$ М (кр.4,4').

Максимальное образование МГК наблюдается в интервале pH 2,25-5,0 (кр.1,2,5). Как видно, интервал оптимальной кислотности по сравнению с ранее установленным [9] несколько расширен в сторону более кислых растворов. Это, по-видимому, следует объяснить тем, что при данном подходе изучения светопоглощение растворов не зависит от состава внутренней координационной сферы МГК. Увеличение исходной концентрации молибдат-иона в растворе от $2,4 \cdot 10^{-4}$ М (кр.3,3') до $3,84 \cdot 10^{-4}$ М (кр.2,2') приводит к возрастанию значения ϵ исследуемых ацетоновых растворов до $9,2 \cdot 10^5$, которое остается практически постоянным при дальнейшем увеличении концентрации молибдат-иона (кр.1,1'). Это обстоятельство свидетельствует о количественном образовании МГК и КФ-МГК соединений. Низкое значение ϵ при сравнительно большой концентрации $Ga(III)$ и оптимальной концентрации молибдат-иона объясняется недостатком реагента-красителя (кр.4,4'). В последующих этапах исследований МГК была получена при $pH_{нач}$ 3,5-4,5.

Исследование условий выделения КФ-МГК соединения. Изучение условий количественного образования и выделения КФ-МГК соединения в индивидуальном состоянии, т.е. в условиях практически полного отсутствия изополимолибдатов КФ, представляет практический интерес. Поэтому была исследована зависимость ОП исследуемых растворов от $pH_{КА}$, создаваемого серной кислотой.

Результаты, приведенные на рис.2, показывают, что соединение КФ-МГК количественно выделяется в области $pH_{КА}$ 1,15-1,35. Резкое уменьшение значений ϵ при $pH_{КА} < 1,15$ объясняется или разложением МГК под действием серной кислоты, или же подавлением образования КА вследствие дальнейшей протонизации красителя, а при $pH > 1,35$ – конкурентным

взаимодействием КФ с изополимолибдат-ионами. При $pH_{КА} > 1,45$ исследовать взаимодействие МГК с КФ становится невозможным из-за выделения при этом больших количеств изополимолибдатов КФ.

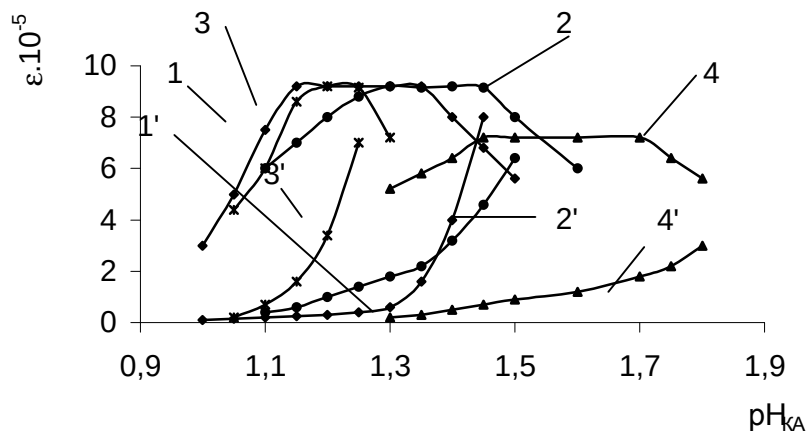


Рис.2. Зависимость образования соединения КФ с МГК (кр.1-4) и изополимолибдат-ионами (кр.1'-4') от $pH_{КА}$ при различных концентрациях молибдат-иона.

$C(MoO_4^{2-}) = 3,84 \cdot 10^{-4}$ М (кр.1,1'), $C(MoO_4^{2-}) = 4,8 \cdot 10^{-4}$ М (кр.2,2'),
 $C(MoO_4^{2-}) = 7,0 \cdot 10^{-4}$ М (кр.3,3'); $C(MoO_4^{2-}) = 2,4 \cdot 10^{-4}$ М (кр.4,4').

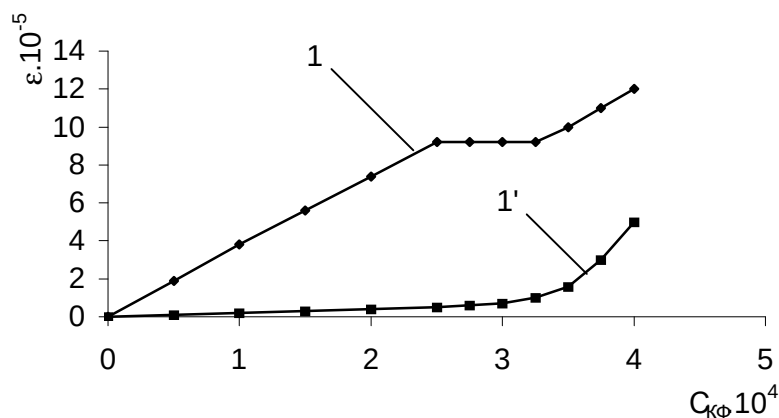


Рис.3. Зависимость образования соединения КФ с МГК (кр.1) и изополимолибдат-ионами (кр.1') от концентрации реагента-красителя.

Результаты, приведенные на рис.3 показывают, что для количественного образования соединения КФ-МГК оптимальной является концентрация КФ в интервале $(2,45-3,18) \cdot 10^{-4}$ М. При этом выход и ϵ соединения КФ-МГК постоянны, а сигналы холостых опытов очень малы. При $C_{КФ} < 2,45 \cdot 10^{-4}$ М

соединение КФ-МГК количественно не образуется, а при $C_{\text{КФ}} > 3,18 \cdot 10^{-4}$ М резко возрастают сигналы как холостых растворов, так и соединения КФ-МГК (т.е. на фоне соединения КФ-МГК простые соли КФ образуются в большей степени), значения которых не постоянны, что может резко сказываться на воспроизводимости и точности результатов при определении галлия.

Состав твердофазного КФ-МГК соединения. Среднее значение (ацетоновых растворов КФ-МГК соединения составляет $(9,2 \pm 0,3) \cdot 10^5$. Отношение этого значения к величине (ацетонового раствора самого реагента-красителя, равного в среднем $(1,05 \pm 0,03) \cdot 10^5$, составляет в среднем 9, т.е. указывает на выделение в системе твердофазной девятизамещенной соли МГК с КФ.

Внешнесферный состав образующегося КФ-МГК соединения [соотношение $\nu(\text{КФ}):\nu(\text{МГК})$] был определен также и методом изомолярных серий. Опыты при этом ставили при двух различных суммарных концентрациях КФ и МГК, поддерживая $\text{pH}_{\text{нач}}$, $\text{pH}_{\text{КА}}$, концентрацию молибдат-ионов постоянными (рис.4). Экстремальной точке полученных при этом кривых отвечает соотношение КФ:МГК = 9:1, т.е. в состав образующегося КФ-МГК соединения входит 9 однозарядных катионов КФ.

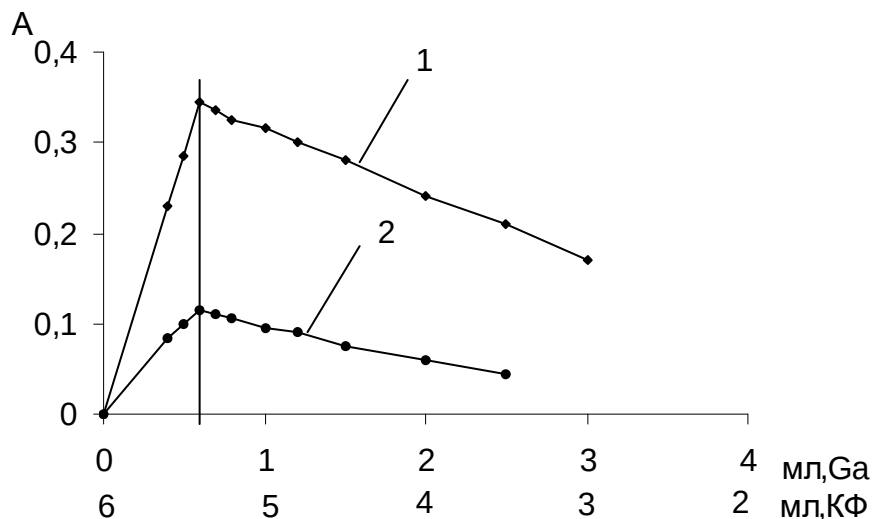


Рис. 4. Изомолярные серии системы КФ-МГК. $C_{\text{Ga}}=C_{\text{КФ}}=5 \cdot 10^{-5}$ М (кр.1); $C_{\text{Ga}}=C_{\text{КФ}}=2,5 \cdot 10^{-5}$ М (кр.2); $l=0,3$ см; $\text{pH}_{\text{нач}}=4,0$; $\text{pH}_{\text{КА}}=1,6$; $C(\text{MoO}_4^{2-})=3,84 \cdot 10^{-4}$ М.

Был проведен также анализ выделяемых осадков на содержание галлия и молибдена. Осадок КФ-МГК соединения, полученный при установленных оптимальных условиях: $C(\text{MoO}_4^{2-}) = 3,84 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C(\text{Ga(III)}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$; $C(\text{КФ}) = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $\text{pH}_{\text{нач}} = 4,0$; $\text{pH}_{\text{КА}} = 1,25-1,30$ после отделения центрифугированием и промывания водой, в той же пробирке растворяли в 2 мл конц. серной кислоты ($\rho = 1,83$).

При определении галлия полученный раствор нейтрализовали раствором гидроксида натрия до $\text{pH} 7$ и снова осаждали галлий в виде КФ-МГК соединения, создавая оптимальные для этого концентрационные условия, согласно вышеприведенной методике. Полученный осадок после переосаждения растворяли в подкисленном ацетоне и фотометрировали при $\lambda = 595 \text{ нм}$. Галлий определяли по предварительно снятому градуировочному графику. Одновременно проводили «холостой» опыт.

При определении молибдат-иона раствор, полученный после растворения осадка КФ-МГК соединения в 2,0 мл конц. H_2SO_4 , осторожно переносили в 25 мл мерную колбу, пробирку несколько раз обмывали небольшими порциями дистиллированной воды, и последние также переносили в ту же мерную колбу и объем доводили дистиллированной водой до метки. В полученном растворе молибден определяли роданидным методом [11]. Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена последний отделяли экстракцией 10,0 мл бутилацетата. Экстракт фотометрировали при $\lambda = 460 \text{ нм}$. Полученные результаты, приведенные в таблице, показывают, что в изучаемой системе образуется девятизамещенная соль 12-молибдогаллиевой гетерополикислоты. Следовательно, состав выделяющегося соединения следует представить в виде $\text{R}_9[\text{Ga}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, где R – однозарядный катион красителя КФ.

Особо следует отметить высокую избирательность МГК к образованию труднорастворимых соединений с основными красителями. Из испытанного нами ряда красителей (бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый, Азур I, акридиновый оранжевый, кристаллический фиолетовый) МГК избирательно взаимодействует только с кристаллическим фиолетовым, что и отличает данную систему от многих аналогичных систем с гетерополикислотами.

Химико-аналитические характеристики КФ-МГК соединения. Соединение КФ-МГК, обладающее высоким значением коэффициента молярного погашения, представляет несомненный интерес для аналитического определения наногаммовых количеств галлия. Окраска ацетоновых растворов соединения КФ-МГК, полученных при $\text{pH}_{\text{нач}} = 4,0$; $\text{pH}_{\text{КА}} = 1,25-1,30$; $C(\text{MoO}_4^{2-}) = 3,84 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C(\text{КФ}) = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и различных количествах Ga(III) , подчиняется закону Бера в интервале содержаний галлия 1,75-350 нг/мл (конечный объем – 10,0 мл), $(2,5 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-6} \text{ М})$.

Определение галлия в его $2 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ растворах осуществили в присутствии (в скобках дается кратность в молях) $\text{Ge}(100)$, $\text{Si}(20)$, $\text{P}(200)$, $\text{As}(200)$, $\text{B}(2000)$,

In(10), Tl(10). Ионы щелочных и щелочно-земельных металлов не мешают определению. Любые количества Al и Cr(III) приводят к завышенным результатам определения галлия.

Таблица

Результаты анализа КФ-МГК соединения $pH_{нач}=4,0$; $pH_{кал}=1,25-1,30$

КФ:МГК*	<i>Ga(III) моль·10⁸</i>	<i>Mo(VI) моль·10⁷</i>	Ga(III):Mo(VI)
9:1	2,00	2,40	1,0:12,0
9:1	1,96	2,50	1,0:12,2
9:1	2,00	2,36	1,0:11,8
9:1	4,01	4,70	1,0:11,7

* – Установлено методом изомолярных серий и по отношению $\varepsilon(\text{КФ-МГК})$: $\varepsilon(\text{КФ})$.

Таким образом, при определении галлия в различных галлийсодержащих объектах вышеприведенная методика обеспечивает высокую чувствительность определения как микро-, так и нанограммовых количеств галлия, экспрессность и высокую точность.

**ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԼՈՒՍԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ
ՄԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆԻ ՄՈԼԻԲԴՈԳԱԼՍԻ ՏԵՍՔՈՎ**

Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ և Է. Ք. ՀԱՅՐԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մոլիբդոգալիումական հետերոպոլիթթվի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի հիմնային ներկանյութ բյուրեղական մանուշակագույնի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը լուծույթից առանձնացվում է ցենտրիֆուգելով և լուծվում է ազոտական թթվով թթվեցրած ացետոնում: Հաստատվել են մոլիբդոգալիումական հետերոպոլիթթվի և նրա՝ բյուրեղական մանուշակագույնի հետ միացության առաջացման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, մոլիբդատ-իոնի կոնցենտրացիան, ներկանյութի կոնցենտրացիան, գալիումի պարունակության Բերի օրենքին ենթարկվող միջակայքը: Որոշվել է առաջացող իոնական ասոցիատի բաղադրությունը: Մշակվել է գալիումի նանոգրամային քանակների լուսաչափական որոշման եղանակ:

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF GALLIUM BY MEANS OF CRYSTAL VIOLET MOLYBDOGALLATE

F. V. MIRZOYAN, S. M. VARDAPETYAN and E. Kh. HAIRIYAN

Most sensitive and widely used among photometric methods of gallium determination are the methods, including extraction of chlorogallates of different basic dyes. The coefficient of molar extinction (ϵ) of the extracts of these compounds under conditions of quantitative isolation of gallium is determined mainly by the nature of used basic dye and in accordance with ionic associate $R^+GaCl_4^-$ (where R^+ – the cation of the basic dye) composition could be about $1 \cdot 10^5$. The sharp increase of the sensitivity of photometric determination of gallium could be achieved by using the interaction of organic basic dyes with molybdogallic heteropolyacid (MGA). There is no information in literature about this reaction.

Our experiments showed that in the presence of Crystal Violet (CV) basic dye in the solution the MGA obtained at pH 4,0 does not destroyed during acidification up to pH_{KA} 1,25. In this case the finely dispersed crystalline precipitate of CV-MGA compound has been formed, which was successfully separated from the solution by centrifugation procedure and as distinct from various ionic associates of CV is badly soluble in pure acetone and well soluble in acetone acidified by nitric acid.

The maximal extinction of the solution obtained is observed at 595 nm wave length. The maximal formation of molybdogallic heteropolyacid is observed in the pH range 2,25-5,0 and the formation of its compound with Crystal Violet – in the pH range 1,15-1,35. The optimal range of molybdate-ions concentrations is $(3,84-4,8) \cdot 10^{-4}$ M, and basic dye's concentrations correspondingly – $(2,45-3,18) \cdot 10^{-4}$ M. The range of gallium concentrations subjected to the Beer's law is 1,75-350 ng/ml.

The composition of formed ionic associate $R_9[Ga(Mo_2O_7)_6]$ has been determined, where R is the mono charged cation of CV dye. The technique of photometric determination of nanogram quantities of gallium has been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кузнецова В.К., Тананаев Н.А. // Журнал неорганической химии, 1961, т. 6, с. 476.
- [2] Кузнецова В.К. // Журнал аналитической химии, 1963, т. 18, с. 1326.
- [3] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Погосян А.Н. // Арм. хим. ж., 1970, т. 23, №5, с. 410.
- [4] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Погосян А.Н. // Заводская лаборатория, 1970, т. 6, с. 656.
- [5] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Погосян А.Н. // Арм. хим. ж., 1970, т. 23, №11, с. 996.
- [6] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Погосян А.Н. // Арм. хим. ж., 1971, т. 24, №10, с. 865.
- [7] Тараян В.М., Овсепян Е.Н., Погосян А.Н. // ДАН Арм. ССР, 1972, т. 54, №2, с. 104.
- [8] Клейнерман Т.В., Цыганок Л.П. // РЖХим., 1974, 12В 108, деп.
- [9] Цыганок Л.П., Клейнерман Т.В. // Журнал неорганической химии, 1974, т. 19, с. 2233.
- [10] Цыганок Л.П., Клейнерман Т.В. // Журнал неорганической химии, 1974, т. 19, с. 2239.
- [11] Зайчикова Л.Б. // Заводская лаборатория, 1949, т. 15, №9, с. 1025.
- [12] Мирзоян Ф.В., Вардапетян С.М., Саркисян Ж.В. // А.с. СССР №1319699 (1985) // Б.И. 1987, 16 (не публ. в откр. печати).

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №1–2, 2001 Химический журнал
Армении

УДК 541.27 + 547.711

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ГЕМ-ДИХЛОРЭПОКСИДОВ

А. В. МХИТАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

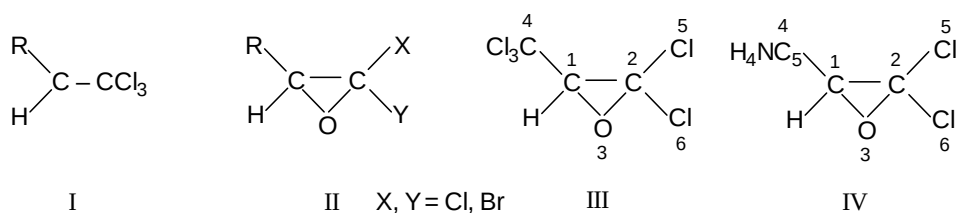
Поступило 23 XII 1998

Методами MNDO и CNDO/2 проведены расчеты электронной структуры I(трихлорметил)- и I(2-пиридил)-2,2-дихлорэтиленоксидов. Вопреки доминирующему в настоящее время мнению, показано, что эти эпоксиды в реакциях нуклеофильного замещения трихлорметилкарбинолов не являются интермедиатами, по которым непосредственно идет нуклеофильная атака. Предложен ряд интермедиатов, которые вместе с эпоксидами следует учитывать при изучении механизмов реакций перегруппировки или нуклеофильного замещения указанных карбинолов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 13.

Трихлорметилкарбинолы I в основной среде подвергаются внутримолекулярной перегруппировке с образованием соответствующих хлоркарбоновых кислот [1]. Вместе с тем они вступают в реакции нуклеофильного замещения, приводящие в случае моонуклеофилов к образованию вицинальных дизамещенных соединений [2-4], а в случаях 1,3- и 1,4-бинуклеофилов – к гетероциклам [5,6].

В многочисленных работах, посвященных исследованиям реакций тригалогенметилкарбинолов, в ходе реакции предполагается образование промежуточных гем-дигалогенэпоксидов (II). Последние были выделены лишь в случае перегруппировки бис-тригалогенметилкарбинолов [7,8]. Во всех остальных случаях их образование лишь постулируется.



С целью выяснения особенностей электронной структуры гем-дихлорэпоксидов методами MNDO [9] и CNDO/2 [10] проведены расчеты молекул известного I(трихлорметил)-(III) [7] и предполагаемого в работе [11] I(2-пиридил)-(IV)-2,2-дихлорэпоксидов.

Геометрические характеристики эпоксидов III и IV вместе с данными рентгеноструктурного анализа III [12] приведены в табл.1. Сопоставление расчетных длин связей и валентных углов III с рентгеноструктурными данными показывает, что результаты расчетов методом CNDO/2 хорошо согласуются с экспериментальными данными для эпоксидного кольца III, тогда как метод MNDO лучше отражает геометрические характеристики заместителей. В пределах каждого из методов длины связей и валентные углы в эпоксиде III и IV оказались близкими, за исключением длины связи C(1)-C(4) и угла C(2)-C(1)-C(4).

Таблица 1

Длины связей (нм) и валентные углы (град) в эпоксиде III и IV по данным MNDO и CNDO/2 расчетов и экспериментальных значений III

Связи и углы между атомами	MNDO		CNDO/2		
	III	IV	III	IV	Эксп.
1 – 2	0,1534	0,1530	0,1441	0,1440	0,1443
1 – 3	0,1422	0,1428	0,1417	0,1418	0,1452
2 – 3	0,1395	0,1394	0,1383	0,1380	0,1389
1 – 4	0,1535	0,1505	0,1459	0,1448	0,1510
2 – 5	0,1771	0,1772	0,1782	0,1783	0,1753
2 – 6	0,1761	0,1767	0,1780	0,1780	0,1731
1 – 2 – 3	57,8	58,2	60,2	60,3	61
2 – 3 – 1	65,9	65,3	62,0	61,9	61,7
3 – 1 – 2	57,8	56,2	57,7	57,8	57,3
1 – 2 – 5	119,5	120,8	121,1	122,5	114,5
1 – 2 – 6	125,0	124,1	123,9	123,0	125,3
2 – 1 – 4	128,0	125,0	128,6	124,1	127,4
5 – 2 – 6	110,5	110,0	110,6	110,4	110,8

В реакциях карбинолов I с бинуклеофилами, содержащими конкурентные нуклеофилы типа анион и неподеленная электронная пара, атака анионного центра идет исключительно по α-углеродному атому тригалогенметильной группы. Исходя из региоселективности этих реакций был сделан вывод о первичной атаке нуклеофила на атом C(1) эпоксидов II, генерированных из I, с дальнейшей циклизацией по атому

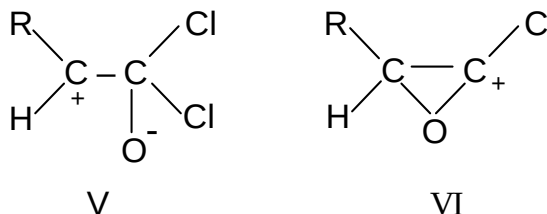
C(2) [5,6]. Однако полученное методами MNDO и CNDO/2 распределение электронной плотности на атомах эпоксидных колец III и IV показывает, что положительный заряд на атоме C(1) существенно ниже, чем на атоме C(2) (табл.2). Поскольку нуклеофил стремится выбрать такое положение в молекуле, электронная плотность которого минимальна, то при непосредственной атаке нуклеофила на эпоксид типа II наблюдаемая региоселективность нуклеофильного замещения I не должна была бы иметь места. Следовательно, эпоксиды III и IV не являются интермедиатами, непосредственно по которым идет нуклеофильная атака.

Таблица 2

Заряды на атомах в эпоксидах III и IV по данным
MNDO и CNDO/2 расчетов

Атомы	MNDO		CNDO/2	
	III	IV	III	IV
1	0,039	0,133	0,087	0,101
2	0,189	0,187	0,307	0,310
3	-0,190	-0,233	-0,183	-0,207
4	0,229	0,008	0,277	0,117
5	-0,071	-0,093	-0,111	-0,135
6	-0,048	-0,078	-0,101	-0,131

Исходя из вышеизложенного следует, что реакции карбинолов I должны характеризоваться как ступенчатые, в которых наряду с эпоксидами принимает участие ряд других интермедиатов. Выбор этих интермедиатов определяется возможностями раскрытия эпоксидного кольца по связи C(1)-O(3) и разрыва в II одной из связей C(2)-Cl, приводящими к образованию цвиттер-ионов (V) и карбениевых ионов (VI), соответственно. Гомолитический разрыв связи C(1)-O(3) в условиях реакций (1) практически неосуществим.



Вероятность образования структур V и VI можно оценить исходя из индексов Вайберга [13], характеризующих кратность связей и определяемых следующим выражением:

$$W_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} P_{ab}^2,$$

где P_{ab} – элемент матрицы порядков связей; индексы a и b относятся к атомным орбиталям, а A и B – к атомам.

Рассчитанные методом MNDO индексы Вайберга для связи C(2)-CI(5) в эпоксидах III и IV оказались наименьшими, а наибольшие значения имеют индексы связей C(1)-C(2) и C(2)-O(3). Следовательно, разрыв связи C(2)-C(5) наиболее вероятен, о чем свидетельствуют также значения “связевых” вкладов в полную энергию, полученные методом CNDO/2 (табл.3). Исходя из результатов расчетов следующая по вероятности образования структура должна иметь цвиттер-ионное строение (V). Однако стадия образования карбениевых ионов VI предполагает значительно большую эндотермичность и, вследствие этого, большую энергию активации по сравнению со стадией образования цвиттер-ионов V. Энергетический барьер для необратимого разрыва связи C(2)-CI(5) может оказаться настолько высок, что реализация карбениевых ионов VI станет менее выгодным процессом, чем образование цвиттер-ионов V.

Таблица 3

Индексы Вайберга (W_{AB}) и значения двухцентровых энергий E_{AB} (эВ) для связей C-O и C-Cl в эпоксидах III и IV

Связи между атомами	W_{AB}		E_{AB}	
	III	IV	III	IV
1 – 3	0,978	0,967	– 22,70	– 22,64
2 – 3	1,017	1,035	– 26,29	– 26,38
2 – 5	0,936	0,919	– 17,32	– 17,26
2 – 6	0,938	0,922	– 17,71	– 17,69

Таким образом, при изучении механизма реакций карбинолов I следует учитывать возможность образования всех вышеуказанных интермедиатов.

ՀԵՄ-ԴԻՔԼՈՐԷՊԻՍԻՏԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ա. Վ. ՄԽԹԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Քվանտաքիմիական MNDO և CNDO/2 մեթոդներով կատարվել են 1(տրիքլորմեթիլ)- և 1(2-պիրիդիլ)-2,2-դիքլորէթիլէնօքսիդների էլեկտրոնային կառուցվածքի հաշվարկները: Ցույց է տրվել, որ տրիքլորմեթիլարբինոլների նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներում այդ էպօքսիդները չեն կարող հանդիսանալ այնպիսի միջանկյալ միացություններ, որոնց վրա անմիջականորեն գնում է նուկլեոֆիլ հարձակումը: Առաջարկվել են մի շարք ինտերմեդիատներ, որոնց էպօքսիդների հետ մեկտեղ անհրաժեշտ է հաշվի առնել տրիքլորմեթիլարբինոլների նուկլեոֆիլ տեղակալման կամ վերախմբավորման ռեակցիաների մեխանիզմի ուսումնասիրության ժամանակ:

ELECTRONIC STRUCTURE OF HEM-DICHLORO EPOXIDES

A. V. MKHITARYAN and A. A. AVETISSYAN

In the investigations on nucleophilic substitution reactions of trichloromethylcarbinols in the basic medium the formation of hem-dichloroethylene oxides as intermediates was postulated. Due to the regioselectivity of the substitution reactions of these carbinols with the binucleophiles it follows conclusion that the primary nucleophilic attack goes to α -carbon atom of epoxides with directed the following cyclization to β -carbon center. For verification of this statement the electronic structures of the known 1-(trichloromethyl)- and supposed 1-(2-pyridil)-2,2-dichloro-ethylene oxides was calculated using the MNDO and CNDO/2 methods. Charge distribution on atoms of epoxide rings shows that these epoxides are not the main intermediates on which the nucleophilic attack goes immediately. The choice of next intermediates was determined by the following two possibilities: opening of the epoxide rings on C-O bond leading to zwitter-ion structures or cleavage of one of C-Cl bonds of hem-dichloro epoxides with formation cyclic carbocations. Series of possible intermediates was suggested on the base of Wiberg's indexes, which side with epoxides should be taken into account during study of mechanism of rearrangement or nucleophilic substitution reactions of trichloromethylcarbinols.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Reeve W., McKee R.Y., Brown R., Lakshmanan S., McKee G.A.* // *Canad. J. Chem.*, 1980, v. 58, №5, p. 485.
- [2] *Weizman G., Shulzbacher M., Bergman E.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, v. 70, №3, p. 1153.
- [3] *Reeve W., Fine L.W.* // *J. Org. Chem.*, 1964, v. 29, №12, p. 1148.
- [4] *Гукасян А.О., Галстян Л.Х., Ханамирян А.А., Аветисян А.А.* // *ЖОрХ*, 1988, т. 24, вып. I, с. 220.
- [5] *Гукасян А.О., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1988, т. 41, №41, 19, с. 572.
- [6] *Reeve W., Barron E.R.* // *J. Org. Chem.*, 1975, v. 40, №13, p. 1917.
- [7] *Neunhoeffer O., Spange A.* // *Ann.*, 1960, bd. 632, №1-3, s. 22.
- [8] *Гукасян А.О., Гукасян Н.Т., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1992, т. 45, 11-2, с. 79.
- [9] *Dewar M.J.S., Thiel W.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, №15, p. 4899.
- [10] *Pople J.A., Beveridge D.H.* // *Approximate Molecular Orbital Theory*, New York, McGraw-Hill, 1970, p. 214.
- [11] *Гукасян А.О., Аббас Ш.С., Галстян Л.Х., Аветисян А.А.* // *Уч. зап. ЕГУ*, 1990, №2, с. 97.
- [12] *Гукасян А.О., Галстян Л.Х., Аббас Ш.С., Аветисян А.А., Карапетян А.А., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т.* // *Арм. хим. ж.*, 1990, т. 43, №1, с. 33.
- [13] *Борисова Н.П.* *Методы квантовой химии в молекулярной спектроскопии*. Л., Изд. ЛГУ, 1981, с. 273.

**ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ
С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ**

К. Р. ГРИГОРЯН, Э. Г. ПИРУМЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 II 2001

Калориметрическим методом определены избыточные молярные энтальпии (молярные энтальпии смешения) диметил-, диэтил- и дипропилсульфоксидов с четыреххлористым углеродом при 298К. Показано, что изменение знака и величины энтальпии при переходе от диметилсульфоксида к диэтил- и дипропилсульфоксидам обусловлено возможным участием углеводородных фрагментов в межмолекулярных взаимодействиях.

Табл.1, библи. ссылок 5.

В настоящее время большое внимание уделяется термодинамическим методам изучения межмолекулярных взаимодействий. Из основных термодинамических функций, характеризующих образование раствора, энтальпия смешения непосредственно связана с энергиями межмолекулярных взаимодействий, которые наиболее точно определяются калориметрическим методом [1]. Однако в настоящее время не существует полной сводки экспериментальных данных по теплотам смешения в системах с участием диалкилсульфоксидов. В данной работе впервые определены теплоты смешения ДЭСО-CCl₄ и ДПСО-CCl₄.

Методика эксперимента

Калориметрическим методом определены избыточные молярные энтальпии (молярные энтальпии смешения) H^E_m диметил- (ДМСО), диэтил- (ДЭСО) и дипропилсульфоксидов (ДПСО) с четыреххлористым углеродом при 298К.

Измерения проводились на адиабатическом калориметре "Parr 1455" с автоматическим управлением и регистрацией результатов. Дальнейшая

обработка результатов проведена с использованием программы Origin 5.0. Приведенные значения энтальпий смешения представляют собой среднее значение 3-4 опытов и определены с точностью (0,5%. ДМСО марки “х.ч.” высушивали молекулярными ситами (4А) и перегоняли при пониженном давлении. ДЭСО и ДПСО синтезировали и очищали по методике, описанной в [2]. Использовали CCl_4 марки “ос.ч.”. Константу калориметра определяли по растворению TRIS [трис-(гидроксиметил)аминометан], который имеет ряд преимуществ, т. к. может быть использован как для эндотермических, так и экзотермических реакций. Конструкция калориметра дает возможность при смешивании жидкостей избежать контакта с воздухом. Последнее может привести к большим искажениям измеряемых данных из-за нарушения равновесия пар-жидкость

Результаты и их обсуждение

Таблица

**Энтальпия смешения диалкилсульфоксидов
с четыреххлористым углеродом**

	$H_m^E, \text{кДж/моль}$								
$X_{\text{мол.доля}}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ДМСО	0,624	0,704	0,676	0,552	0,356	0,328	0,304	0,228	0,118
ДЭСО	— 0,118	— 0,230	— 0,925	— 1,358	— 1,534	— 1,520	— 1,089	— 0,684	— 0,620
ДПСО	— 0,168	— 0,778	— 0,871	— 1,197	— 1,458	— 1,499	— 0,921	— 0,717	— 0,633

Как видно из данных таблицы, полученные для концентрационного интервала от 0,1 до 0,9 мол.доли ДАСО значения H_m^E положительны для системы ДМСО- CCl_4 , а в случае ДЭСО- CCl_4 и ДПСО- CCl_4 – отрицательны, причем с удлинением углеводородного фрагмента H_m^E практически не меняется. Как принято считать, ДМСО димеризован в жидком состоянии за счет диполь-дипольных взаимодействий. С другой стороны, метильные фрагменты ДМСО обладают протонодонорными свойствами, что не исключает возможность самоассоциации посредством водородных связей. Этому обстоятельству не придается большого значения, т.к. при образовании раствора в системе CCl_4 -ДМСО существенный вклад в теплоту смешения вносит энергия ориентационного взаимодействия, а вклад разрыва водородных связей не проявляется. Это говорит о том, что эти связи незначительны. Как правило, такие растворы образуются с поглощением

тепла. Вероятно, этим можно объяснить эндотермичность системы ДМСО- CCl_4 . Аналогичная картина наблюдается при смешении CCl_4 со спиртами [3]. Только при небольших содержаниях CCl_4 и относительно низких температурах установлены области экзотермичности. Следует отметить, что в системе ДМСО- CCl_4 при $X_{\text{ДАСО}}=0,2$ H^E_m имеет максимальное значение, что совпадает с данными, полученными авторами [4]. Эти данные можно интерпретировать с точки зрения образования комплекса с переносом заряда, где ДМСО является электронодонором, а CCl_4 – электроноакцептором.

В системах ДЭСО- CCl_4 , ДПСО- CCl_4 при относительно небольших содержаниях CCl_4 определяющим процессом является разрыв межмолекулярных водородных связей. Однако в этом аспекте особенности самоассоциации в ДЭСО и ДПСО проявляются в том, что теплоты смешения практически мало отличаются. Как было показано в работе [5] методами ЯМР ^1H и ИК, в жидком состоянии диалкилсульфоксиды (ДАСО) становятся более структурированными с удлинением углеводородного фрагмента за счет образования межмолекулярных водородных связей с участием H-атомов ($-\text{CH}_2$ группы). С другой стороны, имеют место экзотермические эффекты смешения при малых концентрациях ДАСО. Причина этого, возможно, заключается в том, что дисперсионные взаимодействия CCl_4 с углеводородными фрагментами сложных молекул несколько сильнее, чем взаимодействия этих же фрагментов между собой в CCl_4 .

Работа выполнена в рамках проекта МНТЦ А-199-99.

ԴԻԱԼԿԻԼՍՈՒԼՏՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՔԱՌԱՔԼՈՐԱԾԽԱԾՆԻ ԽԱՌՆՄԱՆ ԷՆԹԱԼՊԻԱՆ

Վ. Ռ. ԳՐԴՈՐՅԱՆ, Է. Գ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Կալորիմետրական եղանակով որոշված է դիալկիլսուլֆօքսիդների (դիմեթիլ-, դիէթիլ-, դիպրոպիլսուլֆօքսիդներ) և քառաքլորածխածնի խառնման էնթալպիան 298K ջերմաստիճանում: Ստացված տվյալները քննարկված են բինար խառնուրդի բաղադրիչների միջև տեղի ունեցող միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների տեսանկյունից:

EXCESS ENTHALPY OF DIALKYL SULPHOXIDES WITH CARBON TETRACHLORIDE

K. R. GRIGORYAN, E. G. PIRUMYAN and Sh. A. MARKARYAN

On the basis of calorimetric measurements the excess molar enthalpies of some dialkylsulphoxides (dimethylsulphoxide, diethylsulphoxide, dipropylsulphoxide) with carbon tetrachloride have been determined at 298K. The data obtained have been discussed in terms of intermolecular interactions which occur between the components of binary mixture.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Белоусов В., Морачевский А. Теплоты смешения жидкостей. Л., Химия, 1983, с. 251.
- [2] Cumper C.W., Read J.F., Vogel A.I. // J. Chem. Soc., 1965, №10, p. 5323.
- [3] Dacre B., Benson G., Canad. // J. Chem., 1963, v. 41, p. 278.
- [4] Fenby D.V., Billing G.J. and Smythe D.B. // J. Chem. Thermodynamics, 1973, v. 5, №1, p. 49.
- [5] Markarian S.A., Grigorian K.R., Simonian L.K. // J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 1987, v. 83, p. 1189.

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ
КОМПОЗИЦИЙ

А. О. ТОНОЯН, Э. Р. АРАКЕЛОВА, С. М. АЙРАПЕТЯН,
А. Г. МАМАЛИС и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван
National Technical University of Athens

Поступило 6 VIII 1999

Методами горячего прессования и полимеризационного наполнения получен ряд сверхпроводящих (СП) полимер-керамических композиций. Показано, что по сравнению с исходной керамикой $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ (123) СП-композиции, полученные на основе полиофелиновых связующих, на $2-3^\circ$ увеличивают кинетическую температуру перехода (T_c) в СП-состоянии, тогда как кислородсодержащие связующие на $3-5^\circ$ уменьшают T_c .

Неожиданные результаты получены при исследовании кинетики полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии различных количеств добавок порошкообразной керамики (123).

Обнаружено, что при иницированной полимеризации ММА под действием азобобутиронитрила (АИБН) добавки керамики (123) уменьшают не только скорость полимеризации, но и предельную глубину превращения. В отсутствие АИБН добавки керамики приводят к сильному увеличению скорости полимеризации на начальных участках процесса и уменьшению гель-эффекта на поздних стадиях процесса.

Приводится качественное обсуждение механизма и топохимии процесса полимеризации ММА на поверхности СП-керамики (123), строгое обоснование которых требует специального исследования.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылки 28.

После открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1] начались широкие исследования по получению и формованию сверхпроводящих изделий на основе СП-керамики с различными металлическими [2-11] и полимерными [12-17] связующими.

В работах [2-4,11] для получения токонесущих высокотемпературных сверхпроводящих изделий в качестве металлического связующего использо-

вано серебро. Показано [4], что имеет место достаточно быстрая миграция молекул серебра на поверхность пор и к границам зерен керамики. Сегрегация по границе зерен СП-керамики наблюдалась также и для Mo, Zr, Sr [5].

В литературе описаны также полимер-керамические композиции с использованием в качестве связующих как термопластов [12], так и реактопластов [13]. В работе [12] формование конечных изделий проводится выжиганием полимерного связующего. При этом выжигание органической части композиции, как правило, приводит к необратимому расходованию кислорода керамики и аморфизации последней вследствие искажения орторомбической СП-фазы. Этим фактором можно объяснить потерю СП свойств в формованных выжиганием изделиях и возникшую необходимость проведения полного цикла их восстановления.

В работах [14-16] получены полимер-керамические смеси, где полимерные добавки использованы для защиты высокотемпературных сверхпроводников от воздействия влаги.

Цель данной работы – исследование возможностей получения различных изделий на основе полимер-керамических композиций, а также регулирование их СП и физико-механических характеристик.

Экспериментальная часть

В качестве ВТСП керамического порошка использовали оксидную керамику состава $Y_1Ba_2Cu_3O_{6,92}$, полученную методом СВС в ИСМ РАН с дисперсионностью 20-50 мкм и имеющую следующие характеристики критической температуры СП перехода: начало 93 К и конец 86 К.

Все использованные полимерные связующие – сверхвысокомолекулярный (СВП) и разветвленный (РПЭ) полиэтилены, полибутен (ПБТ), сополимер этилена с тетрафторэтиленом марки Ф-40, поливинилиденфторид (ПВИФ), поливиниловый спирт (ПВС), полиформальдегид (ПФА) – представляли собой мелкодисперсионные порошки. В качестве полимерного антиоксиданта использован Ирганокс.

Для формования изделий (пластины, стержни, трубки, кольца и др.) порошки соответствующих полимеров и ВТСП керамики (123) предварительно перемешивали в агатовой мельнице до их равномерного смешивания. Полученную таким образом готовую смесь засыпали в предварительно подогретую (200°C) пресс-форму и прессовали при давлении 100 МПа в течение 30 мин.

В другой серии опытов для формования полимер-керамических СП изделий из порошка керамики (123) при комнатной температуре были спрессованы образцы, далее они пропитывались метилметакрилатом как с инициатором (азоизобутиронитрил), так и без него. С целью предотвращения испарения мономера образцы помещались в герметичные стеклянные формы и при температуре 60-80°C полимеризовались. На дублирующих

образцах на микрокалориметре "ДАК-11" контролировали степень завершенности реакции.

СП свойства образцов полимер-керамических композиций определяли измерением магнитной восприимчивости – бесконтактным индуктивным методом.

Для определения прочности при растяжении (σ), модуля (E) и удлинения (ϵ) в специальных пресс-формах получали пластиновые лопаты (по пять образцов) стандартной формы и были испытаны на разрывной машине "Инстрон". Часть образцов испытывали при температуре 77 К с использованием специальной приставки к "Инстрону" – криогенной камеры.

Определение σ , E , ϵ проведено также в условиях сжатия при температуре минус 80°C.

Обсуждение результатов

1. СП свойства полимер-керамических композиций, полученных методом горячего прессования

Следует отметить, что полимер-керамические композиции, полученные с использованием разных связующих, непосредственно после горячего прессования не имеют СП свойств, т.е. в них отсутствует эффект Мейснера. Отсутствие СП свойств может быть объяснено удалением кислорода из сверхпроводящей орторомбической фазы керамики (123) в процессе прессования при температуре 200°C. Освободившийся кислород вступает в необратимую реакцию термоокислительной деструкции с полимерной матрицей. Действительно, дериватографические исследования композиции (123) со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом на приборе фирмы "МOM 1500" показали, что при температуре 160-165°C и выше наблюдается потеря веса, что указывает на наличие процессов термоокислительной деструкции макромолекул связующего. Однако маловероятно, что в окислительной деструкции полимерного связующего участвует та часть кислорода, которая десорбируется и диффундирует в полимерную фазу из ядер зерен керамики. По-видимому, с полимерной фазой реагирует свободный кислород, дислоцированный на поверхности зерен оксидной керамики. Косвенным подтверждением подобного предположения являются результаты по восстановлению СП свойств композиции (табл.) в атмосфере сухого кислорода при температурах, соответствующих α -переходу полимерных связующих. Типичная кривая СП-перехода [(123) + сверхвысокомолекулярный полиэтилен], полученная на образцах после стадии восстановления, представлена на рис.1.

Более весомым доказательством сделанного предположения являются результаты экспериментов с введением в исходную смесь композиции полимерного антиоксиданта – ирганокса. Известно [18], что добавки антиокси-

дантов в полимерную матрицу существенно снижают скорость окислительной деструкции в полимерах. Поэтому можно предположить, что в данном случае ввод малых количеств (0,5 масс.% от связующего) антиоксиданта в полимер-керамическую композицию снижает скорость окислительных реакций и тем самым затормаживает процесс расходования кислорода, дислоцированного на поверхности зерен керамики. Действительно, как видно из данных таблицы, композиции с малым содержанием антиоксиданта сразу же после прессования без стадии восстановления обладают СП свойствами.

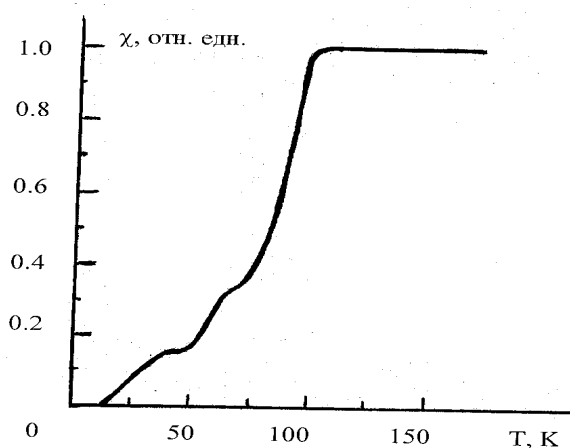


Рис.1. СП-переход для композиции (123) с СВПЭ. Весовое соотношение керамики и связующего 80:20, температура прессования 200°C.

Из данных таблицы видно, что в композициях без и с добавкой антиоксидантов при сохранении природы и количества полимера критическая температура перехода в СП-состояние (T_n) остается практически постоянной, тогда как конец перехода (T_k) изменяется. Более широкий ($T_n \dots T_k$) температурный интервал перехода в образцах без антиоксидантов, по всей вероятности, связан с неоднородным распределением кислорода, дислоцированного на поверхности зерен керамики после стадии восстановления.

Сравнение СП-свойств (табл.) полимер-керамических композиций с различными связующими показывает, что как начало, так и конец перехода существенно зависят от природы и химического состава полимерного связующего. Из данных таблицы видно, что для СП полимер-керамических композиций наблюдается увеличение критической температуры СП-перехода на 2-3°, за исключением материалов на основе ПВС, ПММА и ПФА. Подобное увеличение значения T_n , предположительно, можно объяснить физическим взаимодействием отдельных фрагментов макромолекул связующего с поверхностью керамики (123), вплоть до интерколяции этих элементов в межслоевое пространство зерен керамики или "заякоривания" их на свободных кислородных позициях. В пользу возможного взаимодействия

отдельных химических элементов (или же групп) полимерных цепей с поверхностью керамики может свидетельствовать наблюдаемое на 5° снижение величины T_n для композиции с поливиниловым спиртом. В данном случае ОН группы наподобие воды [19], спиртов [20] или слабых кислот [21], реагируя, искажают орторомбическую фазу в приповерхностных слоях зерен керамики, уменьшая критическую температуру СП-перехода.

Достаточно сильное уменьшение величины T_n для композиции с полиформальдегидом может быть объяснено повышенной подверженностью полиформальдегида к окислительной термодеструкции, приводящей к увеличению расхода кислорода керамики. Более того, уже при относительно невысоких температурах [22] термодеструкция полиформальдегида сопровождается реакцией деполимеризации с выделением газообразного формальдегида, который в свою очередь может негативно сказаться на СП характеристиках композиции.

2. Полимеризация метилметакрилата в присутствии керамики

$Y_1Ba_2Cu_3O_6 + \delta$

Для композиций, полученных полимеризацией метилметакрилата (ММА), в спрессованных образцах керамики (123) измерение СП характеристик показало, что на всех образцах наблюдается эффект Мейснера без последующей восстановительной стадии. Характер перехода в СП состояние для композиции с полиметилметакрилатным связующим, полученным полимеризационным наполнением, приведен на рис.2.

Неожиданные результаты были получены при исследовании влияния оксидной керамики (123) на кинетику полимеризации ММА в присутствии и в отсутствие азоизобутиронитрила (АИБН). Оказалось, что при больших степенях наполнения [(123):ММА = 90:10; 85:15 масс.%) + АИБН в течение длительного времени (порядка 4-5 ч) полимеризация не идет, тогда как в отсутствие инициатора полимеризация завершается достаточно быстро. Для выяснения причин подобных аномалий было специально исследовано влияние различных количеств керамики (123) на кинетику полимеризации ММА в присутствии и в отсутствие АИБН. Серия кинетических кривых по влиянию керамики (123) на скорость полимеризации ММА в присутствии и в отсутствие АИБН представлена на рис.3 и 4а, соответственно. Из кинетической кривой 1 рис.3 видно, что в отсутствие керамики кинетика инициированной полимеризации ММА имеет общепринятый характер. Предельное тепловыделение равно примерно 130 *кал/градус*, что соответствует тепловому эффекту полимеризации ММА. Добавки оксидной керамики (123) (рис.3, кр.2-4) уменьшают не только скорость полимеризации, но и предельную глубину превращения.

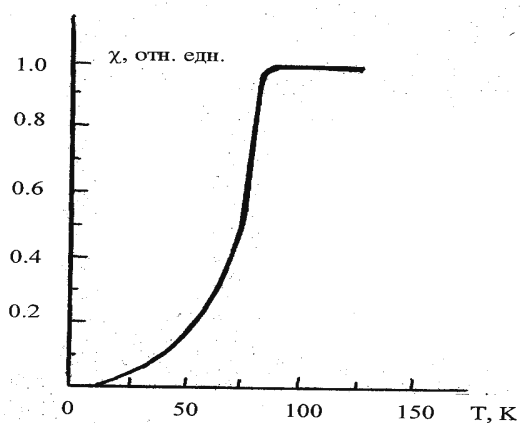


Рис.2. Кривая СП-перехода для композиции, полученной полимеризацией ММА в спрессованных образцах керамики (123) при температуре 80°C. Массовое соотношение керамики и связующего – 88:12.

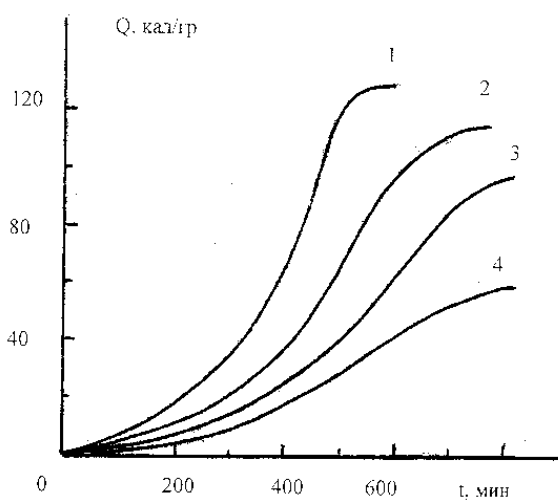


Рис.3. Влияние количества керамики (123) на кинетику полимеризации ММА под действием $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л АИБН при температуре 60°C. Количество керамики (г) 0-(1); 0,1(2); 0,2(3); 0,3(4).

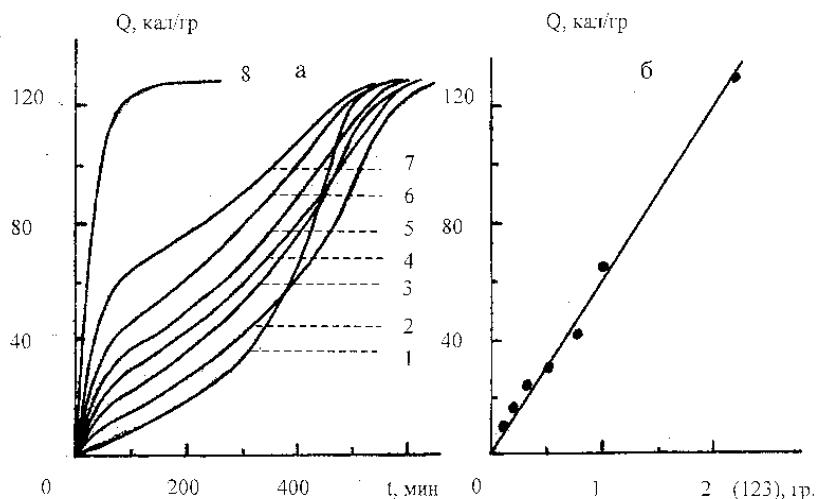


Рис.4. Влияние количества керамики (123) на кинетику полимеризации ММА без инициатора при температуре 60°C (а) и зависимость Q от добавленного количества керамики (б). Количество керамики (r) 0(1); 0,1(2); 0,2(3); 0,3(4); 0,5(5); 0,7(6); 1(7); 3,8(8). Концентрация АИБН в опыте без керамики $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Противоположная картина наблюдается при полимеризации ММА без АИБН. Из рис.4а видно, что в этом случае имеет место увеличение скорости полимеризации с достаточно необычной кинетикой превращения. Добавки керамики в данном случае приводят к сильному увеличению скорости полимеризации на начальных участках процесса и уменьшению гелевого эффекта на поздних стадиях превращения.

Указанные аномалии усиливаются с увеличением количества добавленной керамики в исходную реакционную смесь.

Наблюдаемый характер изменения кинетики полимеризации метилметакрилата можно понять, предполагая специфическое взаимодействие керамики как с мономером, так и с инициатором. Известно [23-26], что перовскиты типа (123) обладают каталитическими свойствами для многих химических реакций. Поэтому можно представить, что отдельные локальные участки поверхности зерен керамики могут взаимодействовать с ММА и АИБН. При этом, если скорость взаимодействия керамики с инициатором намного выше, чем с мономером, то часть инициатора, взаимодействуя с активными участками поверхности зерен (123), полностью заполняет их, исключая возможность взаимодействия с ММА. Таким образом, часть инициатора "блокируется" поверхностью керамики и не принимает участия в реакции иницирования. Поэтому увеличение количества добавленной керамики приводит к возрастанию доли "блокированного" инициатора и, следовательно, к уменьшению скорости полимеризации (рис.3, кр.2-4). Что касается кинетики полимеризации в отсутствие АИБН, то здесь, по всей видимости, мономер, взаимодействуя с активными локальными участками

поверхности зерен керамики, приводит к образованию первичных активных центров полимеризации, которые остаются закрепленными [27] на твердой поверхности (123). В этом случае, очевидно, трудно оперировать классическими представлениями механизмов роста и обрыва цепей, т.к. неподвижность реакционноспособных концов макромолекул исключает возможность гибели цепей. Именно этим и может быть объяснено сильное увеличение скорости полимеризации на начальных быстрых участках реакции. Что касается механизма роста цепей, то здесь мономер, подступая к закрепленному активному центру, вступает в реакцию. Очевидно, что увеличение длины макромолекул в конечном итоге приводит к постепенному замуровыванию этих центров, следовательно, к уменьшению доступности мономера к активным центрам. Реакция роста цепей на поверхности керамики в конечном итоге переходит в диффузионную область, поэтому скорость полимеризации падает.

Второй участок кинетических кривых 2-7 рис.4а, где наблюдается резкое падение скорости полимеризации и его постепенное повышение, связан с полимеризацией не на поверхности керамики, а в объеме мономера, т.е. по достижении определенных размеров свернутая вокруг активной цепи шубка из макромолекул частично десорбируется [27] от поверхности керамики, "обнажая" свой активный конец цепи. И по мере накопления (в объеме мономера) подобных "обнаженных" концов наблюдается ускорение гомогенной полимеризации, вплоть до полного расходования мономера. Отметим также, что скорость бимолекулярной гибели цепей в объеме низкая из-за малой подвижности "обнаженных" и свернутых макроцепей.

Очевидно, что при подобном механизме инициирования и роста цепей увеличение количества добавляемой керамики должно привести к возрастанию глубины превращения на первом участке, где наблюдаются высокие скорости полимеризации, и уменьшению последней на втором, что и имеет место (рис.4а, кр.2-8). Интересно отметить, что глубина превращения, достигаемая на первом участке кинетических кривых, линейно зависит от количества добавляемой керамики (рис.4б). Из данных рис.4б было оценено количество керамики, которое обеспечивало бы полное превращение мономера в полимер на участке с высокой скоростью полимеризации. Как и следовало ожидать (рис.4а, кр.8), добавка 90 масс.% керамики (123) обеспечивает полное завершение полимеризации на закрепленных к поверхности керамики активных центрах полимеризации.

Если образующиеся и закрепленные на поверхности зерен СП керамики активные центры полимеризации радикального типа, то механизм и топохимия процесса представляются несколько иными.

Инициирование полимеризации (в отсутствие АИБН) начинается с поверхности керамики и при очень высоких содержаниях наполнителя в реакционной смеси (90 масс.%), процесс полимеризации характеризуется

высокой скоростью и, по-видимому, практически локализован на межфазной границе керамика-мономер.

Известно, что фиксация концов макромолекул на поверхности наполнителя приводит к резкому снижению их подвижности и соответственно к изменению кинетических параметров полимеризации, в частности, к значительному уменьшению константы скорости бимолекулярного обрыва цепи [27,28], что и является основной причиной высокой стойкости процесса.

С уменьшением количества керамики в реакционной смеси на кинетических кривых полимеризации появляется второй участок, свидетельствующий об уменьшении скорости процесса. Вероятно, это обусловлено тем, что по мере накопления привитого к поверхности керамики полимера затрудняется доступ молекул мономера к активным центрам полимеризации, т.е. происходит их окклюдирование (замуровывание) образующимися макромолекулами, и скорость роста цепи также начинает контролироваться диффузией.

Кроме того, при определенных концентрациях ММА (выше 20-25 масс.%), по-видимому, все более заметным становится вклад в кинетику процесса перехода радикалов с поверхности наполнителя за счет реакции передачи цепи на мономер и инициированная ими гомогенная полимеризация мономера (аналогично обычной блочной полимеризации). При этом можно предположить, что скорость блочной полимеризации должна быть ниже, чем на начальной стадии привитой полимеризации, т.к. диффузионные ограничения, накладываемые поверхностью наполнителя, менее ярко выражены.

Хотя представленные качественные модели механизма и топохимии ММА на поверхности СП-керамики удовлетворительно объясняют наблюдаемые закономерности, однако этот вопрос остается открытым.

3. О некоторых физико-механических свойствах СП полимер-керамических композиций

Определение физико-механических свойств СП полимер-керамических композиций представляет интерес не только при комнатных, но и при низких и, особенно, при температурах ниже критической температуры перехода в СП состояние. Поэтому поведение σ , E и ϵ для СП полимер-керамических композиций были определены при комнатных, а со связующим из сверхвысокомолекулярного полиэтилена при температурах, близких к α -переходу (193 К) полимерной матрицы, и при температурах СП-состояния композиции (77 К). Величины σ , E и ϵ для комнатной и 76 К температур определялись при растяжении образцов, а при 193 К – в условиях сжатия. В последнем случае варьировалось соотношение керамики и связующего в композициях.

Значения σ , E и ε представлены в таблице. Сравнение прочностных показателей для разных связующих показывает, что наибольшая разрывная прочность и модуль упругости при практически одинаковых степенях наполнения обеспечивается для поливинилового спирта и сополимера этилена с тетрафторэтиленом.

Необходимо отметить, что при низких температурах эксплуатации полимерных материалов и наполненных систем прочность и модуль упругости растут, а деформируемость резко ухудшается. Критерием работоспособности полимерных материалов, особенно, при низких температурах, является их способность к деформациям. Поэтому измерения физико-механических свойств при низких температурах проводили для композиции на основе СВПЭ. Измерения прочности на сжатие композиций на основе СВПЭ, проведенные при 193 К, показали, что для материалов, содержащих 90, 85 и 80 масс.% керамики, данный показатель составляет 34, 61 и 60 МПа, соответственно.

Представляет также интерес сравнение разрывных свойств при комнатной и криогенной температурах. Типичные диаграммы растяжения для композиции (123) со СВПЭ приведены на рис.5а и б.

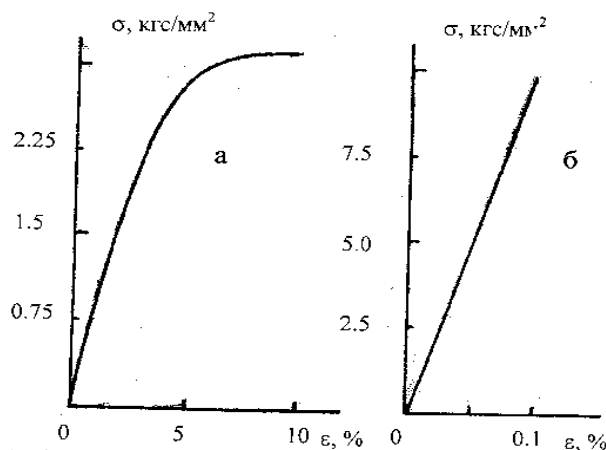


Рис.5. Кривые деформация-напряжение при растяжении для композиции (123) с СВПЭ, полученные при комнатной температуре (а) и температуре жидкого азота (б). Массовое соотношение керамики и связующего – 85:15.

Таблица

Состав композиции	Весовое соотно- шение ке- рамики и связующего	T _н , К	T _к , К	Температур а деформаци и, К	σ , кг/мм ²	E, кг/мм ²	ϵ , %	Примечание
СВПЭ+(123)	80:20	96	84					Получен после стадии восста- новления
	85:15	96	84	300	3,0	10,0	10,0	
	85:15	96	84	77	10	—	0,1	
РПЭ+(123)	80:20	94	80	300	1,5	7,5 —	9,0 —	
Ф-40+(123)	75:25	96	77	300	3,2	8,0	10,0	
ПБ+(123)	80:20	96	83	300	2,8	15,0	7,2	—"
ПВИФ+(123)	85:15	90	75	—	—	10 —	8,3	—"
ПФ+(123)	80:20	88	76	—	—	11	—	—"
СВПЭ+ирганокс+(123)	80:20	96	89	—	—	—	—	—"
РПЭ+ирганокс+(123)	80:20	94	85	—	—	—	—	—"
ПВС+ирганокс+(123)	85:15	90	80	300	3,4	—	—	Получен без стадии восста- новления
						13	7,5	

Видно, что при одинаковом наполнении при комнатных температурах образцы имеют область высокой эластичности (рис.5а), тогда как растяжение образцов при 77 К приводит к хрупкому разрушению в области гуковской деформации, где удлинение СП полимер-керамической композиции составляет 0,1%.

4. Заключение

Таким образом, резюмируя рассмотренный материал, по крайней мере, получен положительный ответ на главный вопрос. Полученные полимер-керамические композиции обладают сверхпроводящими свойствами, более того, по сравнению с ВТСП керамикой их СП-свойства могут быть улучшены. Однако при подготовке материала к печати у авторов возник ряд вопросов, на который на сегодняшний день однозначных и исчерпывающих ответов еще нет. Несмотря на это авторы решили опубликовать материал с обозначением тех вопросов, которые являются предметом дальнейших исследований в этой области.

1. Каков механизм взаимодействия отдельных групп макромолекул связующего с развитой поверхностью зерен керамики, имеющих слоистую структуру?

2. Что происходит в межфазных слоях керамика-связующее с точки зрения влияния керамики на надмолекулярную организацию полимера, а также на степень кристалличности и морфологию кристаллических связующих и, наоборот, каково действие связующего на сверхпроводящую орторомбическую фазу в приповерхностных слоях?

3. Каково строение и состав части поверхности зерен керамики, ответственных за взаимодействие с ММА и АИБН, а также характер активных центров полимеризации?

4. Как влияют тепловые режимы синтеза (123), а также состав керамики и содержание кислорода на кинетические особенности полимеризации ММА? Являются ли эти особенности общими для других инициаторов и мономеров?

ՊՈԼԻՄԵՐ-ԿԵՐԱՄԻԿԱԿԱՆ ԳԵՐՀԱՂՈՐԴԻՉ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՈՐՈՇ ՀԱՐՑԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

**Ա. Օ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Է. Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ա. Գ. ՄԱՄԱԼԻՍ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Տաք մամլման և պոլիմերիզացիոն լցոնավորման եղանակներով ստացվել են մի շարք գերհաղորդիչ (ԳՀ) պոլիմեր-կերամիկական կոմպոզիցիաներ: Ցույց է տրվել, որ օլեֆինային կապակցողները 2-3°C բարձրացնում են, իսկ թթվածին պարունակող պոլիմերները 3-5°C իջեցնում են ԳՀ-վիճակի անցման կրիտիկական ջերմաստիճանը համեմատած ելային $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ կերամիկայի հետ:

Անսպասելի արդյունքներ են ստացվել մեթիլմեթակրիլատի (ՄՄԱ) պոլիմերման կինետիկական ուսումնասիրելուց տարբեր քանակի փոշենման կերամիկայի հավելումների դեպքում: Հայտնաբերվել է, որ կերամիկայի հավելումները փոքրացնում են ազոիզոբուտիրոնիտրիլով (ԱԻԲՆ) հարուցված ՄՄԱ-ի պոլիմերման և արագությունը, և փոխարկման խորությունը: ԱԻԲՆ-ի բացակայության դեպքում կերամիկայի հավելումները բերում են պոլիմերման արագության խիստ աճի պրոցեսի սկզբնական հատվածում և գել-էֆեկտի նվազմանը պոլիմերման հետագա հատվածներում:

Որակապես վերլուծվում է ԳՀ կերամիկայի մակերեսին ՄՄԱ-ի պոլիմերման մեխանիզմը և տոպոքիմիան, որոնց ավելի խիստ մեկնաբանումը պահանջում է հատուկ հետազոտություններ:

ON SOME ASPECTS OF THE FORMATION OF POLYMER-CERAMIC SUPERCONDUCTING COMPOSITIONS

A. O. TONoyAN, E. R. ARAKELOVA, S. M. AYRAPETYAN,
A. G. MAMALIS and S. P. DAVTYAN

Ranges of superconducting (SC) polymer-ceramic compositions were obtained by hot-pressing and polymerization filler methods. It was shown that for the SC compositions based on polyolefin binders, the transition critical temperature (T_c) to the SC state is increased by 2-3 degrees compared with initial ceramic having the formula $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.92}$ (123), whereas oxygen-containing ceramics decrease T_c by 3-5 degrees.

Unexpected results were obtained while investigating the kinetics of polymerization of methylmetacrylate (MMA) in the presence of various quantities of powdery ceramic (123) additives.

As found out, while initiating the polymerization of MMA under the influence of azoizobutironitril (AZBN), the presence of (123) ceramics additive decreases not only the rate of polymerization, but the conversion rate as well. In the absence of the additive AZBN brings forth polymerization rate increase in the initial stages of the process and decreasing of gel-effect – at the last stages of the process.

The mechanism and topochemistry of MMA polymerization on the surface of SC ceramic (123) follows a qualitative discussion, the comprehensive analysis of which demands special study.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bednorz J.G., Muller K.A.* // Z. Phys. B-Condensed Mater., 1986, v.64, p.198.
- [2] *Sharma R.F., Reddy Y.S. Pzamana* // S. Phys., 1988, v.30, p.181.
- [3] *Hikata T., Sato K.* // Jap. J. Appl. Phys., 1989, v.28, №1, p.182.
- [4] *Горофаров С.Ф., Джафаров Т.Д.* // ЖТФ, 1990, т.16, №9, с.59.
- [5] *Romana L.T., Wilshaw P.R.* // Supercond. Sci. Technol., 1989, v.6, p.285.
- [6] *Meyer H.M., Hill D.M.* // Phys. Rev. B., 1988, v.38, p.6500.
- [7] *Gao Y., Vitomirov J.M.* // IBIDB, 1988, v.37, p.3741.
- [8] *Hill O.M., Gao Y.* // IBIDB, 1988, v.37, p.511.
- [9] *Lindbery P.A., Shen Z.* // Phys. Rev. B., 1989, v.39, p.2890.
- [10] *Asoka P.S., Mahumini K.* // Y. Appl. Phys., 1990, v.67, №6, p.3184.
- [11] *Доценко В.И., Брауде И.С., Иванченко Л.Г., Кисляк И.Ф.* // Физика низких температур, 1996, т.22, №10, с.222.
- [12] *Goto T., Kada M.* // J. Appl. Phys., 1987, v.26, №9, p.1524.
- [13] *Kumukara H., Hohara, Togano K.* // Appl. Phys. Lett., 1987, v.51, №19, p.1557.
- [14] *Frase K.G., Liniger E.G., Clarke D.R.* // Adv. Ceram. Mater., 1987, v.2, №3B, p.698.
- [15] *Barkatt A., Hajaji H., Michael K.A.* // Adv. Ceram. Mater., 1987, v.2, №3B, p.701.
- [16] *Barns R.L., Laudise R.A.* // Appl. Phys. Lett., 1987, v.51, №17, p.1373.
- [17] *Аракелова Э.Р., Багдасарян А.Э., Мирзоян Г.Н., Тоноян А.О., Давтян С.П.* // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.24.
- [18] *Торсыева Е.С., Шляпников Ю.А.* // БМС, 1973, т.175, с.637.
- [19] *Afanasidi L.I., Blank A.B., Rvichko L.A., Rotok L.A., Litvinenko Yu.G., Moghilko E.T., Nastova Z.M., Pavlyik V.A., Pirogov A.S., Pulyayeva I.V., Sheshina S.G.* // Bull. Mater. Sci., 1991, v.14, №2, p.335.
- [20] *Рывкина Г.Г., Рябин В.А., Маруни М.С., Набережная Е.Л., Вострецова А.Б.* // Сверхпроводимость, физ. химия, технология, 1993, т.6, №11-12, с.2126.

- [21] Красильников В.Н., Алцыгина В.В., Безуев Г.В. // Сверхпроводимость, физ. химия, технология, 1994, т.7, №1, с.135.
- [22] Еникополян Н.С., Вольфсон С.А. Химия и технология полиформальдегида. М., Химия, 1968.
- [23] Goodenough I.B., Demazeau G., Pouchardet M. // J. Solid St. Chem., 1973, v.8, №4, p.325.
- [24] Шаплыгин И.С., Кахан Б.Г., Лазарев В.Б. // Ж. неорганической химии, 1979, т.24, вып.6, с.1478.
- [25] Ganduly P., Rao C.N.R. // Mater. Res. Bull., 1973, v.8, №4, p.405.
- [26] Мирзоян А.А., Гарибян Т.А., Газарян К.Г., Арутюнян М.Г. // СФХТ, 1991, т.4, №9, с.126.
- [27] Иванов С.С., Дмитриенко А.В. // Успехи химии, 1982, т.51, вып.7, с.1178.
- [28] Bruk M.A., Pavlov S.A., Arkin A.D. // Radiat. Phys. Chem., 1981, v.17, №2, p.113.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №1–2, 2001 Химический журнал Армении

УДК 541.18 + 541.362 + 541.124.16 + 542.92

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
СИЛИКАГЕЛЯ**

Г. Г. ГРИГОРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, М. Р. ТОВМАСЯН и А. А. МХИТАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 III 1999

Изучено влияние статического высокого давления (ВД) и упруговолновой обработки на адсорбционные и каталитические свойства силикагеля (СГ). Исследовано также влияние обработки на теплоту адсорбции воды и пропаргилового спирта (ПС). Установлено, что обработка вышеуказанным способом влияет на активность и селективность СГ в каталитических превращениях диметилэтинилкарбинола (ДМЭК).

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Некоторые сведения о влиянии высокого давления (таблетирование), а также обработки твердых катализаторов ударными волнами на их структуру и активность приведены в работах [1-3]. В работе [1] указано на изменение кислотных свойств поверхности системы $\text{MnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$. Прессованная под давлением $29 \cdot 10^3$ МПа смесь $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{UO}_3$ катализирует бескислотную этерификацию спиртов [2]. В случае чистых оксидов TiO_2 , MnO повышается их каталитическая активность по отношению к окислению СО [3]. В последние годы широкое распространение нашло сочетание высокого давления с деформацией сдвига (ВД+ДС), приводящего в некоторых случаях к взрыву [4-7]. Ениколопян с сотр. показал, что взрыв является следствием потери механической устойчивости сжимаемой таблетки и характеризуется рядом критических параметров (давления, толщины, диаметра таблетки и др. [5-7]. Взрыв можно вызвать либо одноосным сжатием, либо сочетанием его с деформацией сдвига (при критическом угле поворота наковален), либо резким сбросом давления. Иногда введением в систему

некоторых добавок удается значительно варьировать критическими параметрами взрыва. Ими установлено, что при механическом взрыве в системе генерируются упругие волны, которые приводят к различным физико-химическим превращениям в исследуемом веществе.

Цель настоящего исследования - изучение влияния упруговолновой обработки силикагеля на его некоторые каталитические свойства. В качестве силикагеля был выбран образец, синтезированный Армянским филиалом ИРЕА "РЕАХРОМ", имеющий следующие текстурные параметры: $S_{уд} = 1,8 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$, объем пор – $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$, средний диаметр пор – $250 \text{ \AA}$, насыпной вес – $4,26 \cdot 10^2 \text{ кг/м}^3$.

Влияние обработки на каталитические свойства силикагеля исследовано на примере хорошо изученных каталитических превращений ДМЭК [8-10].

Экспериментальная часть

Обработка силикагеля производилась на установке типа "наковален Бриджмена". На нижнюю наковальню ставилась резиновая шайба с образцом грубоизмельченного СГ, и система сжималась прессом с усилием до 40 т. Резиновая шайба ставилась с целью сохранения вещества от выброса после взрыва.

Сжатие до 2,5 ГПа не приводило к взрыву. Образовывалась сильно напряженная стекловидная масса с системой экваториальных трещин. Взрыв происходил, если до спрессования к образцам добавляли каплю воды. Все образцы до калориметрических исследований подвергались термовакуумной обработке при 773°К в течение 3 ч (10^{-4} Торр). Теплота адсорбции воды и пропаргильового спирта (ПС) определялась на приборе "ДАК-1-1" типа Кальве при 303 К с навеской $(0,2-0,3) \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Каталитические превращения ДМЭК изучались на микрокаталитической установке проточного типа, с объемной скоростью газа-носителя He $1,56 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{ч}$ и соотношением He/ДМЕК 78:1 и $m_{кт} = 1,003 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$. Время контакта $t=6 \text{ с}$.

Результаты и их обсуждение

Результаты по определению теплоты адсорбции воды и ПС на СГ трех образцов: необработанный (1-эталон), прессованный под давлением 2,5 ГПа (2) и обработанный взрывом (3) в зависимости от величины заполнения поверхности (α) приведены на рис. (а и б). Из рис. (а) следует, что с увеличением заполнения поверхности теплота адсорбции воды на частично дегидроксилированном образце убывает, что указывает на энергетическую неоднородность поверхности. Высокие значения

теплот адсорбции при малых заполнениях показывают, что, с одной стороны, имеет место хемосорбция, с другой – она происходит на самых активных центрах поверхности ($Q_{адс}=125 \text{ кДж/моль}$ при $\alpha=0,5 \cdot 10^{17} \text{ молекул/м}^2$). Такими центрами могут являться напряженные силоксановые мостики, разрыв которых с образованием двух гидроксильных групп приводит к выделению большого количества теплоты, что и наблюдается. Увеличение величины заполнения (например, при $\alpha=3 \cdot 10^{17} \text{ молекул/м}^2$) приводит к уменьшению $Q_{адс}$ до $54,34 \text{ кДж/моль}$. Такой спад $Q_{адс}$ связан с уменьшением концентрации напряженных силоксановых мостиков на поверхности. Дальнейшее увеличение заполнения приводит к адсорбции через водородные связи, т.к. теплота адсорбции снижается до значений, характерных для адсорбции с образованием водородных связей.

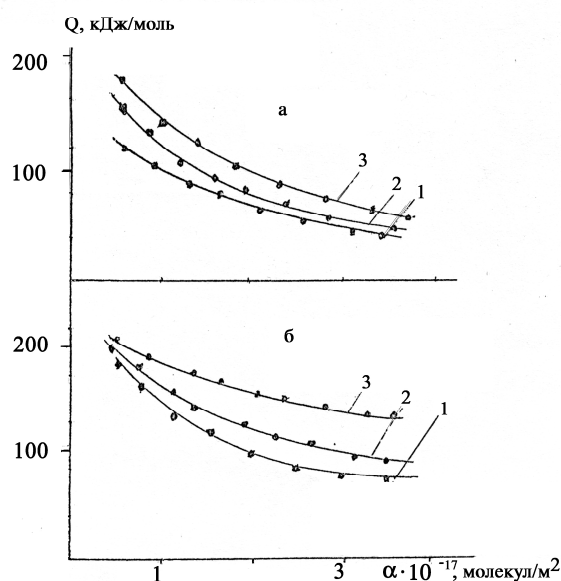


Рис. Зависимость $Q_{адс}$ воды (а) и ПС (б) от величины заполнения поверхности силикагеля: 1 – исходный образец (эталон); 2 – прессованный под давлением 2,5 ГПа; 3 – обработанный взрывом под давлением 2,5 ГПа.

Прессованные образцы СГ (обр.2) более активны к адсорбции, $Q_{адс}$ воды во всем исследованном интервале больше и убывает с увеличением заполнения. Это можно объяснить тем, что при больших давлениях напряженность поверхности увеличивается. В напряженных участках могут также образовываться новые активные центры в виде дефектов в структуре СГ. В пользу этого предположения указывает тот факт, что значения $Q_{адс}$ на поверхности СГ образца 3 еще больше. У образца 3 даже при высоких заполнениях $Q_{адс}$ больше, что говорит о том, что

после взрыва образуются новые центры, обладающие большей энергией. Такими центрами могут быть как структурные дефекты, так и валентно-ненасыщенные атомы кремния на поверхности. На этих центрах происходит адсорбция первых порций паров воды, снимая напряженность поверхности, и чем меньше заполнение, тем больше разница в $Q_{адс}$, а с увеличением заполнения $Q_{адс}$ всех образцов убывает и стремится, по всей вероятности, к теплоте адсорбции за счет образования водородных связей.

Анализ кривых теплоты адсорбции воды и ПС (рис.) показывает, что вода и ПС при малых заполнениях адсорбируются по разным механизмам на обработанных и необработанных поверхностях. Так, при малых заполнениях $Q_{адс}$ ПС для обработанных и необработанных образцов имеет примерно одинаковые значения, следовательно, адсорбция происходит на одних и тех же активных центрах.

С увеличением заполнения кривые $Q_{адс}$ ПС расходятся и их значения остаются высокими для образцов, подвергнутых обработке. Это указывает на то, что, по всей вероятности, либо меняется механизм адсорбции, либо на поверхностях обработанных образцов увеличивается концентрация активных центров. Такими центрами могут быть силоксановые группы, на которых и происходит хемосорбция с образованием поверхностных эфирных соединений [9].

Естественно полагать, что изменение адсорбционных свойств должно отражаться на каталитических свойствах изученных образцов. Для выяснения влияния обработки СГ на его каталитическую активность были исследованы каталитические превращения ДМЭК, в которых СГ проявляет определенную активность [8-13].

Результаты каталитических превращений ДМЭК после 2 ч работы образцов силикагелей приведены в таблице. Изучаемый образец СГ не обладает высокой активностью. Конверсия ДМЭК составила 23%, селективность катализатора по дегидратации с образованием изопропенилацетилена составила 84%, а по ацетону (направление расщепление) – 15%. Образец не проявил активности по изомеризации ДМЭК. Обработка образца ВД+ДС без взрыва приводит к увеличению активности СГ. Конверсия ДМЭК достигает 42%, но селективность по изопропенилацетилену и ацетону уменьшается до 54 и 10%, соответственно; при этом появилось новое направление в превращениях ДМЭК – изомеризация с образованием Я-метилкротонового альдегида.

Активность образца увеличивается после обработки СГ ВД со взрывом (конверсия ДМЭК 67%), при этом селективность по направлению изомеризации увеличивается, достигая 70%.

Сравнивая результаты наших предыдущих работ [8-10] по кислотно-основным центрам некоторых оксидных катализаторов с данными

каталитических превращений ДМЭК на СГ, можно предположить, что упруговолновая обработка СГ меняет концентрацию и характер кислотно-основных центров поверхности, в частности, увеличивает кислотность поверхности, приводящий к изомеризации ДМЭК.

Таблица

Каталитические превращения ДМЭК после 2 ч работы катализатора

	Конверсия ДМЭК, %	Селективность, %		
		по изомериз.	по расщеплен.	по дегидратац.
Необр. СГ	23,5	—	15	85
Обр.ВД без вз.	42,8	33	10	54
Обр. со взрыв.	67	70	12	17

**ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻԼԻԿԱԳԵԼԻ
ԱԴՍՈՐԲՅՈՒՆ ԵՎ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Մ. Ռ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեծ ճնշումների և տեղաշարժի հետևանքով պայթման պայմաններում էթալոնային և նշված ձևով մշակված սիլիկագելի նմուշների ադսորբցիոն և կատալիտիկ ակտիվությունը: Որոշված են ջրի և պրոպարգիլ սպիրտի ադսորբման ջերմությունները տարբեր նմուշների վրա: Ցույց է տրված նաև, որ սիլիկագելի նմուշների վերոհիշյալ եղանակով ֆիզիկամեխանիկական մշակման ազդեցությունը դիմեթիլէթինիլպրոպիլ կատալիտիկ փոխարկումներում առավել ընտրողական է դառնում:

**MECHANICAL TREATMENT ACTION ON SILICAGEL CATALYTIC
AND ADSORPTION PROPERTIES**

**G. G. GRIGORYAN, N. M. BEYLERYAN,
M. R. TOVMASSYAN and H. H. MKHITARYAN**

The static high pressure and elastic treating action on the adsorption and catalytic properties of silicagel (SG) has been studied. It has been studied also the action treating on the adsorption heat of water and propargyl alcohol on SG. It has been established that this mode of SG treating brings to its selective action as catalysis which has been shown in the case of dimethylethynylcarbinol catalytic transformations.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Гоникберг М.Г.* Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., Химия, 1969.
- [2] *Иванников П.А.* // ЖОХ, 1939, т. 9, №2, с. 176.
- [3] *Бацанов С.С., Боресков Г.К., Гридосова Г.В., Катер И.Л., Кефелли Л.М., Кудинов В.М., Моли В.М., Сазонова И.С.* // Кинетика и катализ, 1967, т. 8, вып. 6, с. 1348.
- [4] *Ярославский М.А.* Реологический взрыв. М., Наука, 1962, с. 193.
- [5] *Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.Н.* // ДАН СССР, 1986, т. 288, №3, с. 667.
- [6] *Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.Н., Хзарджян А.А.* // ДАН СССР, 1987, т.292, №4, с. 887.
- [7] *Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А.* // ДАН СССР, 1989, т. 309, №2, с. 384
- [8] *Григорян Г.Г., Мушегян А.В., Хачатурян К.Э.* // Химия и хим. технология, Межвуз. сб. научн. тр. ЕГУ, Ереван, 1982, с. 76.
- [9] *Григорян Г.Г., Мушегян А.В.* // Химия и хим. технология, Межвуз. сб. науч. тр. ЕГУ, Ереван, 1982, с.84.
- [10] *Бейлерян Н.М., Григорян Г.Г., Товмасын М.Р.* // Уч. зап. ЕГУ, 1987, №1, с.156.

**ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЭКСТРАКТОВ ИЗ СЕМЯН ЯГОД И
ФРУКТОВ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИХ ОКИСЛЯЕМОСТИ**

Լ. Ր. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ր. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Գ. ՎԱՅՏՐՅԱՆ

Горисский филиал государственного инженерного университета Армении
Ереванский государственный университет

Поступило 7 VII 1998

Экстракты, полученные из грецкого ореха, фундука, желуди и шиповника, обладают ингибирующим действием на процесс иницированного окисления кумола. По периодам индукции и кинетике поглощения кислорода кумола определены параметры, характеризующие активности исследованных экстрактов ингибиторов (k_2/k_7) и их содержание ($f([\text{InH}])$). Установлено, что после израсходования ингибирующих агентов экстракты окисляются со скоростью, превышающей скорость окисления кумола. Вычислены эффективные значения параметров их окисляемости ($k[\text{Э}]/\sqrt{k_6}$), а для экстракта из грецкого ореха и температурная зависимость скорости зарождения цепей (V_{i0}).

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 8.

Окисление органических веществ молекулярным кислородом имеет большое значение как в химической промышленности, так и в жизнедеятельности живой природы. С другой стороны, окисление, протекая произвольно, приводит к ухудшению эксплуатационных свойств органических веществ и полимерных материалов. В связи с этим актуальной становится проблема их стабилизации. Одним из основных методов борьбы против старения органических субстратов является введение в исходные вещества соответствующих ингибиторов-антиоксидантов.

В качестве ингибиторов окисления главным образом применяют фенолы, ароматические амины и их производные. Для этих продуктов достаточно детально изучен механизм их действия, выявлены методы определения их активностей, условия их эксплуатации и т.д. [1]. Однако как синтетические фенолы, так и ароматические амины являются токсичными продуктами [2]. По этой причине не рекомендуется их использование для стабилизации пищевых и бытовых продуктов. Для этих целей важно

использование нетоксичных или же пищевых антиоксидантов. Подобные антиоксиданты содержатся в растительных маслах [3]. Так например, в работе [4] нами установлено, что содержание ингибиторов в соевом, кукурузном, подсолнечном маслах составляет 10^{-3} - 10^{-4} моль/л. Практически важными являются поиск и исследование таких масел (или семян ягод и фруктов), где содержание антиоксидантов было бы максимальным, и они обладали бы наибольшей активностью.

В настоящей работе на модельной реакции инициированного окисления кумола нами изучена ингибирующая способность экстрактов из семян шиповника, желудей, грецкого ореха и фундука.

В присутствии ингибитора простейшую схему инициированного окисления кумола при сравнительно невысоких температурах можно представить в следующем виде:

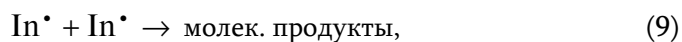
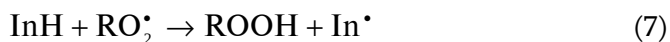
Инициирование цепей:



Продолжение цепей:



Обрыв цепей:



где И-инициатор, RH-окисляемое вещество, $\text{RO}_2^\bullet$ -пероксидный радикал, InH-ингибитор, $\text{In}^\bullet$ -радикал ингибитора.

Если ингибитор существенно снижает скорость реакции, то квадратичным обрывом цепей (6) можно пренебречь. Тогда при условии длинных цепей для скорости реакции получается следующее выражение:

$$V_0 = (k_2[RH] / f k_7[InH]_0) V_i, \quad (1)$$

где f – стехиометрический коэффициент ингибирования, равный числу обрываемых цепей одной молекулой ингибитора, k_2 и k_7 – константы скоростей соответствующих реакций, V_i – скорость инициирования, $[RH]$ – концентрация кумола.

При выполнении условия $f k_7[InH] \gg k_6[RO_2^*]$ окисление осуществляется с четко выраженным периодом индукции (τ):

$$\tau = f[InH]_0 / V_i, \quad (2)$$

где $[InH]_0$ – исходная концентрация ингибитора. С помощью уравнения (2) можно определить коэффициент f при известном $[InH]_0$, а из уравнения (1) – параметр, характеризующий активность ингибитора (k_2/k_7).

В тех случаях, когда $[InH]_0$ неизвестен, отношение k_2/k_7 определяется с помощью уравнений (1) и (2). Исключив из этих уравнений параметр $f[InH]_0$, и учитывая, что для произвольного момента времени $(f[InH]_0 - [InH]) / V_i = t$ можно получить [5]:

$$[O_2] / [RH] = -(k_2 / k_7) \ln(1 - t / \tau), \quad (3)$$

здесь $[O_2]$ – концентрация поглощенного кислорода для любого момента времени t , τ – определяется графически из кинетических кривых поглощения кислорода по точке пересечения двух прямых, для которых тангенсы углов наклона связаны соотношением:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \operatorname{tg} \alpha_2 \quad [5,6]$$

Экспериментальная часть

Иницированное окисление кумола проводили при температуре 348 К. В качестве инициатора использовали азо-бис-изобутиронитрил (АИБН), растворителем служил хлорбензол. Количество поглощенного кислорода измеряли на монометрической установке [7]. Очистку АИБН, кумола и хлорбензола осуществляли по методике [8].

Из семян ягод и фруктов были получены экстракты и изучено их ингибирующее действие на реакцию окисления кумола. Экстракты были получены следующим образом: извлекали ядра семян, раздробляли на мелкие частицы, протирали в ступке и к полученному составу добавляли бензол (без специальной очистки). Далее полученную смесь фильтровали, фильтрат испаряли до получения светло-желтой пастообразной массы. Эту массу и использовали в качестве ингибитора реакции окисления кумола.

С целью определения окисляемости – отношений констант скоростей реакций (2) и (6), и кинетических закономерностей окисления самих экстрактов опыты проводились с образцами экстрактов, предварительно

очищенных от ингибиторов. Экстракты освобождались от ингибиторов методом автоокисления при 373 К.

Результаты и их обсуждение

При инициированном окислении кумола в присутствии экстрактов на кинетических кривых поглощения кислородом появляются четко выраженные периоды индукции (рис.1). Этот факт свидетельствует о наличии ингибиторов во всех изученных экстрактах.

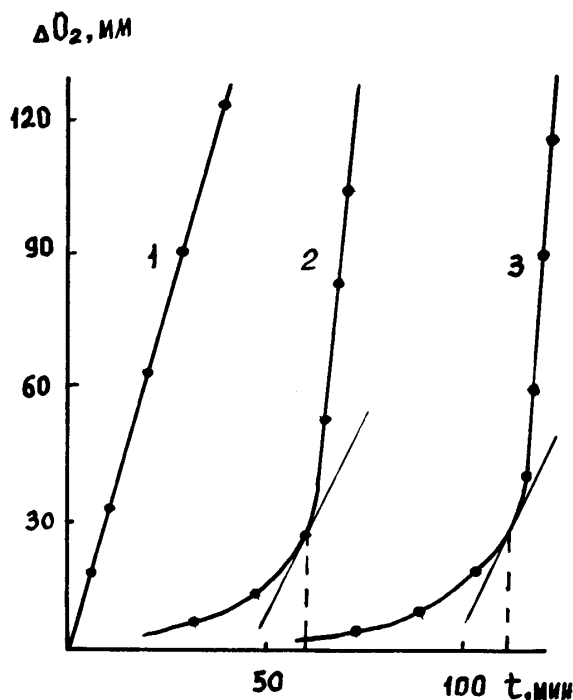


Рис.1. Кинетические кривые инициированного окисления кумола в присутствии 0,04 г/мл экстракта из грецкого ореха (2, $V_i = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с), и шиповника (3, $V_i = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с), 1 – без экстракта ($V_i = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с), $T = 348$ К.

Обнаруженные периоды индукции для всех изученных нами экстрактов адекватно описываются уравнением (2). Для каждого экстракта они ложатся на прямую, выходящей из начала координат $\tau \cdot V_i^{-1}$. Из этих данных определены параметры $f[\text{InH}]_0$, и учитывая, что для ингибиторов в основном $f=2$ [1], рассчитаны значения концентраций ингибиторов, приведенные в табл.1.

В изученных экстрактах содержание ингибиторов находится в пределах $(6-10) \cdot 10^{-4}$ моль/л, что соответствует количеству ингибиторов в таких растительных маслах, как кукурузное и подсолнечное [3], причем больше всего ингибиторов содержится в ядрах грецкого ореха.

По экспериментально определенным величинам τ и $[O_2]$ с помощью уравнения (3) были определены параметры k_2/k_7 (табл.1), характеризующие активности ингибиторов.

Таблица 1

Некоторые кинетические параметры инициированного окисления кумола в присутствии экстрактов из различных семян ягод и фруктов. Концентрация экстрактов – 0,2 г/мл, T=348 К

Экстракт	T, мин	$[InH] \cdot 10^4$, моль/л	$(k_2/k_7) \cdot 10^5$	$k_2[Э]/k_6^{1/2} \cdot 10^2$ (моль/л · с) ^{1/2}
Орех	66	10,0	3,6	1,0
Шиповник	60	9,1	4,5	1,4
Фундук	38	5,8	6,0	1,2
Желудь	50	7,6	5,4	1,8

* В этой серии опытов концентрация экстрактов составляла 0,16 г/мл.

Из рис.1 видно, что после выхода из периодов индукции скорость поглощения кислорода кумолом несколько больше, чем в отсутствие экстрактов. Это связано с тем, что сами экстракты окисляются с большей скоростью, чем кумол. В связи с этим представляет интерес определение параметров окисляемости отдельных экстрактов.

С целью определения окисляемости – отношения констант скоростей реакций продолжения $RO_2^\bullet + Э \rightarrow$ и обрыва $RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \rightarrow$ цепей, и кинетических закономерностей окисления природных масел опыты проводились с образцами экстрактов, предварительно очищенных от ингибирующих агентов.

Опыты по инициированному окислению очищенных от ингибиторов экстрактов (0,16 г/мл) показали (рис.2), что скорость поглощения кислорода описывается уравнением

$$V_0 = k_2[Э][(V_i + V_{io})]^{1/2} / k_6^{1/2}, \quad (4)$$

где $[Э]$ – эффективная концентрация окисляемого вещества в экстрактах, V_{io} – скорость зарождения цепей по реакции $RH + O_2 \rightarrow R^\bullet + HO_2^\bullet$. Поскольку $[Э]$ неизвестен, за меру окисляемости принято произведение $k_2[Э]/k_6^{1/2}$.

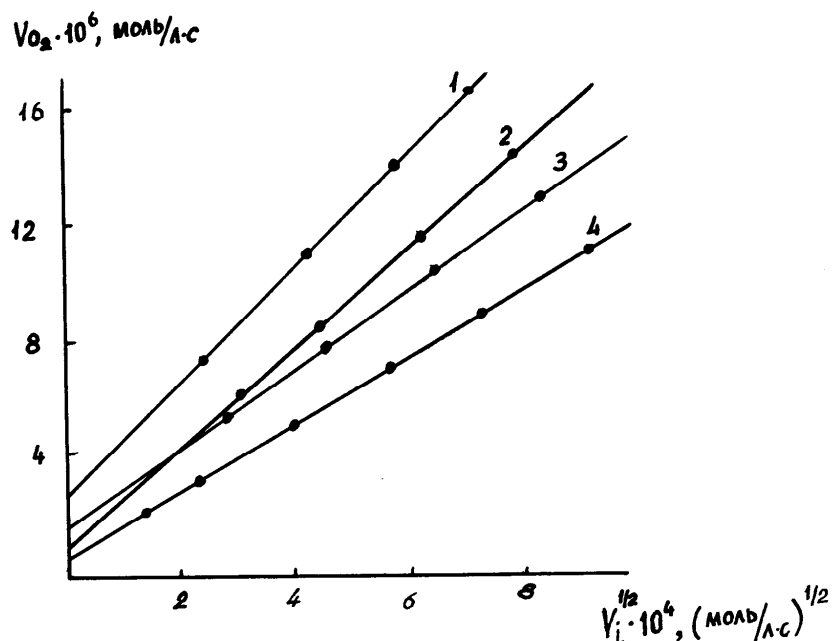
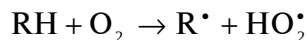


Рис.2. Зависимость скорости окисления очищенных от ингибиторов экстрактов (0,16 г/мл) из грецкого ореха (1), желудя (2), шиповника (3) и фундука (4) от скорости иницирования, $T=348\text{ K}$.

Из рис.2 следует, что: а) выделенные экстракты окисляются по общеизвестному радикально-цепному механизму; б) при 348 К экстракты окисляются с достаточно длинными цепями

$$v = V_{O_2} / V_i > 50;$$

в) прямые зависимости $V_{O_2} - (V_i)^{1/2}$ пересекаются с ординатой V_{O_2} , что свидетельствуют о дополнительном иницировании по реакции

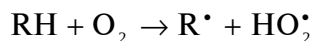


(образование радикалов по реакции $ROOH \rightarrow RO^\bullet + ^\bullet OH$ несущественно, поскольку, как показали опыты по йодометрическому титрованию, $[ROOH] < 10^{-5}$ моль/л, кроме того, не наблюдается реакция вырожденного разветвления цепей).

Эффективные значения параметров окисляемости экстрактов $(k_2[E] / k_6^{1/2})_{\text{эф}}$, рассчитанные с помощью данных рис.2, приведены в табл.1. Из этих данных следует, что при 348 К исследуемые экстракты окисляются с ощутимой скоростью в отсутствие инициатора (отрезки на рис.2 при $V_i=0$). Это свидетельствует о том, что при этой температуре происходит автоокисление экстрактов с измеряемой скоростью. В соответствии с уравнением (4) при $V_i=0$,

$$V_{O_2} = (k_2[\Theta](V_{io})^{1/2}) / k_6^{1/2}$$

Здесь V_{io} – скорость зарождения цепей по реакции



Для оценки окисляемости экстрактов необходимо точное значение параметра V_{io} . Его определяли методом ингибирования, используя в качестве ингибитора α -нафтол. Во всех опытах концентрация экстракта составляла 0,8 г в 5 мл хлорбензола.

Результаты расчета V_{io} (с помощью уравнения (3)) для различных температур приведены в табл.2, откуда для грецкого ореха

$$V_{io} = 2,5 \cdot 10^{13} \exp[-(135000 \pm 1000) / RT], \text{ моль/л(с),}$$

где $R=8,31 \text{ Дж/(моль(К))}$.

Таблица 2

Значения V_{io} автоокисляющегося экстракта грецкого ореха (0,16 г/мл) при различных температурах

T, К	343	348	358	368
$V_{io} \cdot 10^7, \text{ моль/л(с)}$	0,67	1,34	4,90	16,80

ՀԱՏԱՊՏՈՒՂՆԵՐԻ ԵՎ ՄՐԳԵՐԻ ԿՈՐԻՋՆԵՐԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ ԷՔՍՏՐԱԿՏՆԵՐԻ ԻՆՀԻԲԻՏՆՈՂ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԸ

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

Ընկույզից, պղտուկից, կաղինից և մասուրից ստացված էքստրակտներն ունեն ինհիբիցնող ազդեցություն կուտուրի հարուցված օքսիդացման վրա: Թթվածնի կլանման կինետիկայի տվյալներով որոշվել են էքստրակտների՝ որպես ինհիբիտորների ակտիվությունը բնութագրող պարամետրերը՝ K_2/K_7 , ինչպես նաև ինհիբիտորների քանակությունն էքստրակտներում: Ցույց է տրվել, որ ինհիբիցնող բաղադրիչների սպառումից հետո էքստրակտներն օքսիդանում են կուտուրից ավելի մեծ արագությամբ: Որոշվել են նրանց օքսիդացման պարամետրերը՝ $k_2[\Theta]/\sqrt{k_6}$, իսկ ընկույզի էքստրակտի պարագայում՝ նաև շղթաների հարուցման արագության ջերմաստիճանային կախումը:

INHIBITION INFLUENCE OF BERRY AND FRUIT EXTRACTS AND THEIR OXIDATION KINETIC PARAMETERS

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

For the initiation process of cumene oxidation the inhibition extracts from greek nut, dog-rose, hazel-nut and acorn has been investigated by finding non-toxical and food inhibitors in them.

Experience state that in all these samples inhibitors with a limit of $(6 \div 10) \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ are contained. Parameters characterizing the activity of inhibitor $(k_2/k_7 \cdot [\text{I}])$ as well as the oxidation $(k_2[\text{I}]/\sqrt{k_6})$ of the extracts have also been measured.

Extract	$[\text{InH}]_0 \cdot 10^4, \text{ mol/l}$	$(k_2/k_7) \cdot 10^5$	$(k_2[\text{I}]/\sqrt{k_6}) \cdot 10^2 (\text{mol/l} \cdot \text{s})^{1/2}$
Nuts	10.0	3.6	1.0*
Dog-rose	9.1	4.5	1.4
Hazel-nut	5.8	6.0	1.2
Acorn	7.6	5.4	1.8

The speed of origination of chains in the autooxing extract of greek nut has also been measured. It is proved that for 0,8 gr of greek nut in chlorbenzene chains originate with speed of

$$V_{io} = 2,5 \cdot 10^{13} \exp[-(135000 \pm 1000)RT].$$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций, Изд. ИХФ РАН, Черноголовка, 1997.
- [2] Вредные органические вещества. Справочник, Л., Химия, 1975.
- [3] Кудинова С.П. Автореф. дисс. "Технология получения β -каротина в растительных маслах" на соиск. уч. ст. канд. техн. наук, Краснодар, 1986.
- [4] Варданян Р.Л., Парсян Г.В., Казарян Р.В., Кудинова С.П. // Арм.хим.ж., 1990, т.43, 7, с.407.
- [5] Денисов Е.Т., Харитонов В.В., Феодорова В.В. // Кинетика и катализ, 1975, т.16, 1, с. 332.
- [6] Цепалов В.Ф., Харитонова А.А., Гладышев Г.П., Эмануэль Н.М. // Кинетика и катализ, 1977, т.18, 5, с.261.
- [7] Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
- [8] Противе М. Очистка растворителей. Сб. "Лабораторная техника органической химии", М., Мир, 1966, с. 591.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №1–2, 2001 Химический журнал Армении

УДК 547.94.

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРМЕПАВИНА И ИЗОФУГАПАВИНА

В. А. МНАЦАКАНЯН

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

Поступило 5 III 1998

Взаимодействием натриевых солей фенольных изохинолинолиновых алкалоидов армепавина и изофугапавина с хлористым метиленом получены метиленбис[1-(4-оксибензил)-2-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин] и метиленбис-(1,2-метилендиокси-10-оксапорфин), соответственно. Реакцией калиевой соли армепавина с акрилонитрилом синтезирован 1-(4-цианэтилокси)бензил-2-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин. Строение полученных соединений подтверждено данными ПМР и масс-спектров.

Библ. ссылок 5.

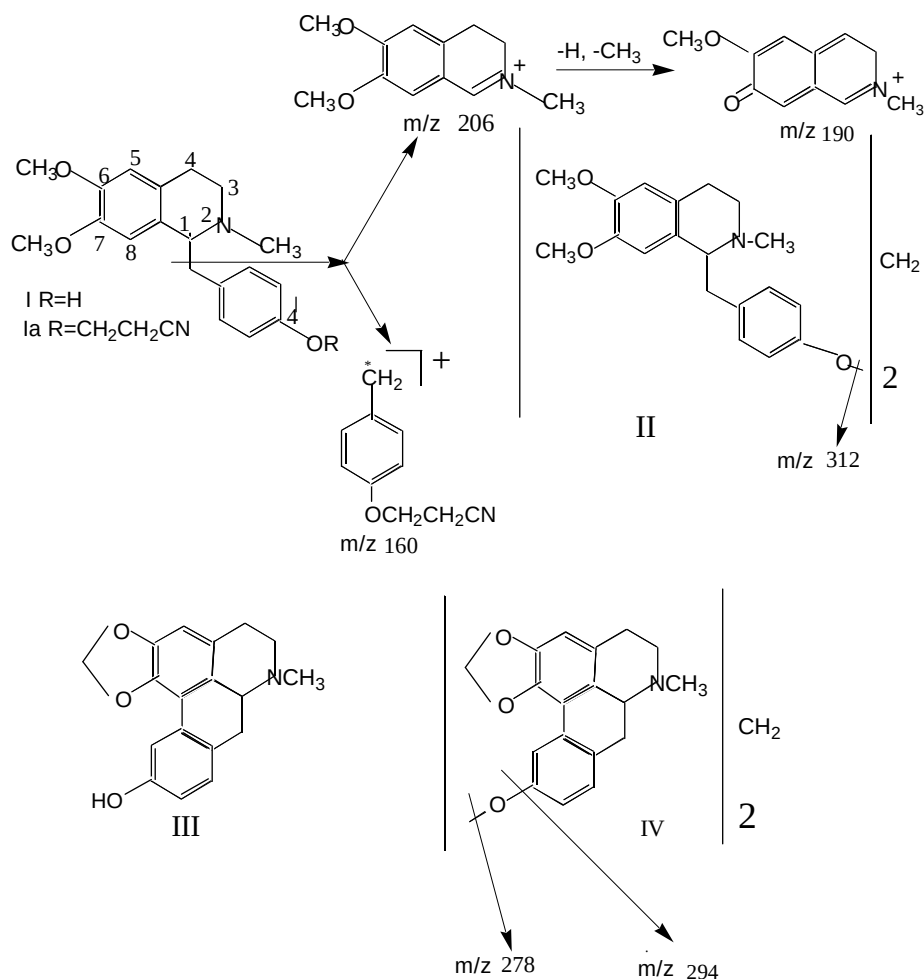
Ранее [1] было показано, что алкилирование фенольного гидроксила армепавина (I) приводит к появлению у его солей гипотензивной активности. С целью получения производных этого алкалоида и исследования их биологической активности изучено взаимодействие щелочных солей армепавина с акрилонитрилом и хлористым метиленом. Установлено, что наиболее гладко (с 60% выходом) акрилонитрил реагирует с калиевой солью армепавина в безводной среде с образованием 4¹-β-цианэтилового эфира армепавина (Ia). Использование натриевой соли, а также присутствие влаги в реакционной среде резко понижают выход продукта.

Реакция соли армепавина с хлористым метиленом по аналогии с описанными методами синтеза метиленбисарильных соединений [2,3] осуществлялась в среде диметилсульфоксида. Для успешного протекания реакции и в этом случае необходима безводная среда. Выход продукта реакции – метиленбисармепавина (II) достигает 65%.

В аналогичных условиях из фенольного апорфинового алкалоида изофугапавина (III) был получен метиленбис(1,2-метилендиокси-10-оксапорфин) (IV).

Строение соединений Ia, II и IV подтверждено данными ПМР и масс-спектров.

Изучение коронарорасширяющего, антиаритмического и противоопухолевого свойств оксалатов и гидрохлоридов соединений Ia, II и IV не выявило заметной активности.



Экспериментальная часть

Алкалоид армепавин (I) выделен из мака летучего (*Papaver fugax Poir.*) по [4], изофугапавин (III) получен изомеризацией алкалоида фугапавина по [5]. ПМР спектры сняты на спектрометре “Varian T-60” с рабочей

частотой 60 МГц (внутренний стандарт ТМС), масс-спектры – на “МХ-1320” с прямым вводом образца в ионный источник. ТСХ проводили на незакрепленном слое Al_2O_3 II ст. активности (по Брокману) в системе растворителей CHCl_3 -EtOH, 25:1, проявление – парами йода. Найденные значения данных элементного анализа (%C,H,N) для Ia, III и IV соответствовали вычисленным.

1-(4'-Цианэтокси)бензил-2-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (Ia). К раствору 4,38 г (0,014 моля) армепавина в 8 мл сухого тетрагидрофурана прибавляют 0,2 г (0,035 моля) едкого кали. Смесь кипятят до полного растворения армепавина, прибавляют 6 мл акрилонитрила и кипячение продолжают еще 3 ч, раствор упаривают досуха при пониженном давлении, остаток растворяют в 50 мл хлороформа, промывают 5% водным раствором NaOH. Хлороформный раствор сушат Na_2SO_4 , хлороформ отгоняют, остаток перекристаллизовывают из ацетона. Получают 3,05 г (60%) белых игольчатых кристаллов Ia. Из водно-щелочного раствора обработкой, последовательно, разбавленной соляной кислотой, 25% водным аммиаком и экстракцией хлороформом выделяют 1,3 г I с Rf 0,53. Соединение Ia, т.пл. 142,5–143,5°C, Rf 0,81. ПМР спектр, (CDCl_3), δ , м.д.: 6,98 д и 6,72 д (по 2H, J=8 Гц, 3'-H,5'-H и 2'-H,6'-H); 6,50 с (1H,8-H), 6,02 с (1H,5-H); 4,08 т (2H,4'-O-CH₂-); 3,72 с и 3,52 с (по 3H, 6-OCH₃ и 7-OCH₃); 2,70т(2H,-CH₂CN); 2,44 с (3H,CH₃-N); 3,30 – 2,35м(7H). Масс-спектр, m/z (интенсивность,%): 366 (12, M⁺), 351 (4, M⁺-CH₃), 312 (5, M⁺-CH₂CH₂CN), 206 (100), 190 (32, 206-CH₄), 160 (25, M⁺-206), 132 (10).

Метиленбис[1-(4'-оксибензил)-2-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин] (II). К раствору 0,184 г (8 мг-ат) натрия в 50 мл сухого метанола прибавляют 2 г (0,064 моля) I, нагревают до полного растворения и раствор упаривают досуха при пониженном давлении. Остаток растворяют в 25 мл диметилсульфоксида, прибавляют 20 мл CH_2Cl_2 и смесь перемешивают 6 ч при комнатной температуре, затем выливают в 200 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор промывают 20 мл 5% раствора NaOH, сушат Na_2SO_4 , фильтруют и эфир отгоняют. Получают 1,32 г (65%) соединения II в виде светло-желтого масла с Rf 0,83, $[\alpha]_D^{20} -29^{\circ}4$ (с 5, ацетон). ПМР спектр, (CCl_4), δ , м.д.: 6,82 с (8H, 2',3',5',6'-H); 6,36 с (2H,8-H); 5,90 с (2H,5-H); 5,54 с (2H,-OCH₂O-); 3,62 с и 3,38 с (по 6H, 6,7-OCH₃); 2,40с(6H,N-CH₃); 3,60-2,25 м (14H). Масс-спектр, m/z (интенсивность,%): 638 (0,5, M⁺), 423 (2, M⁺-206), 327 (15, M⁺-312-H), 312 (8), 221 (30), 206 (100), 190 (50), 178 (30).

Метиленбис(1,2-метилендиокси-10-оксапорфин) (IV). Аналогично из 2 г (0,068 моля) изофугапавина (III), 0,184 г (8 мг-ат) натрия и 20 мл CH_2Cl_2 с последующей экстракцией продукта хлороформом получают 0,88 г (43%) соединения IV с т.пл. 229-231°C (из смеси CHCl_3 – EtOH, 5:1), Rf

0,72. ПМР спектр, (CDCl₃), δ, м.д.: 7,83 д (2H, J=2 Гц, 11-H); 7,16 д (2H, J=8 Гц, 8-H); 7,00 д.д (2H, J_n=2 Гц, J_o=8 Гц, 9-H); 6,54 с (2H, 3-H); 6,00 д и 5,86 д (по 2H, J=2 Гц, 1,2-О-CH₂-О); 5,76 с (2H, 10-О-CH₂-); 2,53 с (6H, CH₃-N); 3,4-2,2 м (14H). Масс-спектр, m/z (интенсивность,%): 602 (100, M⁺), 601 (12), 602 (5), 587 (4, M⁺-CH₃), 571 (5, M⁺-OCH₃), 559 (15, M⁺-CH₃-N=CH₂), 301 (2, M⁺⁺), 294 (59), 292 (50), 278 (13).

Гидрохлориды и оксалаты соединений Ia, II и IV – легко растворимые в воде аморфные вещества, получают действием на спиртовый раствор основания спиртовыми растворами HCl и (COOH)₂ и прибавлением эфира.

ԱՐՄԵՊԱՎԻՆԻ ԵՎ ԻՋՈՖՈՒԳԱՊԱՎԻՆԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԸ

Վ. Հ. ՄՆԱՅԱԿԱՆՅԱՆ

Ֆենոլային իզոխինոլինային ակալոիդներ՝ արմեպավինի և իզոֆուգապավինի նատրիումական աղերի փոխազդեցությամբ մեթիլենքլորիդի հետ ստացված են մեթիլենբիս[1-(4-օքսիբենզիլ)-2-մեթիլ-6,7-դիմեթօքսի-1,2,3,4-տետրահիդրոիզոխինոլինը] և մեթիլենբիս(1,2-մեթիլենդիօքսի-10-օքսիպորփինը): Արմեպավինի կալիումական աղի և ակրիլոնիտրիլի փոխազդեցությամբ ստացված է 1-(4-ցիանէթիլ-օքսի)բենզիլ-2-մեթիլ-6,7-դիմեթօքսի-1,2,3,4-տետրահիդրոիզոխինոլինը: Ստացված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է ՊՄՌ-ի և ՄՄ-ի մեթոդներով:

NEW DERIVATIVES OF ARMEPAVINE AND ISO FUGAPAVINE

V. A. MNATSAKANYAN

Methylene bis[1-(4-oxybenzyl)-2-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline] and methylene bis(1,2-methylenedioxy-10-oxyaporphin) were synthesized by treating of sodium salts of phenolic alkaloids-armepavine and isofugapavine with dichloromethane. Potassium salt of armepavine reacts with acrylonitrile giving 1-(4-cyanoethyloxy)benzyl-2-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline. The structures of compounds were established by NMR and MS methods.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мнджоян А.Л., Мнацаканян В.А., Алексанян Р.А., Степанян Н.О. // Арм. хим. ж., 1967, т. 20, №2, с. 141.
- [2] Танимото С., Таниясу Р., Окано М. // J. Synt. Org. Chem. Jap., 1971, т. 29, №2, с. 166 (РЖХим., 1971, 19ж, 213).
- [3] Mnatsakanyan V.A., Preininger V., Simanek V., Jurina I., Klasek A., Dolejs L., Santavy F. // Coll. Czech. Chem. Comm., 1977, v. 42, p. 1421.
- [4] Юнусов С.Ю., Мнацаканян В.А., Акрамов С.Т. // ДАН Уэ. ССР, 1961, №8, с. 43.
- [5] Мнацаканян В.А., Юнусов С.Ю. // ДАН Уэ. ССР, 1961, №12, с. 36.

**СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ
АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕТИЛ(БУТИН-2-
ИЛ)АММОНИЯ, ОБЛАДАЮЩИХ АНТИМИКРОБНЫМИ
СВОЙСТВАМИ**

**С. А. ОВАКИМЯН, А. В. БАБАХАНЫ, Ж. Р. БАБАЯН,
Р. С. АРУТЮНЯН и С. Т. КОЧАРЯН**

Армянский государственный педагогический университет
им. Х. Абовяна, Ереван

НИИ эпидемиологии им. А.Б.Алексяна, Ереван

Ереванский государственный университет

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 22 XII 1999

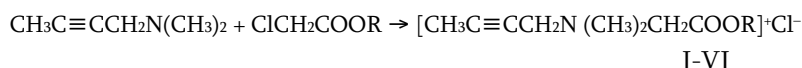
Взаимодействием 1-диметиламинобутина-2 с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты синтезирован ряд хлористых солей алкилоксикарбонилметилдиметил(бутин-2-ил)аммония. Показано, что полученные соединения являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами, и установлена их антимикробная активность в отношении эталонных штаммов кишечной палочки и золотистого стафилококка. Разработка бактерицидных композиций на основе наиболее активных из синтезированных соединений и пероксида водорода (ПВ) позволило, снизив их концентрацию, одновременно сохранить время гибели микроорганизмов.

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

В системе противоэпидемических мероприятий, проводимых с целью профилактики и борьбы с возбудителями инфекционных заболеваний, важное место занимает использование дезинфектантов. Поверхностно-активные четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), обладая бактерицидным действием, обеспечивают уничтожение потенциально патогенных микроорганизмов [1]. Наблюдаемое в настоящее время приобретение устойчивости некоторых видов бактерий к большинству из

применяемых антимикробных препаратов указывает на необходимость создания новых эффективных дезинфицирующих средств.

С целью исследования поверхностно-активных и антимикробных свойств синтезирован ряд ЧАС, содержащих наряду с гидрофобным радикалом бутин-2-ильную группу. Указанные ЧАС I-VI (табл.) получены взаимодействием 1-диметиламинобутана-2 [2] с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты в эквимольных количествах при комнатной температуре:



R=I C₆H₁₃, II C₇H₁₅, III C₈H₁₇, IV C₉H₁₉, V C₁₀H₂₁, VI C₁₂H₂₅

Синтезированные соли представляют растворимые в воде гигроскопичные воскообразные вещества.

Структура ЧАС подтверждена ИК спектрами, чистота контролировалась ТСХ.

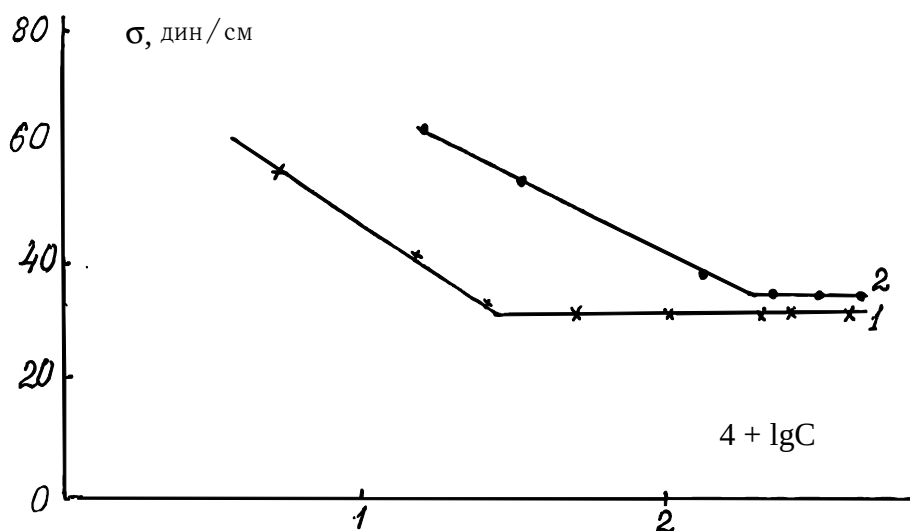


Рис. Изотермы поверхностного натяжения ЧАС III(1) и VI (2) на границе раздела фаз раствор/воздух при $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Измерение при $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ поверхностного натяжения (σ) водных растворов ЧАС (рис.1) и определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) согласно [3] показало, что синтезированные ЧАС являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами. В изученном ряду соединений ККМ и $\sigma_{\text{ККМ}}$ с удлинением R уменьшаются (табл.). Пенообразующую способность

Таблица

Выходы, данные элементного анализа, некоторые коллоидно-химические характеристики и антимикробная активность соединений $[\text{CH}_3\text{C}(\text{SCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOR})^+\text{Cl}^-]$

Соединение	R	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		ККМ·10 ³ моль/л	$\sigma_{\text{ККМ}}$ дин/см	h	Концентрация, %	Время гибели микроорганизмов, мин	
			N	Cl ⁻	N	Cl ⁻					Кишечная палочка (шт.1257)	Золотистый стафилококк (шт. 906)
I	C ₆ H ₁₃	82	4,98	12,55	5,08	12,85	50,0	48	0	3,0	25	10
II	C ₇ H ₁₅	79	4,69	12,10	4,83	12,23	—	—	0,30	2,0	10	5
III	C ₈ H ₁₇	70	4,50	11,46	4,61	11,67	26,0	35	0,50	1,0	15	5
IV	C ₉ H ₁₉	60	4,54	11,00	4,41	11,15	12,0	34	0,55	0,5	30	15
V	C ₁₀ H ₂₁	55	4,51	10,72	4,22	10,68	7,9	34	0,65	0,5	5	5
VI	C ₁₂ H ₂₅	52	3,60	9,75	3,89	9,85	2,8	33	0,70	0,2	5	5

$\sigma_{\text{ККМ}}$ – поверхностное натяжение при ККМ;

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;

h – устойчивость пены.

определяли исходя из пеноустойчивости (h) 1% водных растворов ЧАС – отношением высоты столба пены через 5 мин после образования к начальной высоте [4]. Результаты свидетельствуют о том, что с удлинением алкильного радикала в молекулах ЧАС пеноустойчивость увеличивается (табл.).

Изучение антимикробной активности водных растворов ЧАС проведено по общепринятой методике в отношении эталонных штаммов кишечной палочки (шт.1257) и золотистого стафилококка (шт. 906). Установлено, что все изученные ЧАС обладают бактерицидной активностью (табл.), которая находится в зависимости от длины алкильного радикала (R).

Ранее нами была показана эффективность композиций ЧАС в сочетании с ПВ [5,6]. С целью усиления бактерицидного действия изучена антимикробная активность композиций с использованием ПВ и наиболее активных ЧАС V (композиция I) и ЧАС VI (композиция II). Исследования показали, что композиция I (0,3% ЧАС V и 0,37% ПВ) по своей бактерицидной активности превосходит активность ЧАС V в 1,7 раз, а композиция II (0,05% ЧАС VI и 0,37% ПВ) – активность ЧАС VI в 4 раза. Следует отметить, что ПВ в 3% концентрации проявляет бактерицидное действие в отношении кишечной палочки и золотистого стафилококка в течение 20 и 25 мин, соответственно.

Создание композиций позволило уменьшить расход ЧАС, обеспечивая гибель изученных микроорганизмов в течение 5 мин.

Экспериментальная часть

Анализ методом ТСХ осуществлен на пластинках “Silufol UV-254” в системе растворителей *n*-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:5:3:5. Проявитель – пары йода. ИК спектры сняты на приборе “UR- 20”.

Общее описание синтеза ЧАС I-VI. Смесь 0,02 моля 1-диметиламинобутина-2 и 0,02 моля соответствующего алкилового эфира монохлоруксусной кислоты выдерживают при комнатной температуре 30 ч. Образовавшуюся соль промывают абсолютным эфиром и высушивают в эксикаторе над CaCl_2 . Выходы и константы ЧАС I-VI приведены в таблице. ИК спектр, γ , см^{-1} ; 2260-2190 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1725-1720 ($-\text{COO}-$)

ԱԼԿԻԼՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՄԵԹԻԼԴԻՄԵԹԻԼ(ԲՈՒՏԻՆ-2-ԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՄԱԿԵՐԵՍԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐ

Ս. Ա. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ, Ժ. Ռ. ԲԱԲԱՅԱՆ,
Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ս. Տ. ԶՈՉԱՐՅԱՆ

1-Դիմեթիլամինաբուտին-2-ի և մոնոքլորքացախաթթվի ալկիլ եթերների փոխազդեցությամբ սինթեզվել է ալկիլօքսիկարբոնիլմեթիլդիմեթիլ(բուտին-2-իլ) ամոնիումի քլորիդների շարք: Ցույց է տրված, որ ստացված միացությունները հանդիսանում են միցելագոյացնող մակերևութային ակտիվ նյութեր և հաստատված է նրանց հակամանրէային ակտիվությունը աղիքային ցուպիկի և ոսկեզույն ստաֆիլոկոկի էտալոնային շտամների նկատմամբ: Սինթեզված միացություններից առավել ակտիվների և ջրածնի պերօքսիդի հիման վրա մանրէասպան համախառնությունների ստացումը թույլ տվեց նրանց կոնցենտրացիան իջեցնելով՝ միաժամանակ պահպանել մանրէների ոչնչացման ժամանակը:

ALKOXYCARBONYLMETHYLDIMETHYL(BUTYNE-2-YL) AMMONIUM CHLORIDES AS SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES

S. A. HOVAKIMYAN, A. V. BABAKHANYAN, J. R. BABAYAN,
R. S. HAROUTYUNIAN and S. T. KOCHARYAN

Surface-active quaternary ammonium compounds (QAC), possessing bactericidal activity, provide the destruction of potentially pathogenic microorganisms.

Observed in nowadays acquiring of the stability of some types of bacteria towards the most of used antimicrobial preparations shows the necessity of the creation of new effective disinfectants.

A number of alkyloxycarbonylmethyldimethyl(butyne-2-yl) ammonium chlorides have been synthesized by the interaction of 1-dimethylaminobutyne-2 with alkyl ethers (alkyl $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) of monochloroacetic acid. It has been shown that the obtained compounds are micelleforming surface-active substances.

In the studied number of compounds the quantity of surface tension and the critical concentration of micelle forming decreases with the lengthening of alkyl hydrophobic radical, and the foam stability increases.

Antimicrobial activity with respect to standart strains of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* has been determined. This activity depends on the length of alkyl radical. The working out of bactericidal compositions on the basis of the most active of synthesized compounds and hydrogen peroxide by decrease of their concentration allowed to keep the time of microorganisms destruction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабаханян А.В., Бабаян В.О., Бабаян А.Т. //Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №10, с. 855.
- [2] Бабаян А.Т., Терзян А.Г. // ДАН Арм.ССР, 1948, т. 9, с. 105.
- [3] Практикум по коллоидной химии /Под ред. Р.Э.Неймана. М., Высшая школа, 1972, с.126,136.
- [4] Поверхностно-активные вещества. Справочник (под ред. А.А.Абрамзона и Г.М. Гаевого) Л., Химия, 1979, с. 342.
- [5] Бабаян Ж.Р., Бабаханян А.В. // Журн. эксперим. и клинич. медицины, 1992, т. 32, №2, с. 54.
- [6] Бабаханян А.В., Бабаян Ж.Р. // Актуальные вопросы теории и практики судебной медицины, Санкт-Петербург, 1995, с. 48.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №1–2, 2001 Химический журнал Армении

УДК 543.422.25:547.776

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭФИРОВ N-ВИНИЛ-3-
И N-ВИНИЛ-5-ПИРАЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 22 XI 1999

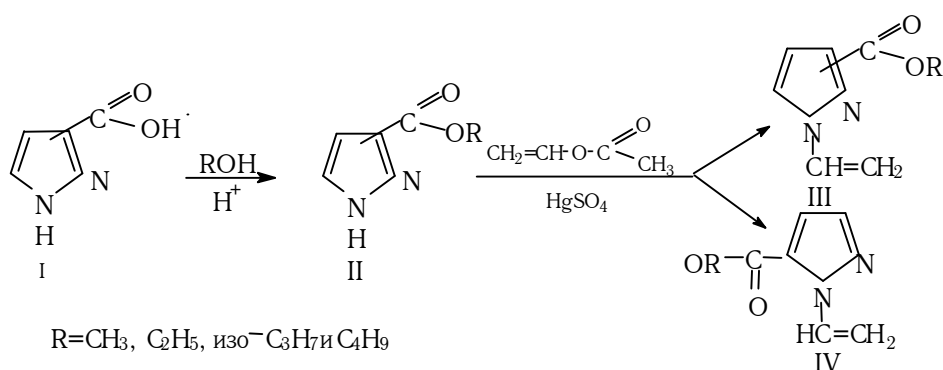
Этерификацией 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты алифатическими спиртами ($R=CH_3$, C_2H_5 , изо- C_3H_7 , C_4H_9) получен ряд эфиров, на основе которых реакцией перевинилирования с помощью винилацетата в присутствии $HgSO_4$ осуществлен синтез мономерных эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот. На примере метилового эфира изучена способность к радикальной полимеризации обоих мономерных изомеров.

Показано, что эфир N-винил-5-пиразолкарбоновой кислоты проявляет повышенную активность к полимеризации. Изучена также совместная полимеризация метиловых эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот и определены константы сополимеризации $r_1=0,71$ и $r_2=2,7$.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 6.

Как известно [1], окисление 3(5)-метилпиразола перманганатом калия в водной среде приводит к образованию 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты (I), что открывает широкие синтетические возможности для получения новых производных пиразола. Особый интерес представляет синтез карбоксилсодержащих виниловых мономеров пиразольного ряда и полимеров на их основе.

В настоящей работе на основе 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты I осуществлен целенаправленный синтез ряда эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот III и IV по схеме:



В процессах этерификации были использованы различные кислотные катализаторы (H₂SO₄, HCl, POCl₃ и др.), при этом с первичными спиртами выходы эфиров 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты II достигают 75-94%. Особые трудности возникают при этерификации изопропиловым спиртом, при которой максимальный выход эфира (II R=изо-C₃H₇) составляет 36,0%.

Выходы, физико-химические свойства и данные ИК спектроскопии полученных эфиров 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты приведены в табл. 1.

Таблица 1

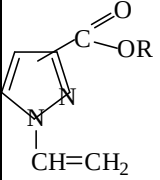
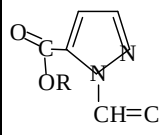
Соединение	R	Выход, %	Т.плав., °C	N, %		ИК спектр, γ, см ⁻¹
				найдено	вычислено	
	CH ₃	75,6	142 – 144	22,45	22,22	1510 (кольцо), 1740(C=O), 3450 (NH)
	C ₂ H ₅	94,0		20,14	20,00	1530 (кольцо), 1710(C=O), 3290 (NH)
	изо – C ₃ H ₇	36,0	162 – 164	18,08	18,18	1540 (кольцо), 1730(C=O), 3250 (NH)
	C ₄ H ₉	90,0	102 – 103	16,82	16,66	1530 (кольцо), 1750(C=O), 3300 (NH)
			69 – 70			

N-Винилирование эфиров 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты проводили винилацетатом в присутствии катализатора сульфата ртути (Hg⁺⁺). Как и следовало ожидать, при этом образуются смеси изомерных эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот III и IV с общим выходом 88-95%, которые были разделены обычной ректификацией.

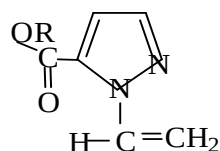
Физико-химические свойства полученных индивидуальных эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот и данные элементного анализа на азот приведены в табл.2.

Таблица 2

Физико-химические свойства эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот

Соединение	R	Содержание изомеров в смеси, %	Т.кип., °C/ при 1 мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	N, %	
						най- дено	вычис- лено
	CH ₃	60,0	84 – 86	1,5325	1,1533	18,21	18,42
	C ₂ H ₅	70,0	100	1,5220	1,1427	16,22	16,86
	изо –	50,0	85 – 86	1,5113	1,1163	15,52	15,55
	C ₃ H ₇ C ₄ H ₉	70,0	124 – 125	1,5090	1,1126	14,50	14,43
	CH ₃	40,4	54 – 55	1,5142	1,0512	18,45	18,42
	C ₂ H ₅	30,0	75	1,5112	1,0620	16,70	16,86
	изо –	50,0	69				
	C ₃ H ₇ C ₄ H ₉	30,0	85 – 86	1,4968 1,4928	1,0276 1,0241	15,50 14,41	15,55 14,43

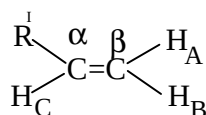
Как следует из табл.3, по данным ПМР спектроскопии (Cl₄, (внутренний стандарт ГМДС) в эфирах N-винил-5-пиразолкарбоновой кислоты имеется внутримолекулярная водородная связь между α-протоном винильной группы и ρ-электронами кислорода карбонила (CH... O=C) [2,3], вследствие чего сигнал (-протона смещен в слабое поле и равен 7,98; 8,03; 7,97 и 8,03 м.д., соответственно (для указанных значений R).

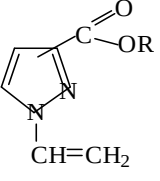
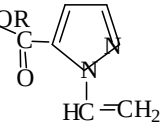


В изомерных эфирах N-винил-3-пиразолкарбоновой кислоты значение химического сдвига проявляется в более сильном поле в узком интервале (7,10... 7,2 м.д.).

Таблица 3

Параметры спектров ЯМР ^1H изомерных N-винилпиразолов



R'	Химические сдвиги, б, м.д						
	R	H _A	H _B	H _C	3-H*	4-H*	5-H*
	CH ₃	5,68	4,88	7,10	—	6,72	7,74
	C ₂ H ₅	5,95	4,95	7,01	—	6,78	7,95
	изо —	5,90	4,90	7,10	—	6,76	7,90
	C ₃ H ₇	5,95	4,85	7,20	—	6,71	7,85
	C ₄ H ₉						
	CH ₃	5,85	4,90	7,98	7,45	6,78	—
	C ₂ H ₅	5,85	4,95	8,03	7,50	6,80	—
	изо —	5,95	4,95	7,97	7,45	6,84	—
	C ₃ H ₇	5,85	4,94	7,03	7,50	6,81	—
	C ₄ H ₉						

* — водороды цикла

На примере метиловых эфиров обоих изомеров изучена способность к радикальной полимеризации эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот. Найдено, что эфиры III и IV, (R=CH₃) активно полимеризуются в растворе ДМФА в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) с образованием линейно-растворимых высокомолекулярных полимеров. Радикальная полимеризация этих изомеров в массе без растворителя протекает бурно и приводит к образованию трехмерных нерастворимых полимеров.

Спектральные исследования показали, что полимеризация N-винилпиразолов III и IV протекает по кратной связи без затрагивания пиразольного кольца.

В ПМР спектрах полимеров отсутствуют характерные для мономеров сигналы протонов винильной группы. В них имеются сигналы при: 7,10(квадрублет), 5,68 (дублет) и 4,88 м.д. (дублет) для полимера III (R=CH₃) и 7,98(квадрублет), 5,85 (дублет) и 4,90 м.д. (дублет) для полимера IV (R=CH₃). Из данных по кинетике полимеризации (рис.) видно, что IV (R=CH₃) проявляет повышенную активность в процессе радикальной полимеризации. По-видимому, это связано с сильной поляризацией двойной связи винильной группы за счет внутримолекулярной водородной связи между протоном винильной группы и p-электронами кислорода карбонила. А s-образный характер кинетических кривых указывает на наличие ингибирующей примеси, каковой может быть, в частности, остаточный кислород воздуха [4,5].

Нами изучена также радикальная совместная полимеризация полученных изомеров III и IV, $R=CH_3$. Содержание мономеров в сополимере определяли косвенно по убыванию концентрации каждого изомера в реакционной смеси методом ГЖХ согласно методике, приведенной в работе [6]. С использованием указанной методики (определение состава сополимера) и известного метода “пересечения прямых” Майо-Льюиса были определены константы сополимеризации изомеров III и IV, $R=CH_3$ (табл.3).

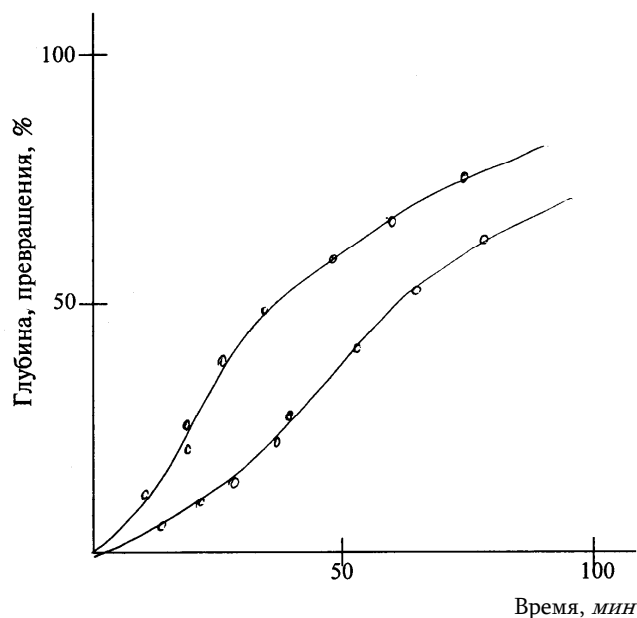


Рис. Кинетические кривые радикальной полимеризации N-винилпиразолов III и IV, $R=CH_3$ в ДМФА при $70^{\circ}C$, $[M]=1$ моль/л, $[I]=0,01$ моль/л. 1 – метиловый эфир N-винил-3-пиразолкарбоновой кислоты (III); 2 – метиловый эфир N-винил-5-пиразолкарбоновой кислоты (IV).

Полученные значения констант относительных активностей, ($r_1=0,71$, $r_2=2,7$) показывают, что в данной паре исследуемых сомономеров метиловый эфир N-винил-3-пиразолкарбоновой кислоты проявляет меньшую активность, как и при гомополимеризации.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе “Perkin-Elmer 12B” (60 МГц) в CCl_4 , внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на спектрометре “UR-20” (тонкий слой). ГЖХ анализ проводили на приборе “ЛХМ-8МД”, колонка $1,5 \times 3$ мм, заполненная инертном AW-HMDS (0,20-0,25 мм), пропитанным 10% карбоваксом 20 М. Скорость газа-носителя гелия 50 мл/мин.

Характеристические вязкости определены в ДМФА при 20(0,05°С в вискозиметре Уббелюде. Инициатор ДАК дважды перекристаллизован из этанола.

Таблица 4

Расчет константы сополимеризации метиловых эфиров N-винил-3- (M₁) и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот (M₂) по дифференциальному уравнению Майо-Льюиса. Температура сополимеризации 70(0,1°С, растворитель-ДМФА, концентрация ДАК 0,3 масс.%, концентрация мономеров 30 масс.%)

Соотношение мономеров, мол. %		Соотношение мономеров, <i>моль/л</i>				Выход сополимера через 10 <i>мин</i> , %.	Метод “пересечения прямых” в координатах	
		в исходной смеси		в сополимере				
M ₁	M ₂	M ₁	M ₂	M ₁	M ₂		r ₁	r ₂
80	20	1,808	0,452	0,0813	0,023	9,1	0,3 0,5 0,7 1,0	1,19 1,99 2,70 3,99
50	50	1,130	1,130	0,0305	0,0565	7,7	0,3 0,5 0,7 1,0	1,40 1,77 2,14 2,70
40	60	0,904	1,356	0,0235	0,094	9,6	0,3 0,5 0,7 1,0	2,1 2,5 2,8 3,3
20	80	0,452	1,808	0,009	0,099	7,7	0,3 0,5 0,7 1,0	1,96 2,10 2,20 2,40

Общая методика получения эфиров пиразолкарбоновой кислоты (II, R=CH₃, C₂H₅, изо- C₃H₇, C₄H₉). Смесь 11,2 г (0,1 моля) 3(5)-пиразолкарбоновой кислоты (I), 50 мл соответствующего спирта и 0,5 мл POCl₃ нагревают до кипения 12 ч. После охлаждения реакционной смеси удаляют избыток спирта, образовавшиеся кристаллы промывают 20% раствором соды, сушат при 55°С/1 мм и перекристаллизовывают из бензола. Выходы и физико-химические константы полученных эфиров пиразолокарбоновой кислоты приведены в табл. 1.

Общая методика винилирования эфиров пиразолкарбоновой кислоты. К 100 мл винилацетата добавляют 1,0 г сульфата ртути и затем осторожно по каплям прибавляют 0,12 мл безводной серной кислоты. К полученной смеси добавляют 0,1 моля соответствующего эфира пиразолкарбоновой кислоты (II, R=CH₃, C₂H₅, изо- C₃H₇, C₄H₉) и нагревают с обратным холодильником 1 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтруют, избыток винилацетата отгоняют в вакууме, остаток промывают 2 н раствором соды, экстрагируют хлороформом и экстракт сушат сульфатом магния. После удаления хлороформа остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические

константы полученных эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот (III,IV) приведены в табл.2.

Общая методика полимеризации. Перед полимеризацией мономеры дважды перегоняют в вакууме. Полимеризацию проводят в растворе, как описано в методике [6]. Глубину превращения мономера определяют методом ГЖХ. Полимеры очищают переосаждением из раствора ДМФА эфиром, сушат при 55 °С и в вакууме 10 мм до постоянного веса. Характеристические вязкости [121] определены в ДМФА при 20±0,05 °С в вискозиметре Уббелодде и получены следующие значения: $[\eta]=0,95$, для III $R=CH_3$, и 0,59 *дл/г* для IV $R=CH_3$.

N-ՎԻՆԻԼ-3- ԵՎ N-ՎԻՆԻԼ-5-ՊԻՐԱԶՈԼԿԱՐԲՈՆԱԹՅՈՒՆԵՐԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Ս. ԱԹԱՐՅԱՆ, Ա. Ջ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ալիֆատիկ սպիրտերով ($R=CH_3$, C_2H_5 , իզո- C_3H_7 , C_4H_9) 3(5)-պիրազոլկարբոնաթթվի էթերացումը բերում է վերջինիս համապատասխան էթերների առաջացմանը, որոնց վերավինիլացումը $HgSO$ ներկայությամբ հանգեցնում է մոնոմերային N-վինիլ-3- և N-վինիլ-5-պիրազոլկարբոնաթթուների առաջացմանը: Ուսումնասիրվել է ստացված մոնոմերների պոլիմերումը և հոմոպոլիմերումը ռադիկալային հարուցիչի ներկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ երկու դեպքում էլ N-վինիլ-5-պիրազոլկարբոնաթթուն ցուցաբերում է առավել ակտիվություն: Հաշվարկվել են համապատասխան հաստատունները ($r_1=0,71$ և $r_2=2,7$):

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF N-VINYL-3- AND N-VINYL-5-PYRAZOLECARBOXYLIC ESTERS

H. S. ATTARYAN, A. J. GRIGORYAN, G. A. PANOSSYAN and S. G. MATSOYAN

Esterification of pyrazolecarboxylic acid by aliphatic alcohols $ROH(R=CH_3$, C_2H_5 , $izo-C_3H_7$, C_4H_9) leads to corresponding esters, by revinylation of which in the presence of mercury sulphate the monomere N-vinyl-3- and N-vinyl-5-pyrazolecarboxylic acids are obtained.

Polymerization and homopolymerization of obtained monomers in the presence of radical initiator has been studied. It has been shown that in both cases N-vinyl-5-pyrazolecarboxylic acid is more active. The corresponding constants have been calculated ($r_1=0,71$ and $r_2=2,7$).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Knozz L. Makdonald J.* // Ann., 1984, 279, 217
- [2] *Афонин А.Б., Байкалова Л.В., Домнина Е.С.* // Журнал общей химии, 1999, т. 69, вып. 5, с. 851.
- [3] *Афонин А.Б., Воронов В.К., Адрияков М.А.* // Журнал общей химии, 1986, т. 56, с. 2806.
- [4] *Дарбинян Э.Г., Митарджян Ю.Б., Мацоян С.Г.* // Пром. Армении, 1972, №5, с.16.
- [5] *Аттарян О.С., Элиазян Г.А., Асратян Г.В., Паносян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №8, с. 511.
- [6] Макаров К.А., Воробьев Л.Н., Николаев А.Н, Сюда Е. // ВМС, 1968, Б 10, с. 757.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **54, №1–2, 2001** Химический журнал Армении

УДК 615.3 547.233

N-ЗАМЕЩЕННЫЕ-4-(1-ФЕНИЛ-1-ЦИКЛОПЕНТИЛ)-2-АМИНОТИАЗОЛЫ

А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

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

Поступило 18 V 2000

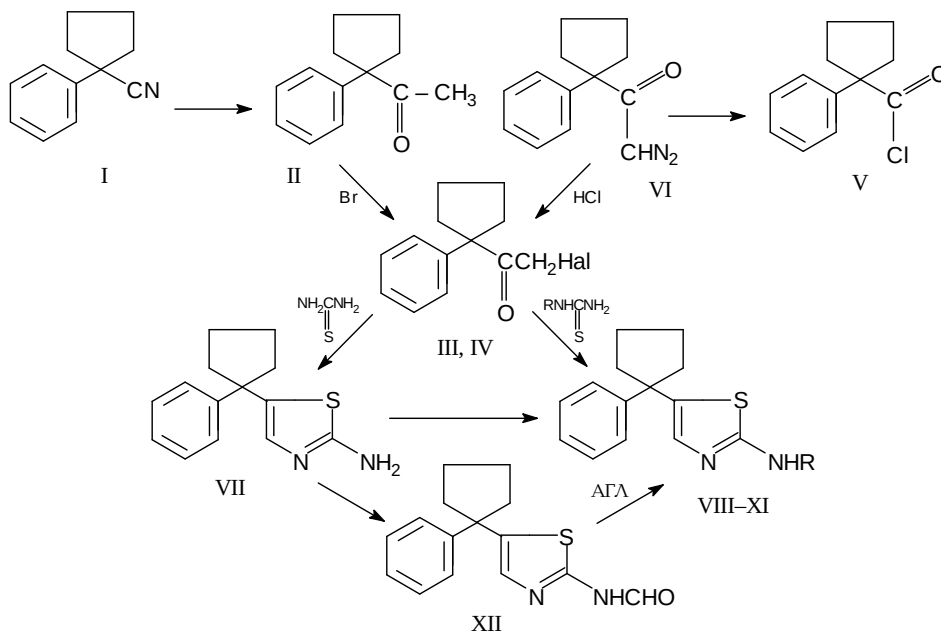
С целью перехода к биологически активным соединениям осуществлен синтез фенилциклопентилгалогенметилкетонов как бромированием соответствующего метилкетона, полученного реакцией Гриньяра из нитрила фенилциклопентанкарбоновой кислоты, так и через диазокетон, выделенный из хлорангидрида фенилциклопентанкарбоновой кислоты. Конденсацией с тиомочевинной и замещенными тиомочевинами синтезированы соответствующие 2-аминотиазолы.

Библ.ссылки 5.

Учитывая то обстоятельство, что аминотиазолы обладают избирательным действием на α_2 -адренорецепторы [1], а введение циклоалканового заместителя в структуру производных изохинолинов увеличивает спектр фармакологического действия [1], в настоящей работе описан синтез соединений, сочетающих аминотиазольный и фенилциклопентановый фрагменты.

В качестве исходных компонентов использованы фенилциклопентилгалогенметилкетоны, а именно, бром- и хлорметилкетоны. Нитрил фенилциклопентанкарбоновой кислоты (I) реакцией Гриньяра переведен в кетон II, бромированием которого получен кетон III. Синтез хлорметилкетона IV осуществлен на основе хлорангидрида фенилциклопентанкарбоновой кислоты (V) [2] через соответствующий диазокетон VI. Конденсацией галогенметилкетонов III, IV с тиомочевинной, аллил- и гуанилтиомочевинами [3] получены аминотиазолы VII-IX. Формилированием аминотиазола VII выделен амид XII, восстановление которого приводит к N-метильному производному X. Изопропильное производное XI получено сплавлением 2-аминотиазола VII с изопропилтозилатом [4].

Изучение ИК спектров синтезированных соединений выявило в аминотиазоле VII наличие имино-аминной таутомерии, что доказано присутствием трех полос поглощения, характерных для $\text{NH}-\text{C}=\text{NH}$ и $\text{N}=\text{C}-\text{NH}_2$ групп. Наличие заместителей у атома азота нарушает таутомерию, и в спектрах N-замещенных аминотиазолов наблюдается лишь полоса поглощения NH группы при 3200 см^{-1} .



III $\text{H}\equiv\text{Br}$, IV $\text{Hal}=\text{Cl}$, VIII $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; IX $\text{R}=\text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2$, X $\text{R}=\text{CH}_3$, XI $\text{R}=\text{CH}_3\text{CHCH}_3$.

Строение и чистота синтезированных соединений подтверждены данными физико-химического анализа.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на приборе "UR-20" (в вазелиновом масле), спектры ПМР – на спектрометре "Varian T-60" в дейтерированных растворителях, внутренний стандарт ТМС; масс-спектры – на спектрометре "MX-1320" с прямым вводом образца. ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", подвижная фаза для соединений: I-VI, XII – бензол-ацетон (4:1); VII-IX – бензол-ацетон (1:1); X, XI – бензол-ацетон (1:1), пары аммиака; проявитель – пары йода. Температуры плавления определены на микро-нагревательном столике "Бозеиус".

1-Фенил-1-циклопентилметилкетон (II). К 3 г магния в 50 мл абс.эфира медленно добавляют 20 г (0,15 моля) йодистого метила в 50 мл эфира. После растворения всего количества магния добавляют 50 мл бензола и отгоняют эфир, затем по каплям добавляют 5,6 г (0,032 моля) нитрила I и кипятят 3 ч.

Охлаждают до 0°C, прибавляют 24 мл 6N соляной кислоты, кипятят 6 ч, отделяют бензольный слой, промывают его 10% раствором карбоната натрия, сушат над сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют. Выход 5 г (82%), т.кип. 100-103°/1мм. R_f 0,51. Найдено, %: С 82,87; Н 8,42. С₁₃Н₁₆О. Вычислено, %: С 82,89; Н 8,51. ИКС, ν, см⁻¹: 1720 (C=O), 1590, 1610 (C=C аром.).

1-Фенил-1-циклопентилбромметилкетон (III). К раствору 3,8 г (0,02 моля) кетона II в 50 мл хлороформа прибавляют 3,2 г (0,02 моля) брома и перемешивают 4 ч при комнатной температуре. Раствор промывают водой, 10% раствором карбоната натрия, сушат над хлористым кальцием, отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из гептана. Выход 3,1 г (58,5%). т.пл. 85-87°C. R_f 0,55. Найдено, %: С 58,66; Н 5,77; Br 30,03. С₁₃Н₁₅ОBr. Вычислено, %: С 58,43; Н 5,62; Br 29,97. ИКС, ν, см⁻¹: 1700 (C=O), 1580, 1600 (C=C аром.). ПМР спектр (CCl₄), δ, м.д.: 1,6–2,5 м [8H, (–CH₂–)₄], 4,1 с (2H, CH₂), 7,35 м (5H, аром.).

1-Фенил-1-циклопентилдiazокетон (VI). Смесь 10,4 г (0,05 моля) хлорангидрида V и 4,2 г (0,1 моля) диазометана, полученного из 10 г нитрозометилмочевины, в 100 мл абс. эфира выдерживают 8 ч при комнатной температуре. Отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из смеси эфир-петролейный эфир (1:1). Выход 7,5 г (70%), т.пл. 65°C. R_f 0,48. Найдено, %: С 72,68; Н 6,41; N 13,35. С₁₃Н₁₄N₂O. Вычислено, %: С 72,87; Н 6,58; N 13,07. ИКС, ν, см⁻¹: 2110 (C=O), 1590, 1610 (C=C аром.). ПМР спектр (CCl₄), δ, м.д.: 1,7-2,5 м [8H, (–CH₂–)₄], 4,9 с (1H, CH), 7,3 м (5H, аром.).

1-Фенил-1-циклопентилхлорметилкетон (IV). К раствору 11 г (0,05 моля) diaзокетона VI в 50 мл бензола при 5° прибавляют 55 мл соляной кислоты и перемешивают 1,5 ч при 30°. Отделяют слои, бензольный промывают водой, сушат над сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выход 8,5 г (74,5%), т. кип. 140-143°C/1мм. R_f 0,60. Найдено, %: С 69,96; Н 6,97; Cl 16,18. С₁₃Н₁₅OCl. Вычислено, %: С 70,10; Н 6,73; Cl 15,92. ИКС, ν, см⁻¹: 1710 (C=O). ПМР спектр (CCl₄), δ, м.д.: 1,7-2,5 м [8H, (–CH₂–)₄], 4,0 с (2H, CH₂), 7,35 м (5H, аром.).

4-(1-Фенил-1-циклопентил)-2-аминотиазол (VII). Смесь 0,014 моля бромметилкетона III (или хлорметилкетона IV) и 1 г (0,014 моля) тиомочевины в 20 мл спирта кипятят 5 ч, отгоняют растворитель, остаток обрабатывают раствором соды и экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают водой, сушат хлористым кальцием, отгоняют растворитель и кристаллический остаток перекристаллизовывают из спирта. Выход 75%, т. пл. 137-139°C/1мм. R_f 0,66. Найдено, %: С 68,73; Н 6,71; N 11,26; S 13,30. С₁₄Н₁₆N₂S. Вычислено, %: С 68,81; Н 6,59; N 11,46; S 13,13. ИКС, ν, см⁻¹: 3420, 3290, 3180 (NH₂), 1630 (C=N). ПМР спектр (CDCl₃), δ, м.д.: 1,7-2,2 м

(8H, (-CH₂)₄), 5-5,1 м (2H, NH₂), 6,2 с (1H, CH), 6,9 м (5H, аром.). Масс спектр: M⁺244. Т.пл. гидрохлорида 176-178°C.

N-Аллил- и N-гуанил-4-(1-фенил-1-циклопентил)-2-аминотиазолы (VIII, IX) получают из 0,01 моля хлорметилкетона IV и 0,01 моля аллил-(и гуанил) тиомочевин в условиях синтеза соединения VII. Выход VIII 68,1%, т.пл. 142-145°C. R_f 0,57. Найдено, %: C 71,62; H 6,95; N 9,67; S 11,08. C₁₇H₂₀N₂S. Вычислено, %: C 71,79; H 7,08; N 9,85; S 11,25. ИКС, ν, см⁻¹: 3200 (NH), 1660 (C=C). ПМР спектр (CDCl₃), δ, м.д.: 1,8-2,4 м (8H, (-CH₂)₄), 4,0 м (2H, NCH₂), 5,4 м (2H, CH₂), 5,8 м (1H, CH), 6,2 с (1H, CH), 7,4 м (5H, аром.). Т.пл. гидрохлорида 163-165°C. Выход IX 65,6%, т.пл. 151-153°C. R_f 0,55. Найдено, %: C 62,75; H 6,13; N 19,35; S 11,07. C₁₅H₁₈N₄S. Вычислено, (%): C 62,92; H 6,34; N 19,56; S 11,18. ПМР спектр (CDCl₃), δ, м.д.: 1,3-2,3 м (8H, (-CH₂)₄), 5,75-6,1 м (4H, NH, NH, NH₂), 6,3 с (1H, CH), 7,3 м (5H, аром.). Т.пл. гидрохлорида 182-183°C.

N-Формил-4-(1-фенил-1-циклопентил)-2-аминотиазол (XII). К 6,2 г (0,026 моля) амина VII прибавляют по каплям смесь 10 мл уксусного ангидрида и 4,5 мл муравьиной кислоты, выдерживают 2 ч при 60 °C и перемешивают при комнатной температуре. Отгоняют растворитель и остаток перекристаллизовывают из спирта. Выход 5 г (69%), т.пл. 122-124°C. R_f 0,48. Найдено, % : C 70,40; H 6,65; N 11,05; S 12,60. C₁₅H₁₆N₂S. Вычислено, %: C 70,27; H 6,40; N 10,92; S 12,50. ИКС, ν, см⁻¹: 3080 (NH), 1670 (NC=O).

Гидрохлорид N-метил-4-(1-фенил-1-циклопентил)-2-аминотиазола (X·HCl). К 1,2 г (0,03 моля) АГЛ в 50 мл абс. эфира добавляют по каплям 4 г (0,015 моля) амида XII в 50 мл тетрагидрофурана и кипятят 15 ч. Разлагают водой, фильтруют, остаток после отгонки растворителя растворяют в абс. эфире и действием эфирного раствора хлористого водорода переводят в гидрохлорид. Выход X·HCl 2,5 г (58,1%), т.пл. 175-177°C. R_f 0,61. Найдено, %: N 10,28; S 11,66; Cl 12,36. C₁₅H₁₈N₂S·HCl. Вычислено, %: N 10,25; S 11,41; Cl 12,50. ПМР спектр (CD₃OD), δ, м.д.: 1,7-2,4 м (8H, (-CH₂)₄), 3,0 с (3H, NCH₃), 6,8 с (1H, CH), 7,3 м (5H, аром.).

Гидрохлорид N-изопропил-4-(1-фенил-1-циклопентил)-2-аминотиазола (XI·HCl). Смесь 2,5 г (0,01 моля) 2-аминотиазола VII, 2,4 г (0,01 моля) изопропилтозилата и 0,7 г едкого калия нагревают на масляной бане при 110°C. Охлаждают, добавляют воду и экстрагируют эфиром. Экстракт сушат над серноокислым натрием, отгоняют растворитель, остаток растворяют в абс. эфире и действием эфирного раствора хлористого водорода переводят в гидрохлорид. Выход XI·HCl 0,8 г (27,3%), т.пл. 159-160°C. R_f 0,64. Найдено, %: N 8,59; S 9,72; Cl 10,71. C₁₇H₂₂N₂S·HCl. Вычислено, %: N 8,67; S 9,91; Cl 10,98. ПМР спектр (CD₃OD), δ, м.д.: 1,2 и 1,3 с [6H, CH(CH₃)₂], 1,8-2,4 м [8H, (-CH₂)₄], 3,3-3,7 м (1H, NCH), 6,7 с (1H, CH), 7,2 м (5H, аром.).

N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 4-(1-ՖԵՆԻԼ-1-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԻԼ)-2-ԱՄԻՆԱԹԻԱԶՈԼՆԵՐ

Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ, Լ. Շ. ՊԻՐՋԱՆՈՎ և Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Իրականացված է ֆենիլցիկլոպենտիլհալոգենմեթիլկետոնների սինթեզը ինչպես Գրինյարի ռեակցիայով ստացված մեթիլկետոնի բրոմացումով, այնպես էլ դիազոկետոնի միջոցով՝ ստացված ֆենիլցիկլոպենտանկարբոնաթթվի քլորանհիդրիդից: Թիոմիզանյութի և տեղակալված թիոմիզանյութերի փոխազդեցությամբ ստացված են համապատասխան 2-ամինաթիազոլներ:

N-SUBSTITUTED 4-(1-PHENYL-1-CYCLOPENTYL)-2-AMINOTHIAZOLES

A. A. AGHEKYAN, L. Sh. PIRJANOV and E. A. MARKARYAN

As a starting component phenylcyclopentanecarbonitrile has been used, from which phenylcyclopentylhalogenmethylketones – bromo- and chloromethylketones are obtained. Phenylcyclopentylmethylketone has been obtained from phenylcyclopentanecarbonitrile by Grignard reaction and by bromination it is converted to bromomethylketone. By the reaction phenylcyclopentanecarbonic chloroanhydride with diazomethane the corresponding diazoketone has been obtained from which chloromethylketone was isolated by hydrochloric acid.

By condensation of halogenomethylketones with tiourea and allyl- and guanyltioureas the corresponding 2-aminotiazoles have been synthesized. By formylation of 2-aminotiazole N-formyl-2-aminotiazole is separated which is reduced to N-methyl derivative. Isopropyl derivative is obtained by boiling of 2-aminotiazole with isopropyltosylate.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Маркарян Э.А., Вартанян С.О., Авакян А.С.* Взаимосвязь химическая структура - биологическая активность. Изд. ООО "Апага". Ереван, 1998, с. 23.
- [2] *Маркарян Э.А., Арустамян Ж.С.* // Арм. хим. ж., 1974, т. 27, №9, с. 779.
- [3] *Сергиевская С.И., Левшина К.В., Гаврилова А.И., Чижов А.К.* // ЖОХ, 1951, т. 28, с. 1845.
- [4] *Bertwell S., Curd F.H.S., Hendry J.A.* // J. Chem. Soc., 1953, p. 1948.
- [5] *Tipson R.S.* // J. Org. Chem., 1944, p. 9238.

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ N¹-(ПИРИМИДИЛ-4)УРАЦИЛОВ

В. Э. ХАЧАТРЯН, С. Г. ИСРАЕЛЯН,
А. С. ГАПОЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНИЯ

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

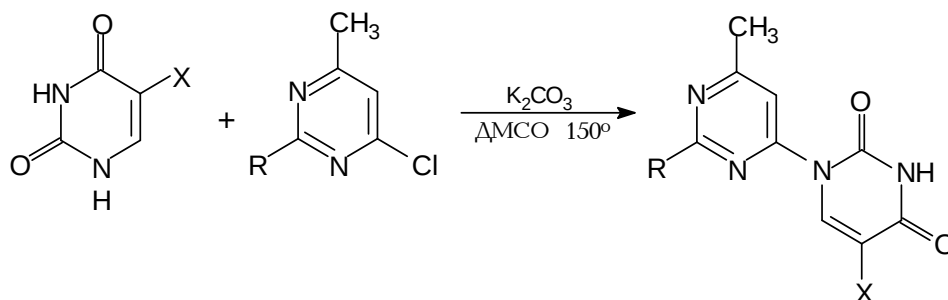
Поступило 19 II 1999

Изучено взаимодействие урацила и 5-галогеноурацилов с некоторыми монохлорпиримидинами. Установлено, что реакция с 2-метилтио- и 4-метил-2-фенил-6-хлорпиримидинами приводит к соответствующим N¹-(пиримидил-4)урацилам.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Ранее нами было показано, что взаимодействие 5-фторурацила с 2-бензил-6-метил-4-хлорпиримидинами приводит к образованию соответствующих N¹-(пиримидил-4)5-урацилов [1,2].

В продолжение этих исследований установлено, что урацил и его 5-галогенопроизводные не вступают в реакцию с 6-хлорурацилом, 1,3-диметил-6-хлорурацилом, 2,4-диметокси-6-хлорпиримидином в среде ДМСО в присутствии безводного углекислого калия при 150°C, однако с 2-метилтио- и 2-фенил-4-метил-6-хлорпиримидинами в тех же условиях образуются соответствующие N¹-(пиримидил-4)урацилы Ia-з.



I. R = CH₃S, X = H(a), F(б), Br(в), J(г); R = C₆H₅, X = H(д), F(е), Br(ж), J(з).

Чистота и индивидуальность соединений Ia-з установлена ТСХ и элементным анализом, строение подтверждено данными ПМР и масс-спектрометрии.

Изучение токсичности и противоопухолевой активности соединений Ia-з показало, что они малотоксичны по сравнению с 5-фторурацилом и обладают слабой противоопухолевой активностью на штаммах саркома-45 и асцитная карцинома Эрлиха.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе "МХ-13033" с прямым вводом образца в ионный источник при температуре напуска на 25-30°C ниже т.пл. исследуемых соединений и энергии ионизации 30 эВ. ПМР спектры сняты в виде 7% растворов в (СДз)₂SO на приборе "Вариан Т-60" с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон ТМС. ТСХ проводилась на пластинах "Силуфол УФ-254" в системе бензол-ацетон, 5:1.

N¹-(2-Метилтио- и 2-фенил-6-метилпиримидил-4)урацилы Ia-з. Смесь 0,01 моля урацила, 0,01 моля хлорпиримидина, 1,38 г (0,01 моля) безводного углекислого калия и 20 мл ДМСО нагревают при 150°C и перемешивают в течение 2 ч. Выпавший осадок калиевой соли Ia-з фильтруют, суспензируют в 30 мл воды, нагревают до 70-80°C и подкисляют конц. соляной кислотой до pH 3. Осадок фильтруют, сушат и перекристаллизовывают из смеси ацетон-этанол (табл.). Масс-спектры (цифры перед скобками обозначают массу иона, а в скобках – интенсивность пиков в % от интенсивности максимального пика).

Ia: M⁺ 250(100), 251(18), 252(6), 206(6), 204(8), 175(4), 161(12), 160(8), 134(8), 133(26), 132(20), 121(10), 120(8), 112(4), 106(7), 74(10).

Iб: M⁺ 268(100), 269(26), 270(13), 224(8), 222(12), 193(6), 192(28), 179(20), 178(14), 177(5), 152(10), 151(28), 150(19), 139(12), 138(11), 130(4), 124(10), 123(6), 107(8), 74(12).

Iв: M⁺ 328(330)100(96), 329(331)18(16), 282(284)14(12), 239(241)18(16), 238(240)8(6), 212(214)11(9), 211(213)7(5), 190(192)6(4), 139(16), 138(15), 105(7).

Iз: M⁺ 406(100), 407(22), 408(10), 362(12), 360(16), 331(5), 330(22), 317(18), 316(13), 315(4), 290(8), 289(23), 288(16), 277(10), 276(14), 268(15), 139(14), 138(5), 107(9).

ПМР-спектры, δ, м.д.:

Iд: 3,35 с (3H, CH₃), 5,90 д (1H, C⁵-H, урацил), 7,85 с (1H, C⁵-H), 8,00 м (5H, C₆H₅) 8,65 с (1H, C⁶-H), 8,00 с (1H, NH).

Iе: 3,35 с (3H, CH₃), 7,88 с (1H, C⁵-H), 8,00 м (5H, C₆H₅), 8,85 с (1H, C⁶-H), 12,20 с (1H, NH).

Соединения Ia-з

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
				С	Н	N		С	Н	N
Ia	36	219—	0,31	48,02	4,09	22,10	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	47,98	4,03	22,38
Iб	55	21	0,43	44,30	3,35	21,16	C ₁₀ H ₉ FN ₄ O ₂ S	44,77	3,38	20,88
Iв	51	204—	0,48	36,13	2,96	16,68	C ₁₀ H ₉ BrN ₄ O ₂ S	36,48	2,76	17,02
Iг	42	6	0,51	31,83	2,28	15,10	C ₁₀ H ₉ IN ₄ O ₂ S	31,93	2,41	14,90
Iд	39	232—	0,40	64,66	4,51	19,83	C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O ₂	64,28	4,32	20,00
Iе	52	4	0,50	60,08	3,59	18,55	C ₁₅ H ₁₁ FN ₄ O ₂	60,40	3,72	18,78
Iж	47	215—	0,49	50,26	2,98	15,82	C ₁₅ H ₁₁ BrN ₄ O ₂	50,16	3,09	15,60
Iз	34	7	0,46	44,48	2,93	14,08	C ₁₅ H ₁₁ IN ₄ O ₂	44,35	2,73	13,79
		223—								
		5								
		254—								
		6								
		276—								
		8								
		280—								
		2								

Iж: 3,22 с (3H, CH₃), 7,73 с (IH, C⁵-H), 7,95 м (5H, C₆H₅), 8,85 с (IH, C⁶-H), 12,30 с (IH, NH).

Iз: 3,30 с (3H, CH₃), 7,85 с (IH, C⁵-H), 8,00 м (5H, C₆H₅), 8,78 с (IH, C⁶-H), 12,10 с (IH, NH).

ՈՐՈՇ N¹-(ՊԻՐԻՄԻՂԻԼ-4)ՈՒՐԱՑԻԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Վ. Է. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Գ. ԻՍԴԱԵԼՅԱՆ,
Հ. Ս. ԳԱՊՈՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕՋԱՆՋԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ուրացիլների և 5-հալոգենուրացիլների փոխազդեցությունը որոշ քլորպիրիմիդինների հետ: Ցույց է տրված, որ դիմերիլսուլֆոբսիդի միջավայրում և կալիումի ներկայությամբ 2-մերիլթիո- և 6-մերիլ-2-ֆենիլ-4-քլորպիրիմիդինները ուրացիլի և 5-հալոգենուրացիլների հետ փոխազդելիս առաջացնում են համապատասխան N¹-(պիրիմիդիլ-4)ուրացիլներ:

SYNTHESES OF SOME N¹-(PYRIMIDYL-4)URACILS

V. E. KHACHATRYAN, S. G. ISRAELYAN,
H. S. GAPOYAN and R. G. MELIK-OHANJANYAN

The reaction of uracil and 5-halogenouracils with some monochloropyrimidines has been investigated. 6-Chlorouracil, 1,3-dimethyl-6-chlorouracil and 2,4-dimethoxy-6-chloropyrimidine do not interact with uracil and its 5-halogenoderivatives at 150°C in DMSO in the presence of kalium carbonate, but 2-methylthio- and 2-phenyl-6-methyl-4-chloropyrimidines under the same conditions give corresponding N¹-(pyrimidil-4)uracils. The structure of the obtained compounds is confirmed by NMR- and mass-spectrometry. Biological investigations of some compounds showed that they have low toxicity and express moderate activity on experimental tumours Sarcoma-45 and Erlich Ascite Carcinoma.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачатрян В.Э., Мелик-Оганджян Р.Г., Мирзоян В.С., Манукян Ж.С., Папоян С.А.* // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №4, с. 514.
- [2] *Karapetian H.A., Khachatrian V.E., Melik-Ohanjanian R.G., Andrianov V.G., Struchkov Yu.T.* // Cryst. Struct. Commun, 1981, v. 10, p. 1065.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.37

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ И КАЧЕСТВЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭФИРНОГО МАСЛА КОТОВНИКА МЯТНОГО (*NEPETA CATARIA* L. F. *CITRIODORA*) В ТЕЧЕНИЕ СУТОК В УСЛОВИЯХ ГИДРОПОНИКИ

С. Х. МАЙРАПЕТЯН, А. Э. МАНУКЯН, Г. В. МАМИКОНЯН и Ю. М. ДАНГЯН

Институт проблем гидропоники им. Г.С. Давтяна
НАН Республики Армения, Ереван

Научно-исследовательский институт “Биотехнология”
ГАОЗТ МПТ Республики Армения, Ереван

Поступило 6 XI 2000

Исследованы изменения количественных и качественных показателей эфирного масла котовника мятного (*Nepeta cataria* L. f. *citriodora*) в течение суток в условиях гидропоники. Выяснилось, что самое высокое содержание эфирного масла в свежем растительном сырье наблюдается ночью, в промежутке от 24 до 4 ч (до 0,27%) и после полудня, в промежутке от 14 до 17 ч (до 0,26%), а самое низкое содержание – в 11 ч (начиная с 0,14%) и в 20 ч (начиная с 0,16%). Физико-химические показатели (плотность, показатель преломления, угол вращения плоскости поляризации света, эфирное и кислотное числа) эфирного масла котовника мятного в течение дня меняются незначительно.

Получены данные о значительном изменении компонентного состава эфирного масла котовника мятного в течение суток в условиях гидропоники. В частности, начиная с промежутка от 4 до 20 ч из основных компонентов эфирного масла содержание нерола и цитронеллола увеличивается от 18,9 до 30,2, нерола – от 6,0 до 13,8, гераниола – от 4,1 до 7,3, гераниала – от 8,7 до 13,9, цитронеллала – от 1,6 до 2,9%. В то же время наблюдалось, что в условиях гидропоники Араратской долины содержание гераниола (до 7,3%) в эфирном масле значительно ниже по сравнению с показателями, зарегистрированными в других биогеохимических регионах.

Содержание эфирного масла в растениях меняется не только в процессе вегетации, но и в течение дня, в зависимости от температуры воздуха, влажности, интенсивности освещения и других факторов. Исследование закономерностей изменения количественного содержания эфирных масел имеет, помимо теоретического, также и практический аспект, связанный с определением наиболее благоприятного времени сбора урожая лекарственных эфиромасличных культур [2,3,9].

Выяснение этого важнейшего вопроса наиболее полно проведено для культур, содержащих эфирное масло в цветках. Такие культуры в большей мере реагируют на изменение внешних условий. К примеру, наибольшее содержание эфирного масла в лепестках розы наблюдается ранним утром, в соцветиях лаванды и шалфея – в утренние и вечерние часы. Для мяты более характерно высокое содержание масла утром (в 5 ч) в верхних листьях стебля и в полдень для листьев нижней части стебля [7,10,11]. В условиях гидропоники подобных исследований имеется сравнительно немного. Из них можно отметить работы, проведенные на культуре розовой герани [6].

Известно также, что в процессе вегетации эфирноносных растений эфирное масло в различных частях растения претерпевает не только количественные, но и качественные изменения, которые обусловлены, с одной стороны, спецификой развития самого растения, с другой – внешними факторами и особенно климатическими условиями. Одновременно не только во время вегетационного периода, но и в течение суток эфирное масло растения меняет свой химический состав [1,3,6,10].

Нами впервые исследованы количественные изменения и химический состав эфирного масла ценного лекарственного растения и эфирноноса котовника мятного в течение суток в условиях гидропоники.

Котовник мятный (*Nepeta cataria* L. f. *citriodora* Dum.) – многолетнее растение высотой 40-100 см, относящееся к семейству губоцветных (Lamiaceae Lindl./Labiatae Juss.). Листья треугольно-яйцевидные с сердечкообразным основанием и двусторонней бархаткой. Цветет в июне-августе. Эта лекарственная культура распространена в западной и северной Европе (в диком виде и завезенная), в районах Средиземноморья, Балканах и Малой Азии, в Армянском Нагорье, Индо-Гималаях, а также в Японии и Северной Америке (завезенная). Верхняя часть растения содержит эфирное масло (до 0,44%), в состав которого входят цис- и транс-цитраль (до 18,9%) с несколько большим содержанием транс-формы – нераль, гераниол (до 31%), цитронеллол (до 17%), нерол (до 31%), цитронеллаль, другие терпены и родственные соединения. Котовник мятный официально зарегистрирован как лекарственное растение в США и Франции [5,8,12-17].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследования проводились в вегетационном периоде 1999 года в климатических условиях Араратской долины. Объектами наблюдений явились одно- и двухлетние растения, высаженные на полупромышленных делянках (площадью в 5 м²) опытной гидропонической станции. В качестве наполнителя использовался вулканический шлак с диаметром частичек 3-15 мм, который предварительно был дезинфицирован 0,05% раствором перманганата калия. Растения подпитывались 1-2 раза в день, для чего использовался раствор Давтяна (1 Н).

Перегонка эфирного масла из одно- и двухлетних растений проводилась 3-4 августа. Перегонка эфирного масла и определение его физико-химических показателей осуществлены согласно ГФ XI [4].

При изучении компонентного состава эфирного масла котовника мятного использовали хромато-масс-спектрометр модели 6890 фирмы Hewlett-Packard (США). Применяли "HP 7694/method". Капиллярная колонка "HP-1MS Cross-linked methyl siloksane", длина – 30 м, ширина – 0,25 мм. Условия разделения: начальная температура – 35°C (задержка 1 мин), нагрев до 120°C со скоростью 5°C, задержка – 1 мин и последующий нагрев до температуры 238°C со скоростью 10°C и далее температура держится постоянной в течение 5 мин. Давление газа-носителя – гелия на входе колонки – 6,8 атм, скорость – 36 см³/с. Условия регистрации масс-спектров стандартные: ионизация – электронный удар 70 эВ, температура ионного источника 285°C. Время записи масс-спектров около 25 мин. Идентификацию масс-спектров проводили методом библиотечного поиска (Библиотека Wiley) и с помощью сравнительных образцов.

Исследования показали, что эфирное масло котовника мятного в условиях гидропоники подвергается значительному изменению в течение суток (рис.1, табл.1).

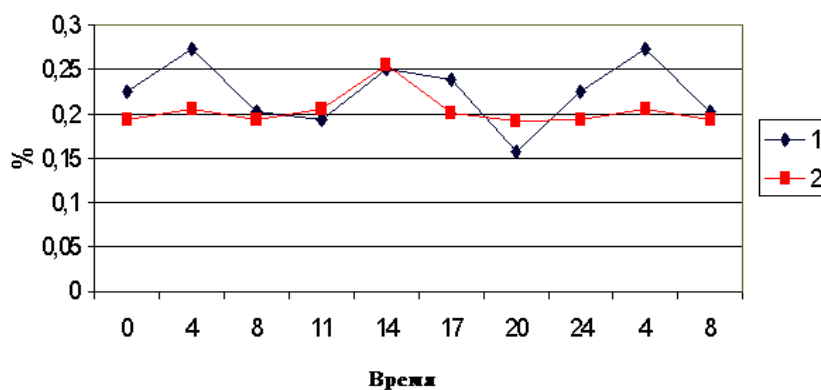


Рис.1. Количественное изменение эфирного масла котовника мятного в течение суток. Цифрами 1 и 2 соответственно обозначены количественные изменения эфирного масла в течение суток для одно- и двухлетних растений.

Таблица 1

Динамика накопления эфирного масла котовника мятного и изменения его физико-химических показателей в течение суток в условиях гидропоники (3-4 августа 1999 г.)

Время взятия проб	Возраст растения	Содержание эфирного масла(, %	$d^{20^{\circ}}$	$\alpha_{d^{20^{\circ}}}$	$n_{d^{20^{\circ}}}$	Кислотное число	Эфирное число
24	Однолетнее	0,225	0,8990	-22,9	1,4679	5,83	125,3
4	— // —	0,273	0,8993	- 23,2	1,4705	5,79	126,1
8	— // —	0,202	0,8982	- 22,7	1,4677	5,73	123,9
11	— // —	0,194	0,8981	- 21,9	1,4688	6,12	124,4
14	— // —	0,251	0,8990	- 22,7	1,4700	6,08	124,0
17	— // —	0,239	0,8978	- 21,3	1,4655	5,81	123,8
20	— // —	0,157	0,8970	- 21,0	1,4680	5,59	123,6
среднее	— // —	0,220	0,8980	- 22,3	1,4681	5,78	124,1
24	Двухлетнее	0,194	0,9058	- ту,у	1,4711	6,07	1т6,1
4	— // —	0,т06	0,90у9	- тт,1	1,47т0	5,99	1т5,4
8	— // —	0,194	0,90т9	- ту,1	1,4687	5,87	1т4,у
11	— // —	0,т05	0,90т8	- тт,9	1,4697	6,1у	1т4,8
14	— // —	0,т55	0,9059	- ту,8	1,47т1	6,19	1ту,9
17	— // —	0,т01	0,90у5	- тт,6	1,4695	5,95	1т5,8
т0	— // —	0,19т	0,9048	- тт,4	1,4698	6,т1	1т5,9
среднее	— // —	0,т07	0,904у	- тт,9	1,4705	6,11	1т5,1

* Приводятся средние данные 6-и повторов в свежем растительном сырье

Из табл. 1 следует, что наибольшее содержание эфирного масла в свежем сырье однолетних растений наблюдается в 4 ч ночи (0,273%) и после полудня в 14 и 17 ч (соответственно 0,251 и 0,239%), а наименьшее содержание – в 20 ч (0,157%) и в 11 ч (0,194%). Для двухлетних растений (обработка сырья 3-4 августа) ночной пик выхода масла не выражен и наибольшее его содержание приходится на 14 ч (0,255%). Наблюдаемая закономерность накопления эфирного масла, по всей видимости, обусловлена усилением и соответственно ослаблением синтеза различных его компонентов в течение суток в зависимости от меняющихся внешних условий (освещение, температура, влажность и т.д.). При этом можно предположить, что ночной пик обусловлен увеличением компонентов, синтез которых благоприятен в наиболее прохладное время, при высокой влажности и минимальном освещении. Другой временной пик накопления масла (14 ч) аналогично можно объяснить количественным увеличением тех компонентов эфирного масла, синтезу которых способствует высокая температура воздуха и наполнителя, а также сильное освещение. Меньшее содержание эфирного масла утром и вечером, по-видимому, связано с ослаблением внешних факторов, способствующих синтезу его тех и других компонентов.

Из табл.1 видно также некоторое изменение физико-химических показателей эфирного масла котовника мятного в течение суток. Так, например, у однолетних растений удельный вес колеблется в пределах 0,8970-0,8993 (3-4 августа), у двухлетних – в пределах 0,9028-0,9059 (3-4 августа). Соответствующие колебания наблюдаются для величины угла вращения плоскости поляризации света ($-22,1^{\circ}$ - $-23,2^{\circ}$ и $-22,1^{\circ}$ - $-23,8^{\circ}$) и для других физико-химических величин. Относительная плотность эфирного масла в ночное время почти для всех случаев несколько выше. Подобная закономерность в различных соотношениях наблюдается также для показателей оптической плотности и эфирного числа. Между тем, для показателя преломления и величины кислотного числа определенных закономерностей не отмечено.

После обработки полученных результатов и проведения идентификации хроматографических пиков выяснилось, что химический состав эфирного масла претерпевает в течение дня значительные изменения (рис. 2, табл. 2).

Из табл.2 видно, что почти все компоненты эфирного масла котовника мятного подвержены количественному изменению в течение суток. Особенно это относится к увеличению относительного содержания с 4 ч утра до 20 ч вечера таких мажорных компонент, как цитронеллола и нерола – в 1,6 раза; гераниола – в 1,8 раза; нероля – в 2,3 раза; гераниаля в 1,6 раза. Другие соединения также претерпевают количественные изменения, причем как в сторону увеличения, так и уменьшения. Интерес представляет сопоставление факта увеличения количества эфирного масла в ночное время (0,273%) и его уменьшение вечером (до 0,157%) с повышением в нем содержания основных компонентов (нерола и цитронеллола, гераниола, цитраля, кариофилена) к 20 ч. Это явление, вероятно, обусловлено условиями дневных часов, когда возможно испарение легколетучих составляющих эфирного масла. С другой стороны, не исключается увеличение или уменьшение скорости биохимических процессов синтеза вышеперечисленных соединений под воздействием резкоменяющихся окружающих условий.

Замечено значительное различие между количественным содержанием гераниола в эфирном масле котовника мятного, выращенного в Араратской долине в условиях гидропоники, и его содержанием в эфирных маслах этой культуры в других регионах (до 4,2 раз).

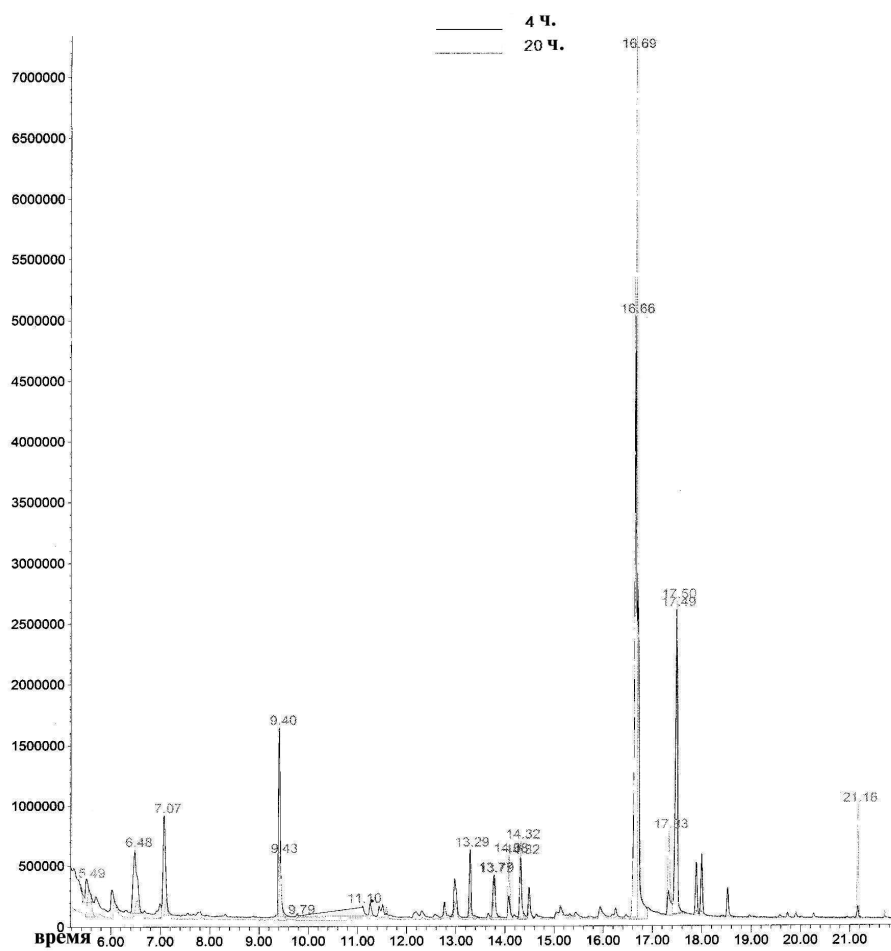


Рис. 2 Сопоставление хроматограмм эфирных масел котовника мятного, полученных в разное время суток (в 4 и 20 ч).

Таблица 2

**Изменение химического состава эфирного масла котовника мятного
в течение суток в условиях гидропоники (в 4 и 20 ч)**

Компонент*	Вариант	Время регистрации, мин	Содержа- ние в эфирном масле, %	Вероят- ность идентич- ности, %	M ⁺
1. Цис-сальвен**	4 ч	5,49	3,39	46	124
	20 ч	5,55	2,58		
2. 3-гексен-1-ол	4 ч	6,02	1,32	96	100
	20 ч	6,07	1,35		
3. Циклопентан, 1-метил-3-(1-метилэтил)	4 ч	6,48	3,58	91	126
	20 ч	6,53	1,43		
4. 3- нонин	4 ч	7,07	3,58	83	124
	20 ч	7,12	1,03		
5. 6-метил-5-гептен-2-он	4 ч	9,43	5,07	96	126
	20 ч	9,43	2,59		
6. Мирцен	4 ч	11,59	0,10	93	136
	20 ч	11,59	0,56		
7. Транс- бета оцимен	4 ч	11,60	0,10	93	136
	20 ч	11,60	0,60		
8. Альфа- терпинолен	4 ч	12,98	1,51	93	136
	20 ч	12,98	0,97		
9. Оксид розы -цис	4 ч	13,29	1,62	97	154
	20 ч	13,30	0,61		
10. Линалоол	4 ч	13,79	1,65	91	154
	20 ч	13,79	1,05		
11. Транс-хризантемаль	4 ч	14,01	0,90	90	152
	20 ч	14,01	1,75		
12. Цитронеллаль	4 ч	14,32	1,60	98	154
	20 ч	14,32	2,87		
13. Нерол оксид	4 ч	15,13	1,10	91	152
	20 ч	15,14	0,55		
14. Цитронеллол***	4 ч	16,67	18,90	81	154,
15. Нерол***	20 ч	16,68	30,16		156
16. Нераль	4 ч	16,71	5,99	96	152
	20 ч	16,72	13,75		
17. Гераниол	4 ч	17,33	4,06	95	154
	20 ч	17,33	7,31		
18. Гераниаль	4 ч	17,50	8,67	96	152
	20 ч	17,50	13,89		
19. Цитронеллен	4 ч	17,88	1,21	94	138
	20 ч	17,89	0,26		
20. Транс-кариофилен	4 ч	21,16	0,24	99	204
	20 ч	21,16	3,18		

* Приводятся наиболее значимые компоненты с высокой вероятностью идентичности.

** Идентичность указанного компонента сомнительна.

*** Соотношение цитронеллол-нерол составляет ~2:1, идентификация проводилась путем вкола сравнительных образцов и последующего анализа масс-спектров.

**ՀԻՂՐՈՊՈՆԻԿԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԱՆԱՆՈՒԽԱՅԻՆ ԿԱՏՎԱԴԱՂՁԻ
(NEPETA CATARIA L. f. CITRIODORA) ԵԹԵՐԱՅՈՒՂԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ԵՎ
ՈՐԿԱՆԱԿԱՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՕՐԿԱ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ**

**Ս. Խ. ՄԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Է. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Գ. Վ. ՄԱՄԻԿՈՆՅԱՆ և ՅՈՒ. Մ.
ԴԱՆԴՅԱՆ**

Հետազոտվել են հիդրոպոնիկայի պայմաններում անանուխային կատվադաղձի եթերայուղի քանակական և որակական փոփոխությունները օրվա ընթացքում: Պարզվել է, որ բույսի թարմ նյութում եթերայուղի ամենաբարձր պարունակությունը դիտվում է գիշերը՝ ժամը 24-4-ի շրջանում (մինչև 0,273%) և կեսօրն անց՝ ժամը 14-17-ի շրջանում (մինչև 0,255%), իսկ ամենացածր պարունակությունը՝ ժամը 11-ին (սկսած 0,143%) և ժամը 20-ին (սկսած 0,157%): Եթերայուղի քանակական և ֆիզիկա-քիմիական ցուցանիշներից տեսակարար կշռի, օպտիկական ակտիվության և եթերային թվի որոշակի մեծացում է նկատվում մեկ տարեկան բույսերում՝ գիշերային ժամերին: Եթերայուղի բեկման ցուցիչի և թթվային թվի դեպքում որոշակի օրինաչափություն չի նկատվում:

Պարզվել է նաև, որ ժ. 4-ից մինչև ժ. 20-ը ընկած ժամանակահատվածում եթերայուղի հիմնական բաղադրիչներից ցիտրոնելլոլի և ներոլի պարունակությունը 18,90-ից մեծանում է մինչև 30,16, ներալի՝ 5,99-13,75, գերանիոլի՝ 4,06-7,31, գերանիալի՝ 8,67-13,89, ցիտրոնելլալի՝ 1,60-2,87%: Մինևոյն ժամանակ նկատվել է, որ Արարատյան դաշտի հիդրոպոնիկ պայմաններում անանուխային կատվադաղձի եթերայուղի հիմնական բաղադրիչներից գերանիոլի պարունակությունը զգալիորեն պակաս է այլ կենսաերկրաքիմիական մարզերում զրանցված արժեքներից:

**INDICES OF NEPETA CATARIA L. f. CITRIODORA ESSENTIAL OIL
QUANTITATIVE AND PHYSICAL-CHEMICAL CHANGES DURING
A DAY UNDER HYDROPONICS**

**S. K. MAIRAPETYAN, A. E. MANUKYAN, G. V. MAMIKONYAN and Yu. M.
DANGHYAN**

We have observed in the majority of essential oil plants during a day quantitative physical-chemical indices as well as qualitative changes according to the peculiarities of the plant individual development, environmental and climatic changes. So the problem is very important for optimal harvesting hours choice. At first we have carried out experiments on valuable essential oil-bearing and medicinal plant of *Nepeta cataria* L. f. *citriodora* for determination of essential oil quantitative, physical-chemical indices and qualitative changes during a day.

The studies were conducted in 1999 in vegetation period in the Ararat valley. The objects of studies were 1 and 2 years old cultures cultivated in hydroponic experimental station on 5 m² half-industrial installations. 3-15 mm pieces of volcanic slag were used as a carrier. The plants were irrigated by the Davtyan nutrient solution (1N) 1-2 times a day.

The analytical experiments were performed using Hewlett-Packard firm 6890 chromato-massspectrometer. The similarity of composition was determined by Wiley library and comparative analysis.

The results of investigations have shown that:

– the significant changes in essential oil amount during a day have been registered. The highest control of fresh matter was at night (0-4 a.m.) up to 0.273% and by day at 2-5 p.m. (up to 0.225%) and the lowest content was at 11 a.m. (0.143% and higher) and at 8 p.m. (0.157% and higher);

– the plant essential oil physical-chemical characteristics had no significant changes during a day. The essential oil specific weight and essential oil amount increased in 1 year plants at night. Certain regularity was revealed in refraction index and acid number of essential oil.

On the basis of the results obtained and determination of identification of the essential oil composition we have come to a conclusion that catmint essential oil has undergone certain changes. Particularly nerol and citronellol content in essential oil increased from 18.90 to 30.16% at a.m. 4-8 p.m. period, neral content increased from 5.99 to 13.75%, geraniol content - from 4.06 to 7.31%, geranial content - from 8.67 to 13.89%, citronellal from 1.60-2.87%. This phenomenon obviously depends on environmental conditions in daytime and is a result of evaporation of essential oil components (%) and biochemical processes in plants. At the same time catmint essential oil major component geraniol (up to 7.31%) was significantly less than that value registered in biogeochemical region.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Давтян Г.С., Майрапетян С.Х.* Производство розовой герани без почвы. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1976, 134 с.
- [2] *Майрапетян С.Х.* //Сообщ. ИАПиг, 1976, №15, с. 85.
- [3] *Гогия В. Т.* Биохимия субтропических растений. М., Колос, 1984, с. 220.
- [4] *ГФХI* изд., вып. 1. М., Медицина, 1987, с. 287.
- [5] *Лавренков В.К., Лавренова Г.В.* Полная энциклопедия лекарственных растений. Санкт-Петербург, Наука, М., ОЛМА-ПРЕС, 1999, т. 1, с. 591.
- [6] *Майрапетян С.Х.* Культура эфиромасличных растений в условиях открытой гидропоники. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1989, с. 142.
- [7] *Машанов В.И., Кальченко А.К., Лещук Т.Я.* Биологические основы возделывания лаванды. Симферополь, Таврия, 1972, 115 с.
- [8] *Петков В.* Современная фитотерапия. София, Медицина и физкультура, 1988, с. 411.
- [9] *Танасиенко Ф.С.* Эфирные масла. Содержание и состав в растениях. Киев, Наукова думка, 1985, с. 3, 243.
- [10] *Чириков Ю.Ф.* //ДАН СССР, 1950, т. 73, №2, с.405.
- [11] *Шевченко С.В.* // Растительные ресурсы, 1973, т. IX, вып. 4, с. 566.
- [12] *Chalchat Jean-Claude, Lamy Jacques* //Fr., J. Essent. Oil Res. 1997, 9(5), 527 (Eng). CA, 1997, v. 127, №22.
- [13] *Heywood V.H.* Flowering Plants of the World. Oxford-London-Melbourne, Oxford University Press, 1979, p. 239.
- [14] *Mishurova S.S., Mamedova Sh.R.* //Ser. Biol. Nauk, 1989, (3), 11 (Russ). CA, 1990, v. 113, №7.
- [15] *Polunin Oleg* Flowers of Europe. New York-Toronto-London, Oxford University Press, 1969, p. 353.
- [16] *Svoboda Katya, Galambosi Bertalan, Hampson Janice, Hashimoto Toshihiro* // Beitr. Zuechtungsforsch., 1996, 2(1), 377 (Eng), CA, 1997, v. 127, №12.
- [17] *Takatori Masaharu* //Jpn. Kokaai Tokkyo Koho JP 09, 118, 630 [97, 118, 630], 6 May 1997, Appl. 95/300, 721, 25 oct. 1995, (Japan). CA, 1997, v. 127, №3.

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".

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Մանվել Գարեգինի Մանվելյան.....	3
Բաբայան Հ.Գ. Նեֆելինային սիենիտներ	6
Խանամիրովա Ա.Ա. Հայաստանի Թեժար հանքավայրի նեֆելին և պսեվդոլեյցիտ սիենիտների օգտագործման մի քանի ուղղությունների մասին	10
Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա	
Գրիգորյան Գ.Հ. Հիմնասիլիկատային լուծույթների կաուստիֆիկացիան	16
Մարտիրոսյան Գ.Գ., Եվգելման Ի.Բ., Շտեյն Ա.Լ., Նադոյան Է.Մ. Սիլիկատային սորբենտները նիտրոբենզոլի արտադրության մեջ կիրառելու հնարավորության մասին	26
Համամյան Մ.Գ., Գրիգորյան Օ.Վ., Գրիգորյան Գ.Հ. Արտաշատի, Արարատի, Եղեգնաձորի հանքավայրերի կավերի քիմիական բաղադրության ուսումնասիրությունը.....	30
Կնյազյան Ն.Բ. Բորատային և ալյումոբորատային ապակիների կառուցվածքային առանձնահատկությունները	36
Միրզոյան Ֆ.Վ., Վարդապետյան Ս.Ս., Հայրիյան Է.Ք. Գալիումի լուսաչափական որոշումը բյուրեղական մանուշակագույնի մոլիբդոգալատի տեսքով.....	47
Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա	
Մխիթարյան Ա.Վ., Ավետիսյան Ա.Ա. Հեմ-դիքլորեպօքսիդների Էլեկտրոնային կառուցվածքը	56
Գրիգորյան Կ.Ռ., Փիրումյան Է.Գ., Մարգարյան Շ.Ա. Դիալկիլսուլֆօքսիդների և քառաքլորածխածնի խառնման էնթալպիան.....	61
Տոնոյան Ա.Օ., Առաքելովա Է.Ռ., Հայրապետյան Ս.Ս., Մամալիս Ա.Գ., Դավթյան Ս.Պ. Պոլիմեր-կերամիկական գերհաղորդիչ կոմպոզիցիաների ստացման որոշ հարցերի մասին	65
Գրիգորյան Գ.Գ., Բեյլերյան Ն.Ս., Թովմասյան Ս.Ռ., Մխիթարյան Հ.Ա. Մեխանիկական մշակման ազդեցությունը սիլիկագելի ադսորբցիոն և կատալիտիկ հատկությունների վրա	79
Վարդանյան Լ.Ռ., Վարդանյան Ռ.Լ., Խաչատրյան Ա.Գ. Հատապտուղների և մրգերի կորիզներից ստացված էքստրակտների ինհիբիցնող ազդեցությունը և նրանց օքսիդացման կինետիկական պարամետրերը.....	85
Օրգանական քիմիա	
Մնացականյան Վ.Հ. Արմեպավինի և իզոֆուգապավինի նոր ածանցյալները	93
Հովակիմյան Ս.Ա., Բաբախանյան Ա.Վ., Բաբայան Ժ.Ռ., Հարությունյան Ռ.Ս., Քոչարյան Ս.Տ. Ալկիլօքսիկարբոնիլմեթիլդիմեթիլ(բուտին-2- իլ)ամոնիումի քլորիդները որպես մակերեսային ակտիվ նյութեր	97
Աթթարյան Հ.Ս., Գրիգորյան Ա.Զ., Փանոսյան Հ.Ա., Մացոյան Ս.Գ. N-Վինիլ-3- և N-վինիլ-5-պիրազոլկարբոնաթթուների եթերների սինթեզը և հատկությունները.....	102
Աղեկյան Ա.Ա., Պիրջանով Լ.Շ., Մարգարյան Է.Ա. N-Տեղակալված 4-(1-ֆենիլ- 1-ցիկլոպենտիլ)-2-ամինաթիազոլներ	110
Խաչատրյան Վ.Է., Իսրաելյան Ս.Գ., Գապոյան Հ.Ս., Մելիք-Օհանջանյան Ռ.Գ. Որոշ N ¹ -(պիրիմիդիլ-4)ուրացիլների սինթեզը	115
Քիմիական տեխնոլոգիա	
Մայրապետյան Ս.Խ., Մանուկյան Ա.Է., Մամիկոնյան Գ.Վ., Դանդան Յու.Ս. Հիդրոպոնիկայի պայմաններում անանուխային կատվադադձի (Nepeta cataria L. f. citriodora) էթերայուղի քանակական և որակական փոփոխությունները օրվա ընթացքում	119
Կանոններ հեղինակների համար	128

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Манвел Гарегинович Манвелян.....</i>	3
---	---

<i>Бабаян Г.Г. Нефелиновые сиениты</i>	6
--	---

<i>Ханамирова А.А. О перспективных направлениях практического применения нефелиновых и псевдолейцитовых сиенитов Армении</i>	10
--	----

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Григорян Г.О. Каустификация щелочно-кремнеземистых растворов.....</i>	16
--	----

<i>Мартиросян Г.Г., Евзельман И.Б., Штейн А.Л., Надоян Э.М. О возможности применения силикатных сорбентов в производстве нитробензола</i>	26
---	----

<i>Амамчян М.Г., Григорян О.В., Григорян Г.О. Исследование химического состава глин Арташатского, Арагатского и Ехегнадзорского месторождений</i>	30
---	----

<i>Князян Н.Б. Особенности строения боратных и алюмоборатных стекол</i>	36
---	----

<i>Мирзоян Ф.В., Вардапетян С.М., Айриян Э.Х. Фотометрическое определение галлия в виде молибдогаллата кристаллического фиолетового</i>	47
---	----

Общая и физическая химия

<i>Мхитарян А.В., Аветисян А.А. Электронная структура гем-дихлорэпоксидов</i>	56
---	----

<i>Григорян К.Р., Пирумян Э.Г., Маркарян Ш.А. Энтальпия смешения диалкилсульфоксидов с четыреххлористым углеродом.....</i>	61
--	----

<i>Тоноян А.О., Аракелова Э.Р., Айрапетян С.М., Мамалис А.Г., Давтян С.П. О некоторых вопросах получения полимер-керамических сверхпроводящих композиций.....</i>	65
---	----

<i>Григорян Г.Г., Бейлерян Н.М., Товмасын М.Р., Мхитарян А.А. Влияние механической обработки на каталитические и адсорбционные свойства силикагеля.....</i>	79
---	----

<i>Варданян Л.Р., Варданян Р.Л., Хачатрян А.Г. Ингибирующее действие экстрактов из семян ягод и фруктов и кинетические параметры их окисляемости.</i>	85
--	----

Органическая химия

<i>Мнацаканян В.А. Новые производные армепавина и изофугапавина</i>	93
---	----

<i>Овакимян С.А., Бабаханян А.В., Бабаян Ж.Р., Арутюнян Р.С., Кочарян С.Т. Синтез поверхностно-активных хлористых солей алкилоксикарбонилметилдиметил(бутин-2-ил)аммония, обладающих антимикробными свойствами</i>	97
--	----

<i>Аттарян О.С., Григорян А.Дж., Паносян Г.А., Мацоян С.Г. Синтез и свойства эфиров N-винил-3- и N-винил-5-пиразолкарбоновых кислот.....</i>	102
--	-----

<i>Агекян А.А., Пирджанов Л.Ш., Маркарян Э.А. N-Замещенные-4-(1-фенил-1-циклопентил)-2-аминотиазолы</i>	110
---	-----

<i>Хачатрян В.Э., Израелян С.Г., Гапоян А.С., Мелик-Оганджян Р.Г. Синтез некоторых N¹-(пиримидил-4)урацилов.....</i>	115
---	-----

Химическая технология

Майрапетян С.Х., Манукян А.Э., Мамиконян Г.В., Дангян Ю.М.

Количественные и качественные изменения эфирного масла котовника
мятного (*Nepeta cataria* L. f. *citriodora*) в течение суток в условиях
гидропоники..... 119

Правила для авторов..... 128

CONTENTS

<i>Manvel G. Manvelyan</i>	3
<i>Babayan H.G.</i> Nepheline syenites.....	6
<i>Khanamirowa A.A.</i> TheTRNDS in use of nepheline and pseudo-leucite syenites of Armenia.....	10
Inorganic and Analytical Chemistry	
<i>Grigoryan G.H.</i> Caustification of the alkaline-silicate solutions	16
<i>Martirosyan G.G., Evzelman I.B., Shtein A.L., Nadoyan E.M.</i> On the possibility of silicate sorbents application in the production of nitrobenzene	26
<i>Hamamchyan M.G., Grigoryan O.V., Grigoryan G.H.</i> Investigation of the chemical composition of the clay deposits of Artashat, Ararat, Yeghegnadzor regions	30
<i>Knyazyan N.B.</i> Structural peculiarities of borate and alumoborate glasses	36
<i>Mirzoyan F.V., Vardapetyan S.M., Hairiyan E.Kh.</i> Photometric determination of gallium by means of crystal violet molybdogallate.....	47
General and Physical Chemistry	
<i>Mkhitaryan A.V., Avetissyan A.A.</i> Electronic structure of hem-dichloro epoxides	56
<i>Grigoryan K.R., Pirumyan E.G., Markaryan Sh.A.</i> Excess enthalpy of dialkylsulphoxides with carbon tetrachloride.....	61
<i>Tonoyan A.O., Arakelova E.R., Ayrapetyan S.M., Mamalis A.G., Davtyan S.P.</i> On some aspects of the formation of polymer-ceramic superconducting compositions.....	65
<i>Grigoryan G.G., Beyleryan N.M., Tovmassyan M.R., Mkhitaryan H.H.</i> Mechanical treatment action on silicagel catalytic and adsorption properties	79
<i>Vardanyan L.R., Vardanyan R.L., Khachatryan A.G.</i> Inhibition influence of berry and fruit extracts and their oxidation kinetic parameters.....	85
Organic Chemistry	
<i>Mnatsakanyan V.A.</i> New derivatives of armepavine and isofugapavine.....	93
<i>Hovakimyan S.A., Babakhanyan A.V., Babayan J.R., Haroutyunian R.S., Kocharian S.T.</i> Alkoxy-carbonylmethyl-dimethyl(butyne-2-yl)ammonium chlorides as surface-active substances	97
<i>Attaryan H.S., Grigoryan A.J., Panossyan G.A., Matsoyan S.G.</i> Synthesis and properties of N-vinyl-3- and N-vinyl-5-pyrazolecarboxylic esters...	102
<i>Aghekyan A.A., Pirjanov L.Sh., Markaryan E.A.</i> N-Substituted 4-(1-phenyl-1-cyclopentyl)-2-aminothiazoles	110
<i>Khachatryan V.E., Israelyan S.G., Gapoyan H.S., Melik-Ohanjanyan R.G.</i> Syntheses of some N ¹ -(pyrimidyl-4)uracils.....	115
Chemical Technology	
<i>Mairapetyan S.K., Manukyan A.E., Mamikonyan G.V., Danghyan Yu.M.</i> Indices of <i>Nepeta cataria</i> L. f. <i>citriodora</i> essential oil quantitative and physical-chemical changes during a day under hydroponics.....	119
Rules for Authors	128