



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.
Выходит 4 раза в год на русском, армянском и английском языках

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՔԻՍ

ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Ս., ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ի.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ԶԱՎԱԴՅԱՆ Վ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ Ս.Ս., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՄԻՐԶՈՅԱՆ Ֆ.Վ., ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ Ս.Ա., ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ Ս.Ժ. (պատասխանատու խմբագիր), ՓԱՆՈՍՅԱՆ Գ.Ա., ՍԱԴՅԱՆ Ա.Ս., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ. (պատասխանատու խմբագիր)

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԲԵԼԵՑԿԱՅԱ Ի.Պ. (Ռուսաստան), ԲԵՐԼԻՆ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԲՈՐԻՍՈՎ Ա.Ա. (Ռուսաստան), ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԴԱՎԹՅԱՆ Ս.Պ., ՀԱՍՐԱՏՅԱՆ Գ.Վ., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍԱՐԿԻՍՈՎ Օ.Մ. (Ռուսաստան), ԹԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

АЙРАПЕТЯН С.М., ВАРДАНЫАН И.А. (ответств. редактор), ДЖАВАДЯН В.Г., КОСТАНИЯН К.А. (ответств. редактор), КУРТИКЯН Т.С., МАРКАРЯН Э.А., МАТНИШЯН А.А. (ответств. редактор), МИРЗОЯН Ф.В., НЕРСЕСЯН С.А., ОВАКИМЯН М.Ж. (ответств. редактор), ПАНОСЯН Г.А., САГИАН А.С., ХАЧАТРЯН А.Г. (ответств. редактор)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

АВETИСЯН А.А., АСПРЯН Г.В., БАБАЯН Г.Г., БАБАЯН С.Г., БЕЛЕЦКАЯ И.П. (Россия), БЕРЛИН А.А. (Россия), БОРИСОВ А.А. (Россия), ГЕВОРКЯН А.А., ГРИГОРЯН С.К., ГЮЛЬНАЗАРЯН А.Х., ДАВТЯН С.П., НОРАВЯН А.С., САРКИСОВ О.М. (Россия), ТАВАДЯН Л.А.

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

EDITORIAL BOARD

HAYRAPETYAN S.M., VARDANYAN I.A. (executive editor), JAVADYAN V.G., KOSTANYAN K.A. (executive editor), KURTIKYAN T.S., MARGARYAN E.A., MATNISHYAN H.A. (executive editor), MIRZOYAN F.V., NERSISYAN S.A., HOVAKIMYAN M.Zh. (executive editor), PANOSYAN H.A., SAGYAN A.S., KHACHATRYAN H.G. (executive editor)

EDITORIAL COUNCIL

AVETISSYAN A.A., BABAYAN H.G., BABAYAN S.G., BELETSKAYA I.P. (Russia), BERLIN A.A. (Russia), BORISOV A.A. (Russia), GEVORKYAN A.A., GRIGORYAN S.K., GYULNAZARYAN A.Kh., DAVTYAN S.P., HASRATYAN G.V., NORAVYAN A.S., SARKISOV O.M. (Russia), TAVADYAN L.A.

*“Химический журнал Армении” реферируется
в “Chemical Abstracts” (США) и РЖХим (Россия).*

<http://chemjournal.sci.am>

□ Издательство “Гитутюн” НАН Республики Армения
Химический журнал Армении, 2007

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

ВЫЯВЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ВЫРОЖДЕННО – РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ЧИСЛЕННЫМ МЕТОДОМ

Л. А. ТАВАДЯН, А. А. ХАЧОЯН и Г. А. МАРТОЯН

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

Поступило 20 XII 2006

Предложен численный метод выявления и анализа критических явлений в вырожденно–разветвленных цепных реакциях, основанный на гамильтоновской систематизации кинетических моделей этих реакций. В качестве критерия критического состояния реакционной системы выбрано экстремальное поведение функции, описывающей суммарную концентрацию исходных и промежуточных компонентов реакций.

Рис. 1, библи. ссылок 22.

Отличительной чертой разветвленных цепных реакций, включая вырожденно–разветвленные цепные реакции, является наличие критических (предельных) явлений: переход из медленного режима протекания реакции в сравнительно интенсивный автоускоренный при незначительных изменениях исходных концентраций реагентов, кинетических параметров реакционной системы или внешних условий. Сущность критических явлений была описана теорией разветвленных цепных реакций Семенова [1] и подтверждена экспериментально [2–8].

В настоящей работе преследуется цель продемонстрировать возможности предложенного нами ценностного метода анализа механизмов сложных реакций [9–13] для выявления критических явлений в вырожденно–разветвленных цепных реакциях.

Выявление критических условий по кинетическим моделям вырожденно-разветвленных цепных реакций численным методом

Численное выявление и анализ критических явлений в вырожденно-разветвленных цепных реакциях проводились ценностным методом, описанным в [9-13].

Выбор критерия критического состояния вырожденно-разветвленной цепной реакции. В качестве критерия критического состояния реакционной системы для вырожденно-разветвленных цепных реакций предлагается экстремальное поведение функции суммарной концентрации реакционной химической системы [9,10]. С этой целью выбирается целевой функционал $I(t)$, изменяющейся во времени, в виде суммы концентраций компонентов реакции $C(t)$

$$I(t) = C(t) = \sum_{i=1}^m c_i(t), \quad (1)$$

где m – число компонентов реакционной системы.

Условием экстремального поведения реакционной системы по выбранному целевому функционалу (1) является:

$$\delta C(t) = 0, \text{ то есть}$$

$$I(t) = \int_0^t \frac{dC}{dt} dt \longrightarrow \text{extremum}. \quad (2)$$

Запись кинетических уравнений, согласно кинетическим моделям вырожденно-разветвленных цепных реакций имеет вид:

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(c_1, c_2, \dots, c_m; k_1, k_2, \dots, k_n), \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (3)$$

где $c_i(0) = c_i^0$ – начальные концентрации компонентов, k_j – константы скорости реакции, n – число отдельных стадий кинетической модели.

Запись Гамильтониана (H) реакционной системы с выделением независимых исходных параметров Φ , по которым осуществляется поиск критических условий вырожденно-разветвленных цепных реакций. Согласно кинетическим уравнениям (3) и целевому условию (2) запишем выражение для соответствующего гамильтониана

$$H = \psi_0 f_0 + \sum_{i=1}^m \psi_i f_i(c, k, \Phi), \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (4)$$

где $f_0 = \frac{dC}{dt}$, $\psi_0 = 1$ или -1 в случае решения задачи для максимума или минимума, соответственно [14], $\psi_i(t)$ – функция, сопряженная концентрации $c(t)$ – i -ого компонента, c , k – векторы концентраций компонентов и констант скоростей отдельных стадий. $\Phi = (\phi_1, \dots, \phi_s)$ – вектор исходных параметров реакционной системы, по которым исследуются критические условия реакции.

Запись канонических уравнений сложной реакции

$$\begin{cases} \frac{dc_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \psi_i} = f_i(c, k), \\ \frac{d\psi_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial c_i}, \quad i = 1, 2, \dots, m \end{cases} \quad (5)$$

Выявление критических условий реакции. По существу, нахождение критических условий реакции сводится к задаче определения величины выбранного исходного параметра Φ^* , при котором осуществляется условие экстремума (2). Для определения величины Φ^* используется принцип максимума Понтрягина [14]. В соответствии с этим принципом целевому условию экстремума, по которому определяются критические условия, соответствует экстремальное значение гамильтониана реакционной системы:

$$H^*(c^*, \psi^*, \Phi^*) = \sup H = 0 \quad (6)$$

Задача нахождения значения Φ^* , соответствующая критическому состоянию реакционной системы, сводится к решению $2m$ дифференциальных уравнений (5) с выбором величины Φ^* , при котором реализуется условие (6), т.е. условие экстремума. Причем, согласно принципу максимума величину Φ^* можно определить из классического условия:

$$\partial H / \partial \phi_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, S. \quad (7)$$

Выявление и анализ критических условий реакции жидкофазного окисления этилбензола при ингибировании бутилированным гидрокситолуолом. Механизм ингибирующего действия ортозамещенного фенола – 2,6-третбутил-4-метилфенола (бутилированный гидрокситолуол), в реакциях окисления органических веществ тщательно изучен [15,16].

В таблице приведена кинетическая модель реакции окисления этилбензола при ингибировании бутилированным гидрокситолуолом [12].

Схема записана для случая окисления этилбензола при достаточно высоких давлениях кислорода, когда соблюдается условие $[R^\bullet] \ll [ROO^\bullet]$.

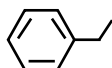
Таблица

Кинетическая модель реакции жидкофазного окисления этилбензола при ингибировании бутилированным гидрокситолуолом

№	Реакционные стадии	Константа скорости	
		60 °C	120 °C
1	$2RH + O_2 \rightarrow 2R^\bullet + H_2O_2$	9.26×10^{-13}	7.7×10^{-10}
2	$R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet$	8.75×10^8	10^9
3	$ROO^\bullet + RH \rightarrow ROOH + R^\bullet$	2.74	39
4	$RO^\bullet + RH \rightarrow ROH + R^\bullet$	2.32×10^6	5.85×10^6
5	$ROOH + RH \rightarrow RO^\bullet + R^\bullet + H_2O$	1.28×10^{-5} или 1×10^{-3}	1.28×10^{-5} или 1×10^{-3}
6	$ROOH + RH \rightarrow R(-H)O + RH + H_2O$	1.28×10^{-4} или 1×10^{-2}	1.28×10^{-4} или 1×10^{-2}
7	$ROO^\bullet + ROO^\bullet \rightarrow RO^\bullet + RO^\bullet + O_2$	5.5×10^6	10^7
8	$ROO^\bullet + ROO^\bullet \rightarrow ROH + R(-H)O + O_2$	10^7	3.5×10^7
9	$ROO^\bullet + InH \rightarrow ROOH + In^\bullet$	2.04×10^4	6.94×10^4
10	$In^\bullet + In^\bullet \rightarrow InH + In(-H)$	1.1×10^4	3.3×10^4
11	$In^\bullet + ROO^\bullet \rightarrow QP_1$	3×10^8	3×10^8
12	$ROOH + InH \rightarrow In^\bullet + RO^\bullet + H_2O$	1.75×10^{-7}	6.7×10^{-5}
13	$ROOH + In^\bullet \rightarrow InH + ROO^\bullet$	1	15.23
14	$In^\bullet + In^\bullet + O_2 \rightarrow QP_2$	4.9×10^3	4.9×10^3

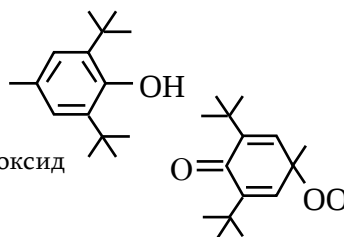
Примечания: значения констант скорости приведены в единицах М,с.

RH – этилбензол

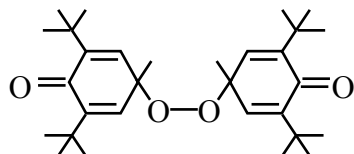


InH – бутилированный гидрокситолуол

QP₁ – асимметричный пара-хинолидный пероксид



QP₂ – симметричный пара-хинолидный пероксид



В отличие от кинетической схемы, представленной в работе [12], варьировались значения констант скорости стадий 5 и 6 превращения гидропероксида. Это обусловлено целью более близкого приближения к условиям, при которых в присутствии катализаторов экспериментально наблюдались критические явления в зависимости от исходной концентрации ингибитора [4,17].

Расчет величины критической исходной концентрации ингибитора.

Для численных расчетов кинетических траекторий концентраций и ценностных величин компонентов реакции и отдельных стадий кинетической модели, а также соответствующего гамильтониана реакционной системы, использована вычислительная программа VALKIN [9]. В данной программе система дифференциальных уравнений решалась с помощью вычислительной подпрограммы ROW-4A [18].

Для повышения чувствительности расчетов к критическим условиям реакции, в качестве целевого функционала выбрана сумма концентраций исходных компонентов с положительным знаком и промежуточных продуктов реакции со знаком минус, за исключением кислорода, концентрация которого поддерживалась постоянной.

$$I(t) = [RH] + [InH] - [R^\bullet] - [ROO^\bullet] - [RO^\bullet] - [ROOH] - [In^\bullet] =$$

$$= \int_0^t (f_{RH} + f_{InH} - f_{R^\bullet} - f_{ROO^\bullet} - f_{RO^\bullet} - f_{ROOH} - f_{In^\bullet}) dt \quad (8)$$

Запишем начальные условия, необходимые для решения системы канонических уравнений (5). Согласно целевому функционалу (8) исходные значения сопряженных функций имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\psi_{RH}(0) &= \psi_{InH}(0) = 1, \\ \psi_{R\cdot}(0) &= \psi_{ROO\cdot}(0) = \psi_{RO\cdot}(0) = \psi_{ROOH}(0) = \psi_{In\cdot}(0) = -1, \\ \psi_{O_2}(0) &= \psi_{H_2O_2}(0) = \psi_{H_2O}(0) = \psi_{ROH}(0) = \psi_{R(-H)O}(0) = 0, \\ \psi_{In(-H)}(0) &= \psi_{QP_1}(0) = \psi_{QP_2}(0) = 0.\end{aligned}$$

с начальными концентрациями компонентов реакции:

$$[RH]_0 = 7.8 \text{ M}; [O_2]_0 = 10^{-2} \text{ M} = \text{const}; [ROOH]_0 = 10^{-6} \text{ M}.$$

Исходные концентрации остальных компонентов реакции равны нулю.

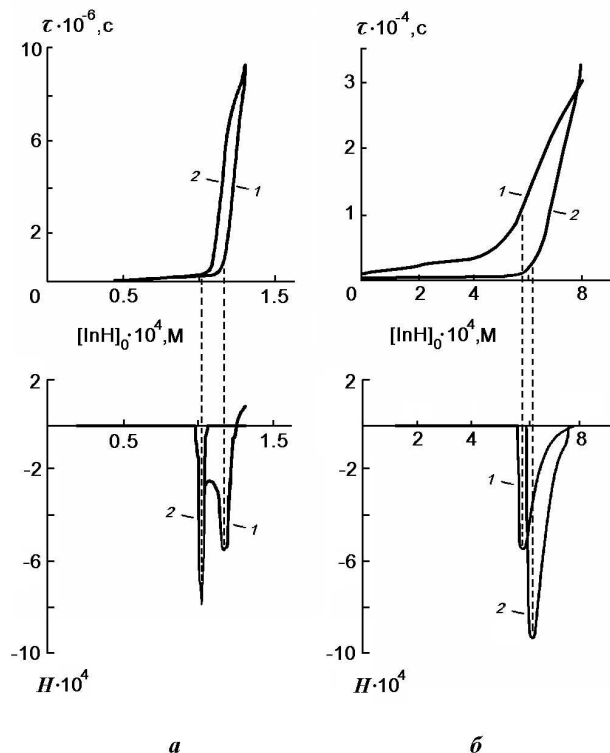


Рис. 1. Зависимость гамильтониана (H) и периода индукции (τ) реакции окисления этилбензола при ингибировании бутилированным гидрокситолуолом от исходной концентрации ингибитора $[InH]_0$ при температурах 60°C (а) и 120°C (б). $[RH]_0 = 7.8 \text{ M}$; $[ROOH]_0 = 10^{-6} \text{ M}$; $[O_2] = 10^{-2} \text{ M} = \text{const}$, $k_5 = 1.28 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (1); и $k_5 = 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (2), $k_5/k_6 = 0.1$. Пунктирные линии соответствуют значениям критических концентраций ингибитора $[InH]_{cr}$.

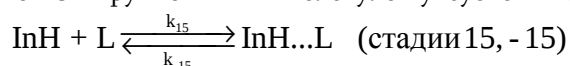
Согласно вышеописанной процедуре численно интегрируя систему канонических уравнений (5) при выделенных начальных условиях для величин $\psi_i(0)$ и c_i^0 , определим значения исходной концентрации ингибитора, при которой одновременно соблюдаются условия экстремума (2) и, соответственно, условие (6).

На рисунке приведены зависимости рассчитанных периодов индукции реакции и гамильтониана реакционной системы от величины исходной концентрации ингибитора. Период индукции реакции вычислялся как время достижения 0,01% превращения углеводорода, что соответствовало времени практически полного превращения (более 99.9%) ингибитора.

Из рисунка наглядно вырисовывается критическое явление – наличие критической исходной концентрации ингибитора, при которой резко растет величина периода индукции реакции. Причем критическое явление выражено тем отчетливей, чем больше величина константы скорости стадии 5 – вырожденного разветвления цепи реакции относительно скорости зарождения радикалов по стадии 1. Это согласуется с установленными теоретическими представлениями об этих процессах [17]. Напомним, что согласно выбранному критерию, критическому состоянию реакционной системы по условию (6) в данном случае соответствует минимальное значение гамильтониана.

Как следует из результатов, приведенных на рисунке, величины критических исходных концентраций ингибитора, соответствующие минимальным значениям гамильтониана, точно предсказывают наличие критических явлений, выявленных из зависимости периода индукции реакции от исходной концентрации ингибитора. Согласно выводам вариационного исчисления: $H(t) = \text{const}$. По этой причине величину экстремального значения гамильтониана реакционной системы можно определить при малых временах реакции, используя специальные алгоритмы, что существенно уменьшает объем вычислений.

Представляется интересным сравнить расчетные данные $[\text{InH}]_{\text{cr}}$ с экспериментальными результатами. Расчетная величина $[\text{InH}]_{\text{cr}}^{\text{calc}} = 4.1 \times 10^{-5} \text{ М}$ при $[\text{RH}]_0 = 3,24 \text{ М}$ и температуре 60°C , тогда как при этих же условиях в реакции жидкофазного окисления этилбензола, катализированного ацетатом кобальта (II), величина $[\text{InH}]_{\text{cr}}^{\text{exp.}} = 2.75 \times 10^{-4} \text{ М}$ [17]. Расхождения этих величин могут быть связаны с тем, что в условиях эксперимента в качестве реакционной среды применялась уксусная кислота. Это, в свою очередь, значительно уменьшает значение константы скорости реакции пероксильного радикала с ингибитором, за счет образования межмолекулярной водородной связи растворителя с фенильной ОН группой бутилированного гидрокситолуола [19-22], что приводит к повышению значения $[\text{InH}]_{\text{cr}}^{\text{exp.}}$. Для проверки этого предположения реакционная схема, представленная в таблице, дополнена стадиями, учитывающими равновесный процесс образования межмолекулярной водородной связи между фенольной ОН группой ВНТ и молекулой уксусной кислоты (L).



$$K_{15} = 1.1 \text{ M}^{-1}, k_{15} = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, k_{-15} = 9.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}, \\ [L]_0 = 4.9 \text{ M}$$

Учитывается также, что комплекс с межмолекулярной водородной связью (InH...L) не обладает антипероксирадикальной активностью. Константы скорости стадий 15 и -15 оценены из соображений, что значение константы равновесия при 60°C $K_{15} \approx 1.1 \text{ M}^{-1}$ и значение k_{15} близко к значению константы скорости диффузионно-контролируемой реакции. С учетом равновесия (15,-15) определено значение $[\text{InH}]_{\text{cr.}} = 2.83 \times 10^{-4} \text{ M}$. Следовательно, учет этого равновесия существенно улучшает сходимость расчетных и экспериментальных данных.

ԱՅԼԱՍԵՐԿԱԾ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐՈՎ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿՐԻՏԻԿԱԿԱՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԻ ԲԱՑԱՀԱՅՏՈՒՄԸ ԹՎԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ, Ա. Ա. ԽԱՉՈՅԱՆ և Գ. Ա. ՄԱՐՏՈՅԱՆ

Առաջարկվել է կինետիկական մոդելների համիլտոնիան համակարգման վրա հիմնված այլասերված ճյուղավորումներով ընթացող ռեակցիաների սահմանային վիճակների բացահայտման եղանակ: Հաշվարկները կատարելու համար որպես կրիտիկական վիճակի չափանիշ ընտրվել է ելային և միջանկյալ նյութերի գումարային կոնցենտրացիան նկարագրող ֆունկցիայի էքստրեմալության պայմանը:

REVELATION OF CRITICAL CONDITIONS IN CHAIN BRANCHING REACTIONS BY THE NUMERICAL METHOD

L. A. TAVADYAN, A. A. KHACHOYAN and G. A. MARTOYAN

A numerical method of revelation and analysis of critical conditions in chain branching reactions, based on Hamiltonian systematization of reactions' kinetic models has been suggested. The extremum behavior of the function describing summary concentration of initial and intermediate components is chosen as a criteria for critical conditions of the reaction system.

The critical conditions are such conditions when the induction period of reaction dramatically increased with a small increase of initial concentration of inhibitor. The base of present method is Hamiltonian systematization of kinetic models of chemical reactions.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dc_i}{dt} = f_i(c_1, c_2, \dots, c_m; k_1, k_2, \dots, k_n) = \frac{\partial H}{\partial \psi_i}, \quad c_i(0) = c_i^0, \text{ kinetic equations} \\ \frac{d\psi_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial c_i}, \quad i = 1, 2, \dots, m, \text{ conjugated equations} \\ H = \psi_0 f_0 + \sum_{i=1}^m \psi_i f_i, \text{ Hamiltonian} \\ G_j(t) = \sum_p a_{jp} \psi_{jp}(t) - \sum_l a_{jl} \psi_{jl}(t), \text{ steps value} \end{array} \right.$$

The method is realized in computer software VALKIN. The systems of differential equations is solving by ROW-4A subprogram. The etilbenzene oxidation inhibited by butilated hydroxytoluene reaction has been taken as example. The calculations are made at 60°C and 120°C. Two temperatures are taken for get more reliable results. Induction period is measured by suggested method and shown the good accordance with classic methods of calculations.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Семенов Н.Н. Цепные реакции. М.: Наука. 1986.
- [2] Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. М.: Изд-во АН СССР. 1949.
- [3] Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 1977, т. 18, №5, с. 1098.
- [4] Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука. 1982.
- [5] Варнатс Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М., Физматлит, 2003.
- [6] Иванова А.Н., Андрианова З.С., Азатян В.В. // Хим. физика, 1998, т. 17, №8, с. 1511.
- [7] Мартоян А.Г., Гаспарян А.Г., Арутюнян Г.А. // Хим. физика, 1986, т. 5, №2, с. 258.
- [8] Wu H., Cao G., Morbidelly M. // J. Phys. Chem., 1993, v. 97, №32, p. 8422.
- [9] Тавадян Л.А., Мартоян Г.А. Анализ кинетических моделей химических реакционных систем. Ценностный подход. Ереван, Гитутюн, 2005.
- [10] Martoyan G.A., Tavadyan L.A. // Lecture Notes in Computer Science. Springer-Verlag, 2003, v. 2658, p. 600.
- [11] Мартоян Г.А., Тавадян Л.А. // Хим. физика, 2001, т. 49, №2, с. 25.
- [12] Тавадян Л.А., Мартоян Г.А., Минасян С.Г. // Кинетика и катализ, 2003, т. 44, №4, с. 538.
- [13] Tavadyan L.A., Martoyan G.A., Minasyan S.H. // Lecture Notes in Computer Science. Springer-Verlag, 2003, v. 2658, p. 593.
- [14] Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. Математическая теория оптимальных процессов. М., Физматгиз, 1961.
- [15] Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. М., Наука, 1988.
- [16] Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черногловка, ИПХФ РАН, 1997.
- [17] Эмануэль Н.М., Гагарина А.Б. // Успехи химии, 1966, т. 35, №4, с. 3.

- [18] *Gottwald B.A., Wanner G.* // *Simulation*, 1982, v. 37, p. 169.
- [19] *Эмануэль Н.М., Занков Г.Е., Майзус З.К.* Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М, Наука, 1973.
- [20] *Tavadyan L.A., Tonikyan H.G., Minasyan S.H., Harutyunyan L.A., Greenaway F.T., Williams S., Gray-Kaufman R.A., Sorenson J.R.J.* // *Inorg. Chim. Acta*, 2002, v. 328, p. 1.
- [21] *Тавадян Л.А., Мардоян В.А., Налбандян А.Б.* // *Хим. физика*, 1986, т. 5, №10, с. 1377.
- [22] *Valgimigli L., Banks J.T., Ingold K.U., Lusztyk J.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, v. 117, №40, p. 9966.

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ZnO НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ЕГО ХИМИЧЕСКОГО ПЕРЕНОСА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

А. А. БЕГЛАРЯН, Г. Р. ОГАННИСЯН и Г. Л. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

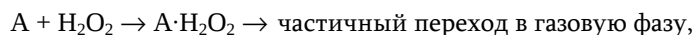
Поступило 12 II 2007

Изучен процесс химического переноса пероксидом водорода оксида цинка, находящегося в различных состояниях. Показано, что скорость переноса ZnO увеличивается в ряду монокристаллическая пленка < порошок с наночастицами < оксидный покров на металлическом цинке. Независимо от состояния ZnO эффективный перенос происходит при комнатной температуре, коротких временах контакта ($< 3 \cdot 10^{-2}$ с) и малых отношениях поверхности к объему ($S/V < 1 \text{ см}^{-1}$).

Рис. 3, библи. ссылок 13.

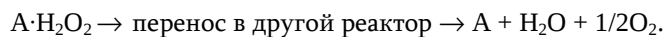
Процессы химического переноса пероксидом водорода солей и оксидов открыты недавно. Исследованы кинетические закономерности образования и распада молекулярных соединений и свободных радикалов, получена важная информация об их механизме [1-9].

Процесс в целом можно разделить на два этапа. Первый из них включает цикл элементарных актов на поверхности твердого тела с участием H_2O_2 , приводящий к образованию и выходу в газовую фазу промежуточного соединения (ПС) – транспортера вещества. В общей форме это можно представить следующим образом:



где A – молекула твердого соединения; $A \cdot H_2O_2$ – пероксосольват, выступающий в роли ПС.

Второй этап процесса включает перенос ПС потоком газа и его разложение в другом реакторе с выделением исходного соединения:



Как показали исследования [1-4], гомогенное разложение ПС протекает выше 673К, а его гетерогенное разложение – при более низких температурах, в некоторых случаях начиная от 273К. Эти реакции по всем характеристикам являются химическими транспортными реакциями и имеют ряд преимуществ перед существующими [10]. Они протекают при низких температурах, просты, экологически чисты и менее энергоемки. В связи с возможностью применения этих процессов в прикладных целях [3,11] важное значение приобретает поиск путей увеличения скорости переноса вещества.

Эффективность переноса в значительной мере зависит от состояния поверхности, где протекают основные элементарные реакции, определяющие общую скорость процесса. В наших предыдущих исследованиях в основном изучен химический перенос соединений, находящихся в поликристаллическом состоянии. В настоящей работе изучены закономерности переноса оксида цинка, находящегося в различных состояниях, а именно, в момент его образования на поверхности металлического цинка, в виде монокристаллической пленки и порошка с наноразмерными частицами.

Экспериментальная часть

Методика исследований аналогична описанной в работах [6,7].

В реактор, объем которого составлял $\sim 1 \text{ см}^3$, в одном случае помещали пластинку цинка (99,9% чистоты, фирма “Aldrich”) с площадью $S=1 \text{ см}^2$, а в другом – пластинку с площадью $S=15 \text{ см}^2$, свернутую в спираль.

В работе [6] было показано, что химический перенос ZnO с большой эффективностью осуществляется при соотношениях $\alpha=\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2=2,5\times 5$. В наших экспериментах использовали 85% водный раствор пероксида водорода марки “ос.ч”. Температура ампулы с жидким пероксидом в ходе эксперимента поддерживалась при 273К, что обеспечивало стабильное соотношение паров воды и пероксида ($\alpha=3\pm 0,1$) в газовом потоке. Эксперименты проводились в температурном интервале $293\pm 473\text{К}$, при общем давлении реакционной смеси 53 Па и времени контакта $\sim 3\cdot 10^{-2} \text{ с}$.

Образец с наноразмерными частицами был приготовлен по методике, описанной в работе [12]. Металлический цинк опускали в 40% водный раствор H_2O_2 и при комнатной температуре держали до тех пор, пока цинк полностью не реагировал с пероксидом. В ходе реакции $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ образуется суспензия $\text{Zn}(\text{OH})_2$, которую наносили на поверхность стеклянного реактора и нагревали до 423К. По реакции $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ гидроксид цинка разлагается, образуя наночастицы ZnO с размерами $10\text{ч}20 \text{ нм}$. В данном случае использовали реактор, конструкция (описана в работе [6]) которого позволяла проводить исследования также при температурах ниже комнатной (начиная с 273К). Остальные условия проведения реакции такие, какие были в случае металлической пластинки. Количество переносимого в результате

химической реакции цинксодержащего соединения определяли по методике, описанной в работе [7].

Результаты и их обсуждение

Известно, что поверхность металлического цинка в воздухе покрывается тонким слоем оксида [13]. Предварительные исследования показали, что подобное явление происходит и в атмосфере паров пероксида водорода. Для того, чтобы выяснить, в каком состоянии находится этот оксид и можно ли его использовать в качестве стабильного образца в процессе химического переноса, были осуществлены следующие опыты.

Пластинку металлического цинка помещали в реактор, через который при комнатной температуре пропускали пары пероксида водорода. После 1 ч накопления газового потока при 77K в конденсате было обнаружено достаточное количество ZnO, т.е. имел место химический перенос.

В другой серии экспериментов поверхность пластинки цинка подвергали микроструктурному анализу до реакции и после нахождения ее в потоке паров пероксида в течение 5 ч при температуре 293K. Как видно из представленных на рис. 1 снимков микроструктур образцов, полученных с помощью электронного микроскопа "BS300" при 5000-кратном увеличении, под влиянием паров пероксида водорода в некоторых точках пластинки образовались поры. Вся поверхность пластинки была покрыта неравномерно распределенными такими порами (рис.1б), размеры которых находятся в пределах 150(600 нм. По-видимому, это активные центры поверхности, где атомы цинка вступали в реакцию с H_2O_2 с большой скоростью, образуя ZnO, который и подвергался химическому переносу, став причиной образования пор.

Процесс образования ПС на поверхности и переход его в объем газа можно представить следующими реакциями:

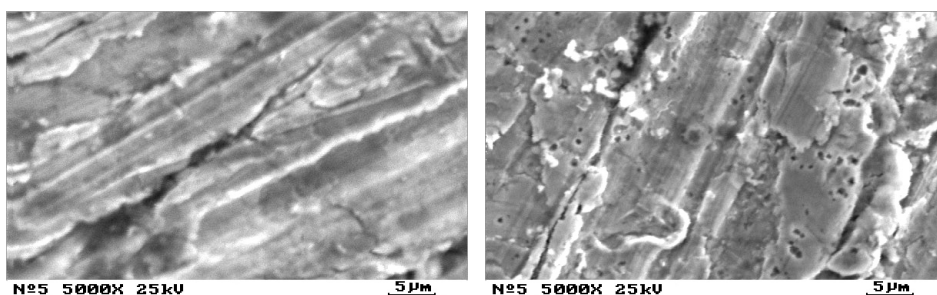
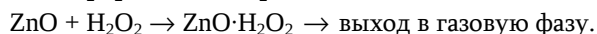
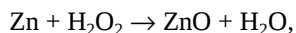


Рис. 1. Микроструктура поверхности пластинки цинка до (а) и после (б) реакции.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в обоих случаях на поверхности пластинки оксид цинка в кристаллическом состоянии не обнаружен. Регистрировалась только дифрактограмма металлического цинка. Можно полагать, что количество оксида цинка, образовавшегося под воздействием пероксида водорода, настолько мало, что оно на поверхности не образует кристаллическую фазу, или, если образует, то это количество не достаточно для регистрации. Как бы то ни было, в этих условиях, согласно полученным результатам, наблюдается химический перенос цинксодержащего соединения, причем с достаточной эффективностью. Были исследованы закономерности химического переноса соединений с такого образца.

На рис. 2 представлена зависимость скорости переноса ZnO от температуры для образцов в форме спирали и пластинки. В обоих случаях скорость переноса ZnO при повышении температуры уменьшается, причем скорость при комнатной температуре выше.

При использовании металлического цинка воспроизводимость экспериментальных данных лучше, чем в случае готового поликристаллического оксида цинка. Это, по-видимому, связано с устойчивым равновесием образования и дальнейшего расходования ZnO на поверхности металлического цинка.

Данные рис. 2 показывают, что эффективность переноса ZnO с пластинки больше, чем со спирали. Так, в случае пластинки (кр. 1) скорость переноса, рассчитанная на единицу геометрической поверхности образца, при 293K составляет примерно $8,9 \cdot 10^{11} \text{ част.} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, а для спирали (кр. 2) – $8,8 \cdot 10^{10} \text{ част.} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, т.е. с пластинки она примерно на порядок больше, чем со спирали. С повышением температуры это соотношение увеличивается и при 500K достигает значения ~ 30 .

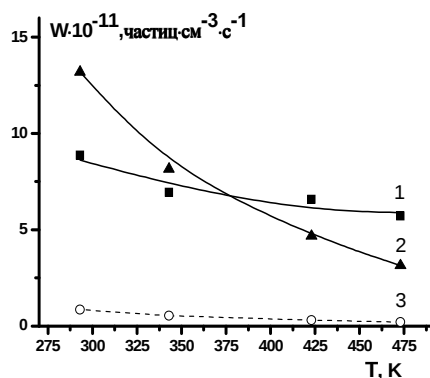


Рис. 2. Зависимость скорости переноса ZnO от температуры: 1 – пластинка ($S=1 \text{ см}^2$), 2 – спираль ($S=15 \text{ см}^2$), 3 – данные кривой 2, пересчитанные на единицу площади.

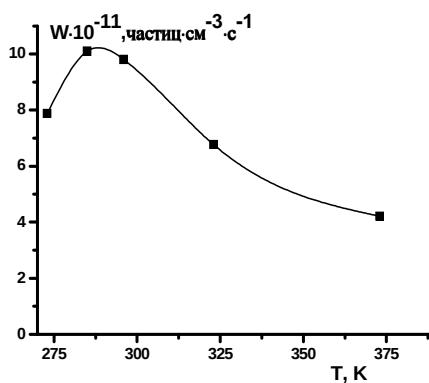
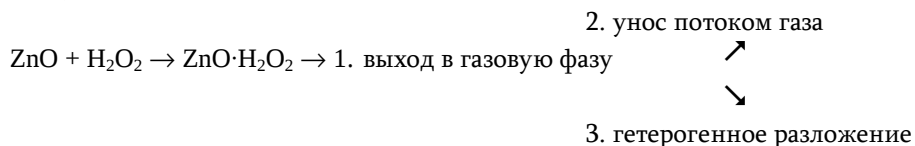


Рис. 3. Температурная зависимость скорости переноса оксида цинка с наноразмерных частиц.

В другой серии экспериментов в качестве образца была использована тонкая пленка монокристаллического оксида цинка ($S=1 \text{ см}^2$), нанесенная на поверхность сапфира. Применяемая методика и условия экспериментов такие, какие были для пластинки металлического цинка. Согласно полученным результатам, скорость переноса ZnO в этом случае имеет наименьшее значение.

Исследованы закономерности химического переноса ZnO с поверхности наноразмерных частиц. В этом случае конструкция реактора позволяла изучать процесс также при температурах ниже комнатной. Как видно из представленных на рис. 3 данных, кривая зависимости скорости переноса ZnO от температуры проходит через максимум. Сравнение результатов рис. 2 и 3 показывает, что закономерности изменения скорости от температуры в области 293(473K для образцов металлического цинка и наноразмерных частиц оксида цинка одинаковы. По-видимому, температурная зависимость переноса ZnO для обоих образцов имеет одинаковый характер и при температурах ниже комнатной.

Полученные здесь данные находятся в хорошем соответствии с результатами наших предыдущих исследований по переносу ZnO парами пероксида водорода. Процесс переноса в общих чертах можно представить следующими стадиями:



Согласно схеме, в стационарном режиме процесса величина скорости переноса вещества (W_2) определяется разностью скоростей выхода в газовую фазу ПС (W_1) и дальнейшего его гетерогенного разложения на поверхности образца (W_3).

$$W_2 = W_1 - W_3 \quad (1)$$

Согласно результатам работ [6,7], для W_1 и W_3 можно написать:

$$W_1 = A[\text{H}_2\text{O}_2], \quad W_3 = B[\text{ПС}]. \quad (2)$$

Следовательно, выражение (1) преобразуется в

$$W_2 = A[\text{H}_2\text{O}_2] - B[\text{ПС}]. \quad (3)$$

Коэффициенты A и B прямо пропорциональны величине отношения S/V , где S – геометрическая поверхность образца, а V – свободный объем реактора (для пластинки $S/V \approx 1 \text{ см}^{-1}$, а для спирали $\sim 15 \text{ см}^{-1}$). Имея в виду тот факт, что пероксид в наших условиях разлагается гетерогенно, то текущая концентрация H_2O_2 , в отличие от A и B , наоборот, будет находиться в обратной зависимости от величины S/V .

С учетом вышесказанного второй член выражения (3) зависит от величины S/V , а первый – нет. В результате скорость переноса вещества (W_2), рассчитанная

на единицу площади образца, с увеличением значения S/V будет уменьшаться, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 2).

Согласно полученным экспериментальным данным, при низких температурах (ниже комнатной) доминирующим является процесс выхода ПС в газовую фазу (стадия 1). Увеличение скорости переноса при этих температурах в основном определяется температурной зависимостью скорости стадии 1. С дальнейшим повышением температуры скорость гетерогенного разложения ПС увеличивается, и после некоторой температуры (в нашем случае $\sim 293\text{K}$) определяющей становится только стадия 3.

Таким образом, из полученных данных следует, что перенос оксида, образующегося на поверхности металлического цинка, более эффективен. Для различных состояний оксида цинка скорость переноса увеличивается в ряду монокристаллическая пленка < порошок с наночастицами < оксидный покров на металлическом цинке. По-видимому, на металлическом цинке свежееобразовавшийся оксид находится в более активной форме, чем в остальных состояниях. Во всех указанных случаях максимальная скорость переноса наблюдается при температурах ниже комнатной и при малых значениях S/V . Эти данные важны при изучении кинетики и механизма реакций химического переноса веществ парами пероксида водорода, а также при решении прикладных задач.

ZnO-ի ԵԼԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՄԻՋՈՑՈՎ ՆՐԱ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՏԵՂԱՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄԱՓՈԽՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Հ. Ա. ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ, Գ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ջրածնի պերօքսիդի միջոցով տարբեր ելային վիճակներում գտնվող ցինկի օքսիդի քիմիական տեղափոխությունը: Ցույց է տրվել, որ ZnO-ի տեղափոխության արագությունը մեծանում է հետևյալ հաջորդականությամբ՝ մոնոբյուրեղային թաղանթ < նանոմասնիկներից կազմված փոշի < մետաղական ցինկի վրայի օքսիդային ծածկույթ: Անկախ ZnO-ի վիճակից արդյունավետ տեղափոխություն տեղի է ունենում սենյակային ջերմաստիճանում, կոնտակտի կարճ ժամանակի ($< 3 \times 10^{-2}$ վ) և մակերես/ծավալ փոքր արժեքների ($S/V < 1 \text{սմ}^{-1}$) դեպքում:

INFLUENCE OF ZnO INITIAL STATE ON REGULARITIES ITS CHEMICAL TRANSPORT BY HYDROGEN PEROXIDE

H. A. BEGLARYAN, G. R. HOVHANNISYAN and G. L. GRIGORYAN

Reactions of hydrogen peroxide vapors with salts and oxides are chemical transport reactions and possess a series of advantages over the existing ones. In connection with the possibility of using these processes in applied purposes the search of ways for increasing the rate of material transport takes on important significance. Transport efficiency to a great extent depends on surface state where the main elementary reactions proceed, which determine the general process rate. Therefore regularities of zinc oxide transport at the moment of its formation on the surface of metallic zinc, in the form of monocrystalline film and nanoparticle powder have been studied in the present work.

Experiments were carried out at temperature range of $293\div 473K$, in $\alpha=H_2O:H_2O_2=2.5\div 5$ ratios, at general pressure of reaction mixture $53 Pa$ and at $\sim 3\cdot 10^{-2} s$ contact time. It has been shown, that the rate of ZnO transportation is raising in the following sequence: monocrystalline film < nanoparticle powder < oxide covering on zinc metal. Irrespective of ZnO state effective transportation occurs at room temperature, short contact time ($< 3\cdot 10^{-2} s$) and small surface/volume ratios ($S/V < 1 cm^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1986, т.289, №4, с.896.
- [2] *Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л.* // ЖФХ, 1990, т.64, с.2548.
- [3] *Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л.* // Кинетика и катализ, 1992, т.33, № 5-6, с.1205.
- [4] *Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С.* // Хим.ж.Армении, 1998, т.51, №3-4, с.240.
- [5] *Бегларян А.А.* // Ученые записки ЕГУ, 2007, №1, с.149.
- [6] *Grigoryan G.L., Tadevosyan L.G., Gukasyan P.S.* // Russian Journal of Physical Chemistry, 2006, v.80, № 12, p.1999.
- [7] *Тадевосян Л.Г., Бегларян А.А., Григорян Г.С., Григорян Г.Л.* // Информационные технологии и управление, 2006, №1, с.152.
- [8] *Grigoryan G.L., Kamalyan T.O., Kamalyan O.A., Gukasyan P.S.* // Russian Journal of Physical Chemistry, 2005, v.79, № 10, p.1695.
- [9] *Тадевосян Л.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2007, №1, с.63.
- [10] *Шефер Г.* Химические транспортные реакции. М., Мир, 1964, 189 с.
- [11] *Григорян Г.Л., Аракелова Э.Р., Вагансарян А.Г.* // Сб. материалов годичной научной конференции ГИУА, Ереван, 2002, т.1, с.51.
- [12] *Zhenguo Ji, Shichao Zhao, Chao Wang, Kun Liu* // Materials Science and Engineering, 2005, В 117, p.63.
- [13] *Кузмина И.П., Никитенко В.А.* Окись цинка. М., Наука, 1987, 167 с.

СОВМЕСТНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Cr_2O_3 И Fe_2O_3 В РЕЖИМЕ
ГОРЕНИЯ И СВ-СИНТЕЗ ЛИТЫХ ФЕРРОХРОМОВЫХ СПЛАВОВ

С. Э. МАТИНЯН, Л. С. АБОВЯН, А. Б. АРУТЮНЯН и С. Л. ХАРАТЯН

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

Поступило 1 XI 2006

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) исследована возможность получения литых феррохромов из соответствующих оксидов при использовании простых (Al, Si) или комбинированных (смеси Al и Si) восстановителей. Выявлены закономерности горения в модельных системах $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$. Изучены микроструктуры полученных металлических и оксидных фаз, определены плотность, химический и фазовый составы продуктов сгорания. Показано, что состав и выход феррохромового слитка можно регулировать изменением мольного соотношения оксидов и типа восстановителя в исходной смеси. Определены оптимальные условия проведения процесса при различных мольных соотношениях оксидов железа и хрома в исходной смеси, а также типа восстановителя и диаметра образца.

Рис. 7, библи. ссылок 7.

При исследовании возможностей применения метода СВС [1] для переработки хромовых руд (хромитов) в феррохромы, в первую очередь, необходимо выяснить возможность получения феррохромов из оксидов хрома и железа с использованием различных простых и комплексных восстановителей. Отметим, что очевидные преимущества и перспективность метода СВС послужили основой его широкого использования при получении различных тугоплавких неорганических веществ, компактных и литых материалов и изделий [1-3]. В работах [2,3] показано, что для многокомпонентных систем типа оксид металла–оксид неметалла (или оксид другого металла) – восстановитель перспективными считаются системы, в которых реализуется СВС с металлотермической стадией (так называемая «СВС-металлургия»).

В настоящее время при выплавке различных феррохромов и чистого хрома из хромитовых минералов обычно используют карботермический, алюмини-термический, электросиликотермический, алюмосиликотермический или электролитический способы [4,5]. Указанные процессы, в основе которых лежат восстановительные реакции, проводят в электрических печах, специальных ваннах или плавильных шахтах различной конструкции.

Недостатками традиционных методов переработки хромовых руд являются их дороговизна и сравнительно низкое качество получаемых продуктов (по чистоте), обусловленные использованием внешних источников тепла (электрические печи или другие нагревательные устройства), а также неполнотой протекания процесса. Применение метода СВС, отличающегося неоспоримыми преимуществами (простота оборудования и отсутствие внешних энергозатрат, высокие температуры, создаваемые за счет самой химической реакции, малые времена синтеза, возможность синтеза соединений высокой чистоты), для переработки хромитовых минералов направлено на устранение наиболее существенных недостатков, присущих традиционным методам.

В работе [6] для получения твердых растворов корунда ($\text{Al-Al}_2\text{O}_3$) и оксида хрома (Cr_2O_3) в режиме горения использовали высокоэнергетические смеси термитного типа: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$ (в стехиометрическую смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-2Al}$ вводили оксид хрома). Показано, что при увеличении содержания Cr_2O_3 в исходной смеси снижается полнота восстановления оксидов железа и хрома в конкурирующих реакциях $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{+Al}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{+Al}$ (во всех случаях более активно восстанавливается оксид железа).

Резюмируя вышесказанное, можно констатировать, что в литературе практически отсутствуют данные по совместному восстановлению оксидов хрома и железа в режиме горения с целью получения феррохромовых сплавов. Это предполагает изучение закономерностей горения стехиометрических смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$ (приводящие к образованию литых феррохромов), в то время как горение нестехиометрических смесей, согласно [6], сопровождается образованием твердых растворов оксидов.

Некоторые закономерности совместного восстановления оксидов хрома и железа в режиме горения с использованием простого восстановителя (алюминия) изучены нами для модельной системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-nFe}_2\text{O}_3\text{-2(n+1)Al}$ [7]. Однако следует отметить, что с точки зрения получения феррохромов определенный интерес представляет также использование комбинированных восстановителей. Результаты по горению указанных стехиометрических смесей с использованием как алюминия, так и кремния, а также их смесей, представляют интерес и для нахождения оптимальных путей СВС-переработки хромовых руд с целью получения как литых феррохромовых сплавов, так и смеси оксидных фаз.

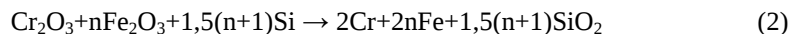
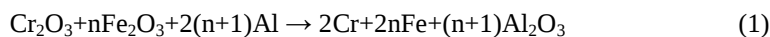
Цель настоящей работы – исследование закономерностей горения модельных систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$ и возможности

получения литых феррохромов, а также определение оптимальных условий CBS феррохромовых сплавов с различным содержанием хрома.

Выбор эффективных восстановителей и оптимальных режимов реализации процесса проводился на основе предварительного термодинамического анализа исследуемых систем. При этом определялись адиабатические температуры горения и равновесного состава продуктов при вариации параметров исходной смеси и условий проведения процесса.

Термодинамический анализ систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$.

Предварительный термодинамический анализ систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$ с использованием простых и комбинированных восстановителей осуществлялся с применением компьютерной программы THERMO, разработанной в ИСМАН РФ. Она позволяет рассчитать равновесный состав конденсированных и газообразных продуктов синтеза и адиабатическую температуру горения системы. Расчет характеристик равновесия осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений и фаз системы с учетом их концентраций. Адиабатическая температура горения рассчитывается для равновесного состава, соответствующего минимальному значению термодинамического потенциала. Расчеты проводились для стехиометрических составов исходных смесей, в которых относительное содержание компонентов изменялось согласно нижеприведенным реакциям:



Результаты термодинамического анализа реакции (1) при различных значениях параметра, где n представляет собой отношение молей оксидов железа и хрома в исходной смеси, подробно представлены в [7]. Установлено, что величина параметра n определяет агрегатное состояние продуктов сгорания. Так, в интервале $n=0,11-1,2$ и $2055^\circ\text{C} \leq T_{\text{ад}} < 2600^\circ\text{C}$ продукты (Cr, Fe и Al_2O_3) образуются только в жидком состоянии. Вне пределов указанного интервала продукты получаются либо в твердом и жидком ($n < 0,1$), либо жидком и газообразном состояниях ($n > 1,25$).

Согласно результатам термодинамического анализа для реакции (2), увеличение значения параметра n в интервале 0-5 приводит к росту $T_{\text{ад}}$ (рис. 1). При этом, в отличие от случая с применением алюминия, вместо двух наблюдаются три температурных стационарных участка, обусловленных фазовыми превращениями типа тв.(жидк. и жидк.(газ. По мере роста n количество твердого хрома в продуктах уменьшается за счет фазового превращения тв.(жидк. ($T_{\text{пл.}}^{\text{Cr}} = 1857^\circ\text{C}$). При $n > 4$ возможно также образование значительных количеств газообразных продуктов (Cr и SiO) за счет фазового

превращения жидк.(газ для Cr и протекания реакции $\text{SiO}_{2(\text{ж})} + \text{Si}_{(\text{ж})} \rightarrow 2\text{SiO}_{(\text{г})}$. Следует подчеркнуть, что данные для газообразных продуктов на рис.1 не представлены, чтобы не загромождать картину. Для системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Si}$ образование продуктов только в жидком состоянии наблюдается при изменении параметра n в интервале от 1,2 до 4.

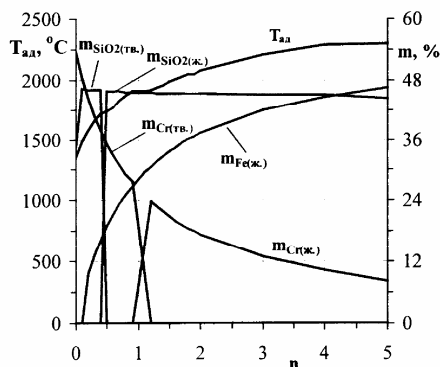
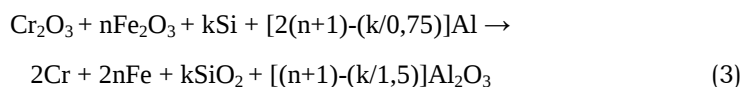


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры горения ($T_{\text{ад}}$) и равновесных концентраций конечных продуктов (m) от параметра n для смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 + n\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,5(n+1)\text{Si}$.

Для определения оптимальных условий получения феррохромового сплава с определенным содержанием хрома представляют интерес также результаты термодинамического анализа системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$ при различных значениях параметра n и соотношениях восстановителей (алюминия и кремния) согласно реакции (3):



Результаты такого анализа при $n=0,8$ в зависимости от относительного содержания кремния в исходной смеси (величины параметра k) представлены на рис.2.

Выбор значения параметра n обусловлен сравнительно высокой величиной $T_{\text{ад}}$ (2480°C) в случае использования алюминия и образованием всех конечных продуктов в жидком состоянии. При таком же значении n и использовании кремния вместо алюминия имеет место образование продуктов в твердом и жидком состояниях из-за недостаточно высокой $T_{\text{ад}}$ (1860°C).

В результате установлено, что в зависимости от того, количество какого восстановителя преобладает в исходной смеси, конечные продукты могут находиться в различных агрегатных состояниях. Так, увеличение относительного содержания кремния в исходной смеси в интервале $k=0,42,7$ приводит к уменьшению $T_{\text{ад}}$ от 2480 до 1860°C и образованию железа и оксида кремния в жидком, а хрома и оксида алюминия – в жидком и твердом

состояниях. В интервале $k=0$ ч0,6 наблюдается также образование небольших количеств газообразных продуктов (Cr, Fe и SiO). При изменении k в интервале 0,8ч1,6 образуются только жидкие продукты.

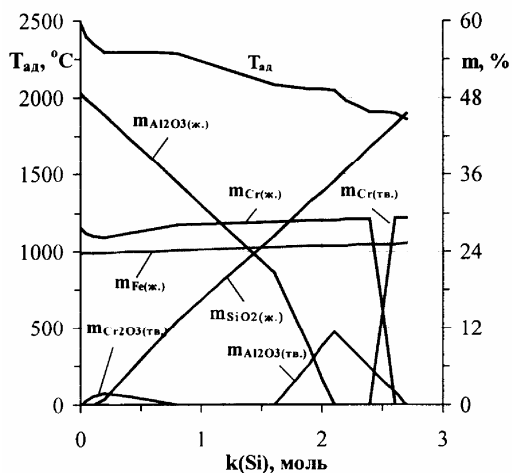


Рис. 2. Зависимости адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) и равновесных концентраций конечных продуктов (m) от относительного содержания кремния в исходной смеси (k) для системы $Cr_2O_3-0,8Fe_2O_3-(3,6-k/0,75)Al-kSi$.

Следует отметить, что с точки зрения получения литых материалов интерес представляют те интервалы параметров, при которых конечные продукты образуются в жидком состоянии. Представленные результаты термодинамического анализа подтверждают возможность получения литых феррохромовых сплавов в режиме горения и позволяют определить оптимальные условия синтеза слитков при образовании конечных продуктов в жидком состоянии.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в реакторе, представляющем из себя открытую металлическую емкость, наполненную кварцевым песком. В опытах использовались порошкообразный оксид хрома Cr_2O_3 , оксид железа Fe_2O_3 , алюминий марки АСД-4 и кремний марки Кр-1, с размерами частиц менее 0,05; 0,025; 0,015 и 0,05 мм, соответственно. Из исходных смесей стехиометрического состава (согласно уравнениям реакций (1) и (2)) изготавливались цилиндрические образцы диаметром (d) 20-50 мм и высотой 75-80 мм. Последние поджигались при атмосферном давлении путем инициирования с помощью нагретой электрическим током вольфрамовой спирали с верхнего торца образца. Относительная плотность образцов (ρ) составляла 0,1-0,28 (свободная засыпка).

Для измерения параметров процесса горения (температуры и скорости) использовалась термопарная методика с применением вольфрам-рениевых термопар диаметром 0,2 мм. Управление экспериментом и запись сигналов термопар осуществлялись с помощью персонального компьютера, подключенного к установке.

Сгоревшие образцы подвергались рентгенофазовому (на дифрактометре «ДРОН-3,0») и химическому (определялось содержание железа и свободного кремния) анализам. Микроструктуры изломов образцов изучались с помощью растрового электронного микроскопа «BS-300». С помощью весового и гидростатического методов определялись полнота перехода металла в слиток и плотность слитка.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Горение в системах $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al(Si)}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$. В экспериментах по горению выбор условий процесса и интервалов изменения параметров основывался на результатах термодинамического анализа указанных систем. Эксперименты проводились при варьировании таких параметров, как состав исходной смеси, тип восстановителя, плотность и диаметр исходных образцов и т.д. Получены зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения от этих параметров, определены химические и фазовые составы продуктов сгорания, а также микроструктуры конечных продуктов.

Особое внимание уделялось определению условий получения литых феррохромов, а также установлению пределов горения по соотношению оксидов в исходной смеси, плотности и состава слитка.

Система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$. Значительная часть полученных результатов для этой модельной системы приведена и обсуждена в [7]. Следует отметить, что для смесей $\text{Cr}_2\text{O}_3 + n\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2(n+1)\text{Al}$ наиболее подробно был изучен интервал изменения параметра $n=0-1,2$, включающий тот оптимальный интервал, при

котором все конечные продукты находятся в жидком состоянии, тем самым обеспечивая достаточные условия для реализации фазоразделения. При больших значениях параметра n ($n > 1,2$) наблюдалось увеличение теплотеря за счет интенсификации газовой выделения и выброса реакционной массы.

Следует также отметить, что рост относительного содержания Fe_2O_3 в исходной смеси приводит к увеличению плотности слитка, а в случае смесей, богатых Cr_2O_3 ($n < 0,2$), полное слияние металлических капель и уплотнение слитка не наблюдаются. Заметим, что здесь и в дальнейшем речь идет об эффективной плотности слитка, которая при одинаковом химическом составе зависит от степени уплотнения и может отличаться от плотности вещества или сплава. Максимальный выход слитка, представляющего собой феррохромовый сплав с 70-75% содержанием хрома (подтверждено химическим и рентгенофазовым анализами), наблюдается в интервале $n = 0,3-0,4$.

В результате горения смеси, не содержащей Fe_2O_3 , из-за относительно низких температур отделение металлической фазы (чистого хрома) от оксидной не происходит. При этом конечный продукт представляет собой кермет состава $Cr-Al_2O_3$, что было доказано рентгенофазовым анализом.

С целью увеличения выхода и плотности феррохромовых слитков в системе $Cr_2O_3-nFe_2O_3-2(n+1)Al$ для оптимального состава (при $n = 0,4$) были проведены исследования по влиянию избытка восстановителя и диаметра образца на параметры горения и состав конечных продуктов. Результаты по влиянию количества восстановителя в исходной смеси свидетельствуют о том [7], что при избытке алюминия до 10% изменение плотности и выхода слитка практически не наблюдается, а для больших значений (до 60%) выход растет (рис.3б). По данным рентгенофазового анализа, в последнем случае металлическая фаза представляет собой железохромовый сплав и интерметаллическое соединение алюминия с хромом (вероятнее всего, $AlCr_2$). Температура горения в изученном интервале избытка алюминия практически не меняется, а скорость горения растет в интервале 0,55-1,35 $см/с$ (рис.3а).

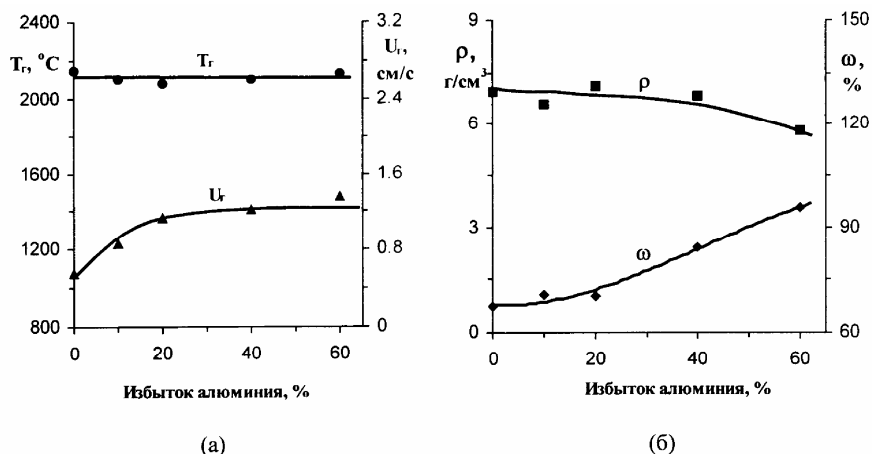


Рис. 3. Зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения, выхода феррохромового слитка (ω) и его плотности (ρ) от избытка алюминия в исходной смеси в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}n\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2(n+1)\text{Al}$ при $n=0,4$.

Изменение диаметра исходного образца в интервале 20-50 мм (при $n=0,4$) приводит к значительному увеличению скорости горения (от 0,26 до 0,67 см/с) и небольшому уменьшению выхода слитка (от 68 до 61%). Последнее можно объяснить тем, что увеличение скорости горения, сопровождающееся интенсификацией газовыделения и выбросами реакционной массы, не способствует полному разделению фаз, а также слиянию капель жидкости. Опыты показали, что диаметр образца не оказывает существенного влияния на температуру горения и плотность слитка.

Система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Si}$. Эксперименты показали, что самораспространяющийся процесс в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}n\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}1,5(n+1)\text{Si}$ имеет место только при определенном содержании оксида железа ($n \geq 4$). При этом разделение металлической и оксидной фаз не наблюдается даже для смесей, содержащих значительные количества оксида железа (до $n=7$). Более того, вследствие недогорания в продуктах иногда обнаруживаются непрореагировавший кремний и исходные оксиды.

Система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Si}$. Одновременное использование простых восстановителей предполагает возможность образования легкоплавкой эвтектики Al-Si. При содержании 12,2 ат.% кремния эвтектика характеризуется минимальной температурой плавления – 577°C, что значительно ниже температур плавления отдельных компонентов. Следовательно, при совместном использовании указанных восстановителей (алюминия и кремния) следовало ожидать проявления синергического эффекта.

Совместное действие простых восстановителей на закономерности процесса и сопутствующие эффекты изучалось в зависимости от их относительного содержания в исходной смеси. Исследования проводились для смесей $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}0,8\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(}3,6-k/0,75\text{)Al-}k\text{Si}$ (рис.4). Выбор подобного состава

обусловлен двумя факторами: а) сравнительно низкий выход слитка при использовании в качестве восстановителя только алюминия; б) невозможность реализации совместного восстановления оксидов хрома и железа в режиме горения в случае применения кремния в качестве простого восстановителя.

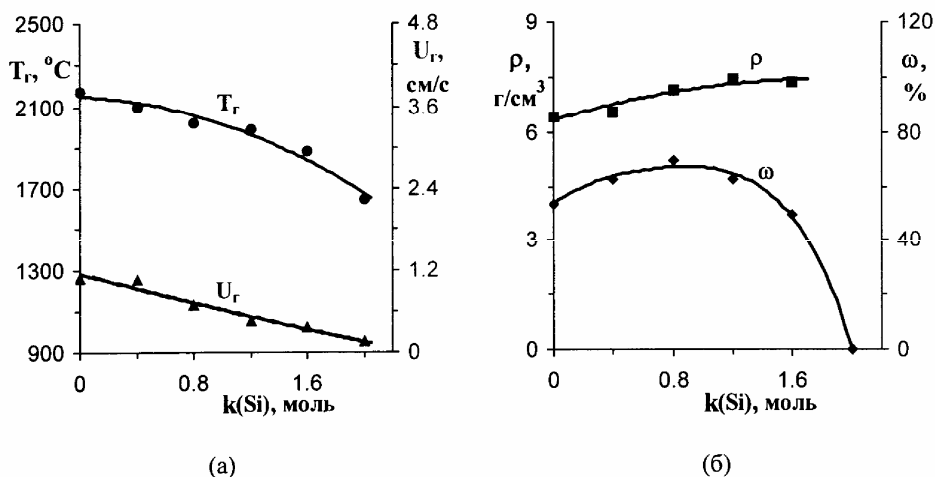


Рис. 4. Зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения, выхода феррохромового слитка (ω) и его плотности (ρ) от относительного содержания кремния (k) в исходной смеси для системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}0,8\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(}3,6\text{-}k/0,75\text{)Al-}k\text{Si}$.

Из рис. 4а видно, что увеличение величины параметра k сопровождается снижением температуры и скорости горения. Подобная зависимость может быть объяснена тем, что суммарный тепловой эффект процесса уменьшается за счет более низкой экзотермичности восстановительного процесса с участием кремния, по сравнению с таковым с участием алюминия. Из зависимостей для плотности и выхода слитка от k (рис.4б) следует, что плотность слитка растет с увеличением k , а максимальный выход соответствует значению $k=0,8$. При больших значениях k фазоразделение протекает частично из-за сравнительно низких температур горения. Вследствие этого выход слитка снижается, а при $k=1,6$ фазоразделение отсутствует, и образование слитка вовсе не наблюдается.

При сравнении результатов по выходу слитка и его плотности при горении смесей $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}0,8\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}3,6\text{Al}$ (приведены в [7]) и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}0,8\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(}3,6\text{-}k/0,75\text{)Al-}k\text{Si}$ (рис.4, при $k=0,8$) можно констатировать, что комбинирование восстановителей обеспечивает более «мягкие условия» проведения процесса, т.е. снижаются температура и скорость горения. При этом получают более плотные (плотность растет от $6,4 \text{ г/см}^3$ при $k=0$ до $7,2 \text{ г/см}^3$ при $k=0,8$) феррохромовые слитки с высоким выходом (увеличение выхода от 53,7% при $k=0$ до 69,2% при $k=0,8$). Результаты свидетельствуют также, что для получения литых феррохромов при сравнительно высоких значениях параметра k целесообразно применять смесь восстановителей, а для получения феррохромов с высоким содержанием хрома – только алюминий. Кроме того, совместное применение

восстановителей обеспечивает как расширение пределов горения в сторону низких значений параметра n , так и получение литых феррохромов. Следует подчеркнуть однако, что для малых n высокий выход обеспечивается только при использовании алюминия.

Таким образом, установлено, что в исследованных условиях при горении систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}n\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2(n+1)\text{Al}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}0,8\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(}3,6\text{-}k/0,75)\text{Al-kSi}$, в отличие от системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}n\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}1,5(n+1)\text{Si}$, процесс сопровождается фазоразделением. Последнее, в зависимости от условий проведения процесса, происходит с различной степенью. Приведенные на рис.5 фотографии продуктов показывают наличие перехода металлической фазы в слиток (рис.5а, б) и отсутствие фазоразделения (рис.5в). На рисунке представлены также фотографии слитков (рис.5г, д, е), полученные при горении образцов различного состава и диаметра.

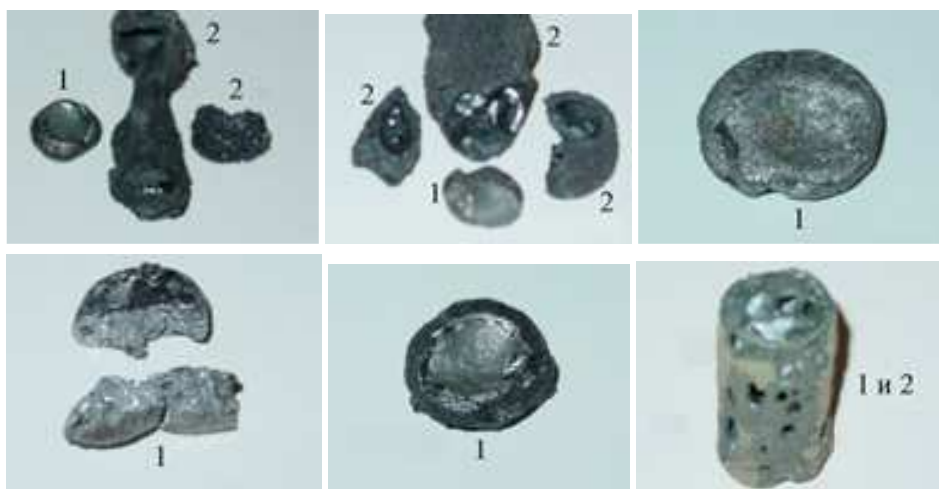


Рис. 5. Фотографии конечных продуктов сгорания систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}n\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2(n+1)\text{Al}$ (а, б, г, д) и $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}0,8\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(}3,6\text{-}k/0,75)\text{Al-kSi}$ (в, е) при различных значениях n и k : (а) - $n=0,4$, $d=20\text{ мм}$; (б) - $n=0,6$, $d=30\text{ мм}$; (в) - $k=2$ моля, $d=30\text{ мм}$; (г) - $n=0,4$, $d=30\text{ мм}$; (д) - $n=0,8$, $d=40\text{ мм}$; (е) - $k=0,4$ моля, $d=30\text{ мм}$; (1) – слиток, (2) – шлак.

Результатами рентгенофазового анализа показано, что в продуктах горения системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}0,4\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2,8\text{Al}$ слиток (металлическая фаза) представляет собой феррохромовый сплав (рис.6а), а шлак – в основном оксидную фазу (оксид металла восстановителя). Кроме того, шлак содержит также небольшие количества не переходящих в слиток металлов (рис. 6б). На рис. 6 для сравнения приведены также рентгенограммы кермета состава $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ (рис.6в), полученного при полном отсутствии фазоразделения, а также слитка, полученного при горении смеси с 60% избытком алюминия (рис. 6г). Последний, по всей вероятности, представляет собой твердый раствор феррохромового сплава и AlCr_2 (максимальный пик отражений вещества AlCr_2 наблюдается при $2\theta=43,25^\circ$). Отметим, что в продуктах сгорания системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}0,8\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(}3,6\text{-}k/0,75)\text{Al-kSi}$ присутствует также фаза SiO_2 .

По данным химического анализа, при использовании в качестве восстановителя смеси кремния и алюминия продукты сгорания содержат также незначительные количества свободного кремния (0,4-0,7% в слитке и 1,1-1,7% в шлаке).

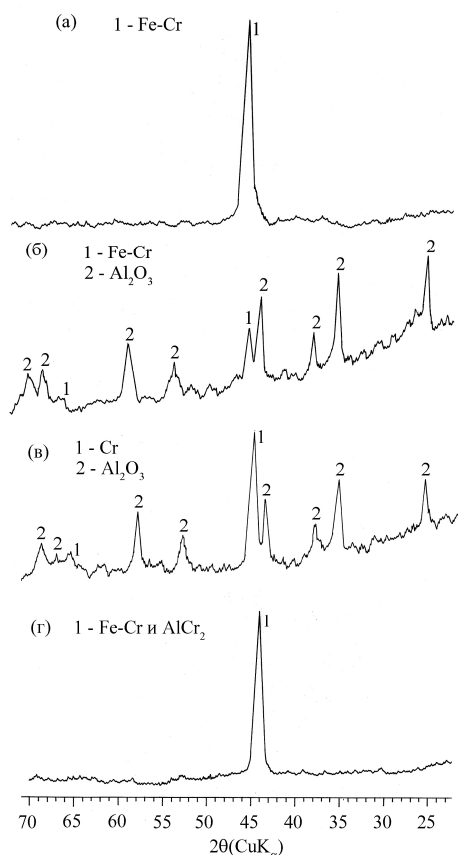


Рис. 6. Рентгенограммы слитка (а), шлака (б), смеси металлической и оксидной фаз (в) и металлической фазы слитка (г), полученные при горении смесей: а,б - Cr_2O_3 -0,4 Fe_2O_3 -2,8Al; в - Cr_2O_3 -2Al; г - Cr_2O_3 -0,4 Fe_2O_3 -2,8Al с 60% избытком алюминия.

Электронно-микроскопические исследования продуктов сгорания свидетельствуют о том, что микроструктуры металлической фазы (рис.7, в-з) сильно зависят от состава исходной смеси. Наблюдается также существенное различие в микроструктурах конечных продуктов: смеси металлической и оксидной фаз (рис. 7а и б) при отсутствии фазоразделения, и слитка (рис. 7, в-з) при наличии фазоразделения.

Проведенные исследования позволили выявить характерные особенности синтеза феррохромовых сплавов с различным содержанием хрома в режиме горения и основные факторы, влияющие на закономерности горения, полноту фазоразделения и т.д. Показано, что состав и выход феррохромового слитка можно контролировать изменением соотношения оксидов и типа восстановителя в исходной смеси. Определены оптимальные условия

проведения процесса при различных соотношениях оксидов железа и хрома в исходной смеси (при $n=0,4$ и $0,8$).

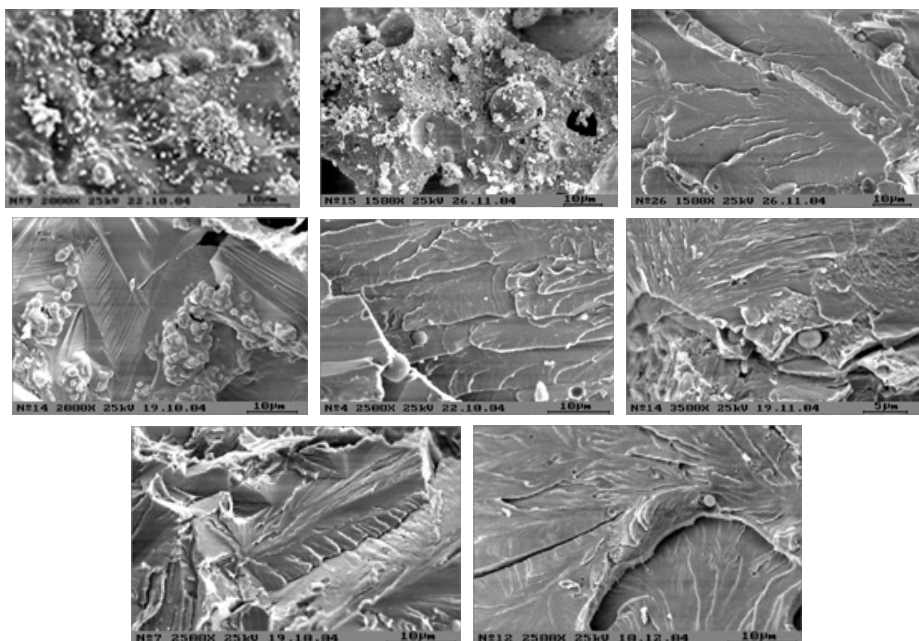


Рис. 7. Микроструктуры конечных продуктов, полученных при горении смесей: $\text{Cr}_2\text{O}_3-n\text{Fe}_2\text{O}_3-2(n+1)\text{Al}$ (а, в, г, д, е), $\text{Cr}_2\text{O}_3+n\text{Fe}_2\text{O}_3+1,5(n+1)\text{Si}$ (б) и $\text{Cr}_2\text{O}_3-0,8\text{Fe}_2\text{O}_3-(3,6-k/0,75)\text{Al}-k\text{Si}$ (ж, з) при различных значениях n, k : (а) – $n=0$; (б) – $n=4$; (в) – $n=0,2$; (г) – $n=0,4$; (д) – $n=0,4$, с 10% избытком алюминия; (е) – $n=0,8$; (ж) – $n=0,8, k=0,8$ моля; (з) – $n=0,8, k=1,6$ моля. (в)-(з) – слиток; (а) и б) – смесь металлической и оксидной фаз.

Установлено, что получение литых феррохромов из оксидов железа и хрома в режиме горения можно осуществить с помощью как простого, так и комплексного восстановителей. Для синтеза феррохромов с высоким содержанием хрома целесообразнее использовать в качестве восстановителя алюминий. Причем в результате горения смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3-2\text{Al}$ получается высокотемпературный кермет. При горении системы $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Si}$, как и в предыдущем случае, отделение металлической фазы от шлака не происходит, (т.е. отсутствует фазоразделение). Этот процесс можно использовать только для получения керамических материалов, содержащих оксид кремния, железо и хром.

В заключение отметим, что результаты по горению модельных систем $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}(\text{Si})$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}-\text{Si}$ могут представлять определенный интерес для СВС-переработки хромовых руд с целью получения феррохромов с использованием в качестве активной добавки оксида хрома или смеси вышеприведенных оксидов.

Cr₂O₃-ի և Fe₂O₃-ի ՀԱՄԱՏԵՂ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ԵՎ ԵՐԿԱԹ-ՔՐՈՄԱՑԻՆ ՀԱՄԱՁՈՒԼ ՎԱԾՔՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ս. Է. ՄԱՏԻՆՅԱՆ, Լ. Ս. ԱԲՈՎՅԱՆ, Ա. Բ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պարզ (Al, Si) և կոմբինացված (Al-ի և Si-ի խառնուրդներ) վերականգնիչների օգտագործումով ձուլածո ֆերոքրոմների ստացման հնարավորությունը համապատասխան օքսիդներից բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի եղանակով: Բացահայտվել են Cr₂O₃-Fe₂O₃-Al(Si) և Cr₂O₃-Fe₂O₃-Al-Si մոդելային համակարգերի այրման օրինաչափությունները: Հետազոտվել են ստացված մետաղական և օքսիդային ֆազերի միկրոկառուցվածքները, որոշվել են վերջանյութերի քիմիական և ֆազային բաղադրություններն ու խտությունը: Ցույց է տրվել, որ երկաթ-քրոմային ձուլակտորների բաղադրությունն ու ելքը կարելի է կարգավորել ելային խառնուրդում օքսիդների մոլային հարաբերակցության և վերականգնիչի տեսակի փոփոխությամբ: Որոշվել են պրոցեսի իրականացման օպտիմալ պայմանները երկաթի ու քրոմի օքսիդների տարբեր մոլային հարաբերակցությամբ ելային խառնուրդների, ինչպես նաև վերականգնիչի բնույթի և նմուշի տրամագծի համար:

CO-REDUCING OF Cr₂O₃ AND Fe₂O₃ UNDER THE COMBUSTION MODE AND SHS OF CAST FERROCHROME ALLOYS

S. E. MATINYAN, L. S. ABOVYAN, A. B. HARUTYUNYAN and S. L. KHARATYAN

Possibilities of synthesizing cast ferrochromes from appropriate oxides using simple (Al, Si) or combined (mixtures of Al and Si) reducers have been studied by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. Combustion characteristics in the model Cr₂O₃-Fe₂O₃-Al(Si), Cr₂O₃-Fe₂O₃-Al-Si systems were revealed. Microstructure of obtained metallic and oxide phases were examined, and the density, chemical and phase composition of combustion products were determined. It was established that the composition and the yield of the ferrochrome ingot may be controlled by the molar ratio of oxides and the type of the reducer in the initial mixture. Optimum conditions for different molar ratios of iron and chromium oxides in the initial mixture, as well as by the type of reducers and sample diameter have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Merzhanov A.G.* // Ceramics International, 1995, v. 21, p. 371.
- [2] *Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П.* // ДАН СССР, 1980, т. 255, №1, с.120.
- [3] *Юхвид В.И.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика / под ред. А.Е. Сычева. Черноголовка, Территория, 2001, с.252.
- [4] *Рысс М.А.* Производство ферросплавов. М., Металлургия, 1975, с. 435.
- [5] *Дуррер Р., Фолькерт Г.* Металлургия ферросплавов. М., Металлургия, 1976, с.479.
- [6] *Тарасов А.Г., Горшков В.А., Юхвид В.И.* // Тезисы докладов Второй всероссийской школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых. Черноголовка, 2004, с.26.
- [7] *Матинян С.Э., Абовян Л.С., Харатян С.Л.* // Ученые записки ЕГУ, 2006, №2, с.84.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЦЕТАЛЬДЕГИДА НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ
ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

Р. Р. ГРИГОРЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

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

Поступило 21 IV 2005

Изучено влияние добавок ацетальдегида на процесс газофазного окисления пропилена. Показано, что при $T = 578\text{ K}$, $P = 26,6\text{ кПа}$ в смеси $C_3H_6:O_2 = 1:1$, независимо от содержания ацетальдегида в исходной смеси, стационарное значение его концентрации равно максимальной концентрации, достигаемой в опытах без добавок. Этот результат хорошо согласуется с литературными данными. При $T = 623\text{ K}$ и $P = 19,2\text{ кПа}$ в смесях $C_3H_6:O_2 = 3:1$; $1:1$; $1:7$ максимальная концентрация ацетальдегида растет с увеличением его содержания в исходной смеси, что ранее не наблюдалось. Изучено влияние добавок ацетальдегида на скорости расходования пропилена и накопления продуктов реакции, а также на выходы метанола и оксида пропилена. Показано, что с точки зрения повышения выхода этих промышленно важных продуктов целесообразно проводить процесс эпексидирования в эквимольной смеси.

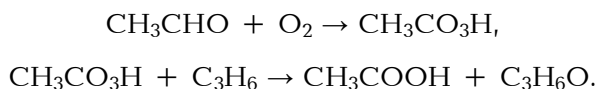
Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 13.

Ацетальдегид является одним из промежуточных продуктов окисления пропилена, оказывающих наиболее сильное влияние на ход процесса. В настоящее время достаточно подробно изучена роль ацетальдегида в механизме разветвления цепей при окислении пропилена [1-4]. Однако роль ацетальдегида при проведении процесса в широком диапазоне изменения условий и его влияние на выход продуктов изучены мало.

Цель настоящей работы – установление возможности интенсификации процесса эпексидирования пропилена, влияния добавок ацетальдегида на выходы продуктов в широком диапазоне изменения состава исходной смеси.

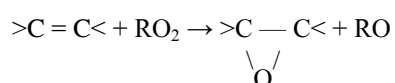
Известно, что при низкотемпературном сопряженном окислении пропилена с ацетальдегидом в жидкой фазе процесс имеет селективный

характер и в основном протекает с образованием оксида пропилена и уксусной кислоты [5-9]. Процесс эпексидирования при этом проходит через стадию промежуточного образования надуксусной кислоты и может быть схематично представлен брутто-реакциями:



При более высоких температурах ($T > 570\text{K}$) совместное окисление пропилена и ацетальдегида, по мнению авторов [10], является неэффективным с точки зрения получения кислородсодержащих соединений, в частности, оксида пропилена.

В более поздних работах было установлено, что при газофазном окислении этилена и пропилена эпексидирование олефинов происходит при взаимодействии алкилпероксидных радикалов с двойной связью олефина [11, 12].



В то же время относительно низкая эпексидирующая способность алкилпероксидных радикалов RO_2 , по сравнению с ацетилпероксидными радикалами RCO_3 , образующимися при низких температурах [13], затрудняет использование газофазных процессов для эпексидирования олефинов.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в цилиндрическом кварцевом реакторе ($d=7\text{ см}$, $V=830\text{ мл}$), промытом плавиковой кислотой и обработанном реакцией до получения воспроизводимых результатов. Реакционная смесь для хроматографического анализа отбиралась непосредственно из реактора через штуцер с вакуумным уплотнением. Анализ C_3H_6 , CH_3OH , CH_3CHO и $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ проводился с использованием колонки, заполненной полимерным сорбентом полисорб-1 ($\ell=3\text{ м}$, $T=364\text{ К}$). Разделение H_2 , CO , CH_4 проводилось на колонке с молекулярными ситами СаА ($\ell=2\text{ м}$, $T=364\text{ К}$). Детектором в обоих случаях служил катарометр. Формальдегид анализировался фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты.

Окисление пропилена изучалось в смесях $\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2 = 3:1$; $1:1$ и $1:7$, при изменении соотношения реагентов более, чем в 20 раз. Для всех смесей процесс проводился в области медленной реакции при $P=19,2\text{ кПа}$ и $T=623\text{ К}$. Для сравнения с литературными данными в случае смеси $\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2 = 1:1$ процесс проводился также и в области холодных пламен при $P=26,6\text{ кПа}$ и $T=578\text{ К}$. При этом наблюдались три холоднотламенные вспышки.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Во всех случаях были получены кинетические закономерности накопления основных продуктов реакции и расхода пропилена. Полученные данные обобщены в табл. 1-4. Измерялись также саморазогревы в ходе реакции, максимальные величины которых в зависимости от количества ацетальдегида в исходной смеси показаны на рисунке.

Как видно из данных табл. 1-4, добавки ацетальдегида во всех случаях приводят к интенсификации окислительного процесса. Сокращается период индукции, возрастают максимальные скорости накопления всех продуктов реакции и расхода пропилена. При добавках ацетальдегида в количествах, соответствующих максимальным, достигаемым в реакции без добавок, процесс окисления с самого начала протекает с максимальной скоростью.

Во всех случаях с увеличением добавки ацетальдегида возрастает максимальная концентрация метанола, а максимальная концентрация оксида пропилена при этом уменьшается. При окислении пропилена в смеси $C_3H_6:O_2 = 3:1$ максимальная концентрация формальдегида с увеличением добавок ацетальдегида растет, а в остальных случаях практически не меняется.

Обращает на себя внимание факт постоянства максимальной концентрации ацетальдегида при окислении пропилена с различными добавками ацетальдегида в области холодных пламен. Полученная закономерность хорошо согласуется с [4]. Во всех остальных случаях максимальная концентрация ацетальдегида зависит от его содержания в исходной смеси. Следует отметить согласие между данными табл. 1-4 и рисунком. Можно видеть, что наибольшие разогревы наблюдаются в смеси $C_3H_6:O_2 = 1:1$ при $P=26,6$ кПа и $T=578$ К, а наименьшие – в смеси $C_3H_6:O_2 = 1:7$, т. е. с увеличением максимальной скорости окисления увеличивается величина саморазогрева. Аналогично увеличение разогревов наблюдается и при увеличении скорости окисления, связанном с добавками ацетальдегида (рис.).

Как видно из табл. 1-4, добавки ацетальдегида в исходную смесь приводят к уменьшению максимальной концентрации важного продукта – оксида пропилена. При добавках ацетальдегида, соответствующих максимальным, уменьшение концентрации оксида пропилена составляет 17-23% для смесей $C_3H_6:O_2 = 1:1$ и $3:1$. При окислении пропилена в области холодных пламен ($C_3H_6:O_2 = 1:1$), т. е. при более высоком давлении и низкой температуре, селективность превращения пропилена в его оксид, определяемая по максимальной скорости накопления оксида пропилена, мало зависит от добавок ацетальдегида (табл. 1). Для той же смеси при более низком давлении и высокой температуре добавки ацетальдегида снижают селективность образования оксида пропилена в 1,8 раза. При тех же температуре и давлении уменьшение селективности при добавках ацетальдегида к смеси $C_3H_6:O_2=3:1$ составляет 1,7. В смеси $C_3H_6:O_2=1:7$ максимальная концентрация оксида

пропилена не зависит от добавок ацетальдегида. При этом практически не меняется и селективность образования оксида пропилена. В то же время как концентрация оксида пропилена, так и селективность его образования в этой смеси значительно ниже, чем в смесях, более богатых пропиленом. Во всех случаях наблюдается увеличение скорости накопления оксида пропилена. Наиболее значительное увеличение скорости при добавках ацетальдегида, соответствующих максимальным, наблюдается для смеси $C_3H_6:O_2 = 3:1$ в 3,3 раза, а наименьшее (для смеси $C_3H_6:O_2 = 1:1$ в области холодных пламен) – в 1,9 раза. Таким образом, как с точки зрения селективности получения оксида пропилена, так и с точки зрения интенсификации процесса оптимальным является окисление эквимолярной смеси в области холодных пламен.

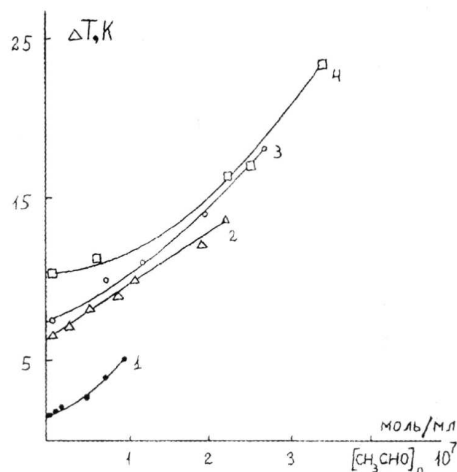


Рис. Зависимость максимального саморазогрева в реакции окисления пропилена от концентрации ацетальдегида в исходной смеси. 1 – $C_3H_6:O_2 = 1:7$; $P=19,2$ кПа; $T=623K$. 2 – $C_3H_6:O_2 = 3:1$; $P=19,2$ кПа; $T=623K$. 3 – $C_3H_6:O_2 = 1:1$; $P=19,2$ кПа; $T=623K$. 4 – $C_3H_6:O_2 = 1:1$; $P=26,6$ кПа; $T=578K$.

Другим практически важным продуктом окисления пропилена является метанол. Как показали эксперименты, добавки ацетальдегида в реагирующую смесь приводят к увеличению максимальной концентрации метанола. Наиболее существенно (~1,6 раза) это увеличение при

Таблица 1

Максимальные концентрации продуктов реакции ($C_m \cdot 10^7$ *моль/мл*), расход пропилена (%), а также максимальные скорости их накопления и расхода пропилена ($W_m \cdot 10^9$ *моль/мл(с)*) при различных добавках ацетальдегида ($[CH_3CHO]_0 \cdot 10^7$ *моль/мл*) в исходную смесь. $C_3H_6:O_2 = 1:1$; $P=26,6$ *кПа*; $T=578K$

$[CH_3CHO]_0$	CH ₃ CHO		CH ₃ OH		HCHO		CO		C ₃ H ₆ O		C ₃ H ₆		t_p , с	S, мол.%
	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	расход	W_m		
0,00	2,45	2,21	3,13	3,67	1,62	1,44	16,4	23,8	2,84	2,92	64,0	11,0	960	26,6
0,61	2,49	—	3,63	3,98	1,64	1,64	16,9	27,6	2,84	3,40	64,0	11,9	220	28,6
2,23	2,54	—	3,88	5,63	1,58	2,18	17,6	39,0	2,38	4,60	61,6	17,6	30	26,0
2,46	2,48	—	3,88	6,50	1,60	2,27	17,9	44,0	2,36	5,42	63,2	19,3	0	28,0
3,38	2,45*	—	3,79	10,7	1,62	2,30	18,3	52,1	2,00	7,74	61,6	26,3	0	29,2

* – концентрация ацетальдегида после выхода ее на стационарное значение

t_p – время возникновения первого холодного пламени.

Таблица 2

Максимальные концентрации продуктов реакции ($C_m \cdot 10^7$ *моль/мл*), расход пропилена (%), а также максимальные скорости их накопления и расхода пропилена ($W_m \cdot 10^9$ *моль/мл(с)*) при различных добавках ацетальдегида ($[CH_3CHO]_0 \cdot 10^7$ *моль/мл*) в исходную смесь. $C_3H_6:O_2 = 1:1$; $P=19,2$ *кПа*; $T=623K$

$[CH_3CHO]_0$	CH ₃ CHO		CH ₃ OH		HCHO		C ₃ H ₆ O		C ₃ H ₆		τ_m, c	S, мол. %
	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	расход А	W_m		
0,00	1,9 2	1,7 8	1,5 5	1,8 1	2,2 4	2,1 9	2,0 0	2,2 7	54,1	7,0 2	663	32,3
0,72	2,4 0	—	1,5 7	2,8 5	2,6 4	2,4 0	1,9 6	2,9 8	54,1	8,3 2	170	35,8
1,20	2,5 8	—	1,7 3	3,5 1	2,4 1	2,4 9	1,8 3	4,9 4	53,5	16, 3	80	30,4
1,73	2,5 3	—	1,9 2	4,4 5	2,3 9	2,5 6	1,7 2	5,3 4	53,0	27, 1	50	19,7
1,96	2,5 6	—	2,4 3	5,1 2	2,0 1	2,9 3	1,5 4	6,8 7	49,3	38, 3	0	17,9
2,66	2,2 7	—	2,6 8	6,5 3	2,3 2	3,2 0	1,4 9	8,3 2	49,1	48, 1	0	17,3

τ_m – время достижения максимальной скорости.

Таблица 3

Максимальные концентрации продуктов реакции ($C_m \cdot 10^7$, *моль/мл*), расход пропилена (%), а также максимальные скорости их накопления и расхода пропилена ($W_m \cdot 10^9$ *моль/мл(с)*) при различных добавках ацетальдегида ($[CH_3CHO]_0 \cdot 10^7$ *моль/мл*) в исходную смесь. $C_3H_6:O_2 = 3:1$; $P=19,2$ *кПа*; $T=623K$

$[CH_3CHO]_0$	CH ₃ CHO		CH ₃ OH		HCHO		CO		C ₃ H ₆ O		C ₃ H ₆		τ_m , с	S, мол. %
	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	C_m	W_m	расход	W_m		
0,00	1,8 7	2,7 6	0,5 1	1,2 5	2,1 2	2,6 0	4,7 1	12, 5	0,9 0	1,4 0	23,1	5,9 5	76 0	23,5
0,25	1,9 2	—	0,5 1	1,4 0	2,1 3	2,6 0	4,8 6	13, 5	0,8 7	1,6 3	23,1	10, 0	30 0	16,2
0,50	2,0 7	—	0,5 5	2,0 3	2,1 6	2,8 1	5,0 7	14, 6	0,8 6	2,8 0	23,1	17, 8	80	15,8
0,85	2,1 9	—	0,6 8	2,8 1	2,2 2	3,0 9	5,2 8	17, 9	0,8 2	3,0 6	23,1	20, 0	20	15,3
1,05	2,3 2	—	0,7 5	3,1 1	2,2 6	3,3 8	5,8 2	23, 1	0,7 9	3,5 0	23,1	26, 2	5	13,3
1,87	2,4 0	—	0,7 9	4,2 1	2,5 6	7,2 0	6,4 0	25, 5	0,7 4	4,6 0	23,1	33, 6	0	13,7
2,19	2,4 5	—	0,8 1	5,3 6	2,7 1	9,2 8	6,5 8	30, 2	0,7 3	5,2 5	23,1	43, 8	0	12,0

Таблица 4

Максимальные концентрации продуктов реакции ($C_m \cdot 10^6$ моль/мл), расход пропилена (%), а также максимальные скорости их накопления и расхода пропилена ($W_m \cdot 10^6$ моль/мл(с) при различных добавках ацетальдегида ($[CH_3CHO] \cdot 10^6$ моль/мл(с) в исходную смесь. $C_3H_6:O_2 = 3:1$; $P=19,2$ кПа; $T=623K$

[CH ₃ CHO] 0	CH ₃ CHO		CH ₃ OH		HCHO		CO		C ₃ H ₆ O		C ₃ H ₆		τ_m, c	S, мол.%
	C _m	W _m	C _m	W _m	C _m	W _m	C _m	W _m	C _m	W _m	расход	W _m		
0,00	0,48	0,10	0,37	0,09	0,54	0,12	7,47	2,00	0,38	0,09	83,8	0,84	1050	10,7
0,05	0,50	—	0,37	0,13	0,53	0,18	7,30	2,31	0,38	0,13	80,8	1,19	640	10,9
0,20	0,55	—	0,40	0,16	0,54	0,31	6,64	2,82	0,37	0,16	78,9	1,39	200	11,5
0,48	0,67	—	0,42	0,28	0,54	0,42	6,60	4,04	0,38	0,26	77,4	2,33	0	11,2
0,98	0,74	—	0,46	0,35	0,52	0,69	6,97	6,78	0,37	0,49	75,9	4,38	0	11,2

окислении пропилена в смесях $C_3H_6:O_2 = 1:1$ и $3:1$ при $P=19,2$ кПа, $T=623K$. Увеличение скорости накопления метанола в этих смесях также значительно – 3,4 и 2,8 раз, соответственно. В области холодных пламен добавки ацетальдегида увеличивают скорость накопления метанола в 1,8 раза.

Полученные результаты представляются важными с точки зрения осуществления процесса в практических целях. Они выявляют режимы, при которых процесс может быть осуществлен с максимальной скоростью и наибольшей селективностью. Как скорость, так и селективность являются основными показателями, характеризующими процесс при техническом осуществлении.

Таким образом, незначительные добавки ацетальдегида могут интенсифицировать процесс получения оксида пропилена и метанола при окислении пропилена. Наиболее оптимальными являются эквимольные смеси при повышенных давлениях, в которых наблюдается рост как селективности, так и скорости образования оксида пропилена и метанола.

ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԵԼՔԻ ՎՐԱ ԱՅԵՏԱԼԴԵԶԻՆԻ ԱՎԵԼՅՈՒԿՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՄԵՆՅԵՎ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրոպիլենի գազաֆազ օքսիդացման պրոցեսում ագետալդեհիդի ավելցուկների ազդեցությունը: Ցույց է տրված, որ $T=578$ K և $P=26,6$ կՊա պայմաններում, անկախ էլային $C_3H_6: O_2 = 1:1$ խառնուրդում ագետալդեհիդի պարունակությունից, նրա ստացիոնար կոնցենտրացիայի արժեքը հավասար է առանց ավելցուկների կատարված փորձերում հաստատված ագետալդեհիդի մաքսիմալ կոնցենտրացիային: Այս արդյունքը գտնվում է լավագույն համապատասխանության մեջ գրականական տվյալների հետ:

$C_3H_6 : O_2 = 3:1; 1:1; 1:7$ խառնուրդներում, $T=623K$, $P=19,2$ կՊա պայմաններում ագետալդեհիդի մաքսիմալ կոնցենտրացիան աճում է էլային խառնուրդում նրա քանակի աճին զուգընթաց, որը ավելի վաղ չէր դիտվել: Ուսումնասիրվել է պրոպիլենի ծախսի արագության և ռեակցիայի արգասիքների կուտակման արագության, ինչպես նաև պրոպիլենի օքսիդի և մեթանոլի էլքերի վրա ագետալդեհիդի ավելցուկների ազդեցությունը:

Ցույց է տրված, որ այդ արժեքավոր նյութերի էլքերի բարձրացման տեսանկյունից նպատակահարմար է պրոցեսը տանել բարձր ճնշումների տակ, էկվիմոլեկուլյար խառնուրդներում:

THE INFLUENCE OF ACETALDEHYDE ADDITION ON THE YIELDS OF THE PRODUCTS OF PROPYLENE GAS PHASE OXIDATION

R. R. GRIGORYAN, S. D. ARSENTIEV and A. A. MANTASHYAN

The influence of acetaldehyde on gas phase oxidation of propylene has been studied. At $T=578\text{K}$ and $P=26,6\text{ kPa}$ the stationary concentration of acetaldehyde in mixture $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1:1$ was found to be independent on its quantity in initial mixture, what is in a good agreement with literature data. Results, obtained for the maximal concentrations of acetaldehyde for $T=623\text{K}$, $P=19,2\text{ kPa}$ and $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 3:1; 1:1; 1:7$ are at odds with literature data. It was shown that acetaldehyde increases the rates of propylene consumption and products accumulation. In order to improve the yield of methanol and propylene oxide the oxidation process would be carried out in equimolar mixture under high pressure.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Штерн В.Я., Поляк С.С. // ДАН СССР, 1949, т. 46, №2, с. 235.
- [2] Штерн В.Я., Поляк С.С. // ЖФХ, 1953, т. 27, №5, с. 631.
- [3] Поляк С.С., Штерн В.Я. // ДАН СССР, СХ, 1970, т. 182, №5, с. 240.
- [4] Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1960, 493 с.
- [5] Валов П.И., Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М. // Изв. АН СССР, СХ, 1966, т. 8, с. 1334.
- [6] Боболев А.В., Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М. // ЖФХ, 1970, т. 44, №4, с. 1028.
- [7] Боболев А.В., Блюмберг Э.А., Эмануэль Н.М. // Изв. АН СССР, СХ, 1968, №4, с. 951.
- [8] Филиппова Т.В., Блюмберг Э.А. // Нефтехимия, 1973, т. 13, №5, с. 673.
- [9] Филиппова Т.В., Блюмберг Э.А. // Нефтехимия, 1974, т. 14, №4, с. 612.
- [10] Евзерихин Е.И., Арцис Е.С. // Нефтехимия, 1969, т. 9, №2, с. 242.
- [11] Arsentiev S.D., Mantashyan A.A. // React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v. 13, №2, p. 125.
- [12] Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Мхитарян С.А., Манташян А.А. // Хим. физика, 1985, т. 4, №1, с. 75.
- [13] Selby K., Waddington D.I. // J. Chem. Soc. Perkin-II, 1980, №1, p. 65.

**ФРОНТАЛЬНОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ
АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ В АДИАБАТИЧЕСКИХ ТРУБЧАТЫХ
ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРАХ**

Д. С. ДАВТЯН, П. А. ПИРУМЯН, А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван
Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 V 2006

В одномерной постановке исследована динамика распространения фронта отверждения эпоксидных олигомеров в трубчатом реакторе при наличии потоков исходных веществ и продуктов превращения. Показано, что в определенном интервале значений отношения аминных к эпоксидным группам $A_1/E \leq 0,7$, структуры профилей температуры и концентрации меняются. Появляется второй перегиб, обусловленный последовательно-параллельными реакциями процесса отверждения.

Исследовано влияние начальных условий – концентрации амина, начальной температуры, на оптимальные размеры и производительность реактора.

Рис. 7, библиографических ссылок 28.

В литературе достаточно много работ [1-16], посвященных исследованию процессов фронтальной полимеризации в трубчатых реакторах периодического действия. При фронтальной полимеризации в трубчатых реакторах непрерывного действия из-за образования градиента скорости течения по радиусу трубы в приосевой части реактора образуется сильно вытянутая струя жидкого мономера [17], которая, дойдя до конца реактора, покидает его, не прореагировав. Поэтому фронтальная полимеризация метилметакрилата исследовалась в реакторах с радиально-симметричными потоками [18-24]. В то же время результаты численного счета двумерной модели фронтальной полимеризации ϵ -капролактама с потоками показывают [25] отсутствие струи в условиях параллельного протекания полимеризации и кристаллизации. Поэтому можно полагать, что при образовании твердофазных продуктов превращения в ходе фронтальной полимеризации наличие потоков не приведет

к формированию струи. В подобных случаях принцип фронтальной полимеризации позволяет получать профилированные изделия в ходе превращения.

Цель данной работы – исследование численными методами закономерностей фронтального отверждения эпоксидиановых олигомеров в трубчатых реакторах с потоками, определение температуры и скорости потока, начальных концентраций эпоксидных и аминных групп, приводящих к устойчивым режимам фронтального отверждения.

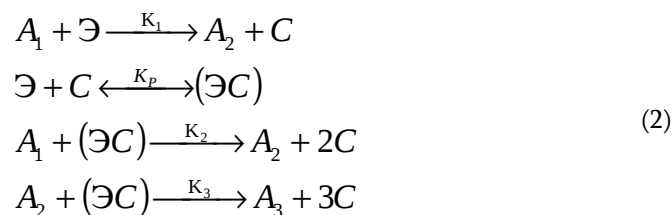
Постановка задачи

Реакционноспособная смесь исходных реагентов вводится между коаксиально расположенными цилиндрами. Из торца реактора инициируется фронт, и когда фронт отверждения достигает центральной части реактора, с другого торца включается подача исходных реагентов. Твердофазный продукт превращения выводится из реактора со скоростью, равной скорости фронта.

Формирование фронтальных режимов экзотермической реакции отверждения эпоксидиановых олигомеров ароматическими аминами в проточном реакторе с адиабатическими стенками описывается уравнением теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + QV_p, \quad (1)$$

где скорость химического превращения (V_p) определяется из кинетической схемы эпоксидно-аминного отверждения [26-28], которая после незначительных упрощений может быть записана в следующем виде:



В уравнениях (1), (2) T – температура, t – время, x – координата, $u = u' / (c \cdot \rho)$ – скорость потока, c, ρ – теплоемкость и плотность реакционной смеси, $a = \lambda / (c \cdot \rho)$ – коэффициент температуропроводности, $Q = Q' / (c \cdot \rho)$, Q' – тепловой эффект реакции, A_1, A_2, A_3 – соответственно первичные, вторичные и третичные амины, Э – эпоксид, $(\text{Э}C)$ – промежуточный комплекс, C – продукт реакции. Кинетическая схема реакций (2) допускает следующие балансные соотношения (обозначения и концентрации веществ в дальнейшем обозначаются одними и теми же буквами):

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 + A_3 &= A_0 \\ \Xi + 2(\Xi C) + C &= \Xi_0 \\ 2A_1 + A_2 + C + (\Xi C) &= 2A_0 \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь A_0 , Ξ_0 – начальные концентрации A_1 и Ξ . Детальное равновесие для быстрой обратимой реакции:

$$(\Xi C) = K_p \cdot \Xi \cdot C \quad (4)$$

Балансные соотношения (3) выписаны с учетом начальных значений концентраций C , A_2 , A_3 . Обозначив $S = \Xi + (\Xi C)$, из кинетической схемы (2) и балансных уравнений (3) можно записать:

$$\frac{\partial A_1}{\partial t} + u \frac{\partial A_1}{\partial x} = -K_1 A_1 \Xi - K_2 A_1 (\Xi C) \quad (5)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + u \frac{\partial S}{\partial x} = -K_1 A_1 \Xi - K_3 A_2 (\Xi C) - K_2 A_1 (\Xi C)$$

$$\begin{aligned} C + (\Xi C) &= \Xi_0 - S \\ (\Xi C) &= K_p \Xi C \\ 2A_1 + A_2 + (\Xi_0 - C) &= 2A_0 \end{aligned} \quad (6)$$

При выполнении условия $0 \leq S \leq \Xi_0$ можно показать, что алгебраическая часть системы имеет единственную положительную пару $(\Xi; C)$ такую, что

$$\Xi = \frac{2S}{\left\{ (1 - K_p m) + \sqrt{((1 - K_p m) + 4K_p S)} \right\}}; \quad (m = 2S - \Xi_0)$$

$$C = \Xi - m$$

Зависимость констант скоростей реакций K_1 , K_2 , K_3 , K_p от температуры предполагается, как обычно, аррениусовской.

Характерной особенностью распространения фронта химической реакции является то, что при заданной температуре (T_0) потока исходного вещества скорость реакции ничтожно мала и ею можно пренебречь. Обычно фронтальные режимы химического превращения формируются вследствие инициирования реакции с помощью внешнего источника тепла. Поэтому будем предполагать, что таким источником тепла является горячая стенка с температурой T_3 ($T_3 > T_0$), помещенная на расстоянии L от начала реактора. Предполагается также отсутствие тепловых потерь как с боковых поверхностей ($r=r_0$, $r=r_1$), так и на входе в реактор ($x=0$). В соответствии со сделанными предположениями начальные и граничные условия для систем (1), (5) и (6) могут быть записаны следующим образом:

$$t = 0, T = T_0; A_1 = A_0; \Theta = \Theta_0; A_2 = A_3 = C = 0 \text{ для } x < L, r_0 \leq r \leq r_1 \quad (7)$$

$$T = T_3; \text{ для } x = L, r_0 \leq r \leq r_1 \text{ и при любых } t$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0; \text{ для } r_0 \leq r \leq r_1 \text{ и при любых } t \quad (8)$$

$$u = \begin{cases} 0, \text{ при } x > L/2 \\ v, \text{ при } x = L/2 \end{cases}$$

В условиях (7), (8) T_0 – температура потока, L – длина реактора, r_0, r_1 – радиальные координаты внутренней и внешней поверхностей реактора, v – стационарная скорость фронта.

При численном решении уравнения теплопроводности (1) с кинетическими (5) и балансными уравнениями (6) особое внимание уделялось выбору величины переменного шага по пространству.

При решении задачи были введены безразмерные время

$$\tau = t \cdot K_2(T^*)\Theta_0$$

и координата

$$Z = \frac{x}{L} [K_2(T^*)\Theta_0]^{1/2},$$

где T^* – некоторая характерная для процесса (фиксированная) температура. Режим работы реактора существенно зависит от скорости потока. При больших скоростях фронт может выноситься за пределы реактора, а при малых может произойти закупорка реактора. Поэтому скорость потока нужно задавать таким образом, чтобы фронт стабилизировался в средней части реактора. За координату фронта принималась точка, где $\Theta=0,5$. За перемещением этой точки наблюдали по скорости потока подаваемых в реактор исходных веществ.

При численном решении уравнений теплопроводности с уравнениями (5), (6) использованы температурные зависимости констант скоростей и значение теплофизических параметров, полученных в работах [26-28].

Обсуждение результатов численного счета

Типичные профили температуры (а), концентрации эпексидных (б) групп, первичных (в), вторичных (г) аминогрупп и продуктов (д) для стационарного (кр.1) и нестационарного (кр.2) режимов фронтального отверждения показаны на рис. 1. Как видно, максимальная температура в неустойчивившемся режиме (кр.1) выше, чем в устойчивившемся (кр.2), что связано с влиянием внешнего источника тепла.

Важными технологическими характеристиками процесса являются производительность и длина реактора. Производительность определяется величиной потока, тогда как длина реактора должна выбираться из условия полного превращения исходных реагентов в продукты реакции. Поэтому

рассмотрим влияние ряда кинетических и технологических факторов на указанные характеристики.

Влияние начальной температуры потока исходных веществ на стационарную скорость фронта, полученное численным решением систем (1), (5), (6) с условиями (7) и (8), показано на рис. 2.

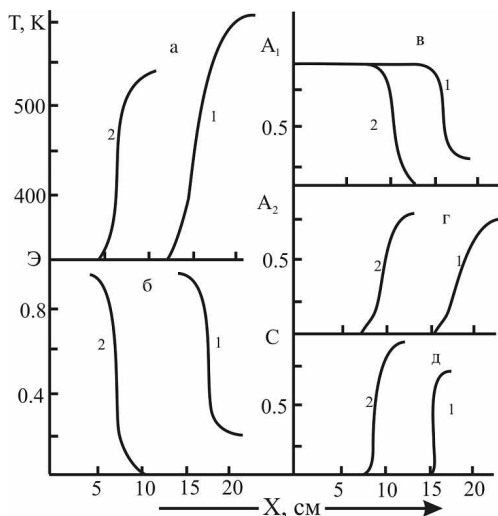


Рис. 1. Пространственно-временное распределение температуры (а), концентрации эпоксидных групп (б), первичных (в), вторичных (г) аминов и продуктов превращения (д). $T_0=300$ К, $T_3=400$ К, $A_0=\Xi_0=5.5$ моль·л⁻¹, 1 — нестационарный режим, 2 — стационарный режим.

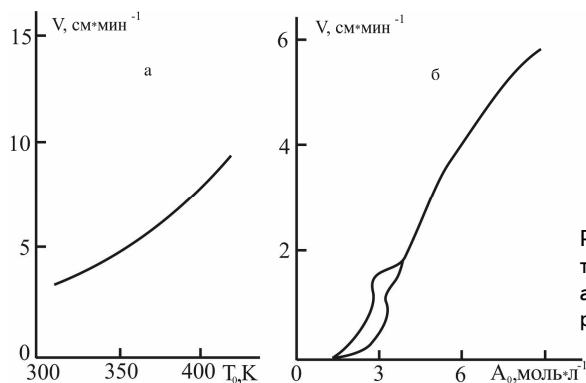


Рис. 2. Влияние начальной температуры (а) и концентрации первичных аминов (б) на стационарную скорость фронта при $T_3=400K$.

Зависимость стационарной скорости от начальной температуры имеет экспоненциальный характер (рис. 2а). При этом с увеличением начальной концентрации первичных аминов (рис. 2б) стационарная скорость фронта возрастает. Однако при значениях отношения начальной концентрации первичных аминов к эпоксидным группам $A_0/\Xi_0 \leq 0,7$ структура профилей температуры и концентрации претерпевает качественное изменение.

Для полного понимания данных рис. 2б были исследованы профили концентраций и температуры, соответствующие попадающие в интервал значений $A_0/\Xi_0 \leq 0,7$. Из рис. 3 видно, что структура температурного и концентрационных профилей меняется. Появляется второй перегиб на всех кривых, как стационарных, так и нестационарных. Наблюдаемый характер температурных и концентрационных профилей связан с тем, что кинетическая схема

представляет собой ряд последовательно-параллельных реакций. Первый, более крутой участок повышения температуры связан с реакцией первичных аминов с эпоксидными группами. В результате этого происходит накопление вторичных аминов, являющихся промежуточными активными веществами. Далее после полного израсходования первичных аминов начинается реакция эпоксидных групп со вторичными аминами. После окончания этой реакции наблюдается полное израсходование эпоксидных групп.

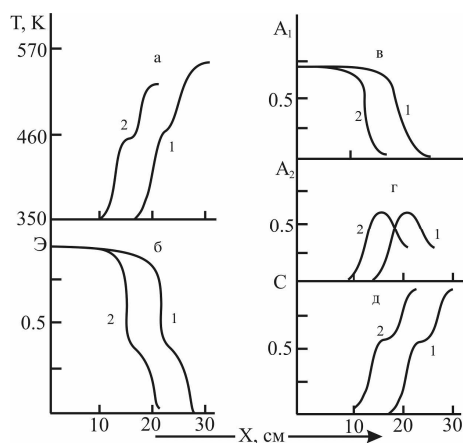


Рис. 3. Пространственно-временное распределение температуры (а), концентрации эпоксидных групп (б), первичных (в), вторичных (г) аминов и продуктов превращения (д). $T_0=350\text{K}$, $T_s=400\text{K}$, $A_0=3,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $\Xi_0=5,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, 1-нестационарный режим, 2-стационарный режим.

Значения отношения $A_0/\Xi_0 \leq 0,7$, приводящие к разделению тепловых волн на две составляющие, зависят от температуры потока. Как видно из рис. 4, увеличение T_0 приводит к постепенному возрастанию отношения A_0/Ξ_0 , при котором профили температур и концентрации разделяются на две составляющие. Область значений A_0/Ξ_0 , попадающих выше кр. 1, соответствует слиянию тепловых волн, а ниже кр. 2 – разделению. Область между кривыми 1 и 2 является переходной.

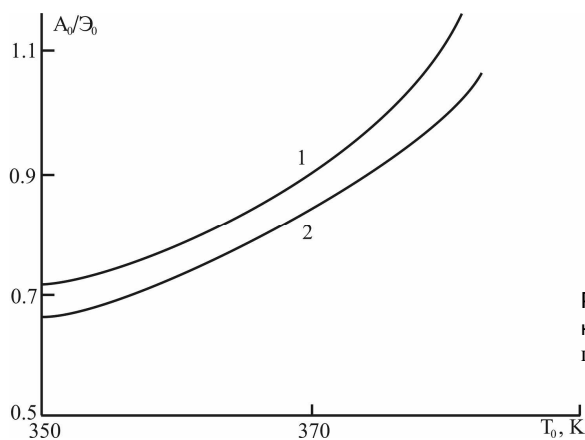


Рис. 4. Влияние температуры потока на значения отношения A_0/Ξ_0 , при $T_s=400\text{K}$.

Следует отметить, что увеличение температуры потока (область ниже кр. 2 рис. 4) при постоянном значении отношения A_0/Δ_0 приводит к увеличению расстояния между точками перегибов, разделенных по пространству профилей температур и концентрации. Подобное удаление друг от друга разделенных тепловых волн может объясняться значительной разницей [26-28] между энергиями активации некаталитической и каталитической реакций эпоксидных групп с первичными и вторичными аминами ($\Delta E = 29-34$ кДж/моль). Действительно, как видно из данных рис. 5, при $A_0/\Delta_0 < 0,7$ и $T_0 = 370$ К высокотемпературные составляющие профилей как температуры (рис. 5а), так и концентрации эпоксидных групп (рис. 5б) и спиртов (рис. 5д) гораздо сильнее сдвинуты по пространству, чем соответствующие низкотемпературные составляющие. Подобное влияние температуры потока не является неожиданным, поскольку повышение температуры оказывает более сильное влияние на реакцию с более высокой энергией активации.

С практической точки зрения представляет интерес исследовать зависимость длины реактора от температуры потока и начальной концентрации реагентов. Эта зависимость показана на рис. 6. Как и следовало ожидать, длина реактора L монотонно уменьшается с увеличением A_0 . При низких значениях A_0 , соответствующих $A_0/\Delta_0 < 0,7$, величина L уменьшается быстрее вследствие того, что расстояние между пространственно-разделенными волнами сокращается.

Увеличение температуры потока до 350 К сначала приводит к уменьшению длины реактора (рис. 6б), а затем из-за разделения тепловых волн на две составляющие, величина L несколько растет. Поэтому зависимость L от T_0 имеет немонотонный характер. Анализ результатов численного счета систем (1), (5), (6) с начальными и граничными условиями (7), (8) показывает, что существуют два качественно различных режима фронтального отверждения. Первый режим соответствует установившемуся стационарному фронту процесса отверждения (профили температуры и концентрации так же, как и скорость фронта, остаются неизменными во времени).

Во втором режиме скорость фронта совершает пульсации (рис. 7) около своего стационарного значения.

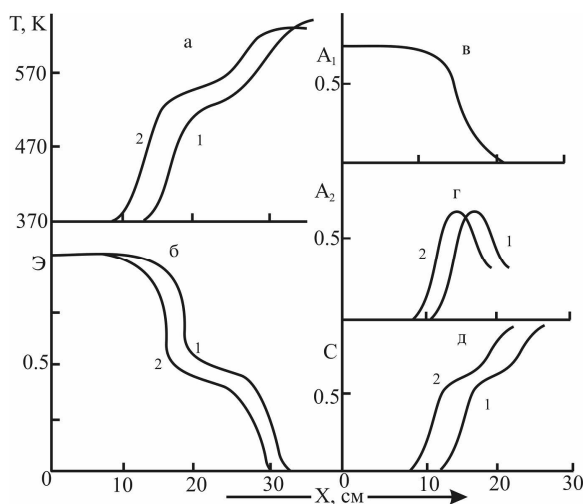


Рис. 5. Пространственно-временное распределение температуры (а), концентрации эпоксидных групп (б), первичных (в), вторичных (г) аминов и продуктов превращения (д).

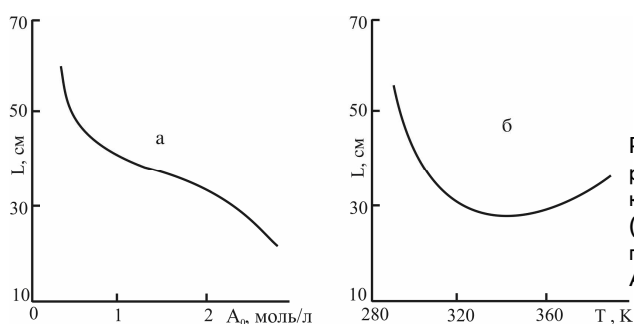


Рис. 6. Зависимость длины реактора L от начальной концентрации первичных аминов (а) и начальной температуры потока T_0 (б), $T_0=370\text{K}$, $T_3=420\text{K}$, $A_0=3 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $\Xi_0=4,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

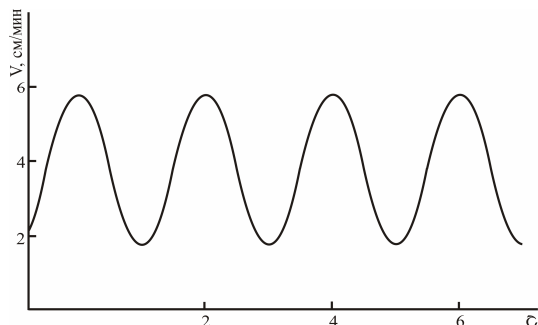


Рис. 7. Пульсирующий режим фронтального отверждения.

Возникновение пульсирующих режимов зависит от температуры потока, энергии активации взаимодействия первичных аминов с эпоксидными группами и теплового эффекта реакции раскрытия эпоксидных циклов.

Из указанных тепловых режимов первый режим соответствует области параметров, где стационарное фронтальное отверждение устойчиво. Во втором режиме стационарный фронтальный режим не устойчив. Здесь устойчивым является колебательный режим.

Необходимо отметить, что одномерная постановка задачи не позволяет ответить на ряд вопросов: а) какова геометрическая форма фронта и

распределение температуры, глубины превращения по длине и радиусу реактора; б) каково влияние теплообмена с окружающей средой на тепловые режимы фронтального отверждения. В последующих наших работах будут исследованы эти вопросы.

Работа выполнена при содействии фонда CRDI-NFSAT (проект BRAU 01-05).

**ԱՐԻԱԲԱՏԻԿ ԽՈՂՈՎԱԿԱՅԻՆ ՀՈՍՔԱՅԻՆ ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐՈՒՄ
ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՕԼԻԳՈՄԵՐՆԵՐԻ ՖՐՈՆՏԱԼ ՊԵՐՈՑՈՒՄՆ ԱՐՈՄԱՏԻԿ
ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ**

Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Պ. Հ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Ա. Օ. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Խնդրի միաչափ հարցադրման ժամանակ ուսումնասիրվել է խողովակային ռեակտորներում էպօքսիդային օլիգոմերների պնդեցման ֆրոնտի տարածման դինամիկան՝ ելանյութերի և վերջանյութերի հոսքերի առկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ ամինային և էպօքսիդային խմբերի կոնցենտրացիաների հարաբերության արժեքների որոշակի միջակայքում՝ $A_1/E \leq 0.7$, ջերմաստիճանային պրոֆիլների տեսքը և կոնցենտրացիաները փոփոխվում են: Ի հայտ է գալիս երկրորդ շրջման կետը, որը բացատրվում է պնդեցման պրոցեսի հաջորդական-գուգափնտ ռեակցիաներով:

Ուսումնասիրվել է սկզբնական պայմանների՝ ամինի կոնցենտրացիայի և ջերմաստիճանի ազդեցությունը ռեակտորի օպտիմալ չափսերի և արտադրողականության վրա:

**FRONTAL HARDENING OF EPOXY OLIGOMERS WITH AROMATIC
AMINES IN ADIABATIC TUBULAR FLOWING REACTORS**

D. S. DAVTYAN, P. H. PIRUMYAN, A. O. TONONYAN and S. P. DAVTYAN

The dynamics of spreading frontal hardening of epoxy oligomers in tubular reactor at the presence of initial flowing substances and products of transformation has been observed in one-dimensional task. It has been shown, that in a certain interval, the ratio of amines to epoxy groups $A_1/E \leq 0.7$, profile structures of temperature and concentration have been changed. The second bent appears, which is explained by serial-parallel reactions of hardening process.

The influence of initial conditions - concentration of amines and initial temperature, on optimal dimensions and productivity of the reactor have been observed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чечило Н.М., Хвиливицкий Р.Я., Ениколопан Н.С. // ДАН СССР, 1972, т.204, №5, с. 1180.
- [2] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопан Н.С. // Физика горения и взрыва, 1974, т.10, №5, с. 643.
- [3] Алексанян Г.Г., Арутюнян Х.А., Боднева В.Л., Давтян С.П. // Высокомолекулярные соединения, 1975, т.17А, №4, с. 913.
- [4] Чечило Н.М., Ениколопан Н.С. // ДАН СССР, 1976, т.230, №1, с. 160.
- [5] Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. // ДАН СССР, 1977, т.232, №2, с. 379.

- [6] Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А. // Успехи химии, 1984, т.53, №2, с. 251.
- [7] Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // ДАН СССР, 1985, т.279, №4, с. 909.
- [8] *Pojman J.A.* // J. of the American Chem. Soc., 1991, №113, p. 5655.
- [9] *Savostyanov V.S., Kristkaya D.A., Ponomarev A.N., Pomogailo A.D.* // J. Polym. Sci., Part A; Polym. Chem., 1994, v.32, p. 1201.
- [10] *Pojman J.A., Willis J.* // J. of Polymer. Sci., Part A; Polym. Chem., 1995, №33, p. 643.
- [11] *Pojman J.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M.* // J. of the American Chem. Soc., Faraday Transactions 1996, №92, p. 2824.
- [12] *Volpert Vit., Volpert Vl., Ilyashenko V.M., Pojman J.* // Chemical Engineering Sci., 1998, №53, p. 1655.
- [13] *Fortenberry D.I., Pojman J.A.* // J. of Polymer Sci., Part A; Polym. Chem., 2000, №3, p. 1129.
- [14] *Davtyan S.P., Hambartsumyan A.F., Davtyan D.S., Tonoyan A.O.* // European Polymer Journal, 2002, №38, p. 2423.
- [15] *Narahan S.Pujari, Avinash R. Vishwakarma, Mayuresh K.Kelkar, Sttrendra Ponrathnam* // e-Polymers, 2004, №049, p. 1.
- [16] *Bidali S., Ducrot A., Mariani A., Rustici M.* // e-Polymers, 2005, №044.
- [17] Бостанджиян С.А., Боярченко В.И., Жирков П.В., Зиненко Ж.А. // Ж. прикладной механики и техн. физики, 1979, №1, с. 130.
- [18] Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Давтян С.П. // ДАН СССР, 1987, т.293, №5, с. 1155.
- [19] Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // Физика горения и взрыва, 1988, №6, с. 77.
- [20] Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // Физика горения и взрыва, 1989, №1, с. 27.
- [21] Бостанджиян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П. // Теоретические основы химической технологии, 1989, т.307, №4, с. 340.
- [22] *Davtyan S.P., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Radugina A.A., Savchenko V.I., Abrosimov A.F.* // Polymer. Sci., 1999, Part A, v.41, №2, p. 138.
- [23] *Davtyan S.P., Davtyan D.S., Tonoyan A.O., Radugina A.A.* // Polymer. Sci., 1999, Part A, v.41, №2, p. 147.
- [24] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Davtyan D.S., Savchenko V.I.* // Polymer. Sci., 1999, Part A, v.41, №2, p. 153.
- [25] Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №3, с. 72.
- [26] Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолекулярные соединения, 1974, т. 16А, №9, с. 2115.
- [27] Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолекулярные соединения, 1975, т. 17А, №2, с. 289.
- [28] Давтян С.П., Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 29А, №12, с. 2726.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №3, 2007** Химический журнал Армении

УДК 541.623+541.27

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ПРОТОТРОПНОЙ ТАУТОМЕРИИ

А. В. МХИТАРЯН, Р. Ф. ПАПОЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 V 2006

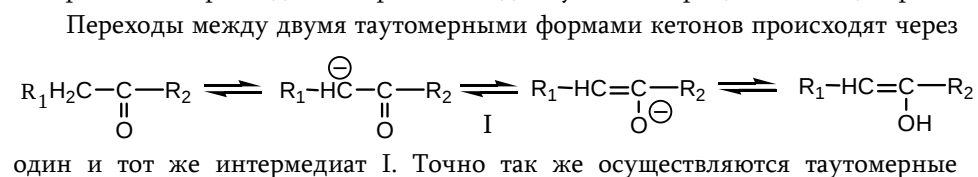
На базе ранее выявленных нами принципов определения главных таутомеров шестичленных гетероароматических соединений создана теория прототропной таутомерии. Основные положения этих принципов остаются неизменными и для всех других таутомерных веществ. Поэтому главные таутомеры и другие истинные таутомерные формы любого соединения определяются без привлечения результатов его экспериментальных или теоретических исследований. В предложенной теории прототропной таутомерии впервые даны точные определения понятий “таутомерия” и “таутомерные формы”. Исходя из этого показано, что некоторые явления структурной изомерии ранее были ошибочно отнесены к различным типам таутомерных превращений, т.к. в то время не было четкого определения явления таутомерии. Понятие “таутомерные формы” исходит из теории прототропной таутомерии, в частности из принципа определения главных таутомеров данного соединения. Эта теория позволяет выделить из множества всех структурных изомеров любого соединения те структуры, которые должны называться его главными таутомерами и другими истинными таутомерными формами. Основные положения теории прототропной таутомерии можно применить к исследованию потенциальной реакционной способности данного соединения, т.к. наряду с определением его главных таутомеров дается также и качественная оценка разности энергий между ними. Показано, что с помощью этой теории выявляются как потенциальная реакционная способность, так и механизмы некоторых реакций замещения и перегруппировок представителей различных рядов органических соединений.

Библ. ссылки 15.

Явление таутомерии известно с конца девятнадцатого века, однако до сих пор нет ни одного четкого определения ее природы и сущности. Некоторые исследователи полагают, что между явлениями изомерии и таутомерии не

существует никакой резкой границы [1]. Однако термин “таутомерия” в соответствии со смыслом этого греческого слова может применяться только к обратимой изомерии между двумя и более структурными изомерами одного и того же соединения. Поэтому взаимные превращения двух веществ, являющихся устойчивыми изомерами, например, винилуксусной и кротоновой кислот в горячем щелочном растворе [1], нельзя относить к явлению таутомерии. Все известные до сих пор определения таутомерии почти не отличаются друг от друга, и потому приведем только одно из них. Таутомерией называется смесь двух или нескольких структурных изомеров данного соединения, которые находятся в состоянии быстрого равновесия [2a]. Когда такое явление имеет место, происходит быстрый перенос атома от одной молекулы к другой и обратно, причем почти во всех случаях таким подвижным атомом является водород. В этом определении не содержатся характерные только для таутомерии особенности, которые могли бы отличить ее от другого подобного явления изомерии, и оно по сути является ошибочным. Скорость переноса атома от одной молекулы к другой и обратно не является характерной особенностью таутомерии, т.к. для некоторых веществ равновесие между их структурными изомерами устанавливается практически мгновенно, а для других – в течение нескольких недель [1]. При установившемся равновесии соотношение структурных изомеров данного соединения может изменяться под действием различных факторов. Например, на положение и скорость таутомерного равновесия сильное влияние могут оказать природа растворителей и катализаторы, и потому они для одного и того же вещества в различных средах будут существенно различаться. Но, самое главное, ни в одном из определений таутомерии не указан механизм, по которому структурные изомеры данного соединения должны переходить друг в друга. Поскольку наиболее важной особенностью любого химического превращения является его механизм, то можно считать, что какого-либо определения таутомерии до сих пор не было вообще.

Известно, что реакции галогенирования ацетона в щелочной среде протекают с участием ионов, а не нейтральных молекул. В результате отрыва протона от метильной группы ацетона образуется енолят-анион, который взаимодействует с ионом галогена, давая продукты [3]. Механизм таутомеризации кетонов в условиях катализа этой реакции основанием включает в себя медленную стадию образования амбидентного иона (I), который затем присоединяет протон по одному из его отрицательных центров:



переходы между двумя структурными изомерами любого другого соединения, содержащего в молекуле систему из трех атомов X, Y и Z, два из которых связаны двойными связями:



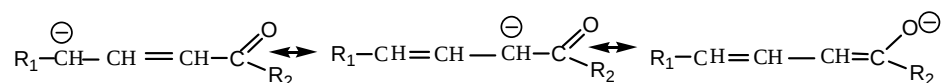
где X, Y и Z могут быть, например, атомами N, C и O, соответственно (лактам-лактимная таутомерия).

Почти во всех видах прототропной таутомерии переходы между двумя структурным изомерами данного соединения происходят с помощью 1,3-переноса протонов групп ХН и ZH к атомам Z и X, соответственно. При возможности последующего 1,3-переноса протона группы ZH к какому-нибудь другому атому будет образована третья таутомерная форма, которая таким же образом может переходить в четвертую и затем в последующие таутомерные формы данного соединения. Поэтому всякий другой 1,j сдвиг протона (j≠3) группы ХН, содержащейся в сопряженной системе из n двойных связей C=C или C=N, является последовательным 1,3-переносом протона группы ХН в ряду трех или более структурных изомеров данного соединения. Такие переходы могут происходить только через один и тот же интермедиат, образованный из исходной структуры данного соединения в результате отрыва протона от его группы ХН (X=O, NH, S, CH). Например, амбидентный ион (II), полученный из исходной структуры α,β-ненасыщенных кетонов, является общим для всех трех изомерных структур данного соединения:

IIa

IIб

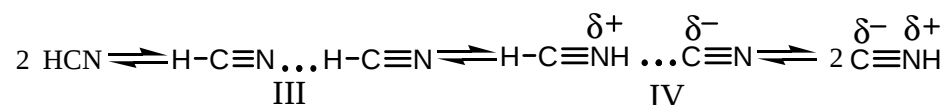
IIв



В зависимости от вклада резонансных форм IIa-в в электронную структуру этого иона будут получены устойчивые структурные изомеры данного соединения.

Из вышеизложенного следует, что одним из признаков таутомерии является 1,3-перенос протона между двумя или более структурными изомерами данного соединения. Однако главной особенностью таутомерии является механизм этой реакции, согласно которому, структурные изомеры любого соединения могут переходить друг в друга только через один и тот же интермедиат.

При так называемой таутомерии синильной кислоты или некоторых кислот фосфора ($>P(O)H \rightleftharpoons >P(O)H$) переходы между двумя их соответствующими изомерными структурами происходят с помощью 1,2-переноса протона. Эти

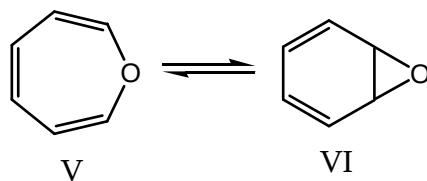


реакции в прямом и обратном направлении идут через разные ассоциаты, например:

Данная реакция протонного переноса осуществляется как переход от одного Н-комплекса (III) к другому (IV), причем движение протона по водородной связи требует преодоления некоторого активационного барьера. Поэтому положение равновесия между нитрильной и изонитрильной формами синильной кислоты зависит от положения и скорости установления равновесия между двумя разными Н-комплексами III и IV. Поскольку в переходах между двумя структурными изомерами как синильной кислоты, так и вышеуказанных кислот фосфора принимают участие разные интермедиаты, такие переходы следует отнести к явлению обратимой изомерии, а не к явлению таутомерии.

Валентной таутомерией называют взаимные превращения двух структур в результате перераспределения связей между их атомами. Такими структурами являются, например, оксепин (V) и бензолуксид (VI), которые существуют в равновесии при комнатной температуре [26].

В этой и других обратимых перегруппировках Коупа [26] превращения

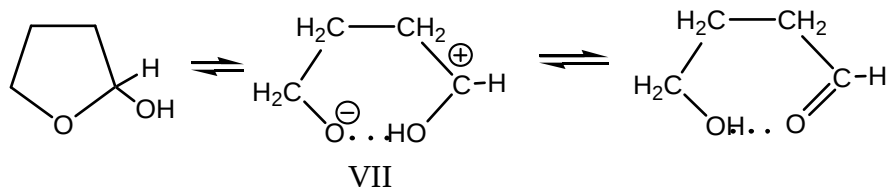


двух структур друг в друга происходят за счет электронных сдвигов в каждой из них, а не в результате образования общего интермедиата. Поэтому такие явления следует называть валентной изомерией, но не валентной таутомерией.

Таким образом, таутомерией называется явление обратимой изомерии, при которой структурные изомеры данного соединения переходят друг в друга через один и тот же интермедиат. Это определение справедливо для всех видов таутомерии независимо от природы мигрирующего атома между двумя изомерными структурами данного соединения.

Подвижное равновесие между ациклическим и циклическим изомерами некоторых соединений называется кольчато-цепной изомерией. Однако в этом особом виде прототропной таутомерии перенос протона происходит в интермедиате, а не между двумя изомерными структурами. При этом интермедиате,

который образуется из циклического и ациклического изомеров данного соединения, является не амбидентным ионом, а цвиттер-ионной формой. Например, в растворах γ -оксимасляного альдегида в равновесии с его циклической формой находится оксо-форма, переходы между которыми происходят через одну и ту же цвиттер-ионную форму (VII).



Факт существования таутомерных форм данного вещества в большинстве случаев доказывается спектральными методами или иногда исходя из его химической реакционной способности. Если данное соединение имеет возможность его изображения в виде трех или более изомерных структур, то, как правило, физические, химические, а иногда и расчетные методы исследования таутомерии не могут дать ответа на следующие вопросы:

1) Какие из этих структур имеют наибольшую вероятность реализации в растворах при комнатной температуре или в условиях катализа химических реакций данного соединения?

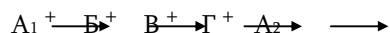
2) Какие из изображенных структур данного соединения могут находиться в равновесии друг с другом и все ли структуры данного множества могут называться его таутомерными формами?

Ответы на эти и многие другие вопросы дает теория прототропной таутомерии, которая создана на базе ранее выявленных принципов определения главных таутомеров (ОГТ) шестичленных гетероароматических соединений [4,5].

В основе принципов ОГТ любых моно-, ди- и тризамещенных пиридинов и диазинов лежит различие в электроотрицательностях гетероатомов X в одной, двух или трех группах XH (X=O, NH, S), содержащихся в их ароматической форме. Применяя системный подход к теоретическому исследованию таутомерии этих шестичленных гетероциклов, можно получить из ароматической формы A данного соединения одну или несколько последовательностей, членами которых являются его структурные изомеры. Каждый последующий член данной последовательности получается из предыдущего с помощью операции 1,3-переноса протона одной из групп XH методом итерации. Каждая последовательность, полученная из формы A любого шестичленного гетероцикла, ограничена двумя ее резонансными формами A₁ и A₂. Из формы A₁ всех монозамещенных и подавляющего большинства ди- и тризамещенных шестичленных гетероциклов можно

получить соответственно одну, две и три последовательности, каждая из которых состоит из пяти членов.

Обозначим знаками (+) и (-) направления 1,3-переноса протона группы ХН, содержащейся в форме А данного соединения, по часовой и против часовой стрелок, соответственно. Тогда единственную последовательность, которую можно получить из формы А₁ любого монозамещенного пиридина или диазина, представим в виде следующего сонаправленного вектора:



Выбор формы А₁ в качестве первого члена последовательности имеет существенное значение только в том случае, когда группа ХН, содержащаяся в форме А данного соединения, находится в α-положении к кольцевому атому азота. Тогда 1,3-перенос протона этой группы в одном из направлений (+) или (-) приведет к образованию формы Б, которая содержит в молекуле группу NH-C=X (X=O, NH, S). Такая форма Б, взятая в кавычки, названа таутомером “Б” [4]. Формы В и Г почти любого монозамещенного соединения содержат в цикле тетрагональный атом углерода. Поскольку в таутомере “Б” сопряженная система включает в себя все атомы кольца, форма Б данного шестичленного гетероцикла должна быть более устойчивой, чем его формы В и Г. Следовательно, главными таутомерами всех α-монозамещенных шестичленных гетероциклов должны быть их соответствующие формы А и Б.

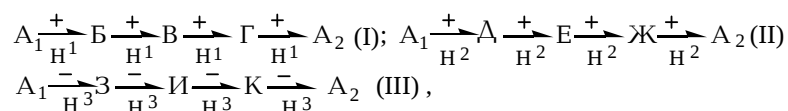
Выбор одной из резонансных форм А₁ или А₂ в качестве первого члена последовательности может быть произвольным, если группа ХН, содержащаяся в форме А данного соединения, не находится в α-положении к азоту кольца. Такие соединения должны существовать в растворах почти полностью в своей форме А, т.к. все остальные три формы Б-Г содержат в цикле тетрагональный атом углерода. Исключение составляют только замещенные в положении 4 пиридины: их главными таутомерами должны быть формы А и В, т.к. форма В содержит группировку NH-CH=CH-C=X, которая является винилом группы NH-C=X [5].

Положение равновесия между главными таутомерами данного α-замещенного шестичленного гетероцикла зависит от протонной подвижности в группах ХН, которая возрастает в ряду SH<NH<OH. Степень делокализации электронов азота в группе NH-C=X, которая содержится в таутомере “Б”, зависит от электроотрицательности гетероатома Х. Форма Б α-гидроксизамещенных шестичленных гетероциклов приобретает ароматический характер, т.к. связь C-N в ее амидной группе частично двоевязана. Поэтому разность энергий (ΔΔН) между формами А и Б данного α-гидроксизамещенного соединения должна быть малой. Однако слабый эффект делокализации в группе NH-C=X (X=NH, S), содержащейся в форме Б α-амино- и α-меркаптозамещенных пиридинов и диазинов, не может привести к

существенной стабилизации этой формы. Поэтому форма А всех таких соединений в газовой фазе и в растворах должна быть значительно стабильнее, чем их соответствующая форма Б.

Как было отмечено выше, из формы А подавляющего большинства ди- и тризамещенных пиридинов и диазинов можно получить соответственно две и три последовательности, каждая из которых содержит пять членов. Каждая последовательность получается из одной и той же формы А₁ данного соединения с помощью операции 1,3-переноса протона одной из его группы ХН, YH и ZH. Обозначим протоны этих групп символами Н¹, Н² и Н³, соответственно, и представим эти последовательности в следующем виде:

где направления 1,3-переноса протонов Нⁱ (i=1,2,3) произвольны и зависят



только от строения формы А₁ данного соединения.

Выбор формы А₁ в качестве первого члена этих последовательностей определяется возможностью образования из нее таутомера “Б”. Выбор последовательности, в которой будут содержаться главные таутомеры данного ди- или тризамещенного шестичленного гетероцикла, зависит от природы гетероатомов в группах ХН и YH или ХН, YH и ZH, соответственно. Если все эти группы будут одинаковыми, то главными таутомерами таких соединений должны быть их формы А и Б, т.к. последняя является таутомером “Б”, который может содержаться только в первой последовательности. При этом ΔН между формами А и Б данного ди- или тризамещенного шестичленного гетероцикла будет незначительной лишь в том случае, когда таутомерные заместители являются ОН-группой, а не группами NH₂ или SH. Все четыре структуры, являющиеся членами первой последовательности, в некоторых случаях могут быть реализованы, и потому они названы истинными таутомерными формами данного соединения. Из них только две структуры – формы А и Б могут быть установлены спектральными методами, т.к. концентрации двух других форм, как правило, должны быть очень низкими. Однако формы В и Г данного соединения могут реализоваться в условиях катализа его химических реакций, причем вероятность реализации этих форм для гидроксизамещенных шестичленных гетероциклов достаточно большая. Вероятность реализации всех других структур, являющихся членами остальных последовательностей, равна нулю [4]. Поэтому структуры Д-Ж являются квазиформами всех вышеуказанных дизамещенных шестичленных гетероциклов, а структуры Д-Ж и З-К – квазиформами всех таких же тризамещенных аналогов.

Во всех остальных случаях главные таутомеры и другие истинные таутомерные формы данного пиридина или диазина должны содержаться в той

последовательности, которая получена с помощью операции 1,3-переноса протона H^i ($i=1, 2, 3$), связанного с наиболее электроотрицательным гетероатомом. Если таким гетероатомом будет X, то главными таутомерами данного соединения будут его формы А и Б, а квазиформами – структуры остальных последовательностей. Если Y в группе YH является более электроотрицательным гетероатомом, чем X в группе XH, то главные таутомеры и другие истинные таутомерные формы таких дизамещенных пиридинов и диазинов должны содержаться во второй последовательности. В этих случаях главными таутомерами данного соединения будут формы А и Д, а его квазиформами – структуры Б-Г. Если в группах XH, YH и ZH наиболее электроотрицательным гетероатомом будет Y или Z, то истинные таутомерные формы таких тризамещенных шестичленных гетероциклов должны содержаться во второй и третьей последовательностях, соответственно. В первом случае главными таутомерами данного соединения будут формы А и Д, а квазиформами – структуры Б-Г и З-К, а во втором – формы А и З, а квазиформами – Б-Г и Г-Ж.

Все те ди- и тризамещенные шестичленные гетероциклы, которые не содержат какую-нибудь группу XH в α -положении к кольцевому атому азота в их форме А, будут существовать в растворах почти полностью в этой форме. Однако и в этом случае можно выявить последовательность, в которой должны содержаться истинные таутомерные формы данного соединения. Это будет та из последовательностей, которая получена из формы А данного ди- или тризамещенного шестичленного гетероцикла с помощью операции 1,3-переноса протона H^i , связанного с наиболее электроотрицательным гетероатомом.

Структуры, являющиеся членами одной и той же последовательности, находятся в равновесии друг с другом, т.к. каждая из них имеет возможность переноса протона H^i в направлении как (+), так и (-). Квазиформы, как и истинные таутомерные формы данного соединения, также находятся в равновесии друг с другом в пределах данной последовательности. Поскольку вероятность реализации любых квазиформ всегда равна нулю, следует разделить их от истинных таутомерных форм и лишь теперь привести определение последних.

Таутомерными формами любого органического соединения называются только те его структурные изомеры, которые находятся в равновесии друг с другом в пределах данной последовательности, полученной из той его четко определенной структуры, которая содержит группу XH при двойной связи. Наиболее стабильную структуру любого соединения в растворах и в твердом состоянии всегда можно выявить с помощью спектральных методов, и потому выбор его исходной структуры, из которой следует получить данную последовательность, является однозначным.

Достоверность принципов ОГТ шестичленных гетероароматических соединений подтверждена квантово-химическими расчетами теплот образования (ΔH) всех истинных таутомерных форм и всех квазиформ данного соединения. Такие расчеты, проведенные методом РМ-3 [6] для достаточно большого числа различных моно-, ди- и тризамещенных гетероциклов, находятся в полном соответствии с их принципами ОГТ. Поэтому можно утверждать, что основные положения этих принципов являются универсальными не только для всех других шестичленных гетероциклов, но и для любых других органических соединений.

Определение главных таутомеров и других истинных таутомерных форм данного соединения без привлечения результатов его экспериментальных или расчетных методов исследования имеет большое значение по следующим причинам.

1) Исходя из строения продуктов реакции данного соединения нельзя сделать однозначный вывод о реализации его таутомерных форм, т.к. выделенное соединение может оказаться продуктом перегруппировки другого соединения.

2) Если данное соединение можно изобразить в виде трех или более структурных изомеров, то некоторые из них не могут выявляться спектральными методами, т.к. они либо будут отсутствовать в его таутомерной смеси или их концентрации будут очень малы.

3) Расчетные методы исследования таутомерии органических соединений также не могут выявить все таутомерные формы данного соединения, если число его структурных изомеров является достаточно большим. Такие расчеты могут показать энергетическую выгодность квазиформ относительно одной или более истинных таутомерных форм. Поэтому расчеты ΔH всех структурных изомеров данного соединения или их части, выбранных бессистемно, не могут выявить его таутомерные формы. Например, расчеты ΔH шести структурных изомеров урацила показывают энергетическую выгодность квазиформы относительно некоторых его истинных таутомерных форм [7, 8]. При этом среди шести этих структур отсутствует одна из наиболее стабильных таутомерных форм урацила.

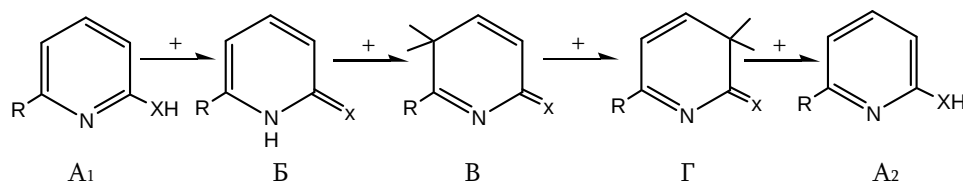
Следовательно, как экспериментальные, так и расчетные методы исследования таутомерии органических соединений не позволяют выделить из множества структурных изомеров данного соединения все его таутомерные формы. Теория прототропной таутомерии дает возможность однозначного определения двух наиболее стабильных и всех остальных таутомерных форм любого соединения. Принципы ОГТ шестичленных гетероциклов и всех других органических соединений остаются неизменными, несмотря на то, что заместители в основной структуре данного соединения и сольватационные эффекты могут изменить ΔH между двумя его главными таутомерами. При

такой возможности вторая по стабильности структура данного соединения в газовой фазе может оказаться доминирующей в растворах или образоваться в определенной среде в условиях катализа его химических реакций. Поэтому определение всех таутомernih форм любого соединения, в особенности двух главных таутомеров, и качественная оценка разности энергий между ними позволяют легко выявить его потенциальную реакционную способность.

Приведем несколько примеров применения теории прототропной таутомерии к исследованию потенциальной реакционной способности монозамещенных шестичленных гетероароматических соединений.

Согласно принципам ОГТ всех тех шестичленных гетероциклов, в которых группа XH не находится в α -положении к кольцевому атому азота, равновесие между двумя их соответствующими формами А и Б должно быть сильно сминуто в сторону формы А [4]. Поэтому такие соединения, существуя в газовой фазе и в растворах почти полностью в своей форме А, могут вступать в реакции, характерные для ароматических систем. Например, 5-гидроксипиримидин, для которого гидрокси-оксо таутомерия невозможна, подобно фенолу, может реагировать с азотной и серной кислотами, алкилироваться и ацилироваться, давая соответствующие продукты реакции.

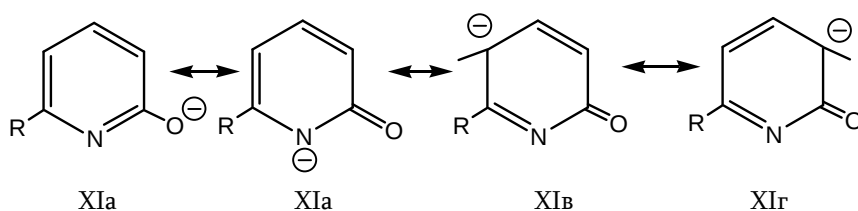
При обсуждении потенциальной реакционной способности α -замещенных (ОН, NH₂, SH) шестичленных гетероциклов необходимо учесть качественную оценку разности энергий между двумя главными таутомерами данного соединения, т.к. именно она определяет возможность реализации его таутомernih форм. Рассмотрим, например, применение теории прототропной таутомерии к исследованию потенциальной реакционной способности α -замещенных пиридинов (VIII-X). С этой целью сначала получим из их формы А₁ следующую последовательность:



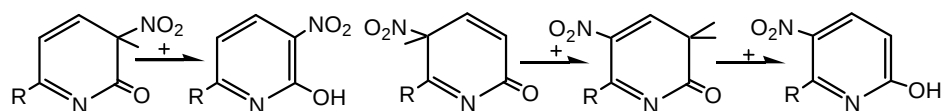
VIII: X=O; IX: X=NH; X: X=S

Согласно принципам ОГТ этих соединений, главными таутомерами каждого из них должны быть формы А и Б независимо от природы и положения заместителя R в кольце данного гетероцикла. При этом ΔH между формами А и Б соединений VIII должна быть незначительной, тогда как форма А соединений IX и X должна быть значительно стабильнее, чем их соответствующая форма Б [4]. Расчеты ΔH таутомernih форм А-Г незамещенного соединения VIII (R=H) в газовой фазе показывают, что его формы А и Б действительно являются наиболее стабильными, а форма Б лишь

на 0,16 ккал/моль менее устойчива, чем форма А [4]. Поэтому соединения VIII в растворах должны существовать минимум в двух таутомерных формах А и Б, причем одна из них в зависимости от природы растворителя будет преобладать, а их соотношение будет определять природа и положение заместителя R в кольце данного соединения VIII. Действительно, по спектральным данным в полярных растворителях преобладает форма Б, а в неполярных – форма А, и вместе с тем значительное влияние на положение таутомерного равновесия оказывают и заместители кольца [9]. Следовательно, соединения VIII могут алкилироваться и ацилироваться по азоту или по кислороду в зависимости от выбора реагентов и условий реакции или давать смесь обоих продуктов. Электрофильное замещение соединений VIII, сопровождающееся перемещением двойной связи, может происходить только через амбидентный ион (XI), который представим в виде следующего резонансного гибрида:



Ион XI, образованный из формы Б соединений VIII, будет атакован электрофилом, давая соответствующие продукты реакции. Форма Б этих соединений в полярной среде должна преобладать, и потому она может находиться в равновесии как с формой А, так и с одной из их соответствующих форм В или Г в зависимости от относительной стабильности этих форм. Если форма Г данного соединения VIII будет более устойчивой, чем его форма В, то вклад резонансной формы XIг в электронную структуру иона XI будет

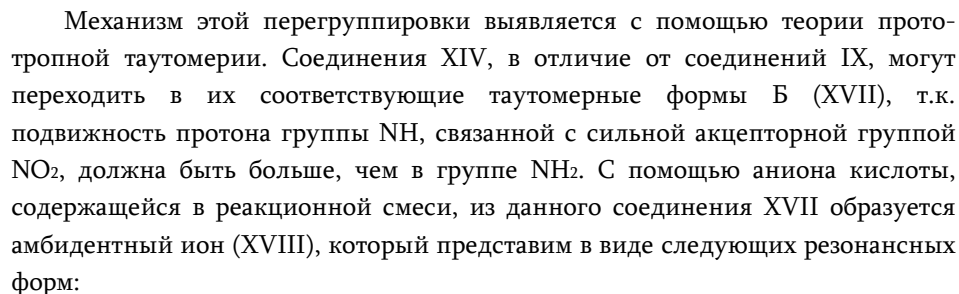


наибольшим. Поэтому электрофильная частица, в частности NO_2^+ , должна атаковать положение С-3 иона IX с образованием 3-нитросоединения (XII). В противном случае атака иона NO_2^+ по углеродному атому С-5 иона XI, полученного из формы В данного соединения VIII, приведет к образованию 5-нитросоединения (XIII). Относительную стабильность форм В и Г каждого из соединений VIII можно определить только с помощью расчетов ΔH всех четырех его таутомерных форм А-Г. Соединения XII и XIII являются интермедиатами в реакциях нитрования соединений VIII, т.к. они в результате их таутомеризации превратятся в более стабильные 3-нитро- или 5-нитро-2-гидроксипиридины, соответственно.

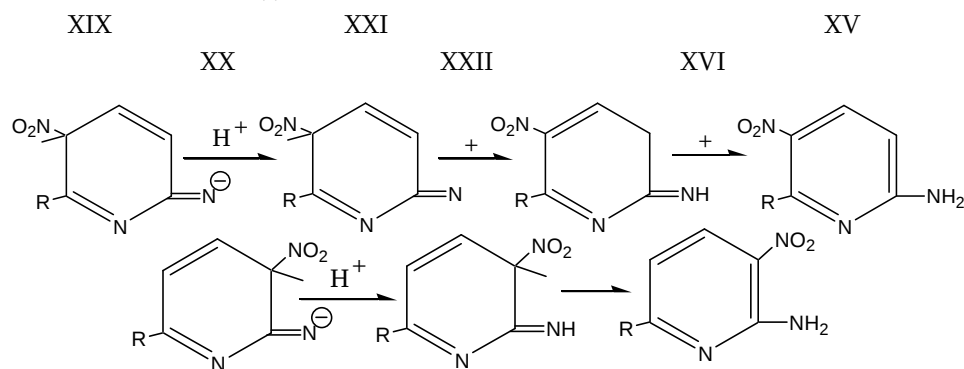
XII

XIII

Согласно принципам ОГТ соединений IX и X, равновесие между их главными таутомерами – формами А и Б, в значительной мере должно быть смещено в сторону формы А [4]. Действительно, расчеты ΔH таутомерных форм А-Г незамещенных соединений IX и X ($R=H$) в газовой фазе показывают, что их форма А относительно формы Б стабильнее на 16,46 и 17,29 ккал/моль, соответственно [4]. Поскольку каждое из соединений IX и X в растворах также будет существовать в своей форме А, амбидетный ион типа XI может образоваться только из нее, причем в присутствии сильных оснований. Следовательно, любые реакции замещения этих соединений приведут к получению их соответствующих N- или S- производных. Действительно, при нитровании соединений IX вначале образуются нитраминопиридины (XIV), которые потом под действием кислот перегруппировываются, образуя нитроаминосоединения XV и (или) XVI [9].



Присоединение протона кислоты к резонансным формам XVIIIa или XVIIIг приведет к возврату одного из исходных соединений XVII или XIV, соответственно. Однако возможность присоединения этого протона к двум другим резонансным формам XVIIIб и XVIIIв должна быть исключена, т.к. эти отрицательные центры иона будут атакованы более сильной электрофильной частицей NO_2^+ . Движущей силой такой атаки является наличие большого положительного заряда на азоте нитрогруппы, и потому ее миграция в положения С-5 и (или) С-3 иона XVIII должна быть предпочтительнее, чем присоединения протона к этим отрицательным центрам. Трансформация данного иона XVIII в новые два иона (XIX) и (XX) приводит к появлению отрицательного заряда на азоте остальной группы $\text{C}=\text{N}$. Присоединяя протон к этому отрицательному центру, ионы XIX и XX вначале образуют кинетические продукты перегруппировки (XXI) и (XXII), которые быстро превращаются в более стабильные соединения XV и XVI, соответственно:

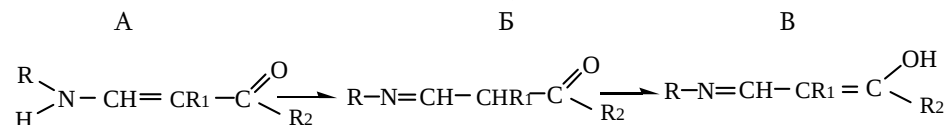


Следовательно, миграция группы NO_2 в положения С-5 и (или) С-3 соединений XIV происходит в соответствующем ионе XVIII, а не в каком-нибудь другом интермедиате, образованном в процессе реакции. Соотношение количеств соединений XV и XVI, которые могут получаться при перегруппировке данного соединения XIV, в основном зависит от электронного строения иона XVIII, т.к. оно определяет направление атаки иона NO_2^+ на его отрицательные центры у атомов С-5 и С-3.

Основные положения теории прототропной таутомерии остаются неизменными для всех других гетероароматических и любых алифатических, алициклических и гетероциклических соединений. Как и прежде, из той таутомерной формы данного соединения, которая содержит группу HN при двойной связи, следует получить последовательность с помощью 1,3-переноса протона этой группы. В отличие от шестичленных гетероароматических соединений, структуры, которые являются первым и последним членами этой последовательности, будут разными. Поэтому выбор исходной структуры данного соединения, из которой должна быть получена последовательность,

имеет существенное значение для определения его главных таутомеров и других истинных таутомерных форм. Неопределенность в таком выборе возникает только тогда, когда среди всех возможных структурных изомеров данного соединения имеются две или более структуры, каждая из которых содержит группу ХН при двойной связи. Поскольку из таких структур можно получить разные последовательности, необходимо сделать однозначный выбор исходной структуры данного вещества, из которой должна быть получена единственная последовательность. Такой выбор можно сделать, например, с помощью его ИК спектров, т.к. в них может содержаться только одна полоса поглощения валентных колебаний определенной группы ХН. Если в ИК спектре данного таутомерного вещества отсутствует полоса поглощения группы ХН, то в нем должна содержаться одна из полос поглощения какой-нибудь группы C=X (X=O, NH, S). Поэтому группа ХН в структуре одного из его главных таутомеров будет однозначно определена с помощью соответствующей группы C=X. После определения исходной структуры, из которой должна быть получена единственная последовательность, можно легко выявить потенциальную реакционную способность любого соединения.

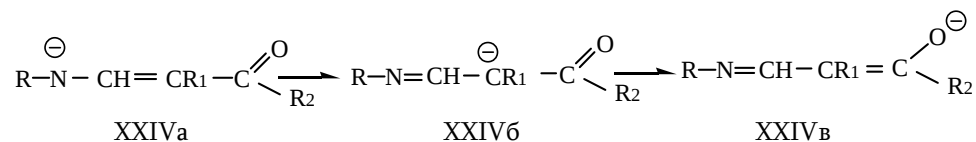
Определим, например, главные таутомеры β-аминовинилкетонов (XXIII) и затем выявим потенциальную реакционную способность и механизмы некоторых химических реакций. Эти соединения в растворах существуют главным образом в соответствующей кетонаминной таутомерной форме (А), несмотря на то, что теоретически они могут находиться еще в двух таутомерных формах – иминокетонной (Б) и иминоенольной (В) [10]. Последовательность, полученная из формы А соединений XXIII, имеет следующий вид:



Некоторые исследователи полагали, что формы А и В некоторых из соединений типа XXIII находятся в равновесии друг с другом, однако все попытки экспериментального доказательства существования формы В кончались неудачей [11,12]. Причина этой неудачи легко объясняется с помощью принципа ОГТ соединений XXIII, согласно которому, их главными таутомерами должны быть структуры первых двух членов вышеприведенной последовательности. Из вида этой последовательности следует, что форма А данного соединения XXIII может переходить в его форму В только через промежуточную форму Б, которая должна быть более устойчивой, чем форма В. В отсутствие сильного основания в растворах этого соединения форма В не может содержаться в таутомерной смеси, т.к. согласно его принципу ОГТ, равновесие между формами А и Б должно быть смещено в сторону более стабильной формы А. Действительно, расчеты ΔН таутомерных форм А-В

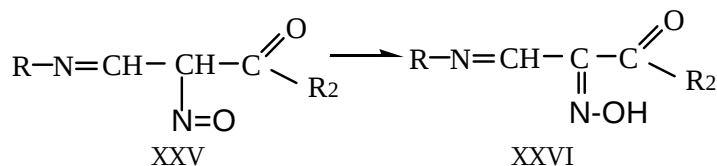
соединения XXIII ($R=R_1=H$; $R_2=CH_3$) подтверждают достоверность его принципа ОГТ и показывают, что $\Delta\Delta H$ между его формами А и Б равны 4,06 ккал/моль, тогда как $\Delta\Delta H$ между формами А и В составляет более чем 11 ккал/моль.

Реакции соединений XXIII с электрофильными реагентами должны протекать с участием амбидентного иона (XXIV), который также представим в виде гибрида его следующих резонансных форм:



В реакциях алкилирования соединений XXIII, содержащих алкильный заместитель у азота, лимитирующей стадией этой реакции должна быть стадия диссоциации алкилирующего субстрата RX с образованием ионной пары R^+X^- [2в]. Электронная плотность в форме А таких соединений должна быть сильно сдвинута в сторону кислорода, поэтому равновесие между их формами А и Б под действием противоиона X^- будет полностью смещено в сторону форм Б и В до взаимодействия катиона R^+ с нуклеофилом XXIV. В этом случае в зависимости от положения равновесия между этими формами ион XXIV может образоваться только из форм Б или В данного соединения XXIII, и потому продуктами его реакций алкилирования могут быть С- или О-производные. Алкилирование по азоту может происходить в форме А N-ацилированных соединений XXIII, в которых электронное смещение в сторону кислорода ослаблено из-за конкурирующего влияния ацильной группы на неподеленную пару электронов азота.

Условием протекания реакции нитрования или нитрозирования любых соединений типа XXIII является наличие в реакционной смеси электрофильных частиц NO_2^+ и NO^+ , соответственно. Под действием противоиона X^- , образующегося в этих реакциях, равновесие между формами А и Б соединений XXIII, содержащих алкильный заместитель R у азота, также будет сдвинуто в сторону их форм Б и В. Поскольку атака электрофильной частицы NO_2^+ или NO^+ в этом случае может происходить только по углеродному атому иона XXIV, продуктами реакций электрофильного замещения таких соединений XXIII могут быть только их С-производные. В отличие от продуктов реакций нитрования тех соединений XXIII, в которых заместитель у атома углерода является водородом, образующиеся в их реакциях нитрозирования кинетические продукты (XXV) будут таутомеризованы в более устойчивые оксимы (XXVI).



Литературные данные подтверждают выводы о потенциальной реакционной способности соединений XXIII, основанные на их принципе ОГТ. Действительно, эти соединения алкилируются либо по атому углерода, либо по кислороду [13], а в их реакциях нитрования и нитрозирования образуются соответствующие С-производные [14,15].

Таким образом, теория прототропной таутомерии позволяет выявить потенциальную реакционную способность и механизмы некоторых реакций замещения и перегруппировок любого вещества после применения его принципа ОГТ. Эта теория, как и всякая другая новая теория, нуждается в своем развитии. Сейчас уже известно, что принципы ОГТ некоторых ди- и тризамещенных пиридинов и диазинов имеют свои особенности, связанные с расположением и природой групп ХН, содержащихся в форме А данного соединения. Возможно, что свои особенности могут иметь также принципы ОГТ некоторых дизамещенных пуринов. Поэтому потенциальная реакционная способность вышеуказанных соединений может быть выявлена только после определения их главных таутомеров и других истинных таутомерных форм. Однако и в этих случаях основные положения теории прототропной таутомерии остаются неизменными.

ՊՐՈՏՈՏՐՈՊ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻԱՅԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԴՐՈՒՅԹՆԵՐԸ

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Ռ. Ֆ. ՊԱՊՈՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ավելի վաղ մեր կողմից հայտնաբերված հետերոարոմատիկ միացությունների գլխավոր տաուտոմերների որոշման սկզբունքների բազայի վրա ստեղծվել է պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսություն: Այդ սկզբունքների հիմնական դրույթները մնում են անփոփոխ նաև բոլոր ուրիշ տաուտոմերային նյութերի համար: Ուստի յուրաքանչյուր միացության գլխավոր տաուտոմերները և մյուս ճշմարիտ տաուտոմերային ձևերը որոշվում են առանց նրա փորձարարական կամ տեսական հետազոտությունների ներգրավման: Առաջարկված պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսության մեջ առաջին անգամ տրված է "տաուտոմերիա" և "տաուտոմերային ձևեր" հասկացությունների ճշգրիտ սահմանումները: Ելնելով դրանից ցույց է տրված, որ կառուցվածքային իզոմերիայի որոշ երևույթներ ավելի վաղ վերագրվել են տարբեր տիպի տաուտոմերային փոխարկումներին, քանի որ այն ժամանակ չկար տաուտոմերիայի երևույթի հստակ սահմանում: Տաուտոմերային ձևեր հասկացությունը բխում է պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսությունից, մասնավորապես, տվյալ

միացության գլխավոր տաուտոմերների որոշման սկզբունքից: Այդ տեսությունը թույլ է տալիս առանձնացնել յուրաքանչյուր միացության բոլոր կառուցվածքային իզոմերների բազմությունից այն կառուցվածքները, որոնք պետք է անվանել նրա գլխավոր տաուտոմերները և ուրիշ ճշմարիտ տաուտոմերային ձևերը: Պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսության հիմնական դրույթները կարելի է կիրառել տվյալ միացության պոտենցիալ ռեակցիոնունակության հետազոտման դեպքում, քանի որ նրա գլխավոր տաուտոմերների որոշման հետ միասին տրվում է նաև նրանց միջև էներգիաների տարբերության որակական գնահատումը: Ցույց է տրված, որ այդ տեսության օգնությամբ բացահայտվում են օրգանական միացությունների տարբեր շարքերի ներկայացուցիչների ինչպես պոտենցիալ ռեակցիոնունակությունը, այնպես էլ տեղակալման և վերախմբավորումների ռեակցիաների մեխանիզմները:

FUNDAMENTAL PROVISIONS OF THE PROTOTROPIC TAUTOMERISM THEORY

A. V. MKHITARYAN, R. F. PAPOYAN and A. A. AVETISSYAN

The prototropic tautomerism theory has been created on the base of the principles of the determination main tautomers of the six-member heteroaromatic compounds revealed by us earlier. The fundamental provisions of these principles remain invariable also for all other tautomeric substances. Therefore, the main tautomers and all other true tautomeric forms of any compound may be determined without involving the results of its experimental or theoretical investigation. The exact definitions of the “tautomerism” and “tautomeric forms” concepts have been given for the first time in the suggested prototropic tautomerism theory. It has been shown issuing from this that some phenomena of the structural isomerism have been wrongly referred earlier to the different types of the tautomeric transformations, since no clear definition of the “tautomerism” phenomenon existed at that time. The conception “tautomeric form” proceeds from the prototropic tautomerism theory, particularly from the principle of the determination main tautomers of the given compound. This theory allows to pick out those structures which must to be named its main tautomers and other true tautomeric forms among the multitude of the whole structural isomers of any compound. The fundamental provisions of the prototropic tautomerism theory may be applied to study potential reaction ability of the present compound so far as alongside with the determination of its main tautomers the qualitative evaluation of the energy difference between them may be given as well. It has been shown that both the potential reaction ability as well as the mechanisms of some substitution and rearrangement reactions of the representatives of the different series of organic compounds may be revealed with the help of this theory.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Реутов О.А.* Теоретические проблемы органической химии. М., МГУ, 1956, с.424.
- [2] *Марч Дж.* Органическая химия. М., Мир, 1987, т.1 с.95(а); т.4 с.199-206 (б); т.2, с.26 (в)
- [3] *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. М., МГУ, 2004, т.3, с.88.
- [4] *Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А.* // Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №1, с.21.
- [5] *Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А.* // Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №4, с. 31.
- [6] *Stewart James J.P.* // Comput.Chem., 1989, v.10, p.221.
- [7] *Katritzky R., Karelson M.* // J.Am.Chem.Soc., 1991, v113, p.1561.
- [8] *Мамарахмонов М.Х., Аширматов М.А., Шаходоятов Х.М.* // ХГС, 2001, №8, с.1082.
- [9] *Смит Д.М.* Общая органическая химия. М., Химия, 1985, т.8, с.15.
- [10] *Dudek G.O., Holm R.H.* // J.Am.Chem.Soc., 1962, v.84, p.2691.
- [11] *Кочетков Н.К., Домбровский Я.* // ЖОХ, 1956, т.26, №10, с.3081.
- [12] *Домбровская У., Пентин Ю.А., Домбровский Я., Тетевский В.М., Кочетков Н.К.* // Ж. физической химии, 1958, т.32, №1, с. 135.
- [13] *Meyers R.J., Reine A.H., Gault R.* // J.Ogr.Chem., 1969, v.34, p.698.
- [14] *Нейланд О.Я.* // Известия АН Латв.ССР, сер.хим., 1964, №5, с.577.
- [15] *Haas P.* // J.Chem.Soc., 1909, p.416.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 691.276.546.16:552

ВОЛОКНИСТЫЕ ФТОРСИЛИКАТЫ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД

Л. А. ХАЧАТРЯН

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

Поступило 26 VII 2006

Обобщены результаты экспериментальных исследований по твердофазовому синтезу волокнистых фторсиликатов из горных пород магниециально-силикатного состава: серпентинита (Сп), обожженного серпентинита (Спобож.), дунита (Дн), пироксениита (Пк), перидотита (Пд). Для этого исследованы реакционные смеси: Сп/или Спобож. - NaF-SiO_2 , Сп/или Сп обож. - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, Дн - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, Пк - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, Пд - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$ с добавками плавней (NaCl или Na_2CO_3) в концентрационной области составов, отвечающих Na-Mg-фторарфведсониту ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$), при 500-1100°C.

Рис. 4, табл. 4, библиограф. ссылок 21

Анизодесмические неорганические термостойкие полимеры из группы силикатов с ленточным строением кремнекислородного радикала – волокнистые амфиболы с общей кристаллохимической формулой $(\text{X}_{2-3}\text{Y}_5[\text{Z}_8\text{O}_{22}](\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$ (где X – одно- и двухвалентные катионы: Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Li^+ и др., Y – двух- и трехвалентные катионы: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др., Z – Si^{4+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и др.), в силу многофункциональности их свойств используются в ряде отраслей современной техники и промышленности, в том числе и в специальной технике в качестве конструкционных наполнителей во многих композиционных материалах на неорганической и органической основах. Композиты с волокнистыми силикатами применяются для изготовления коррозионно- и термостойких деталей, конструкционных частей, смазочных материалов и т.п. в автомобиле-, самолето-, судо- и ракетостроении, в производстве реактивных снарядов и космических кораблей и др. [1-4].

Возможность изоморфных замещений в различных структурных позициях этих силикатов служит основой для направленного изменения их свойств, т.е. для получения материалов с более высокими техническими характеристиками. Так, замещение гидроксильных групп (ОН)⁻ на фтор (F⁻) приводит к синтезу волокнистых силикатов, устойчивых при более высоких температурах. Одним из перспективных научных подходов усовершенствования методов получения волокнистых силикатов, в том числе асбестоподобных фторсиликатов, является их твердофазовый синтез в пирогенных условиях из горных пород. Для получения волокнистых фторсиликатов, в частности асбестоподобных амфиболов состава Na-Mg-фторарфведсонита ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$), были использованы горные породы магнезиально-силикатного состава.

Волокнистые фторсиликаты (ВФС) указанного состава получают твердофазовым синтезом (при 800-1050°C) с использованием исходных смесей, состоящих из химических реактивов (SiO_2 , MgO, MgF_2 , Fe_2O_3 , Na_2CO_3 , NaCl) и чистого минерала – родусита [4, 5].

В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных работ по твердофазовому синтезу ВФС состава Na-Mg-фторарфведсонита из реакционных смесей на основе горных пород: серпентинита, обожженного серпентинита, дунита, пироксенита, перидотита. Эта работа является частью исследований по синтезу ВФС в пирогенных условиях из местного сырья.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ использовали горные породы: Сп, Дн, Пк, Пд, а также серпентинит, обожженный при 700°C до постоянной массы (Сп_{обож.}), и реактивы Na_2SiF_6 , NaF, Na_2CO_3 , NaCl квалификации “х.ч.”. Горные породы применялись в виде тонкорастертых порошков (величина зерен (50 мкм).

Сп, Дн, Пк, Пд были исследованы методами микроскопического (табл.1), термического (дериватограф “ОД-103”), рентгенографического при комнатной и высокой температурах и химического анализов [6].

Фазовый состав продуктов переработки пород и полученные ВФС исследованы методами кристаллооптического, рентгеновского (“УРС-70” и дифрактометр “ДРОН-2”, CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр), термического, электронно-микроскопического (“Tesla BS-242”) и химического анализов.

Составы реакционных смесей рассчитывали исходя из формулы фторсиликата – Na-Mg-фторарфведсонита ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$) с переменным содержанием фтора. Были изучены реакционные смеси: Сп/или Сп_{обож.} – NaF- SiO_2 (I, II), Сп/или Сп_{обож.} – Na_2SiF_6 - SiO_2 (III, IV), Дн – Na_2SiF_6 - SiO_2 (V), Пк – Na_2SiF_6 - SiO_2 (VI), Пд – Na_2SiF_6 - SiO_2 (VII). В составы смесей II, IV, V, VI, VII вводили в качестве плавня NaCl, а в составы смесей I и III – NaCl и Na_2CO_3 в отдельности в количестве 10-30 масс. %.

Таблица 1

Минералогический состав исходных горных пород

Породы	Минералы	Содержание, %
серпентинит	серпентин (антигорит) моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг) магнетит	~ 80 10-15 ~5-7
дунит	серпентин (хризотил, антигорит, ~5% хлорита) неизмененный оливин пироксены (и моноклинный) магнетит и хромшпинелид карбонаты	~40-45 ~40-45 ~5 ~3-8 ~2,0
пироксенит	серпентин (хризотил, антигорит, офит, ~5% хлорита) энстатит моноклинные пироксены (диаллаг, диопсид) магнетит	~40 ~5-10 40-50 ~5-7
перидотит	оливин (серпентинизированный, из которого ~10% неизмененный оливин) ромбический пироксен (энстатит) моноклинные пироксены (диаллаг, диопсид) магнетит (вторичный), хромшпинелид карбонаты	~70 15-20 ~5-10 ~3-5 ~1,5-2,5

Синтез ВФС осуществляли во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления с воздушной или восстановительной средой. Опыты проводили в тиглях с загрузкой реакционной смеси (шихты) в количестве 0,03-1,0 кг. Методика переработки пород в пирогенных условиях описана в работе [6].

Результаты и их обсуждение

Синтез ВФС осуществляли путем нагревания исходных смесей до 500-1100°C в течение 1-60 ч. Продукты переработки (синтеза) реакционных смесей представлены в основном массой спутанно-волокнистой текстуры с мономинеральной "щеткой" волокон фторамфибола на ее поверхности.

Исследование показало, что фазовый состав синтезируемых образцов, в том числе процент выхода ВФС (т.е. степень преобразования пород или содержание фторамфибола), морфология и размеры кристаллов фторсиликатов зависят от: а) природы и количества фторвводящих компонентов (NaF или Na₂SiF₆) и плавней (NaCl и Na₂CO₃) в состав смесей; б) температурно-временных условий процессов синтеза; в) дисперсного состояния и г) минералогического и химического составов исходных пород и др.

Содержание фтора в смесях изменялось при введении того или иного количества фторвводящего агента – Na₂SiF₆ (смеси III, IV, V, VI, VII), NaF (смеси I, II). Количество фтора варьировалось от 4,50 до 27,0 масс.%. Опыты

проводились при 900-920°C с экспозицией 48 ч. Результаты экспериментов показали, что: а) при использовании NaF (смеси I, II) степень преобразования во фторсиликаты Сп и Сп_{обож.} составляла 25-30 и 65-70%, соответственно. В этих опытах на поверхности продуктов переработки не удавалось получение равномерных и длинных волокон. Длина отдельных волокон в “щетке” составляла 1-3 мм; б) процесс переработки пород протекал более активно при использовании в качестве фторвводящего реактива Na₂SiF₆. При этом для получения продуктов с высоким содержанием тонковолокнистого фторсиликата в основной массе и хорошо развитой “щеткой” на поверхности оптимальное количество фтора в исходных смесях находилось в пределах от 7,00 до 13,50 масс.% (3-6 атомов фтора на формульную единицу (ф.ед.) амфибола) (рис. 1). При низком (≤ 2 атома на ф. ед.) и высоком (≥ 10 атомов на ф. ед.) содержаниях фтора амфибол кристаллизовался в виде толстых и призматических кристаллов. Тонковолокнистые кристаллы амфибола образовались при содержании фтора от 3-10 атомов на ф. ед. Механизм влияния природы фторвводящих компонентов на процессы синтеза ВФС в исследуемых смесях можно объяснить, по-видимому, разложением кремнефторида натрия параллельно с дегидратацией и дегидроксилированием пород Сп, Дн, Пк и Пд в ходе повышения температуры в смесях III-VII. Одновременно развивались процессы пирогидролита фторидов, способствующие появлению расплава (оксидно-солевого состава) и газовой фазы при сравнительно низких температурах ($\leq 400^\circ\text{C}$) в этих системах [6-10]. В смесях I и II газовая фаза пассивна, т. к. процесс дегидроксилирования Сп и Сп_{обож.} не совпадает с процессом гидролиза NaF во времени и по температурному интервалу, а также не соответствует условиям, при которых упругость пара HF-продукта пирогидролита NaF, в газовой фазе не достигает заметной величины [11- 14].

Проведенное исследование по изучению влияния характера и количества плавней (Na₂CO₃, NaCl) на процесс твердофазового синтеза ВФС показало: а) применение карбоната натрия приводит к сильному спеканию продуктов переработки, содержание фторамфибола в которых в виде толстопризматических кристаллов составляло ~30-40%; б) при использовании NaCl получены продукты, содержащие волокнистые асбестоподобные фторамфиболы. Доказано, что количество ВФС в продуктах переработки, полученных из исходных смесей, содержащих от 10 до 30 масс.% NaCl, составляло в среднем ~75-92%. Увеличение содержания плавня в смесях от 30 до 70 масс.% практически не влияет на степень преобразования пород во фторамфиболы, но существенно сказывается на морфологии кристаллов фторамфиболов: содержание волокнистых кристаллов уменьшается, в продуктах появляются игольчатые, тонко- и толстопризматические частицы этих минералов. При содержании NaCl в исходной смеси в пределах от 10 до 30 масс.% на поверхности продуктов переработки образуются тонковолокнистые кристаллы фторамфиболов длиной 2-5 мм (“щетка”). При более высоком

содержании плавня в смеси длина этих поверхностных частиц уменьшается и они приобретают игольчато-призматический габитус.

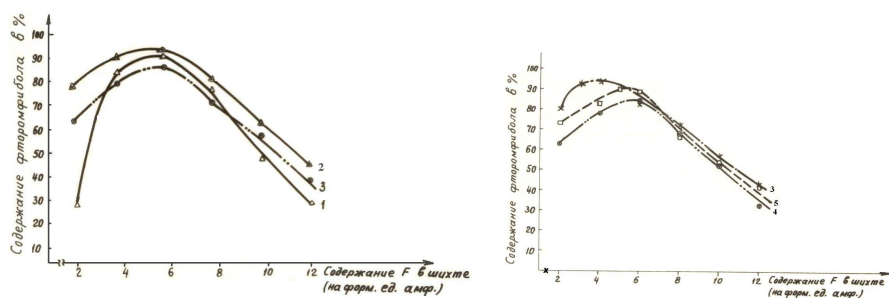


Рис. 1. Зависимость содержания волокнистых фторсиликатов в продуктах синтеза от содержания фтора в исходной смеси (атомов фтора на формульную единицу амфибола, $T=900-920^{\circ}\text{C}$, 48 ч): 1 – серпентинита, 2 – обожженного серпентинита, 3 – дунита, 4 – пироксенита, 5 – перидотита.

Мы полагаем, что рост кристаллов фторамфиболов в вышеуказанных условиях твердофазового синтеза осуществляется за счет питания из газовой фазы и тончайших прослоек расплава. Наличие NaCl в исходных смесях, вероятно, способствует образованию реакционноспособной жидкой фазы при сравнительно низких температурах ($\leq 450^{\circ}\text{C}$) и тем самым расширяет температурную область образования фторамфибола в сторону более низких температур. Избыток F^- и присутствие Cl^- повышают и перенос через газовую фазу путем образования ряда фтор- и хлорсодержащих промежуточных соединений (SiF_4 , HF , NaMgF_3 , MgSiF_6 , Na_2SiCl_6 и др.), т. е. активируют действие газовой фазы в интервале $400-900^{\circ}\text{C}$ в этих системах; способствуют возрастанию количества расплава ($\geq 500^{\circ}\text{C}$); оказывают модифицирующее действие, способствуя процессу расслоения в расплаве [6, 8, 15, 16]. Все это приводит к увеличению числа зародышей кристаллов фторамфиболов, возрастанию скорости их роста и подвижности ионов в расплаве, что проявляется в повышении степени преобразования пород в волокнистые фторсиликаты при сравнительно невысоких температурах $\sim 800-900^{\circ}\text{C}$. В смесях, содержащих в качестве плавня Na_2CO_3 , в интервале $400-850^{\circ}\text{C}$ преобладающая роль принадлежит расплаву [6, 16, 17]. При этом питание растущих кристаллов фторамфиболов осуществляется преимущественно из расплава, что способствует развитию более изометричных разностей частиц и понижению выхода фторамфиболов в продуктах синтеза.

Изменение зернового состава при использовании мономинеральной породы – Сп, влияет в основном на морфологию и размеры образующихся кристаллов, а при полиминеральной породе – Дн, наряду с морфологией и размерами частиц меняется также и выход фторсиликата в продуктах переработки. При использовании Сп с размером зерен $0,4-0,6 \text{ мм}$ в продуктах синтеза преобладают разволокненные агрегаты фторамфибола; при размерах зерен $0,4-0,09 \text{ мм}$ образуются игольчатые и призматические кристаллы;

уменьшение размер зерен $\leq 0,05$ мм способствует получению отдельных тонких волокон и игл. В продуктах переработки Дн при крупности зерен 0,4-0,09 мм, наряду с фторамфиболом, наблюдается образование фторхондротита ($\text{MgF}_2 \cdot 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$), что можно объяснить высоким содержанием минерала серпентина в этой фракции.

Для уточнения температурной области образования фторсиликатов переработка пород велась с исходными смесями, содержащими оптимальное количество фтора, в интервале 500-1100°C с экспозицией 48 ч. Исследование показало, что наиболее полное преобразование пород протекает в интервале ~850-950°C (рис. 2). Температура начала образования фторамфибола низка у пород, содержащих в значительном количестве ортосиликатов (Дн – смесь V; Спобож. – IV) и энстатита (Пк – VI; Пд – VII). Присутствие моноклинных пироксенов (диопсид, диаллаг) повышает температуру преобразования в фторамфибол (Пк – VI). Образование ВФС на поверхности продукта, полученного при переработке Дн (V), наблюдается начиная с 700-720°C, а при переработке смесей III, IV, VI, VII – только при 800-820°C. Повышение температуры до 850-950°C во всех смесях ведет к удлинению и утолщению волокон и игл как в “щетке”, так и в основной массе. При 1000-1100°C амфибол кристаллизуется в виде коротких игольчатых и тонкопризматических кристаллов.

Наиболее интенсивно процесс преобразования пород при 900-920°C протекает в течение 24-36 ч (рис. 3). Процессы практически заканчиваются при экспозиции 36-48 ч. Длина волокон при экспозиции от 1 до 6 ч изменяется от 0,01 до 0,4 мм. Дальнейшее увеличение времени переработки на 12-48 ч приводит к удлинению волокон в основной массе до 1 мм и на поверхности продуктов от 1 до 6 мм (до 20-25 мм).

С повышением температуры от 600 до 920°C и увеличением продолжительности процессов переработки этих пород от 1 до 48 ч (при 900-920°C) меняется соотношение количества расплава и газовой фазы в системах, а также их составы и свойства. В результате в продуктах переработки наблюдаются удлинение и утолщение волокон фторамфиболов (в результате появляются иглы), увеличение показателей преломления волокон и игл от $n_m=1,582$ до $n_m=1,618$. Эти изменения, по-видимому, можно объяснить: а) усложнением химических составов фторамфиболов (обогащением их Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} и др.), приводящих к их кристаллизации в виде более изометрических кристаллов [18, 19]; б) перекристаллизацией частиц фторамфиболов, образующихся из оливина, форстерита, энстатита и др., входящих в состав Дн, Спобож., Пк, Пд, при низких температурах и начальных стадиях процессов синтеза. Эти изменения свидетельствуют о том, что структуры фторамфиболов формируются в результате последовательной трансформации структур исходных и промежуточных соединений, и с повышением температуры протекает совершенствование кристаллической решетки этих фторсиликатов, которое заканчивается при ~850-950°C.

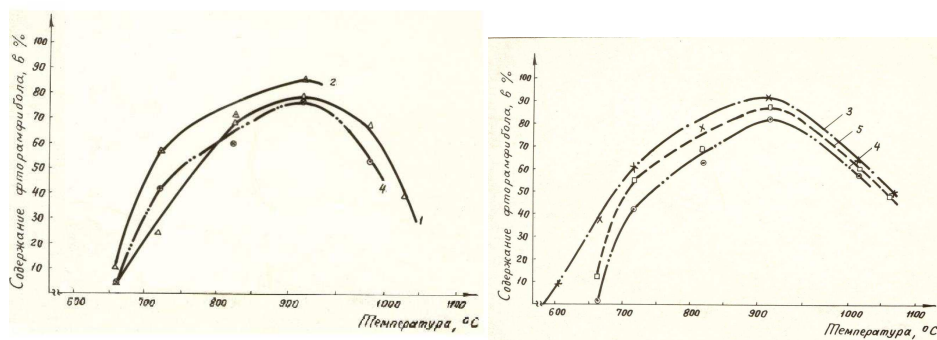


Рис. 2. Зависимость содержания волокнистых фторсиликатов в продуктах синтеза от температуры (48 ч): 1 – серпентинита, 2 – обожженного серпентинита, 3 – дунита, 4 – пироксенита, 5 – перидотита.

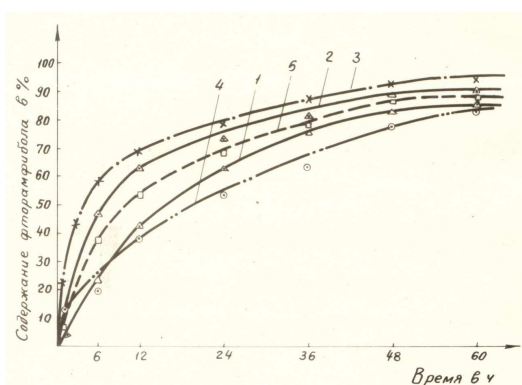


Рис. 3. Зависимость содержания волокнистых фторсиликатов в продуктах синтеза от продолжительности ($T=900-920^{\circ}\text{C}$): 1 – серпентинита, 2 – обожженного серпентинита, 3 – дунита, 4 – пироксенита, 5 – перидотита.

Эксперименты показали, что для получения продуктов с содержанием ~85-92% фторамфибола в виде волокнисто-игольчатой массы наиболее благоприятные условия следующие: введение фтора в состав исходных смесей с помощью Na_2SiF_6 и при содержании фтора в них от 7,0 до 13,0 масс.%, температура – 850-920°C, экспозиция от 36 до 48 ч, введение плавня в виде NaCl и при содержании его в исходных смесях 10-30 масс.%; дисперсность пород ≤ 50 мкм. Различие в оптимальных условиях преобразования пород во фторсиликаты, по-видимому, можно объяснить прежде всего их минералогическим составом. Последний влияет на нижнюю температуру области образования фторамфибола, интенсивность протекания процессов синтеза. Он также определяет максимальную степень преобразования пород во фторамфибол и требуемое для этого количество фтора в исходной смеси.

Способность к преобразованию пород во фторамфибол снижается в следующем ряду: Дн → Сп_{обож.} → Пд → Сп → Пк, а способность к превращению минералов, входящих в состав этих пород, в ВФС снижается в порядке оливин → ромбический пироксен → серпентин → моноклинные пироксены.

Дн (смесь V) легко трансформируется в ВФС, что обусловлено, вероятно, наличием в его составе большого количества оливина – $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. Последний при нагревании в присутствии фторидов и хлоридов при $\geq 600^\circ\text{C}$ разлагается на форстерит: $2\text{MgO}(\text{SiO}_2$, окись железа – Fe_2O_3 и SiO_2 (аморф.)) [6, 20], которые обладают повышенной реакционной способностью, что делает возможным образование фторамфибола при сравнительно невысоких температурах ($\sim 600^\circ\text{C}$) и меньших выдержках (~ 1 ч).

Высокая способность Сп _{обож.} (IV) к трансформации в ВФС, по-видимому, можно объяснить наличием в его составе более реакционноспособных промежуточных соединений (метасерпентин, форстерит, энстатит, SiO_2 , MgO), образующихся в процессе его обжига [6-8]. Для сырого Сп этот процесс начинает развиваться при температурах на $\sim 50\text{-}70^\circ\text{C}$ выше. Меньшая интенсивность сырого Сп (смесь III) к преобразованию во фторамфибол, вероятно, обусловлена несовпадением температурных областей процессов дегидроксилирования Сп и синтеза фторсиликата. Различие процессов преобразования Сп и Сп_{обож.} во фторсиликаты отчетливо проявляется при температурах до 800°C , а при оптимальной температуре переработки ($\sim 900^\circ\text{C}$) существенно меняется интенсивность этих процессов (рис. 3). По своему минералогическому составу Пд занимает промежуточное положение между Дн и Сп, отражающееся при процессе переработки на его поведении (рис. 3).

Из числа исследуемых пород наиболее низкой способностью к преобразованию во фторамфибол обладает Пк (смесь VI). Это обусловлено, по-видимому, высоким содержанием в его составе моноклинных пироксенов (диопсид, диаллаг), которые превращаются во фторамфибол при более высоких температурах. Однако следует отметить, что преобразование Пк и Пд начинается уже при $\sim 650^\circ\text{C}$ и протекает достаточно интенсивно до 750°C , что связано с наличием в их составе ромбического пироксена-энстатита. При этом фторамфибол образуется из родственного ему в структурном отношении энстатита. Последний в присутствии щелочных фторидов легко превращается во фторамфибол [6, 20].

Синтезированные образцы содержат $\sim 85\text{-}92\%$ фторсиликатов в виде волокнистых и тонкоигольчатых кристаллов. Длина последних в основной массе продукта составляет $0,1\text{-}1,0$ мм при толщине $0,01\text{-}5,0$ мкм. На поверхности этих продуктов в определенных условиях образуется мономинеральная “щетка” волокон фторсиликата длиной от 5 до $25\text{-}30$ мм при толщине $0,05\text{-}8,0$ мкм. Выход длиноволокнистого фторсиликата составляет $\sim 3\%$. Следует отметить, что длина волокон и выход длиноволокнистого фторсиликата ($>3\%$) в продуктах переработки повышается с увеличением массы исходной смеси.

По составу (табл. 2), структуре (табл. 3, рис. 4) и свойствам (табл. 4) синтезированные фторсиликаты относятся к Na- Mg-арвфедсонит-асбестам [4, 5, 21].

Таблица 2

Химический состав синтезированных волокнистых фторсиликатов

Химический состав, масс. %	1	2	3	4
SiO ₂	58,36	58,20	55,11	58,70
Al ₂ O ₃	0,30	1,25	2,10	0,68
Fe ₂ O ₃	3,08	2,83	6,05	3,83
FeO	0,05	0,12	Ñë,	0,05
Cr ₂ O ₃	0,20	0,08	0,40	0,16
MgO	26,31	28,00	20,15	25,10
CaO	1,86	0,88	1,59	0,87
Na ₂ O	7,12	5,83	11,39	7,10
H ₂ O ⁺	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	0,28	—	—	0,61
F	4,09	4,70	4,52	4,84
F _{уёâ} = O ²⁻	1,72	1,92	1,90	2,00
Σ	99,93	99,11	99,63	99,94

Кристаллохимические формулы:

1. Na_{1,90} Ca_{0,30} Mg_{5,40} Fe³⁺_{0,32} Fe²⁺_{0,006} Cr³⁺_{0,02} Al³⁺_{0,05} [Si₈O₂₂] (F_{1,8}O_{0,34})
2. Na_{1,55} Ca_{0,13} Mg_{5,70} Fe³⁺_{0,28} Fe²⁺_{0,02} Cr³⁺_{0,01} Al³⁺_{0,09} [Si₈O₂₂] F₂
3. Na₃ Ca_{0,24} Mg_{4,24} Fe³⁺_{0,67} Cr³⁺_{0,04} [Si_{7,71} Al³⁺_{0,35} O₂₂] F₂
4. Na_{1,90} Ca_{0,12} Mg_{5,10} Fe³⁺_{0,40} Cr³⁺_{0,01} Al³⁺_{0,11} [Si₈O₂₂] F₂

Примечание: 1 – образец, полученный из Сп; 2 – из Дн; 3 – из Пк; 4 – из Пд.

Таблица 3

Параметры кристаллической решетки и оптические константы
синтезированных волокнистых фторсиликатов

N п/п	Параметры кристаллической решетки				Оптические константы			
	a, E	b, E	c, E	β	N _g	N _p	N _g - N _p	угол погасания, град
1.	9,72	17,88	5,30	103°44'	1,615	1,600	0,015	24
2.	9,68	17,70	5,22	103°30'	1,594	1,583	0,011	24
3.	9,66	17,84	5,23	103°11'	1,618	1,600	0,018	24
4.	9,64	17,83	5,24	103° 7'	1,612	1,594	0,018	24

Примечание: Нумерация образцов та же, что и в табл. 2.

Таблица 4

Свойства синтезированных волокнистых фторсиликатов

Волокнистый фторсиликат из:	30 дней		Химическая устойчивость: потери массы (масс. %) после кипячения в теч. 4 ч		Адсорбция водяного пара асбестами: увеличение массы (при давлении паров воды воздуха 16.4 мм рт.ст) в масс.% после выдержки	
	температурный интервал разложения, °C	температурный интервал плавления, °C	HCl, уд.в.1.19	в 25% р-ре KOH	1 день	
серпентинита	980-1070	1180-1230	5,40	0,80	3,20	3,85
дунита	960-1000	1160-1180	–	–	2,40	2,70
перидотита	970-1050	–	4,75	0,80	3,00	3,60
Na-Mg-фтор-арфведсонита (из реактивов) [4]	940-1000	1000-1060	8,40	1,50	–	–
крокидолит [4,6]	550-700	800	8,0	–	–	–

Электронно-микроскопическое исследование показало, что микрокристаллы фторсиликатов представляют собой тонкие ленты, вытянутые по оси *c* (рис. 4).



Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография синтезированного волокнистого фторсиликата, полученного из серпентинита (18000х).

Приведенные в табл. 4 данные показывают, что синтезированные волокнистые фторсиликаты по своим свойствам не уступают лучшим сортам

природных волокнистых амфиболов [4, 6, 21]. Температура их разложения находится на $\sim 120-180^{\circ}\text{C}$ выше, чем природных и синтетических гидроксиламфиболов.

Таким образом, найдены оптимальные условия процессов твердофазового синтеза при $500-1100^{\circ}\text{C}$ волокнистых фторсиликатов из горных пород магнезиально-силикатного состава: серпентинита, обожженного серпентинита, дунита, пироксенита и перидотита. Применяя прекурсоры с различными химическими и минералогическими составами, синтезированы волокнистые фторсиликаты Na-Mg-фторарфведсонитового состава $(\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2)$ с различной степенью замещения: $\text{Na}^+(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}; \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}; \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+})$.

Показана высокая реакционная активность исследуемых смесей на основе пород, благодаря которой синтез этих фторсиликатов протекает при более низких температурах (ниже на $\sim 100-150^{\circ}\text{C}$) и менее длительно и др. С максимальным выходом ($\sim 92\%$) ВФС синтезирован из реакционной смеси на основе дунита, в составе которой в качестве галогенсодержащих компонентов применено сочетание Na_2SiF_6 и NaCl . С увеличением фактора масштабности в продуктах синтеза повышается выход ($>3\%$) длинноволокнистого фторсиликата. Выявлены некоторые особенности влияния минералогического состава горных пород, а также природы фторвводящих компонентов и плавней в состав реакционных смесей на физико-химические процессы, протекающие в этих смесях при их термообработке. Показано, что процессы преобразования указанных пород в волокнистые фторсиликаты носят топотаксический характер и представляют собой совокупность сложных физических и химических превращений в сочетании с заметной перекристаллизацией.

ԹԵԼԶԱՎՈՐ ՖՏՈՐՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻՑ

Լ. Ա. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Ամփոփված են հրաձին պայմաններում պինդ ֆազային սինթեզով մագնեզիումսիլիկատային բաղադրության լեռնային ապարներից (սերպենտինիտ (Սպ), թրծված սերպենտինիտ (Սպ թրծ.), դունիտ (Դն), պիրոքսենիտ (Պք), պերիդոտիտ (Պդ)) թելքավոր ֆտորսիլիկատների առաջացման պրոցեսների փորձնական հետազոտությունների արդյունքները: Na-Mg-ֆտորարֆվեդսոնիտի բաղադրությանը $(\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2)$ համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում $500-1100^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում ուսումնասիրվել են՝ Սպ / կամ Սպ թրծ. - $\text{NaF}-\text{SiO}_2$, Սպ / կամ Սպ թրծ. - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, Դն - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, Պք - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, Պդ - $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$ հալանյութերի (Na_2CO_3 , NaCl) հավելույթներով ռեակցիոն խառնուրդները: Լեռնային ապարները և նշված խառնուրդներից փորձից հետո ստացված նմուշները, ինչպես նաև ստացված թելքավոր ֆտորսիլիկատները (ֆտորամֆիբոլները) ուսումնասիրվել են բյուրեղօպտիկական, ռենտգենյան (սենյակային և բարձր ջերմաստիճաններում), թերմոգրաֆիկ, էլեկտրոնային մանրադիտակային, քիմիական անալիզի մեթոդներով: Կախված ապարների քիմիական և հանքաբանական բաղադրություններից սինթեզվել են Na

$\rightarrow \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}; \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}; \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ տարբեր աստիճանով տեղակալված Na-Mg-ֆտորաքվեդոնիտի բաղադրության թելքավոր ֆտորսիլիկատներ: Ցույց է տրված ապարներ պարունակող ելանյութների խառնուրդների բարձր ռեակցիոն ակտիվությունը, որի հետևանքով ֆտորսիլիկատների ստացման պրոցեսները ընթանում են ավելի ցածր ջերմաստիճաններում ($\sim 100-150^\circ\text{C}$), կրճատվում նաև այդ պրոցեսների տևողությունը և այլն: Առավելագույն ելքով թելքավոր ֆտորսիլիկատ ստացվել է դունիտ և որպես հալոգենապարունակող բաղադրիչներ՝ Na_2SiF_6 և NaCl զուգակցություն, պարունակող ռեակցիոն խառնուրդից: Բացահայտված են՝ ա) ջերմամշակման ընթացքում ընթացող ֆիզիկաքիմիական պրոցեսների վրա ապարների հանքաբանական բաղադրության, ինչպես նաև ֆտորներմուծող բաղադրիչների և հալանյութերի բնույթի ազդեցության որոշ առանձնահատկությունները. բ) նշված պայմաններում լեռնային ապարների թելքավոր ֆտորսիլիկատների վերափոխման պրոցեսները կրում են տոպոտակսիկ բնույթ և ներկայացնում են իրենցից բարդ ֆիզիկական և քիմիական փոխարկումների ամբողջություն՝ զուգակցված ակներև վերաբյուրեղացման հետ:

FIBROUS FLUORSILICATES FROM MINING ROCKS

L. A. KHACHATRYAN

The results of study concerning fibrous fluorsilicates (fluoroamphiboles) synthesis in the solid-phase under pyrogenic conditions from mining rocks with magnesium silicate composition such as serpentinite (Sp) and firing serpentinite (Sp_{fir}), dunite (Dn), pyroxenite (Px) and peridotite (Pd), are summarized. The following reactionary systems $\text{Sp} / \text{or } \text{Sp}_{\text{fir}} - \text{NaF} - \text{SiO}_2$, $\text{Sp} / \text{or } \text{Sp}_{\text{fir}} - \text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, $\text{Dn} - \text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, $\text{Px} - \text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$, $\text{Pd} - \text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{SiO}_2$ were investigated in the concentration field corresponding to Na-Mg-fluoroarphvedsonite compound ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$) and in the temperature range of $500-1100^\circ\text{C}$. The mining rocks, phase compositions of synthesis products and obtained fibrous fluorsilicates were studied by complex methods of crystalloptical, X-ray diffraction, thermal, electronic microscopical and chemical analyses. Depending on precursors chemical composition, fibrous fluorsilicates with Na-Mg-fluoroarphvedsonite compound ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$) and different degree of $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}; \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}; \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}; \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ replacements are obtained. It was demonstrated that the mixtures got on the background of Sp or Sp_{fir} , Dn, Px and Pd rocks possess a high reactivity. Owing to its high reactivity, the fibrous fluorsilicates can be synthesised at lower temperature (i.e., at temperatures $\sim 100-150^\circ\text{C}$) and the duration of the synthesis shortens. The maximum yield of the fibrous fluorsilicate was observed for the reaction mixture got on the background of dunite rock with the Na_2SiF_6 and NaCl compounds as halogen-containing components. Certain features of rock mineralogical composition, fluor-containing agents nature and flux (Na_2CO_3 , NaCl) compound effect on the physicochemical processes proceeding in the reaction mixtures were revealed in the course of their heat treatment. The processes of fibrous fluorsilicates formation from mining rocks are the sequence of complex chemical reactions in combination with structural transformations and recrystallization.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Steiner Fritz* // *Techica (Suisse)*, 1984, v.33, №24, p. 33.
- [2] *Li Kunrong* // *Feijinshu Kuang-Nen-Metal. Mines*, 1992, №4, p. 47.
- [3] *Ardelan I., Muteanu P., Sudrigean T., Bodog E., Fasakas E., Fasakas I.*, Пат. 88633, СРР. Опубл. 30.03.86, C04 B 25/00.
- [4] *Григорьева Л.Ф., Макарова, Т.А., Корыткова Э.Н., Чигарева О.Г.* Синтетические амфиболовые асбесты. Л., Наука, ЛО, 1975, 250с.
- [5] *Чигарева О.Г., Григорьева Л.Ф., Емельянова К.П.* О перекристаллизации природных амфиболов в синтетический фторасбест. ВИНТИ, №2675-71. Деп, Л., 1971, 17с.
- [6] *Хачатрян Л.А.* Автореф. дисс. "Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении" канд. хим. наук. Л., ИХС АН СССР, 1969, 189с.
- [7] *Велинский В.В., Павлов А.А.* // Доклады РАН, 2002, т.387, №6, с.797.
- [8] *Khachatryan L.A.* // *Glass Physics and Chemistry. MAIK"Nauk" Interperiodika*, 2004, v.30, №1, p. 67.
- [9] Фтор и его соединения / под ред. Дж. Соймоса. М., ИЛ, 1953, 510с.
- [10] *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганические соединения. М., Госхимиздат, 1956, 361с.
- [11] *Белоусов В.И., Сидоров Л.Н., Акишин П.А.* Масс-спектрометрическое исследование системы NaF-MgF₂, NaF-BeF₂ М., ВИНТИ, N 1299-69, Деп. 1969. Рус.
- [12] *Торопов Н.А., Сычев М.М., Алексеева З.Д.* Исследования в области технологии силикатов, Л., 1965, с. 23.
- [13] *Харитонов В.П., Демидов В.В., Можева И.О., Тесленко В.В., Раков Э.Г.* // Журнал прикладной химии РАН, 1982, т.27, вып. 10, с.2687.
- [14] *Deadmore D.L., Machin J.S., Allen A.W.* // *Amer. Ceram. Soc.*, 1961, №14, p.165.
- [15] *Истомин С.П.* // Журнал прикладной химии РАН, 1980, т.53, №6, с.1201.
- [16] *Когарко Л.Н., Кригман Л.Д., Шарудико Н.С.* // *Геохимия*, 1968, 8, с.948.
- [17] *Загудаев А.М., Коган Б.С., Леонтьева И.А., Штейнброх Т.Я., Солнцева Н.А., Устьянцева Т.А.* // Матер. "7 Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов, Душанбе, 9-11 окт., 1984", М., 1984, с.133.
- [18] *Чесноков Б.В.* // Записки Всес. минерал. общ.-ва, 1966, ч.95, вып. 4, с.453.
- [19] *Годовиков А.А.* Введение в минералогию. Новосибирск, Наука, СО, 1973, 232с.
- [20] *Koltermann M.* // *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 1965, bd 42, hf 10, p.373.
- [21] *Hodgson A.A.* Fibrous silicates. London, W.C.I. Lecture series, 1965, №4, 46p.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА И АРГОНА
НА Ag-МОРДЕНИТЕ, ПОЛУЧЕННОМ ИЗ ПРИРОДНОГО МОРДЕНИТА
ШИРАКА

Փ. Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 1 XI 2006

В работе объемным методом исследована адсорбция кислорода и аргона на Ag-мордените, полученном из природного морденита Ширака. Показано, что кислород значительно больше адсорбируется, чем аргон. Оценены размеры пор Ag-морденита, которые оказались меньше, чем кинетический диаметр аргона, и больше, чем кинетический диаметр кислорода, чем и объясняется большая величина адсорбции кислорода по сравнению с аргоном.

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

Значение и применение чистого аргона в промышленности все более возрастает в связи с развитием таких отраслей как атомная и криогенная техника, машиностроение, светотехника и производство полупроводников. Применение криогенной адсорбционной очистки аргона от кислорода позволяет в сравнении с каталитическим гидрированием снизить затраты на производство аргона, повысить его чистоту и исключить взрывоопасный процесс, связанный с производством и применением водорода [1, 2]. Однако широкого распространения этот метод не получил из-за сложной организации процессов охлаждения и нагрева адсорбентов при крупномасштабном производстве аргона. В этих процессах наиболее эффективно могут быть использованы адсорбционные установки, работа которых основана на селективном поглощении кислорода или аргона молекулярно-ситовыми адсорбентами в условиях изменения давления (PSA) при комнатной температуре [3, 4].

Молекулы аргона и кислорода имеют разные размеры. Кинетический диаметр молекулы кислорода $\sigma(\text{O}_2)=0,28$ нм, а аргона $\sigma(\text{Ar})=0,38$ нм [5]. Если бы удалось ионообменным способом получить цеолит с размером входных окон,

промежуточным между кислородом и аргоном ($0,28 < < 0,38$), то адсорбция аргона была бы затруднена, а кислорода не изменилась [6].

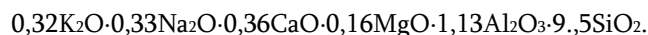
Размер входных окон цеолита может заметно уменьшаться в результате ионного обмена ионов натрия или кальция на более крупные одновалентные катионы (например Ag^+).

Цель настоящей работы состоит в исследовании адсорбции кислорода и аргона на природном и Ag-мордените Ширакского месторождения объемным методом [7,8].

Экспериментальная часть

Идентификация морденитов была проведена по их дифрактограммам. При рассмотрении дифрактограмм ширакского морденита видны отчетливые максимумы межплоскостных расстояний 0,448; 0,322; 0,288 нм, характерных для морденита [7, 9].

Химический анализ показал, что ширакскому мордениту можно приписать следующую оксидную формулу:



Для получения Ag-морденита (Ag/M) природный морденит обрабатывали раствором AgNO_3 . Перед испытанием все мордениты подвергались вакуумно-термической обработке при $t=450^\circ\text{C}$ и $p=10^{-3}$ Торр в течение 4 ч. Диаметр зерен 0,64-0,35 мм. Адсорбционные опыты проводили на объемной установке при 303 К [10].

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, на природном мордените Ar адсорбируется в 1,26 раз больше, чем O_2 , а на Ag-мордените протекает реверс. На Ag-мордените O_2 адсорбируется в 1,5 раза больше, чем Ar.

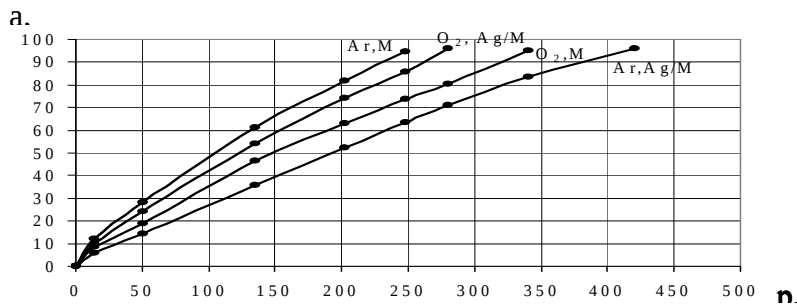


Рис. 1. Изотермы адсорбции O_2 и Ar на природном и Ag-мордените Ширакского месторождения, $T=303$ К.

Данные адсорбционных измерений трактовались в свете теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Изотерма адсорбции O_2 и Ar удовлетворяет двухчленному уравнению Дубинина-Радушкевича [5,6] (рис. 2)

$$a = \frac{W_{0n}}{b} e^{-0.434 \frac{B_n}{\beta_n^2} \left(T \lg \tau^2 \frac{P_k}{P} \right)^2} + \frac{W_{0m}}{b} e^{-0.434 \frac{B_m}{\beta_m^2} \left(T \lg \tau^2 \frac{P_k}{P} \right)^2}, \quad (1)$$

где W_{0n} и W_{0m} – предельные объемы адсорбционного пространства на катионах и при заполнении оставшегося после адсорбции на катионах адсорбционного пространства полостей цеолита ($см^3(г^{-1})$); a – адсорбция ($мл(моль(г^{-1}))$); b – коэффициент Ван-дер-Ваальса; $\tau = \frac{T}{T_k}$, T – абсолютная температура; T_k –

критическая температура; P_k – критическое давление адсорбируемого вещества; P – давление; B – константа; β – коэффициент афинности. Характеристическая энергия адсорбции [5, 6] равна:

$$E = 4.524 \sqrt{\frac{1}{B}} \quad (2)$$

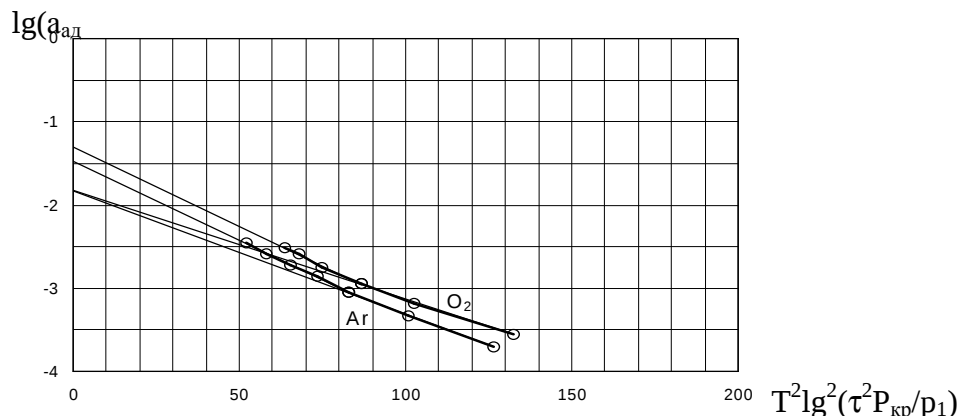


Рис. 2. Изотермы адсорбции O_2 и Ar на Ag^+M в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича.

Результаты адсорбционных измерений и характеристика адсорбции представлены в таблице.

Характеристика адсорбции O₂, Ar и N₂ на природном и Ag-мордените при разных давлениях

Адсорбат-адсорбент	W, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$		V · 10 ⁶ , град ²		E, кДж·моль ⁻¹		β	
	P>300	P<300	P>300	P<300	P>300	P<300	P>300	P<300
Ar, M	0,052	0,0165	2,37		12,41		0,68	0,84
N ₂ , M	0,052		2,37		12,41		1	
O ₂ , M	0,052	0,0165	2,37		12,41		0,7	0,81
Ar, Ag/M	0,028	0,0161	2	2,32	13,54	12,54	0,68	0,84
O ₂ , Ag/M	0,052	0,0161	2	1,49	13,54	15,63	0,7	0,81

Из приведенных данных видно, что при больших давлениях для O₂ предельный объем адсорбционного пространства для Ag/M остался без изменения, а для Ar уменьшился в два раза. Размеры окон малых полостей становятся меньше, чем кинетический диаметр аргона. При малых давлениях и для аргона, и для кислорода объем адсорбционного пространства остается без изменения. Характеристическая энергия при малых давлениях и для O₂, и для Ar увеличивается. Это изменение можно объяснить следующим образом.

Во-первых, характерное отличие иона Ag⁺ от других ионов состоит в том, что он восстанавливается при нагревании или под действием ультрафиолетового облучения. Таким образом, серебро в полостях цеолита находится в виде восстановленных атомов, которые, по нашему мнению, образуют наночастицы. Кислород имеет неспаренные электроны, которые взаимодействуют с наночастицами серебра и увеличивают адсорбцию. Ar не имеет неспаренных электронов, и поэтому не взаимодействует с наночастицами и адсорбция не увеличивается.

Второе объяснение состоит в следующем. Количество ионообменного серебра очень мало ($\omega(\text{Ar})=0,02\%$), размеры его также слишком малы, чтобы влиять на внутрикристаллическую структуру свободного объема. Однако серебро в виде наночастиц может распределяться так, чтобы замедлить или прекратить адсорбцию поглощаемых больших молекул (Ar) в полости цеолита [11, 12].

Нами ранее было показано [13], что адсорбция N₂ на Pd-мордените ($\omega(\text{Pd})=0,02\%$) почти в 10 раз больше, чем на природном мордените, что, по всей вероятности, также объясняется образованием наночастиц.

В последнее время теория Дубинина-Радушкевича (ТОЗМ) стала применяться для определения размеров микропор цеолитов по эмпирическому уравнению [14]:

$$\chi E_0 = \text{const}, \quad (3)$$

где χ – ширина микропор, E_0 – характеристическая энергия.

Измерив характеристическую энергию адсорбции по аргону на природном и Ag-мордените (табл.1), можно оценить размеры пор Ag-морденита по формуле (3):

$$\chi_{\text{Ag-M}} \cdot E_{\text{Ag-M}} = \chi_{\text{M}} \cdot E_{\text{M}}$$

$$\chi_{\text{Ag-M}} = \chi_{\text{M}} \frac{E_{\text{M}}}{E_{\text{Ag-M}}} = 0,39 \frac{12,41}{13,54} = 0,357 \text{ нм.}$$

Как уже указывалось, $\sigma_{\text{O}_2}=0,28\text{E}$ и $\sigma_{\text{Ar}}=0,38 \text{ нм.}$ Кислород, в отличие от Ar, может проникать в полости Ag-морденита, в результате чего объем адсорбционного пространства для аргона уменьшился ($W_0(\text{Ar})=0,028 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), а для кислорода остался без изменения – ($W_0(\text{O}_2)=0,052 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$).

Таким образом, Ag-морденит, содержащий $\omega(\text{Ag})=0,02\%$, с успехом можно применять для разделения смеси Ar и O_2 , для получения аргона из воздуха, а также для адсорбционной очистки аргона от кислорода.

ՇԻՐԱԿԻ ԲՆԱԿԱՆ ՄՈՐԴԵՆԻՏԻՑ ՍՏԱՅՎԱԾ Ag-ՄՈՐԴԵՆԻՏԻ ՎՐԱ ԹԹՎԱԾՆԻ ԵՎ ԱՐԳՈՆԻ ԱՂՍՈՐԲՅՈՒՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ֆ.Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Աշխատանքում հետազոտված է Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Ag-մորդենիտի վրա թթվածնի և արգոնի ադսորբցիան ծավալային մեթոդով: Ցույց է տրված, որ թթվածնի ադսորբցիայի մեծությունը զգալիորեն գերակշռում է արգոնի ադսորբցիայի մեծությունը: Գնահատված է Ag-մորդենիտի խոռչների չափսը, որը ավելի մեծ է, քան թթվածնի մոլեկուլների կինետիկական տրամագիծը, և ավելի փոքր, քան արգոնի կինետիկական տրամագիծը, որով և բացատրվում է թթվածնի ադսորբցիայի գերազանցումը արգոնի ադսորբցիայից:

OXYGEN AND ARGON ADSORPTION ON NATURAL AND AG-MORDENITE OF SHIRAK

F. H. GRIGORYAN

In this work, oxygen and argon adsorption on natural and Ag-mordenite of Shirak was investigated by the volumetric method. It was shown that argon adsorption on natural mordenite is higher than that of oxygen. However, the adsorption of the oxygen on Ag-mordenite considerably is higher than that of oxygen. Pore dimensions of Ag-mordenite is evaluated which turned out to be larger than the kinetic diameter of oxygen and lower than the kinetic diameter of argon which explains the higher rate of adsorption of oxygen with regard to argon.

Under the impact of temperature or ultraviolet radiation, Ag^+ ion tends to reduction. This character differs this ion from other ones. Thus, silver being in the zeolite's voids is present as reduced atoms, which, to our opinion, form nanoparticles. Oxygen has unpaired electrons which interact with silver nanoparticles and enhance adsorption. Argon has no unpaired electrons, so it does not interact with nanoparticles and hence, no enhancement of adsorption takes place.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Головки Г.А. Криогенное производство инертных газов. М., Машиностроение, 1983, 260 с.
- [2] Головки Г.А. Установки для производства инертных газов. Л., Машиностроение, 1974, с.221.
- [3] Helmut Springmann // AICHE Symp. Osikur Series, 1983, v.79, №224, p.120.
- [4] Ruthven D.M. // Microporous and Mesoporous. Mater., 1995, v.22, №4-6, p.537.
- [5] Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., Химия, 1976, с.511.
- [6] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М., Мир, 1976, с.781.
- [7] Челищев Н.Ф., Бернштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М., Недра, 1987, с.175.
- [8] Петросов Н.Х., Джрбашян Р.Л., Мнацаканян А.Х. Главнейшие месторождения цеолитов Армении. Ереван, 1999, Сед-Марсед, т.9, с.190.
- [9] Treacy M.M., Higgins J.B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites // Amsterdam-London-New-York-Oxford-Paris-Shannon-Tokio. ELSEVIER, 2001, 244.
- [10] Grigoryan F., Hambartsumyan A., Haroyan H., Karapetyan A. // 13th International Zeolite Conference, July, 8-13, 2001, Montpellier, France.
- [11] Barrer R.M., Benham J. W. // J.Chem.Soc., 1956, №8, p.2892.
- [12] Barrer R.M. // Brit. Chem. Eng., 1959, v.4, №5, p.267.
- [13] Grigoryan F., Grigoryan A., Hambartsumyan A., Haroyan H. // Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, July, 14-19, 2002, Tokyo, Japan.
- [14] Исириян А.А. Теоретические основы сорбционных процессов. // Материалы III Национального симпозиума. М., 1997, с.308.

**СИНТЕЗ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ КВАРЦИТОВ
НОРАВАНКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРМЕНИИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
УСЛОВИЯХ И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЕ В ВОЛЛАСТОНИТ**

К. Г. ГРИГОРЯН

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

Поступило 1 XI 2006

Исследован синтез гидрометасиликата кальция из кварцитов Нораванкского месторождения Армении в гидротермальных условиях и его превращение в волластонит.

Установлены оптимальные параметры синтеза: Ж:Т=7:1, температура 200°C, продолжительность опыта 4 ч. В качестве инициатора процесса были использованы коллоидный CaF_2 или КОН в количестве 1 или 2% по отношению к твердой фазе.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Благодаря своим химическим и физико-механическим свойствам волластонит находит широкое применение в промышленности [1,2].

Цель данной работы – синтез гидрометасиликата кальция из Нораванкского кварцита в гидротермальных условиях и его превращение в волластонит.

Экспериментальная часть

Кварцевые арены – это песчаники, содержащие более 95% β -кварца [3] с характерными линиями на рентгенограмме с $d/n=4,24; 3,35; 2,28; 1,98; 1,82; 1,38; 1,37; 1,19\text{Å}$ и эндоэффектом на термограмме при 575°C.

Опыты проводились в автоклаве емкостью 0,5 л, с электрическим подогревом, снабженным мешалкой (240 об/мин). Автоклав загружался измельченным кварцитом (-63 мк) и известковым молоком (130 г/л CaO), обеспечивая Ж:Т=7:1.

Химический состав (масс.%) кварцита и известняка Араратского месторождения приведен в табл. 1.

Химический состав кварцита и известняка

Наименование	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ппп
кварциты	96,0	0,02	0,17	1,70	0,96	0,77	0,03	0,02	0,05	0,05	< 0,10	0,08
известняк	0,98	–	0,04	0,38	53,34	–	–	–	–	–	–	43,75

Известковое молоко готовилось из обожженного при 950°C известняка Араратского месторождения. Опыты проводились при температуре 150 и 200°C в течение 4 ч. Соотношение CaO/SiO₂ = 0,85-1,00 при Ж:Т= 7:1. В качестве инициатора процесса были использованы CaF₂ или КОН в количестве 1 или 2%, соответственно, по отношению к твердой фазе, эффективность которых была установлена нами ранее [4]. Полученная после автоклава пульпа фильтровалась под вакуумом, осадок высушивался при температуре 100-150°C до постоянного веса. О полноте протекания реакции судили по количеству свободного CaO, определяемого этиленглицератным методом [5].

Идентификация продуктов синтеза проводилась дифференциально-термическим и рентгенофазовым анализами. Процесс дегидратации гидросиликата и его превращение в волластонит осуществлялся при температуре 960-1200°C [6].

В опытах без инициатора при 150 и 200°C дериватограмма образцов имеет эндоэффекты при 515 и 475°C, что указывает на образование гиленбрандита C₂SH, α-C₂SH и γ-C₂SH [7].

Данные термограммы подтверждаются рентгенограммой обожженного при 1200° гидросиликата (рис.2, кр.1). Интенсивные линии с d/n = 3,34; 2,85; 2,78; 2,74; 2,70; 2,61; 2,28; 2,18; 2,04; 1,97 Å принадлежат C₂S, линии с d/n = 3,51; 2,97; 2,35; 1,82 Е характерны для волластонита. Имеются линии с d/n = 4,21; 2,12; 1,54 Е, которые можно отнести к β-кварцу.

Результаты опытов с инициатором 2% КОН по отношению к твердой фазе представлены в табл. 2.

Там же приведены технологические параметры синтеза гидросиликата кальция (CSH).

Таблица 2

Технологические параметры синтеза CSH

Время, ч	Темп., °C	Продукт после автоклава				Продукт после обжига		C/S
		влажн. %	CaO _{св}	об. масса г/см ³	плот- ность, г/см ³	об. масса, г/см ³	плот- ность, г/см ³	
4	150	76,0	отс.	0,218	2,3555	0,325	2,7853	0,85
4	200	79,9	отс.	0,134	2,2159	0,130	2,5346	

Из таблицы видно, что при синтезе CSH в присутствии инициатора KOH CaO_{св} отсутствует, полученный продукт объемистый (после автоклава с влажностью до ~80%) и легкий с объемной массой 0,134 г/см³ при 200°C и 0,218 г/см³ при 150°C.

На рис. 1 представлены термограммы продуктов синтеза CSH при 150 (кр.1) и 200°C (кр.2). На термограмме гидросиликата (кр.1) эффект при 515°C отсутствует, имеется неглубокий расплывчатый эндоэффект при 460-480°C, что указывает на наличие образовавшегося в процессе синтеза двукальциевого силиката кальция α-C₂SH и γ-C₂SH. Свободный CaO в высушенном образце отсутствует.

С повышением температуры синтеза CSH до 200°C эффекты при 515 и 475°C, имеющиеся на термограмме ранее (при 150 и 200°C без инициатора) и указывающие на наличие следов C₂SH, в данном случае отсутствуют (рис.1, кр.2). Экзоэффект при 835°C соответствует образованию и кристаллизации волластонита.

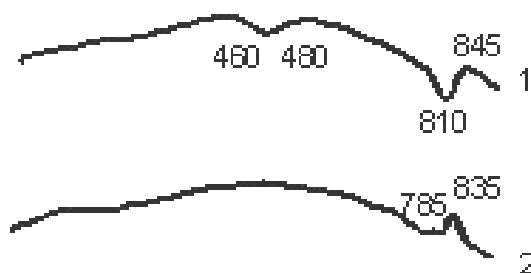


Рис. 1. Термограммы гидросиликатов, синтезированных при 150 (кр.1) и 200° (кр.2).

На рентгенограмме (рис. 2, кр. 2) продукта синтеза (волластонита) при 200°C основные линии с d/n = 3,82; 3,53; 3,31; 3,08; 2,96; 2,79; 2,46; 2,33; 2,17 и 1,83Å принадлежат β-волластониту.

Опыты с инициатором фтористым кальцием проводились при 200°C. Химический анализ продукта показал отсутствие свободного оксида кальция.

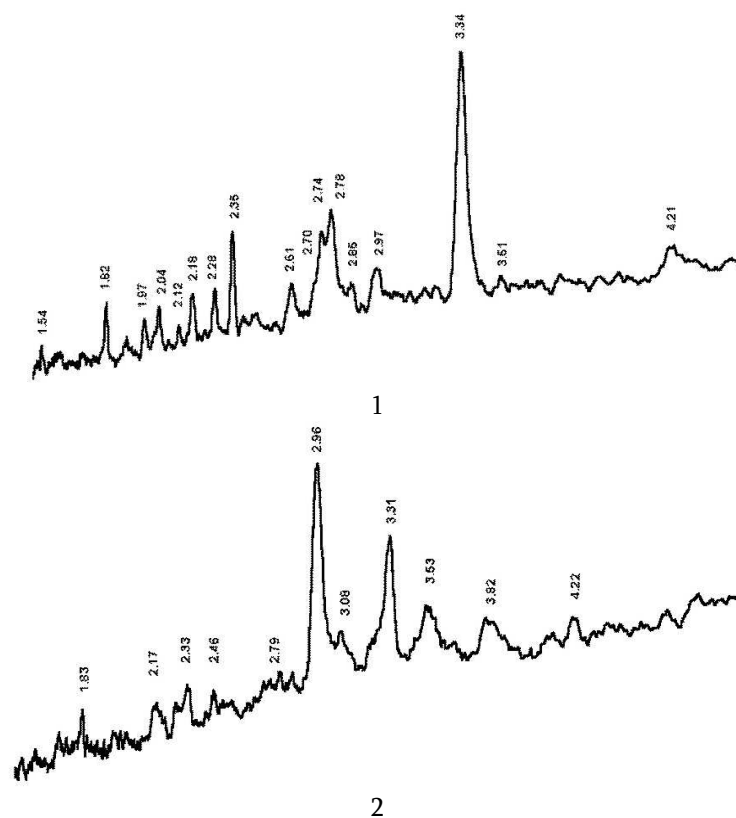


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированного волластонита.

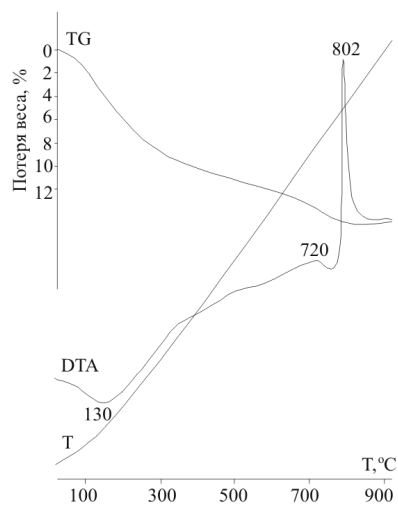


Рис. 3. Дериватограмма гидрометасиликата кальция.

Рентгенофазовый анализ показал, что образующийся гидросиликат представлен в виде одноосновного гидросиликата с характерными линиями $d/n=3,08; 2,79; 2,41; 2,03$ и

1,68E. Кривая ДТА (рис. 3) также подтверждает образование низкоосновного гидросиликата CSH. Экзоэффект при 802°C соответствует модификационному превращению CSH в волластонит.

Рентгенофазовый анализ обожженного метасиликата кальция показал присутствие характерных линий волластонита с $d/n=7,76; 3,85; 3,33; 3,17; 3,10; 2,98; 2,79; 2,73; 2,56; 2,48; 2,35; 2,31; 2,19; 2,03; 1,98; 1,92$ и $1,83\text{\AA}$.

Таким образом, показано, что повышение температуры опыта, степени измельчения кварцита и использование инициатора в процессе синтеза способствуют получению гидрометасиликата кальция из кварцита Нораванкского месторождения, практически не содержащего C_2SH , а его дегидратация приводит к получению волластонита.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՆՈՐԱՎԱՆՔԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ԿՎԱՐՑԻՏՆԵՐԻՑ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱ ՓՈԽԱԿԵՐՊՈՒՄԸ ՎՈԼԱՍՏՈՆԻՏԻ

Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալցիումի հիդրոմետասիլիկատի ստացումը Նորավանքի հանքավայրի կվարցիտներից հիդրոթերմալ պայմաններում և նրա փոխակերպումը վոլաստոնիտի: Հաստատված է սինթեզի օպտիմալ պայմանները՝ հեղուկ-պինդ հարաբերությունը 7:1, ջերմաստիճանը՝ 200°C, փորձի տևողությունը՝ 4 ժամ: Որպես փորձի խթանիչ օգտագործվում է կալցիումի հիդրօքսիդ՝ պինդ ֆազայի 2%-ի չափով, կամ կոլոիդ կալցիումի ֆտորիդ՝ 1%-ի չափով:

OBTAINMENT OF CALCIUM HYDROMETASILICATE FROM NORAVANK QUARTZITE DEPOSITS OF ARMENIA AND ITS FURTHER TRANSFORMATION TO WOLLASTONITE

K. G. GRIGORYAN

Hydrothermally, the obtainment of calcium hydrometasilicate from Noravank quartzite deposits and its further transformation to wollastonite is investigated. Optimized process parameters are as follows: solid-to-liquid ratio is 7:1, temperature is 200°C; duration is 4 h. Potassium hydroxide (at 2% vs. the solid phase) or colloidal calcium fluoride (at 1% vs. the solid phase) is added to enhance the process yield.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Дегтярь Е.П.* Волластонит / под ред. В.П. Петрова, М., Наука, 1982, с. 93.
- [2] *Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г.* // Арм. хим. ж., 1990, т. 93, №5, с. 296.
- [3] *Нисанян Г.Б.* Литология средне-верхнеполеозойских и трассовых отложений Арм.ССР. Изд. АН Арм.ССР. Ереван, 1986 г
- [4] *Григорян Г.О., Григорян К.Г., Мурадян А.Б.* //ЖПХ, 1997, вып.7, с. 1086.
- [5] *Бутт Ю.М., Тимашев В.В.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов. М., Высшая школа, 1973, с. 82.
- [6] *Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1981, 333 с.
- [7] *Торопов Н.А.* Химия силикатов и окислов. Л., Наука, 1974, с. 439.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №3, 2007 Химический журнал Армении

УДК 553.62+0,01.5; 666.112.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ КВАРЦИТОВ
В КВАРЦЕВЫЙ ПЕСОК**

**С. А. САГАРУНЯН, А. Г. АРУСТАМЯН, А. М. САРКИСЯН,
И. М. МАКАРЯН и А. С. САГАРУНЯН**

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

Поступило 17 VIII 2006

Исследованы химический состав кварцитов Гнишикского месторождения и процессы их переработки в кварцевый песок. На основании результатов проведённых исследований разработаны и внедрены технологии получения из указанных кварцитов технически и химически очищенных кварцевых песков.

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

В нашей республике отсутствуют залежи кварцевых песков. Ряд месторождений кварцитов имеет промышленное значение и большие запасы для получения кварцевых песков. Из них основными являются Гнишикское и Эртическое (Ехегнадзорская область), Урцское (Арагатская область), Гомшатехское (Сисиан), Степанаванское и др. С целью получения кварцевых песков нами были проведены исследования кварцитов указанных месторождений. Химическими, рентгенографическими, электронно-микроскопическими и физико-механическими анализами установлены их физико-химические свойства, состав и возможности выщелачивания из них красящих стекло элементов.

На основании данных литературы [1,2] мы пришли к выводу, что переработкой всех указанных кварцитов, а также кварцитов других месторождений [3,4] можно получить кварцевые пески для производства стекла, а также использовать их для других целей. Однако по показателям твердости, стабильности содержания кремнезема, а также по содержанию примесей существенно отличаются кварциты Гнишикского месторождения. Они массивные, имеют стабильно высокое содержание диоксида кремния, легко подвергаются механической обработке (дроблению и помолу), а из красящих

стекло элементов в них содержится только железо, которое при кислотной обработке в основном выщелачивается.

Нами проведены подробные исследования кварцитов Гнишиковского месторождения и возможные пути получения из них кварцевых песков.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследованию подверглись кварциты Гнишиковского месторождения. Взято пять проб из разных мест и глубин, химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав кварцитов Гнишиковского месторождения

Глубина взятой пробы, м	Содержание, масс. %							
	SiO ₂	R ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	п.п.п.
2	96,20	1,60	1,06	0,54	1,03	1,02	0,07	0,35
5	95,14	1,70	1,13	0,57	1,41	1,04	0,07	0,48
15	95,02	2,09	1,36	0,73	1,45	1,10	0,03	0,49
22	94,01	2,29	1,52	0,77	1,15	1,05	0,03	0,46
37	92,10	4,80	3,82	0,98	1,12	1,13	0,04	0,72

Из таблицы видно, что в зависимости от глубины скважины взятой пробы содержание диоксида кремния уменьшается, а содержание железа увеличивается.

По данным спектрального анализа, красящие стекло элементы (Cu, Mn, Co, Cr, Sn) почти отсутствуют, присутствует только железо. Наличие оксидов алюминия, кальция, магния и следов титана в основном не действует на светопропускание стекол. Они главным образом находятся в виде силикатов, которые почти не вступают в реакцию с кислотами и выщелачиваются незначительно. Наличие указанных элементов в кварцитах желательно, т. к. в шихту для варки стекол добавляют их соединения.

Рентгенографическое и микроскопическое исследования показали, что в кварцитах железо большей частью находится на поверхностях кристаллов диоксида кремния в виде оксида трехвалентного железа. Присутствует также двухвалентное железо (~0,02%), которое в основном находится в виде силиката.

Дериватограмма кварцита Гнишиковского месторождения, снятая на дериватографе “Паулик-Паулик-Эрдей” (нагрев 10°C в минуту) (рис.), показала, что на кривой ДТА в пределах температур от 275 до 500°C имеется растянутый

эндоэффект, который объясняется модификационными превращениями примесей, особенно гидроксида и оксида трёхвалентного железа. Эффект при 575°C связан с полиморфным превращением диоксида кремния. Для чистого кварца он тоже составляет 575°C [5]. Эффект при 695°C вызван полиморфным превращением примесей. Эндотермический эффект выше 1050°C объясняется появлением жидкой фазы.

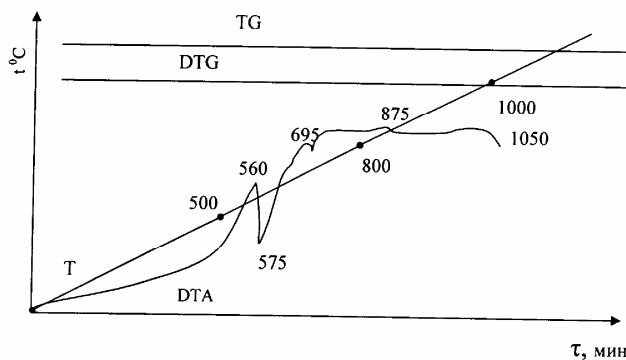


Рис. Дериwаtограмма кварцита Гнишиковского месторождения.

На основании результатов исследований разработана технология. На Опытном заводе ИОНХ НАН РА собрана полупромышленная установка по переработке кварцитов на кварцевый песок. По этой технологии кварциты Гнишиковского месторождения подвергаются двухстадийному дроблению, сначала на щековой (до размеров частиц 5 см), потом в конусной до размеров частиц 2,0-2,5 см дробилках. После конусной дробилки кварцит через тарельчатый питатель поступает в мельницу, где подвергается мокрому помолу до размеров частиц 0,8 мм. Выходящая из мельницы пульпа при соотношении Ж:Т=3:1 поступает в бак-репульпатор и оттуда центробежным песковым насосом через гидравлический классификатор и магнитный сепаратор – на площадку готового песка, снабженную сливной трубой. Слив суспензии подается в бассейн, где твердая фаза осаждается, а жидкая поступает в канализацию.

Исследования показали, что при помоле кварцитов со средним содержанием Fe_2O_3 0,54% после помола, гидравлической классификации и магнитной сепарации содержание Fe_2O_3 соответственно составляло 0,6 ; 0,34 и 0,26%. В полученном товарном кварцевом песке содержание диоксида повысилось с 96,2 до 98,6%. Соответственно снижается также содержание алюминия и некоторых других примесей.

При исследовании осажденной из сливных вод твердой фазы выяснилось, что она содержит до 89% SiO_2 , 4% Al_2O_3 и 2% Fe_2O_3 .

Так как в схеме переработки кварцитов на кварцевый песок предусмотрены также фильтрация и осаждение твердой фазы из суспензии, полученной

переработкой кварцитов (дробление, мокрый помол при соотношении Ж:Т=3:1, гидравлическая классификация, магнитная сепарация, фильтрация или декантация), возникает необходимость изучения также этих процессов. С этой целью из промытого от легкой и мелкой фракций кварцевого песка, гранулометрический состав которого приведён в табл. 2, была приготовлена суспензия при соотношении Ж : Т = 3 : 1 (условия мокрого помола).

Таблица 2

Гранулометрический состав кварцевого песка

Размеры частиц на сите, мм	0,8	0,4	0,315	0,25	0,2	0,16	0,125	0,1	0,063	0,05	-0,05
Содержание, %	1,5	2,0	4,0	7,5	7,5	19,0	16,0	13,0	11,5	9,5	1,2

Изучение процесса фильтрации проводили по методике [6] на элементе вакуум-фильтра. Определены константы фильтрации К и С, которые при вакууме 0,0263 МПа составляли $K=19000 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $C=7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2}$; при этом производительности фильтра составляли по фильтрату $V_{\text{ф}}=5,18$ и по осадку $V_{\text{ос}}=1,44 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ или $G_{\text{ос}}=1775 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. В конце фильтрации влажность осадка составляла 5,2%, высота осадка 14 мм.

Определена также скорость отстаивания твёрдой фазы. Показано, что ее отстаивание и уплотнение заканчивается в течение 6-7 мин.

Приведенные данные показывают, что получаемый кварцевый песок хорошо осаждается и фильтруется. Полученные по методике [7] результаты дают возможность рассчитать оборудование участков фильтрации и отстаивания песка из суспензии.

Опыты показали, что в легкую фракцию переходит 12-15% мелкого кварцевого песка (-0,3 мм), который может быть использован в качестве строительного материала, для литья деталей и других целей.

По разработанной технологии переработки кварцитов на кварцевый песок суспензия фильтруется, фильтрат направляется в узел мокрого помола кварцитов, а осадок поступает на склад.

По вышеизложенной схеме на Опытном заводе ИОНХ НАН РА смонтирована схема и налажено производство кварцевого песка с содержанием Fe_2O_3 0,25-0,34%. Производимый песок в основном используется для производства полупрозрачной бутылочной тары, девятиводного метасиликата натрия, жидкого стекла и др.

Несмотря на то, что производимый технический кварцевый песок имеет большой спрос, однако по содержанию железа он не пригоден для производства прозрачных стёкол и чистых силикатов. С целью более глубокого выщелачивания железа из полученного технического кварцевого песка были

проведены опыты по солянокислотной обработке песка. Выбор соляной кислоты диктуется соображением, что соляная кислота сравнительно дешевле, чем азотная и серная, она производится в республике; при ее применении технологическое оборудование можно легко защитить от коррозии гуммировкой. При переработке кварцевого песка растворами соляной кислоты она может вступать в реакцию с содержащимися в нём соединениями металлов, образуя хлориды соответствующих металлов.

Так как полученные при этом хлориды хорошо растворимы в воде, создаётся возможность их удаления из песка, особенно железа, имеющего красящее стекло свойство.

Исследованы процессы переработки кварцевого песка, полученного переработкой кварцитов Гнишиковского месторождения по вышеизложенной технологии, растворами соляной кислоты. Состав кварцевого песка, подвергнутого солянокислотной обработке, в масс. % приведён в табл. 3.

Таблица 3

Состав кварцевого песка

SiO ₂	R ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	п.п.п.
97,54	1,2	0,28	0,02	0,92	0,5	0,51

Определялась зависимость степени выщелачивания Fe₂O₃ от концентрации раствора соляной кислоты, температуры процесса и времени выдержки реакционной смеси. Доказано, что при их увеличении увеличивается степень выщелачивания.

Определены оптимальные условия выщелачивания Fe₂O₃, при которых его остаточное содержание в очищенных песках доводится до 0,03-0,05 масс.%. Такие пески пригодны для варки прозрачных стёкол, получения чистых силикатов и др.(ГОСТ 2251-77). Показано также, что скорость перемешивания реакционной смеси при одинаковых условиях опыта практически не влияет на скорость реакции. Исходя из этого предусмотрено проведение реакции при ламинарном движении пульпы в трёх последовательно присоединённых отстойниках Дорра, работающих противотоком.

На основании результатов проведённых исследований пришли к заключению, что в республике существует несколько месторождений кварцитов, которые по содержанию и стабильности кремнезема можно рекомендовать в качестве сырья для производства кварцевых песков. Разработаны технологии и внедрено в производство получение кварцевых песков двух сортов: а) технических (предварительно очищенных), которые получают дроблением и мокрым помолом кварцитов с последующей гидравлической классификацией и магнитной сепарацией получаемых при этом песков. Пески, которые содержали красящий стекло Fe₂O₃ от 0,27 до 0,34

масс.%, (более 1000 т), были использованы в качестве сырья для варки полупрозрачной бутылочной тары, производства девятиводного метасиликата натрия, жидкого стекла, различных силикатов и других; б) химически очищенных, которые получают солянокислотной переработкой полученных технических кварцевых песков. По разработанной и внедрённой технологии получено более 50 т песка, в котором содержание трехоксида железа составляет 0,03-0,05 масс.%. Эти пески используются для получения прозрачных стёкол и чистых силикатов.

ՔՎԱՐՑԻՏՆԵՐԻ ՎԵՐԱՄԵԿՈՒՄԻՑ ՔՎԱՐՑԱՅԻՆ ԱՎԱԶԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

**Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆՅԱՆ, Ա. Գ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ, Ա. Մ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
Ի. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ՍԱՀԱՐՈՒՆՅԱՆ**

Ուսումնասիրված են Գնիշիկի քվարցիտների քիմիական կազմը և նրանց վերամշակումից քվարցային ավազների ստացման պրոցեսները: Կատարված հետազոտությունների արդյունքների հիման վրա մշակվել և ներդրվել է նշված քվարցիտներից տեխնիկական և քիմիական մաքրված քվարցային ավազների ստացման տեխնոլոգիաներ:

THE STUDY OF PROCESSES OF QUARZITES CLEANING FOR QUARTZ SANDS PRODUCTION

**S. A. SAHARUNYAN, A. G. ARUSTAMYAN, A. M. SARGSYAN,
I. M. MAKARYAN and A. S. SAHARUNYAN**

There are no quartz sands deposits in Armenia. However, according to Armenian Geological Bureau, there are several deposits of quartzites which are abundant and have industrial importance.

The detailed investigations of some major quartzites' deposits are performed by various analytical methods. On the base of these researches and implications made by different authors we have concluded that quartz sand can be obtained from a few deposits. Among them, the quartzites of Gnishik deposit (Eghegnadzor district) are most suitable due to their constancy in silicon dioxide content, hardness, impurities level and availability.

They have the microhardness of $680 \pm 20 \text{ kg/mm}^2$. As coloring impurities they content in general iron trioxide which is located mainly on the surface of silicon dioxide crystals and can be leached by acid treatment.

On the base of results of performed investigation the technology of quartz sand production from quartzites is elaborated and introduced into practice. According to this technology, after crushing and wet grinding of quartzites, the obtained sand in the form of pulp (at liquid : solid ratio of 3:1) by means of sludge centrifugal pump enters the hydraulic classifier, then the magnetic separator and filtration.

The obtained preliminary purified sand with content of Fe_2O_3 within 0.27-0.34 % is used mainly for production of semitransparent glass cans, nine-water sodium metasilicate, liquid glass and various silicates. For making deeply purified quartz sand without iron the above mentioned sand has been treated by hydrochloric acid. The

dependences of leaching extent on hydrochloric acid solution concentration, process temperature, treatment time has been found out. The optimal conditions for iron leaching process are obtained. The quartz sand with Fe_2O_3 content of 0.03-0.05% is fabricated. It is suitable for making transparent glass, manufacturing pure silicates, etc.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Оганесян Э.Б., Караханян С.С., Варужанян А.А.* // Арм.хим. ж., 1983, т.36, №5, с.286.
- [2] *Оганесян Э.Б., Караханян С.С., Варужанян А.А., Габриелян Ж.В.* // Арм.хим. ж., 1983, т. 36, №2, с.69.
- [3] *Манвелян М.Г., Ерзнкян Е.А.* // Промышленность Армении, 1962, №10, с. 60.
- [4] *Манвелян М.Г., Мелик-Ахназарян А.Ф., Костанян К.А., Ерзнкян Е.А.* // Известия АН Арм. ССР, техн. науки, 1957, т. 10, №5, с. 89.
- [5] *Берг Л.Т.* Введение в термографию. М., Изд АН СССР, 1961, с.367.
- [6] *Романков П.Г.* Руководство к практическим занятиям в лаборатории по процессам и аппаратам химической технологии. Л., Химия, 1964, с.244.
- [7] *Павлов Л.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М., Химия, 1964, с.633.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.98+543.25+668.8

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) С МЕРКУРОНИТРАТОМ И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ С ОДНИМ И ДВУМЯ ПОЛЯРИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Г. Г. ДАРБИНЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 IX 2006

Методами потенциометрии и амперометрии изучено взаимодействие палладия(II) с меркуронитратом. Определены условия химической и электродных реакций. Метод амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами применен для определения палладия(II) в электролите палладирования.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 14.

Для потенциометрического титрования благородных металлов предложены дитиопирилметан [1] и антипирилрубеноводородная кислота [2]. Методом дифференциальной вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение палладия [3].

Комплексы палладия(II) с α -(2-бензимидазолил)- α' , α'' -(5-нитро-2-пиридилгидразон)толуолом дают возможность его определения методом адсорбционной катодной вольтамперометрии [4].

Для амперометрического титрования палладия предложены серусодержащие реагенты (2-меркапто-4,5-диметилтиазол, дитиокарбаматы, тионалид, димеркаптотиопироны, тиокарбамид) [5].

Исследовано взаимодействие анионных комплексов палладия(II) с органическими основными красителями методом амперометрического титрования [6]. Тиомочевина и ее производные предложены для амперометрического и спектрофотометрического определения палладия [7-10].

Описан метод, основанный на окислении палладия(II) раствором гипохлорита натрия в присутствии азиды натрия в кислой среде [5]. Палладий можно восстановить и адсорбировать на каломели (Hg_2Cl_2), что может быть положено в основу его меркуроредуктометрического определения [11].

В качестве реагентов перспективно применение чрезвычайно устойчивых в обычных условиях растворимых меркуросолей. Реакция палладия(II) с меркуронитратом не исследована, вследствие чего представляло определенный интерес изучение этого взаимодействия методами потенциометрии и амперометрического титрования с применением одного и двух поляризованных электродов.

Экспериментальная часть

Рабочий раствор меркуронитрата готовили и устанавливали его концентрацию согласно методике [12]. Раствор палладия(II) готовили растворением металлического палладия в азотной кислоте при нагревании с последующей денитрацией серной кислотой.

Потенциометрическое титрование проводили на потенциометре-милливольтметре “рН-121”.

В качестве индикаторных электродов использовали платиновый и палладиевый электроды ($S = 1 \text{ см}^2$). Электрод сравнения – хлорсеребряный. Амперометрическое титрование проводили на собранной схеме. Индикаторными электродами служили платиновые пластинки площадью $1,0 \text{ см}^2$ и платиновый проволоочный микроэлектрод ($l = 4 \text{ мм}$). Электрод сравнения – меркурйодидный ($E = +0,02 \text{ В}$).

Растворы меркуронитрата и палладия(II) легко подвергаются гидролизу, по этой причине титрование палладия необходимо проводить в кислой среде (применяли соляную, хлорную, азотную и серную кислоты). Титрование в солянокислой среде нежелательно из-за образования осадка Hg_2Cl_2 . Наилучшие результаты были получены при титровании палладия меркуронитратом в присутствии хлорной, азотной и серной кислот в пределах кислотности $\text{pH } 3,0 - 1 \text{ моль/л}$. На рис. 1 представлены результаты потенциометрического титрования палладия меркуронитратом.

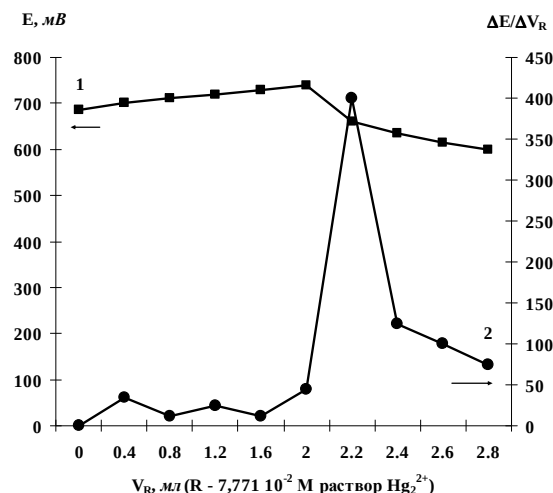
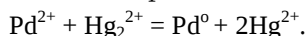


Рис.1. Потенциометрическое титрование 2,0 мл 8,928 ($\cdot 10^{-2}$ М) палладия в присутствии 0,1 М серной кислоты.

На кривой потенциометрического титрования отмечается скачок потенциала при мольном соотношении $\text{Pd(II)}:\text{Hg}_2^{2+} = 1:1$. На титрование 2,0 мл $8,928 \cdot 10^{-2}$ М палладия(II) затрачивается 2,2 мл $7,771 \cdot 10^{-2}$ М меркуро-иона, что соответствует протеканию химической реакции



При сравнении окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих систем можно прийти к следующему выводу: несмотря на близость нормальных потенциалов [$E^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0) = +0,987$ В, $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0) = +0,8519$ В] [13] реакция протекает стехиометрично и с достаточной скоростью. Это можно объяснить выделением элементарного палладия в мелкодисперсном состоянии, что способствует сдвигу равновесия вправо.

Обращает на себя внимание несколько необычный вид кривой потенциометрического титрования. При добавлении реактива к раствору палладия наблюдается возрастание потенциала, после чего регистрируется скачок, соответствующий конечной точке титрования. Аналогичные кривые наблюдались при титровании золота(III) меркуронитратом [14] и были объяснены появлением в растворе одновалентного золота, имеющего более высокое значение потенциала. В данном случае повышение потенциала, по всей вероятности, обусловлено предварительным образованием одновалентного палладия. Как уже было указано выше, при потенциометрическом титровании в качестве индикаторных были применены платиновый и палладиевый электроды. Результаты титрования показали, что, независимо от природы индикаторного электрода, данные получаются аналогичными.

Как известно, амперометрическое титрование необходимо проводить при постоянном значении потенциала индикаторного электрода. С этой целью

необходимо получение и изучение вольт-амперных характеристик всех участвующих в химической реакции компонентов (рис. 2)

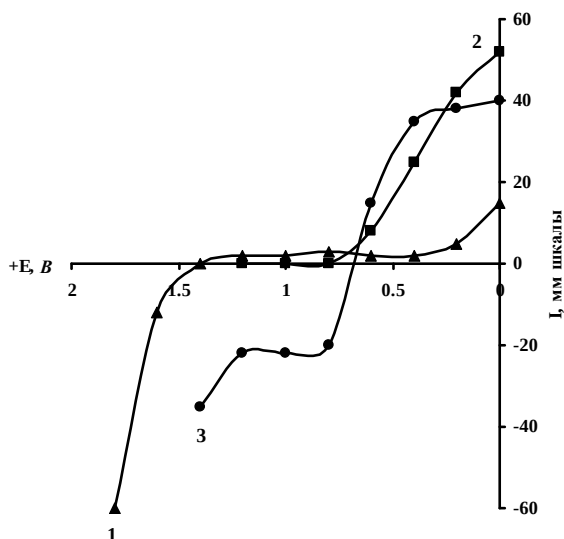


Рис.2. Вольтамперные кривые: 1 – 0,05 М серная кислота; 2 – 3,0 мл $1,0 \cdot 10^{-4}$ М Pd(II); 3 – $2,6 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Полученные данные свидетельствуют о восстановлении палладия в области потенциалов 0,6-0,0 В. Что касается электродного поведения меркуриона, то наблюдается образование смешанной катодно-анодной волны со степенью обратимости $\alpha \approx 0,1$ В. Это обстоятельство еще раз подтверждает комплексную природу меркуриона (Hg_2^{2+}), причем меркури-ион (Hg^{2+}) восстанавливается, а металлическая ртуть окисляется на платиновом электроде.

Титрование палладия(II) меркуронитратом проводили на фоне 0,1 М серной кислоты по току окисления реактива при $E = +1,4$ В. При титровании различных количеств палладия выяснилось, что подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в интервале $1,1 \cdot 10^{-3} - 6,0 \cdot 10^{-5}$ М (0,128 – 0,0064 мг/мл). Вид кривой —/— образный.

В области значений потенциала, соответствующих восстановлению палладия ($E = +0,6-0,0$ В), данные титрования менее воспроизводимы вследствие выделения на электроде металлического палладия, меняющего как природу электрода, так и величину его рабочей поверхности. Как известно, титрование с двумя поляризованными электродами, или «биамперометрическое» титрование, имеет некоторые преимущества по сравнению с обычным амперометрическим (большая

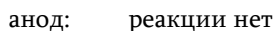
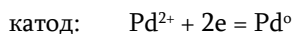
Таблица 2

Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$; $P=120$ Торр при
 постоянном времени контакта
 ($\tau = 30$ с и температуре $T_1= 500^\circ\text{C}$ в первой секции и различных температурах T_2
 во второй секции)

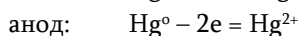
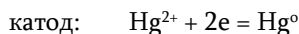
№	Температура во второй секции, $^\circ\text{C}$	Парциальные давления продуктов реакции, Торр								Расход метана, %	Расход пропана, %	Время контакта во второй секции, с
		CH_2O	CH_3OH	CH_3CHO	C_3H_6	C_2H_4	CO	CO_2	H_2	$\Delta[\text{CH}_4]$	$\Delta[\text{C}_3\text{H}_8]$	τ_2
1	комн.	0,15	0,09	0,3	2	0,8	3,2	1,7	1,8	5,2	57	—
2	500	0,21	0,11	0,8	3,8	1,8	6,6	4	3,6	16	100	60
3	475	0,18	0,18	0,6	3,4	1,4	6	3,5	3,3	11	94	62
4	450	0,18	0,26	0,5	3	1,2	5,2	2,7	2,8	9,3	76	64
5	400	0,16	0,28	0,4	2,2	1	4	2,2	2,2	7,5	71	68
6	350	0,15	0,09	0,3	2	0,8	3,2	1,7	1,8	5,2	57	74

поверхность электродов, малая величина остаточного тока и др.). Ток, регистрируемый при титровании, наблюдается при одновременном протекании катодного и анодного процессов. Изучение вольт-амперных характеристик палладия(II) и ртути-иона дает возможность биамперометрического титрования. Вследствие хорошей обратимости системы титрование проводили при разности потенциалов 0,2 В. При титровании, вплоть до эквивалентной точки, сила регистрируемого тока близка к нулю. После мольного соотношения $\text{Pd(II)} : \text{Hg}^{2+} = 1:1$ наблюдается повышение тока, что совпадает с данными потенциометрии и амперометрии. Схема взаимодействия:

до точки эквивалентности:



после точки эквивалентности:



Титрование может быть проведено при кислотности pH 3,5 – 0,2 М по серной и азотной кислотам. При работе с двумя индикаторными электродами возможно определение $6,0 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-5}$ М (0,6384 – 0,0032 мг/мл) растворов палладия, что превышает интервал определяемых концентраций при работе с одним индикаторным электродом.

Разработанные методики были применены для определения палладия в электролите палладирования. С этой целью к аликвотной части раствора добавляли азотную кислоту до оптимальных значений кислотности (0,05 М) и титровали рабочим раствором ртутронитрата при напряжении +0,2 В. Полученные данные подвергнуты статистической обработке (табл.). Погрешность определения находится в допустимых пределах, и, следовательно, ртутронитрат может быть применен для амперометрического определения палладия.

ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ(II)-Ի ԵՎ ՄԵՐԿՈՒՐՈՆԻՏՐԱՏԻ ՓՈԽԱԶՂԵՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՏՏՏՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՄԵՎ ԵՎ ԵՐԿՈՒ ԲԵՎԵՌԱՑՎԱԾ ԷԼԵԿՏՐՈՂՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ

Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Պոտենցիա- և ամպերաչափական տիտրման եղանակներով ուսումնասիրվել է պալադիում (II)-ի փոխազդեցությունը մերկուրոնիտրատի հետ: Բացահայտվել են էլեկտրաքիմիական և քիմիական ռեակցիաների օպտիմալ պայմանները: Բևեռացված երկու էլեկտրոդների կիրառմամբ ամպերաչափական տիտրման եղանակը կիրառվել է պալադիումապատման էլեկտրոլիտում պալադիումի որոշման համար:

THE STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN MERCURONITRATE AND PALLADIUM(II) AND ITS DETERMINATION BY MEANS OF AMPEROMETRIC METHOD USING THE SINGLE AND TWO POLARIZED ELECTRODES

H. H. DARBINYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA and H. G. KHACHATRYAN

An interaction between mercuronitrate and palladium(II) has been studied by means of the potentiometric and amperometric titration methods. The optimal conditions for occurring chemical and electrode reactions have been estimated. The potential values leap during the potentiometric titration is observed at the molar ratio components molar ratio $\text{Pd(II)} : \text{Hg}_2^{2+} = 1:1$. The study of the electrochemical behavior of the mercurio-ion witnesses the formation of the mixed catodic-anodic wave characterizing by the reciprocity level $\alpha \approx 0,1$ V.

The subjection to the amperometry main law is observed within the following concentration range of palladium(II) – $1,1 \cdot 10^{-3}$ – $6,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l. The amperometric titration method using two polarized electrodes has been worked out and applied for the determination of the palladium amounts in the palladium-plating electrolyte.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Щербакова Л.В., Петрова Б.И., Чеботарев В.К. // Известия Алтайского гос. университета, 2000, т. 3/17, с.108.
- [2] Чеботарев В.К., Петрова Б.И. // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Электрохимические методы анализа ЭМА-99» с участием стран СНГ, М., 1999, с.231
- [3] Сладков В.Е., Прохорова Г.А. // ЖАХ, 2000, т.55, № 9, с.987
- [4] Kim Sing, Cha Ki-Won. // Talanta, 2002, v.57, № 4, p.675, РЖХ 03.04-19г.186
- [5] Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979, с.228.
- [6] Дарбинян Г.Г. Автореф. дисс. «Применение некоторых органических основных красителей для амперометрического определения золота(III) и палладия(II) с одним и двумя индикаторными электродами» канд. хим. наук, Ереван, 1999, 101 с.
- [7] Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. // Информационные технологии и управление, Ереван, 2003, т.1-2, с.194.
- [8] Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. // Ученые записки ЕГУ, 2006, № 1, с.86.
- [9] Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. // Ученые записки ЕГУ, 2005, № 1, с.139.
- [10] Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. // Ученые записки ЕГУ, 2005, № 1, с.71.
- [11] Перрин Д. Органические аналитические реагенты. М., Мир, 1967, с.345.
- [12] Тараян В.М. Меркуроредуктометрия. Ереван, Изд. ЕГУ, 1980, 204 с.
- [13] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1965, с.273.
- [14] Тараян В.М., Шапошникова Г.Н., Ачарян Г.С. // Арм. хим. ж., 1968, т.27, №4, с.350.

**ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МЕДИ БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ В ПРИРОДНЫХ
И СТОЧНЫХ ВОДАХ**

Ж. М. АРСТАМЯН и С. Г. МАНГАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 XII 2006

Исследовано взаимодействие хлоридного анионного комплекса меди (II) с основным красителем трифенилметанового ряда – бриллиантовым зеленым. Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, подчиняемость основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата и т.д. В качестве восстановителя применяется аскорбиновая кислота.

Разработанная методика применена для определения меди в промстоках гальванического производства и в загрязненной речной воде.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 4.

Содержание меди в природных водах составляет несколько *мкг/мл*. Более высокие концентрации встречаются в загрязненных водах [1]. Хотя медь является необходимым элементом, участвующим в работе ряда ферментов и гормонов, в процессе кроветворения, при повышенных содержаниях она токсична [2]. Поэтому требуется систематический контроль содержания меди в объектах окружающей среды, в частности, в сточных и природных водах. С этой точки зрения большой интерес представляют экстракционно-фотометрические методы определения элементов с применением основных красителей. Ранее нами были применены красители трифенилметанового (ТФМ) ряда: кристаллический фиолетовый (КФ) [3] и малахитовый зеленый (МЗ) [4]. Методы отличаются чувствительностью ($\epsilon=8,5 \cdot 10^4$ (КФ), $\epsilon=8,7 \cdot 10^4$ (МЗ) и избирательностью.

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения другого представителя ТФМ ряда – бриллиантового зеленого (БЗ), для определения микрограммовых количеств меди.

Экспериментальная часть

Раствор меди (II) готовили растворением навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки "ч.д.а." в дистиллированной воде, добавляя по каплям разбавленный раствор серной кислоты для подавления гидролиза ($\text{pH} \sim 1,0$). Титр запасного раствора устанавливали комплексонометрическим методом.

Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой.

Растворы красителя БЗ марки "ч.д.а.", аскорбиновой кислоты (лекарственный препарат – витамин С) и хлорида калия (марки «ч.д.а.») готовили растворением навески препаратов в воде и отфильтровывали (кроме KCl). Уксуснокислый буфер готовили из CH_3COOH и CH_3COONa ($\text{pH} \sim 5,5$).

Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре "СФ-16", а pH растворов – на потенциометре "ЛПУ-01" со стеклянным электродом.

Ранее нами [3] было показано, что реакционноспособной формой для образования ионного ассоциата является хлоридный анионный комплекс меди (I). В качестве восстановителя была применена аскорбиновая кислота в среде уксуснокислого буфера ($\text{pH} \sim 5-5,5$).

Для установления оптимальных условий образования и экстракции ионного ассоциата опыты проводили в зависимости от основных факторов. Так, для выбора экстрагента-растворителя были испытаны хлорпроизводные предельных углеводородов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Наиболее подходящим оказалась смесь дихлорэтана с четыреххлористым углеродом в объемном соотношении (1:2). ОП "холостого опыта" равна нулю. Поэтому далее в качестве раствора сравнения использовали вышеуказанную смесь. Максимум светопоглощения наблюдается при длине волны $\lambda = 625-630 \text{ нм}$. Далее измерения проводили при $\lambda = 625 \text{ нм}$.

Важным фактором, управляющим процессом образования комплексной соли красителя, является концентрация водородных ионов в растворе. Известно, что спектры поглощения водных растворов, особенно ТФМ красителей, нашедших применение в качестве кислотно-основных индикаторов, меняются с изменением $[\text{H}^+]$.

Ранее нами [3] было показано, что уксуснокислая среда оказалась недостаточной для образования и экстракции ионного ассоциата. Поэтому экстракцию проводили в присутствии соляной кислоты. Опыты показали, что медь (I) практически полностью извлекается из 0,5-1,0 н HCl растворов. Применение соляной кислоты одновременно обеспечивает концентрацию хлор-иона для образования хлоридного анионного комплекса меди(I). Поэтому опыты проводили без добавления хлорида калия.

Оптимальная концентрация восстановителя – аскорбиновой кислоты, составляет $4,54 \cdot 10^{-2}$ - $6,82 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, а красителя – $4,16 \cdot 10^{-4}$ - $8,32 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Методом повторной экстракции определен фактор извлечения: $R=0,97$. Медь (I)

извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается за 0,5-1 мин. При длительном встряхивании ОП «холостого опыта» увеличивается, что приводит к уменьшению ОП ионного ассоциата. ОП экстрактов сохраняется постоянной в течение 1,5 ч. Окраска экстрактов разрушается под действием дневного света. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при концентрации меди 0,0125-5,0 мкг/мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан молярный коэффициент погашения: $\bar{\epsilon} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия установлено, что молярное отношение меди (I) к катиону красителя в ИА равно 1:1 (рис.).

Исследовано также влияние ионов, сопутствующих меди, в водах различной минерализации. Проведенные с этой целью опыты показали, что определению 2,0 мкг меди ($1,04 \cdot 10^{-5} \text{ М}$) не мешают $4,8 \cdot 10^4$ -кратные количества Ca, Mg, Al, Mn; $3,8 \cdot 10^4$ -кратные Ni, Zn; $2,9 \cdot 10^4$ -кратные Co, Cr; Мешают Fe, Cd, Sn.

Разработанная методика применяется для определения меди в промстоках гальванического производства и в загрязненной речной воде.

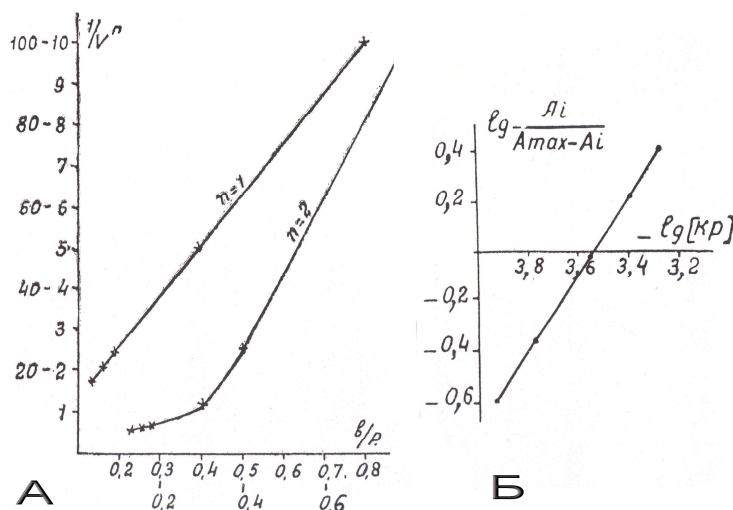


Рис. Определение молярного отношения анионного комплекса меди (I) и катиона БЗ в ионном ассоциате: А – методом прямой линии Асмуса; Б – методом сдвига равновесия.

Определение меди в промстоках и в речной воде. Пробу воды¹ (25 мл) выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в уксуснокислом буферном растворе, фильтрованием переносят в 25 мл мерную колбу и доливают до метки буферным раствором.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) приливают 1,0 мл буферного раствора, 0,5 мл 0,1136 М раствора аскорбиновой кислоты, через 1-2 мин приливают 2 мл 0,5 н HCl, 0,5 мл 0,1% раствора БЗ, 4 мл смеси (1:2) дихлорэтана с четыреххлористым углеродом, встряхивают 0,5-1,0 мин. После

разделения измеряют ОП органической фазы на спектрофотометре “СФ-16”,
b=0,1 см, λ=625 нм.

Математическая обработка результатов приведена в таблице.

Таблица

Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок
($P=0,95$; $n=6$, $t_{\alpha} = 2,57$)

Объект	Cu, мкг		$\Delta \overline{C}_x$	$S_r \cdot 10^{-2}$	$\Delta \overline{C}_x \pm t_{\alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$, мкг
	введено	найдено			
речная вода	-	3,51	-	-	-
	5,0	8,46	4,95	0,65	4,95±0,067
	10,0	13,62	10,11	0,46	10,11 ±0,049
промстоки	-	8,90	-	-	-
	5,0	13,94	5,04	0,84	5,04±0,044
	10,0	18,86	9,96	0,68	9,96±0,071

Разработанный нами метод более чувствителен, чем методы с КФ и МЗ, а также более чувствителен и избирателен, чем известные в литературе методы определения микрограммовых количеств меди.

**ՊՂՆՁԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՔՍՈՐԲՑԻՈՆՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՇՈՂԱԿՆՅԱ
ԿԱՆԱԶՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԵՎ ՀՈՍՔԱՋՐԵՐՈՒՄ**

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՄԳԱՍՏԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է պղնձի (II) քլորիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ՝ շողակնյա կանաչի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է դիքլորեթանի և տետրաքլորածխածնի 1:2 հարաբերությամբ խառնուրդով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը, լուծահանման ընտրողականությունը և այլն: Որպես վերականգնիչ կիրառվել է ասկորբինաթթուն: Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է գետի աղտոտված ջրում և գալվանական արտադրամասի հոսքաջրերում պղնձի որոշման համար:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF COPPER BY BRILLIANT GREEN IN NATURAL AND WASTE WATERS

Zh. M. ARSTAMYAN and S. H. MANGASARYAN

In interaction of cupric chloride anionic complex with threephenylmethane basic dye – brilliant green has been studied. The colored ionic associate could be extracted by dichlorethane:tetrachlorethane (1:2) binary mixture in 0.5-1.0 *N* hydrochloric acid solution. The method is based on the reduction of copper (II) to copper (I) with ascorbic acid. The calibration graph obeyed Beer's law over the range 0,0625-5,0 *mg/ml* copper and the apparent molar absorptivity of the extract at 625 *nm* was $1.01 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. The molar ratio between copper (I) chloride complex and brilliant green in ionic associate has been determined by Asmuse straight line and shifts of equilibrium methods, which (1:1). The influence of interfering elements on the determination of copper has been studied.

Methods elaborated have been applied for determination of copper in natural and galvanic waste waters.

The proposed method is very sensitive and simple than those reported earlier.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 249.
- [2] Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1988, с.245.
- [3] Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г./ Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №2, с.48.
- [4] Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г./ Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №4, с.82.

УДК 542.61+546.766+668.813+537.35

**ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ХРОМА АКРИДИНОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ В МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ
ПРОДУКТАХ**

Ж. М. АРСТАМЯН и К. К. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 XII 2006

Изучено взаимодействие хрома (VI) с основным красителем акридинового ряда – акридиновым оранжевым. Образующийся ионный ассоциат извлекается однократной экстракцией смесью дихлорэтана с бутилацетатом (1:1): Установлены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата: кислотность водной фазы, концентрация красителя, пределы подчиняемости основному закону фотометрии, состав ионного ассоциата, избирательность экстракции и т.д. Метод применен для определения хрома (VI) в молоке, сметане и твороге.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 7.

Среди экологических проблем особое место занимает качество продуктов питания. Качество молока и продуктов его переработки определяется содержанием в них микроэлементов. В цельном молоке обнаружено около 18 макро- и микроэлементов, которые играют важную роль во многих жизненных процессах человека.

Хром – необходимый микроэлемент, участвующий в углеводном обмене как кофактор инсулина. Его потребность для организма 50-200 мкг в сутки. Однако в повышенных количествах, особенно хром (VI), токсичен (ПДК составляет 0,1 мг/кг). Содержание хрома в молоке составляет 0,06-0,2 мг/кг [1]. Поэтому аналитический контроль за содержанием хрома должен проводиться достаточно надежными методами. Из известных в литературе методов для определения хрома рекомендуется атомно-абсорбционная спектроскопия как арбитражный метод [2,3]. Для текущих исследований применяется дифенилкарбазидный малочувствительный $\epsilon=4,9 \cdot 10^4$) и малоизбирательный спектрофотометрический метод [4]. С этой точки зрения определение хрома

(VI) основными красителями тиазинового ряда – метиленового голубого [5], и трифенилметанового ряда – метилового зеленого [6], отличается чувствительностью и избирательностью.

Акридиновые красители с этой целью не применялись. Ранее нами была показана возможность применения акридинового желтого для определения хрома (VI) в природных и сточных водах [7].

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности применения акридинового оранжевого (АО) для определения микрограммовых количеств хрома в молоке и молочных продуктах.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор хрома (VI) готовили растворением в воде точной навески высушенного при 140°C $K_2Cr_2O_7$. Рабочие растворы готовили разбавлением запасного раствора водой. Раствор красителя готовили растворением навески препарата (марки “ч.д.а.”) в воде и отфильтровывали. Оптическую плотность (ОП) измеряли на спектрофотометре “СФ-16”.

Предварительными опытами было установлено, что катион акридинового оранжевого (АО) с анионом хрома(VI) образует ионный ассоциат (ИА) оранжевого цвета. Для выбора экстрагента испытаны различные органические растворители и их бинарные смеси: бензол и его гомологи, хлорпроизводные алифатических углеводородов, сложные эфиры уксусной кислоты и др. Опыты показали, что из многочисленных испытуемых растворителей пригодным оказался только дихлорэтан, который экстрагирует также краситель. В результате $A_{хол}$ также дает высокое значение. Поэтому были испытаны бинарные смеси дихлорэтана с другими растворителями. Лучшим экстрагентом оказалась смесь дихлорэтана с бутилацетатом, 1:1.

Максимум светопоглощения ИА наблюдается при длинах волн $\lambda = 495-500$ нм. Далее измерения проводили при $\lambda = 497$ нм. Оптимальная кислотность водной фазы составляет $pH = 1-1,0$ н HCl (рис. 1), а концентрация красителя реагента $3,9 \cdot 10^{-4} - 5,86 \cdot 10^{-4} M$. При дальнейшем повышении концентрации красителя АО ОП “холостого опыта” повышается, ОП ионного ассоциата уменьшается. Методом повторной экстракции был определен фактор извлечения: $R=0,982$. Хром (VI) практически полностью извлекается однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается за 30 с. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается при 0,628-6,25 $мкг \cdot см / мл$. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения: $\bar{\epsilon} = 44500 \pm 500$. Спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия (рис. 2) установлено, что молярное отношение аниона хрома (VI) к катиону красителя составляет 1:1. Таким образом, состав ИА можно представить в таком виде: $[AO]^+ HCrO_4^-$ (рис. 2).

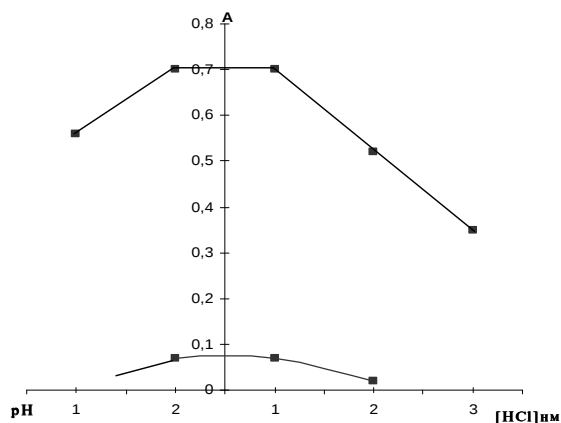


Рис. 1. Зависимость оптической плотности экстрактов ионного ассоциата хрома (VI) с АО от кислотности водной фазы: $[Cr(VI)] = 7,92 \cdot 10^{-5} M$, $\lambda = 497 \text{ нм}$, $b = 0,1 \text{ см}$.

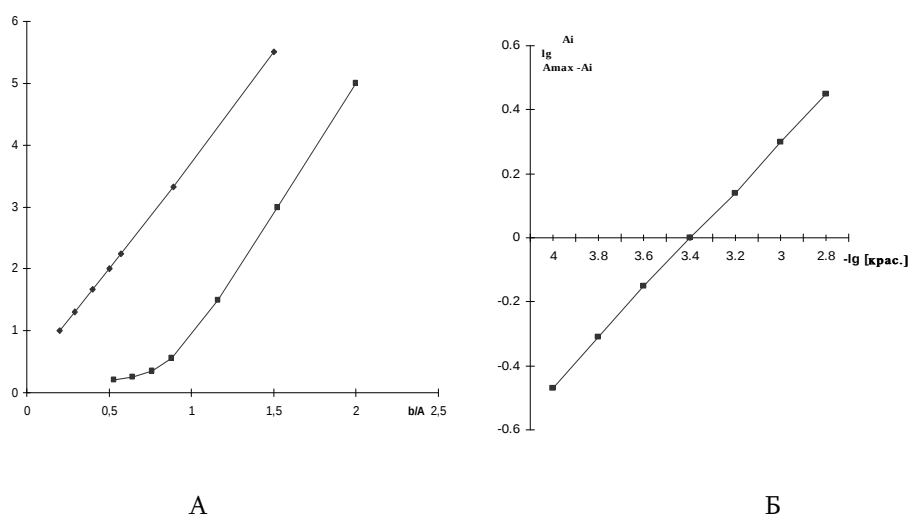


Рис. 2. Определение мольного отношения хрома (VI) и катиона красителя АО в ионном ассоциате методом А) прямой линии Асмуса, Б) сдвига равновесия. $\lambda = 497 \text{ нм}$, $[Cr(VI)] = 7,92 \cdot 10^{-5} M$, $b = 0,1 \text{ см}$.

Исследовано также влияние сопутствующих хрому ионов в различных объектах. Определению $2,0 \text{ мкг}$ хрома не мешают $9,64 \cdot 10^4$ — кратные количества Al; $2 \cdot 10^4$ -кратные Zn; $2,7 \cdot 10^4$ -кратные Mg; $2,6 \cdot 10^3$ -кратные Cu; $1,3 \cdot 10^3$ — кратные Mn, Ni; мешают Cd, Co.

Разработанная методика применена для определения хрома (VI) в молоке, сметане и твороге.

Определение хрома(VI) в молоке. Пробу молока (25 мл) выпаривают на слабой плите в фарфоровой или корундовой чашке досуха. Сухой остаток прокаливают в муфельной печи при $500-600^\circ C$. Приливают $3-5 \text{ мл}$ азотной

кислоты ($\rho = 1,4$), снова выпаривают досуха, затем прокаливают в течение 10-15 мин. К сухому остатку приливают 5-10 мл 1,0 н HCl. Раствор нагревают до 60-70°C, фильтруют и в 25 мл мерной колбе доливают до метки 1,0 н HCl. В делительной воронке к аликвотной части раствора (2,0 мл) приливают 2 мл 1,0 н HCl, 0,5 мл 0,06% АО, 4 мл смеси дихлорэтана с бутилацетатом, 1:1. После минутного встряхивания разделяют и измеряют ОП экстрактов на спектрофотометре “СФ-16” при длине волны $\lambda = 497$ нм ($b = 0,1$ см).

Результаты приведены в таблице.

Определение хрома (VI) в сметане и твороге. Навеску сметаны (3 г) или творога (3 г) в фарфоровом или корундовом тигле обугливают на плите, затем прокаливают в муфельной печи при 500-600°C. К сухому остатку приливают 5-7 мл азотной кислоты ($\rho = 1,4$), выпаривают досуха. Далее продолжают опыт по вышеописанной методике для определения хрома в молоке.

Результаты приведены в таблице.

Таблица

Правильность результатов анализа. Проверка методом добавок
($P=0,95$; $n=6$, $t_\alpha=2,54$)

Объект	Сг, мкг		$S_f \cdot 10^{-2}$	$\Delta \bar{C}_x \pm t_\alpha \frac{S}{\sqrt{n}}, \text{ мкг}$
	введено	найденно		
молоко	—	—	—	—
	5,0	5,06	1,20	$5,06 \pm 0,10$
	10	10,11	1,31	$10,11 \pm 0,14$
сметана	—	—	—	—
	5,0	5,10	1,28	$5,10 \pm 0,11$
	10	9,94	2,10	$9,94 \pm 0,16$
творог	—	—	—	—
	5,0	4,96	2,13	$4,96 \pm 0,12$
	10	9,95	1,81	$9,95 \pm 0,15$

Разработанный нами метод более чувствителен, чем метод с АЖ, менее чувствителен, чем метод с риванолом, и доступен для определения хрома в заводских лабораториях.

ՔՐՈՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՆԱՐՋԱԳՈՒՅՆՈՎ ԿԱԹԻ ՄԵՋ ԵՎ ԿԱԹՆԱՄԹԵՐՔՈՒՄ

Ճ. Մ. ԱՌՍԱՄՅԱՆ և Կ. Կ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քրոմի (VI) որոշման հնարավորությունը ակրիդինային շարքի ներկանյութ՝ ակրիդինային նարնջագույնով: Հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվայնությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլանման

հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն:

Գունավոր իոնական ասոցիատը լուծահանվում է դիքլորէթանի և բուտիլացետատի 1:1 հարաբերությամբ խառնուրդով:

Մշակված մեթոդիկան կիրառվել է քրոմի միկրոգրամային քանակները կաթի, թթվասերի և կաթնաշոռի մեջ որոշելու համար:

EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM BY ACRIDINE ORANGE IN MILK AND MILK PRODUCTS

Zh. M. ARSTAMYAN and K. K. MKRTCHYAN

In interaction of chromium (VI) with acridine basic dye - acridine orange has been studied. The colored ionic associate could be extracted by dichlorethane:butylacetate (1:1) binary mixture on pH1 to 1.0 N hydrochloric acid solutions. The optimal concentrations of acridine orange is $3.9 \cdot 10^{-4}$ - $5.85 \cdot 10^{-4}$ M. The range of determined concentration is 0.625-6.25 mcg Cr/ml ($\epsilon = 4,43 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

The molar, ratio between Cr (VI) anion and acridine orange cation in ionic associate has been determinate by Asmuse straight line and shifts of equilibrium methods, which 1:1. The influence of interfering elements on the determination of chromium has been studied.

Methods elaborate have been applied for determination of chromium in milk, sour cream and curds.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Методы анализа пищевых продуктов. М., Наука, 1986, с. 146.
- [2] Хремцов А.Г., Рагимова А.М. // Сб. "Физико-химические методы анализа и контроль производства". Махачкала, 1986, с. 150.
- [3] Rove C. // J.Food Analysis by Atomic Absorption. I, 1973, p. 44.
- [4] Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М., Наука, 1979, с. 43,91.
- [5] Арстамян Ж.М. / Хим.ж.Армении, 1998, т.51, №2, с. 28.
- [6] Арстамян Ж.М. / Ученые записки ЕГУ, 2003, №2, с. 143.
- [7] Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К. / Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №3, с. 39.

ПОГЛОЩЕНИЕ АНИЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТАМИ

А. Р. АЛЕКСАНИЯН, С. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ТОРОСЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван
Государственный экономический университет Армении, Ереван

Поступило 18 I 2007

Изучено поглощение анилина из водных растворов сорбентами различной природы. Установлено, что для этого процесса можно использовать природные цеолиты, скорлупы косточек различных плодов, а также отходы алюминотермического восстановления прокатной медной окалины. На основе полученных экспериментальных данных выведены изотермы адсорбции, а также рассчитаны константы уравнения Фрейндлиха.

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

Известно, что анилин — сильно токсичное вещество, которое воздействует на организм, пропитываясь через кожу и дыхательные пути, поражая центральную нервную систему, изменяя структуру крови [1]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) анилина $0,1 \text{ мг/м}^3$, $LD_{50}=20 \text{ г}$, скорость просачивания сквозь кожу $0,2-0,7 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$ [2]. Сточные воды, содержащие анилин и его производные, образуются в нефте- и коксохимической промышленности в производствах красителей, лекарственных препаратов, синтетических смол и т.д.

Известно также, что одним из эффективных способов очистки сточных вод от органических загрязнителей, в частности от ароматических соединений, является сорбция с применением неорганических и органических адсорбентов. В качестве сорбентов используют синтетические и природные алюмосиликаты, активированный уголь, отходы древесины, зола [3-5].

В данной работе представлены результаты исследований по поглощению анилина из водных растворов. В качестве сорбентов использовались природные цеолиты, скорлупы косточек плодов, а также отходы алюминотермического восстановления прокатной медной окалины.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

Опыты проводились перемешиванием смеси твердого сорбента и водного раствора анилина. Точно взвешенные порции сорбентов (1,0 г) вносили в определенные объемы водного раствора анилина (100 мл), начальные концентрации которых варьировались. Смесь тщательно перемешивали на магнитной мешалке в течение 6 ч, пробу отстаивали в течение 24 ч, затем фильтровали. Количество осажденного анилина определено хроматографическим, УФ спектрофотометрическим, а также рефрактометрическим методами анализа.

Использованы природные и модифицированные цеолиты. Модификация проводилась согласно [7].

Скорлупы косточек предварительно очищались из содержащихся в нем биоорганических примесей промыванием спиртом, затем подвергались сушке и измельчению до 0,8-1,0 мм. Отходы алюминотермического восстановления прокатной медной окалины были получены согласно [8].

Хроматографические исследования проводились высокоэффективным жидкостным хроматографом (система "Water 486-detector", "Water 600S-controller", "Water 626-Pump") на колонке 250(4 мм микросферическими силикагелевыми сорбентами с C₁₈-группами на поверхности, скорость потока мобильной фазы – 1 мл/мин. Детектор УФ-254 нм.

УФ спектры сняты на спектрофотометре "Specord-50". Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки 200-250°C, длина колонки 2000х3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

В случае с сорбентами I и II учтено количество поглощенной воды.

Результаты и их обсуждение

Была исследована адсорбционная активность сорбентов, а также адсорбция при различных концентрациях, выведены изотермы адсорбции (рис. 1) и константы уравнения Фрейндлиха (рис. 2). Результаты исследований приведены в таблице, из которой следует, что среди сорбентов I группы наибольшей активностью (после активированного угля) обладает скорлупа лесного ореха, среди сорбентов II и III групп – морденит-Н формы и сорбент N12. Последний является структурным аналогом ранее примененного сорбента [6]. Предполагается, что сорбция на мордените-Н проходит легко из-за образования водородных связей между анилином и цеолитом. Сорбционная активность скорлупы лесного ореха, по всей вероятности, связана с размерами пор, что составляет более 10Е [9].

Адсорбционные изотермы выведены исследованием равновесного состояния водного раствора анилина (начальные концентрации которых варьировались от 0,0005; 0,001; 0,005; 0,01; 0,05 моль/л) на предложенных сорбентах при графической

зависимости $A=f(C)$, где A – количество анилина в граммах на 1 г сорбента; C – концентрация растворов после адсорбции, *моль/л*.

Таблица

Адсорбция анилина из 0,01 М водного раствора

Группы	Сорбент	N/N	Сорбенты	Адсорбция, г/г	Адсорбция, %
I	скорлупы косточек плодов	1.	активированный уголь скорлупы плодов	0,092	99
		2.	скорлупа лесного ореха	0,019	20,5
		3.	скорлупа косточек персика	0,00045	0,48
		4.	скорлупа грецкого ореха	0,0004	0,43
		5.	скорлупа миндаля	0,0002	0,02
II	цеолиты и другие алюмосиликаты	6	морденит, модифицированный 6 N HCl	0,0484	52
		7.	клиноптилолит, модифицированный 6 N HCl	0,0168	18,1
		8.	натуральный морденит	0,0041	4,41
		9.	натуральный клиноптилолит	0,001	1,1
		10.	диатомит	0,0008	0,86
		11.	воластонит	0	0
III	отходы алюминотермического восстановления прокатной медной окалины	12.	отвальный шлак -28%,хром. конц.-4%, FeO ₂ -SiO ₂ - 24%,Al ₂ O ₃ -4 %, CaO-10 %, KNO ₃ -21 %, Fe ₂ O ₃ -9 %	0,0167	17,8
		13.	Al ₂ O ₃ -33 %, CaS-52,1 %, SiO ₂ -7,3 %, Na ₂ O-3,2%, невосстановленные металлы-5,4 %	0,011	11,8
		14.	Al ₂ O ₃ -28,9 %, CaS-57,05 %, SiO ₂ -6,4%, Na ₂ O-3,15%, невосстановленные металлы-4,5 %	0,0095	10,2
		15.	Al ₂ O ₃ -35 %, CaS-49,6 %, SiO ₂ -7,4 %, Na ₂ O-3,5%, невосстановленные металлы-4,5 %	0,009	9,7

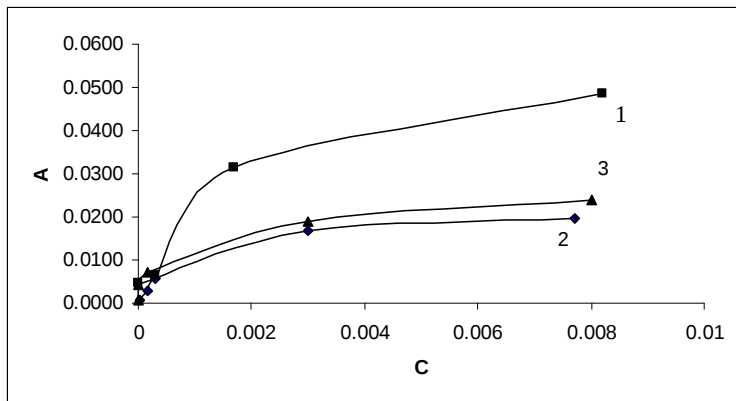


Рис. 1. Изотермы адсорбции анилина на цеолите (1), сорбенте 12 (2), скорлупе ореха (3).

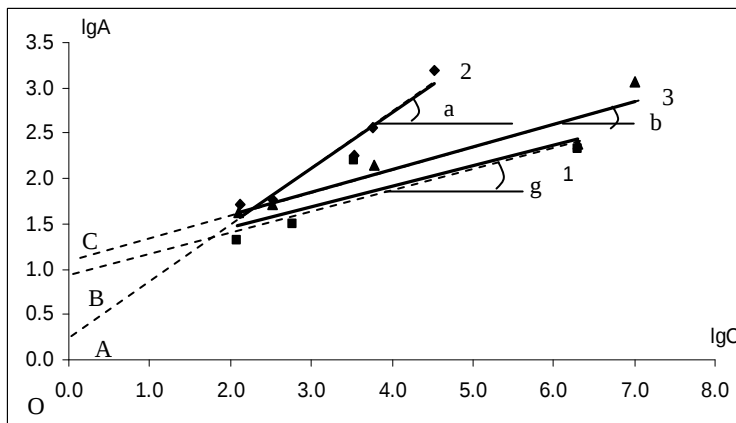


Рис. 2. Расчетные прямые $\lg A = f(\lg C)$ и экспериментальные точки адсорбции анилина на цеолите (1), сорбенте I (2), скорлупе ореха (3) для определения констант адсорбции.

Выведены константы уравнения Фрейндлиха $A = B \cdot C^{1/n}$: для цеолита $B = 0,9$ – $1/n = 0,268$, для сорбента I $B = 0,3$ – $1/n = 0,7$, для скорлуп грецкого ореха $B = 1,2$ – $1/n = 0,325$ (рис. 2). Установлено, что при адсорбции малых концентраций ($0,00001$ – $0,001$ моль/л) поглощение количественное, а при средних концентрациях ($0,001$ – $0,01$ моль/л) достигается норма ПДК. При концентрациях выше $0,1$ моль/л удаление анилина из водных растворов не рекомендуется, т. к. здесь достигается граница растворимости.

ԱՆԻԼԻՆԻ ԿՈՐՁՈՒՄԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ՏԱՐԲԵՐ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐՈՎ

Ա. Ռ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է անիլինի կլանումը ջրային լուծույթներից տարբեր սորբենտների կիրառմամբ: Պարզվել է, որ անիլինը ջրային լուծույթներից կարելի է կորզել կիրառելով տարբեր տիպի սորբենտներ՝ գյուղատնտեսական արտադրության թափոնների հիման վրա ստացվող սորբենտներ, ալյումինոթերմիայի գործընթացի մնացորդներ: Ստացված փորձնական

արդյունքների հիման վրա կառուցվել են ադսորբցիայի իզոթերմեր և դուրս բերվել Ֆրեյնդլիխի հավասարման ադսորբցիայի հաստատունները:

SORPTION OF ANILINE FROM WATER SOLUTIONS BY SORBENTS

A. R. ALEKSANYAN, S. A. ARUTYUNYAN and G. H. TOROSYAN

This paper presents results of research in the field of use of natural materials such as zeolites (mordenite and clinoptilolite), shells walnut, wood nut, almonds, apricot and peach, and the waste of aluminothermy process as sorbents and as promising materials for raising the water quality. The application of the Armenian natural zeolites in the processes of water preparation has been scientifically approved according to the all-round evaluation of mechanical, physical, physical-chemical, and technological properties of developed zeolites.

On 1 gr of sorbent added on 100 ml solution of aniline in water. The mix was carefully shaken up within 24 hours. The measurements of molar refraction of a solution were carried out before and after sorption. Then take a difference of concentration aniline and do like before. Liquid chromatography is passed on HELCh / higher-effective liquid chromatography, detector Waters 486, controller Waters 600S, Pump, Waters 626, colon 250x4 mm, Si-100 C 18, P 150 Bar, V 1ml/m, mobile phase acetonitril -water (50:50), detector UV-254). UV spectrometry is passed on UV-Specord spectrometer.

The aniline sorbtion isotherms showed as graphical form like Freundlich sorption isotherms, and theoretical account expressed in terms of Freundlich equation sorption isotherms.

The quantitative adsorption takes place in the H-form natural mordenite. The H-form of mordenite shows activity where, in all probability, the formation of hydrogen bonds takes place. The sorptive activity is higher in the case of shells walnut.

It is advantageous to continue the research in ammonia and organic pollutant sorption using Armenian natural zeolites. This offers a convenient method for the successful sorption of aniline from water.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Гадаскина И.Д., Филипов В.А.* Превращение и определение промышленных органических ядов. Л., 1971, с 256
- [2] Materials of International Workshop “ Management of hazardous substances & goods”, September 6-17, 2004, Basel, FHBB.
- [3] *Грушко Я.М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Справочник, Л., Химия, ЛО, 1982, с. 214.
- [4] *Kunin R.* // Polym. Eng. Sci., 1977, v. 1, p. 58.
- [5] *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. Л., Химия, 1990, с.256
- [6] Пат. RU 2168359 C2, B01J20/32, B01J20/20, C02F1/28, 2001
- [7] *Sargsyan S.N., Grigoryan A.Sh., Harutjunyan S.A., Torosyan G.H.* // The Bulletin of Armenian Constructors, 2000, v.2 /18/, p.30
- [8] *Мартиросян В.А., Торосян Г.О., Шмавонян М.Ш., Агамян Т.С.* // Материалы III межд. конф. “Сотрудничество для решения проблемы отходов”. Харьков, 2006, с. 121.
- [9] *McIlvaine R.* // Filtration and Separation, 1996, v. 33, №5, p. 362.

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БИУРЕТА
И КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ

И. Н. СИРЕКАНЯН, Э. П. САФАРЯН, С. С. ГЕВОРКЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

Армянский государственный педагогический университет им. Х.Абовяна, Ереван

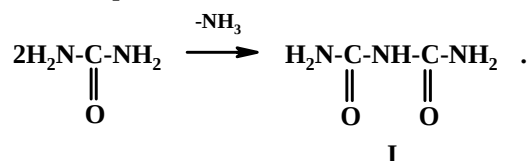
Институт полимерных клеев Республики Армения, Ванадзор

Поступило 26 VI 2006

Синтезированы натриевая соль биурета и его метилольные производные. На основе хлоридов Ni(II), Co(II) и Cu(II) получены комплексные соединения хелатного типа. Исследованы структура и состав полученных соединений.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Образование биурета из мочевины в интервале температур 150-160°C происходит довольно быстро [1]:



В литературе имеется ограниченная информация по производным биурета [2]. В синтетическом отношении интерес к биурету, прежде всего, обусловлен тем, что наличие амидных и имидных групп в его молекуле позволяет проводить целенаправленный синтез целого ряда соединений прикладного значения.

Ставилась задача провести синтез новых производных биурета и получить хелатные комплексы на их основе, содержащие ионы металлов переменной валентности – Ni(II), Co(II) и Cu(II).

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений II-IX сняты на спектрофотометре “UR-20” ПМР спектры – на приборе “Mercury-300”.

Содержание металлов в вышеуказанных соединениях определено атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре модели ,AAS-3b (Германия).

Использовали NiCl_2 , CoCl_2 , и CuCl_2 марки “х.ч.” а также 38% водный раствор формальдегида. Очистка малеинового ангидрида (МА) проведена сублимацией (т. пл. 60°C).

Натриевая соль биурета (II). 3,09 г (0,03 моля) биурета смешивали с 100 мл воды, прибавляли 20 мл водного раствора NaOH с концентрацией 1,55 моль/л и при перемешивании нагревали смесь до 85-90°C. Получается однородная прозрачная масса. Затем выпаривали воду, а белое кристаллическое вещество многократно промывали этиловым спиртом и сушили под вакуумом 1,5-2,5 мм рт ст до постоянной массы при 75-80°C. Выход 95%.

Натриевая соль бисметилолбиурета (III). Смешивали 3,75 г (0,03 моля) соединения II, 10 мл 38% водного раствора формальдегида, 20 мл дистиллированной воды и при перемешивании поднимали температуру смеси до 85-90°C до получения прозрачной гомогенной массы. Затем под вакуумом (10÷15 мм рт ст) при 50-55°C отгоняли воду, прозрачную матового оттенка массу многократно промывали водой, этиловым спиртом и ацетоном, после чего сушили под вакуумом (1,5(2 мм рт ст) при 85-90°C до постоянной массы. Выход 84%.

Бисметилолбиуретовые хелатные комплексы Ni(II) , Co(II) и Cu(II) (IV-VI). 3,7 г (0,02 моля) соединения III растворяют в 25 мл диметилформамида (ДМФА). При перемешивании реакционной массы температуру доводят до 120-125°C и при этой температуре продолжают перемешивание 3÷3,5 ч. В процессе реакции наблюдается выделение белых кристаллов поваренной соли.

В случае NiCl_2 реакционная масса окрашивается в зеленый, CoCl_2 – в коричневый, NiCl_2 – в голубой цвет.

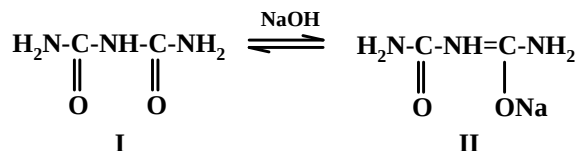
После завершения реакции под вакуумом (1,5÷2 мм рт ст) при 80-85°C отгоняли ДМФА и осадок многократно промывали водой, этиловым спиртом и ацетоном, затем сушили под вакуумом (1,5÷2 мм рт ст) при 89-90°C до постоянной массы.

Комплексы вышеуказанных металлов частично растворяются в ДМФА, ДМСО и воде. Выход: 50,0; 48,0 и 59,0% соответственно для IV, V и VI.

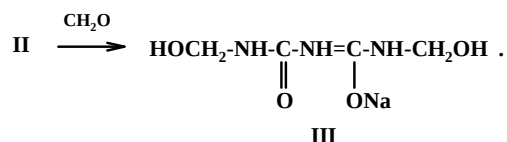
Хелатные комплексы с концевыми карбоксильными группами (VII-IX). 4,8 г (0,0125 моля) соединения IV (V или VI), 3-4 мл ДМФА и 5,5 г (0,056 моля) МА при температуре 55-60°C интенсивно перемешивали до однородной массы. Затем многократно промывали этиловым спиртом и ацетоном. После чего каждое соединение в отдельности растворяли при нагревании (до 55°C) в водном растворе щелочи (содержание щелочи в воде должно быть не более 0,05 моля). Отфильтровывали и при перемешивании добавляли к фильтрату водный раствор соляной кислоты, содержащий 0,05 моля HCl . При этом наблюдается осаждение соответствующих комплексов. Их отфильтровывают, осадок промывают ацетоном и сушат под вакуумом (1,5÷2 мм рт ст) до постоянной массы. Выход 35,0; 30,5 и 41,5% соответственно для VII, VIII и IX.

Результаты и их обсуждение

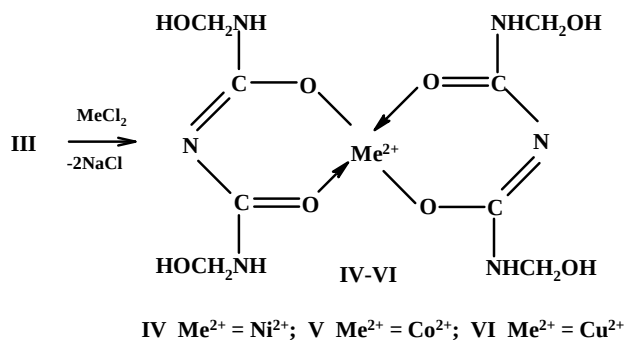
Имидная ($-\text{NH}-$) группа в молекуле биурета, находясь с обеих сторон в поле воздействия карбонильных групп (сильно выраженный мезомерный эффект), в водной среде в присутствии основания легко переходит в иминную форму (кетонольная перегруппировка).



Соединение II стабильно при $\text{pH} \geq 8,0$. Оно плохо растворяется в органических растворителях, однако хорошо растворяется в воде. Следует отметить, что растворимость биурета в воде при 60°C составляет $0,87 \text{ г}$ в 100 г воды. В дальнейшем, проводя взаимодействие между соединением II и формальдегидом, получили диметилольные производные натриевой соли биурета.



Хорошая растворимость соединения III в ДМФА позволяет получить на его основе ряд комплексных соединений. Реакцией с NiCl_2 , CoCl_2 , и CuCl_2 получены соединения VII-IX.



Соединения IV-VI исследованы методами ИК и ПМР спектроскопии, также проведен их элементный анализ. Поглощение в области $1645\text{ч}1655 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах вышеуказанных соединений

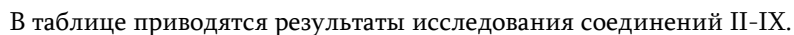
Состав и физико-химические характеристики соединений II-IX

Соединение	Цвет	Т. пл., °С	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д.	Элементный состав, % (найденно/вычислено)				
					C	H	N	Me	формула
II	белый	–	1365 (>N-C(O)-N>); 1615 (>C=N-); 1695÷1645 (>C=O); 3182 (-NH ₂ - перв.амиды)	5,58 с (2H, -CO-NH ₂); 5,68-5,72 с (2H, >C-NH ₂);	<u>19,4</u> 19,2	<u>3,0</u> 3,2	<u>33,4</u> 33,6	<u>18,1</u> 18,4	C ₂ H ₄ N ₃ O ₂ Na
III	белый	–	1375 (>N-C(O)-N<); 1620 (>>C=N-); 1180 (>C-NH-); 1645 (>C=O); 2980 (-CH ₂ -); 3400 (-OH)	4,30-4,34 и 4,44-4,54 т (4H, 2 >NCH ₂ O-); 6,46-6,50 с (1H, >NH-C(O)); 6,58-6,70 с (1H, >CNH-)	<u>25,7</u> 25,95	<u>4,5</u> 4,32	<u>22,9</u> 22,7	<u>12,2</u> 12,43	C ₄ H ₈ N ₃ O ₄ Na
IV	зеленый	>380 (с разлож.)	840 (Ni-O); 1350 (>N-C(O)-N<); 1620 (>C=N-); 1630 (>C=O); 2980 (-CH ₂ -); 3400 (-OH)	4,34-4,40 и 4,48-4,58 т (8H, 4 >NCH ₂ O-); 6,44-6,50 с (2H, 2 >NH-C(O)); 6,59-6,73 с (2H, 2 >CNH-)	<u>24,8</u> 25,06	<u>4,4</u> 4,18	<u>21,7</u> 21,93	<u>15,6</u> 15,4	C ₈ H ₁₆ N ₆ O ₈ Ni
V	сиреневый	>400 (с разлож.)	815 (Co-O); 1350 (>N-C(O)-N<); 1625 (>C=N-); 1635 (>C=O); 2990 (-CH ₂ -); 3400 (-OH)	4,32-4,38 и 4,49-4,59 т (8H, 4 >NCH ₂ O-); 6,42-6,50 с (2H, 2 >NH-C(O)); 6,60-6,75 с (2H, 2 >CNH-)	<u>25,3</u> 25,06	<u>4,0</u> 4,18	<u>22,0</u> 21,93	<u>15,1</u> 15,4	C ₈ H ₁₆ N ₆ O ₈ Co

Продолжение таблицы

VI	коричневый	350 (с разлож.)	620 (Cu-O); 1180 (>C-NH-); 1340 (>N-C(O)- N<); 1620 (>C=N-); 1635 (>C=O); 2980 (-CH ₂ -); 3400 (-OH)	—	<u>24,5</u> 24,77	<u>4,0</u> 4,13	<u>21,8</u> 21,68	<u>16,1</u> 16,39	C ₈ H ₁₆ N ₆ O ₈ Co
VII	светло- зеленый	280	все полосы как в (IV) Дополнительно 1715 (-COOH) 1650 (-HC=CH-)	смещения как в (IV); дополнительно 8,40-8,53 с (4H, 4 COOH)	<u>37,0</u> 37,16	<u>3,3</u> 3,1	<u>10,5</u> 10,84	<u>7,8</u> 7,61	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ O ₂₀ Ni
VIII	тёмно- голубой	300	все полосы как в (IV) Дополнительно 1715 (-COOH) 1650 (-HC=CH-)	смещения как в VII	<u>37,0</u> 37,16	<u>3,4</u> 3,1	<u>10,6</u> 10,84	<u>7,4</u> 7,61	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ O ₂₀ Co
IX	голубой	225	все полосы как в (IV) Дополнительно 1720 (-COOH) 1650 (-HC=CH-)	—	<u>37,2</u> 36,95	<u>3,2</u> 3,08	<u>10,5</u> 10,8	<u>8,0</u> 8,15	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ O ₂₀ Cu

В дальнейшем взаимодействием хелатных комплексов IV-VI с МА получены ненасыщенные хелатные комплексы с концевыми карбоксильными группами.



ԲԻՈՒՐԵՏԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿ ԱԾԱՆՑԱԼՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ
ՍՏԱՅՎԱԾ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ

Սինթեզվել են բիուրետի նատրիոմական աղը և նրա մեթիլուլային ածանցյալները: Նիկել(II)-ի, կոբալտ(II)-ի և պղինձ(II)-ի քլորիդների հիման վրա ստացվել են համապատասխան խելատային կոմպլեքսային միացությունները: Ուսումնասիրվել են նրանց կառուցվածքը և բաղադրությունը:

I. N. SIREKANYAN, E. P. SAFARYAN, S. S. GEVORGYAN and M. L. YERITSYAN

The biuret sodium salt and its methylol derivatives have been synthesized. On the base of Ni(II), Co(II) and Cu(II) chlorides corresponding chelate type complex compounds have been obtained. The structure and composition of the obtained compounds have been investigated.

[1] *Kapper П.* Курс органической химии. Л., Госхимиздат, 1962, с.288.
[2] *Hoffman D.K.* // J. Cell. Plast., 1984, v.20, №2, p.129.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.921 + 547.333.4

К ВОПРОСУ ВЫЯСНЕНИЯ МЕХАНИЗМА ПЕРЕГРУППИРОВКИ- РАСЩЕПЛЕНИЯ ВИНИЛАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Дж. В. ГРИГОРЯН, С. Л. ДАВТЯН и А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН

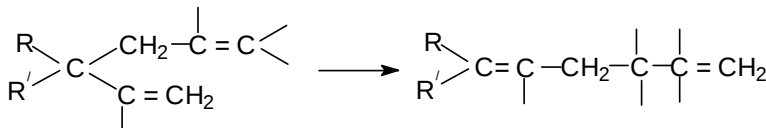
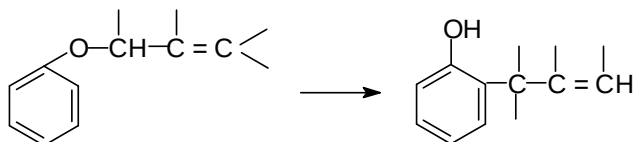
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 X 2006

Получены экспериментальные данные в пользу того, что сигматропная перегруппировка аллилвиниламмониевых солей, образующихся из β-бромэтильных аналогов под действием фтористого калия, металлического натрия или водной щелочи, носит чисто внутримолекулярный характер.

Библ. ссылок 5.

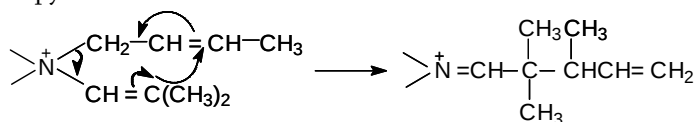
А.Т.Бабаян с сотр. (1) и Бранноком (2) независимо была открыта сигматропная перегруппировка винилаллиламмониевых солей, получившая впоследствии название 3-аза перегруппировки Коупа и являющаяся по сути одной из разновидностей перегруппировки Клайзена винилаллиловых эфиров.



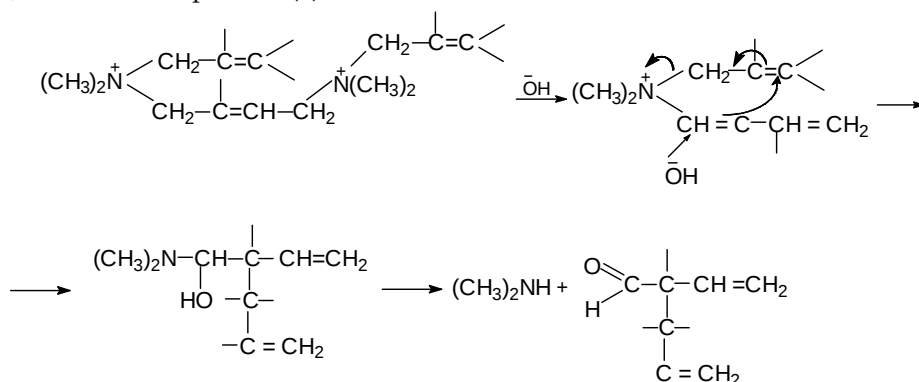
R и R' – электроноакцепторные группы

Позднее в литературе появились многочисленные примеры перегруппировки Коупа как в четвертичных солях аммония, так и в аллилвиниламинах. Было установлено, что она намного легче протекает в солях, в аминах же облегчается кислотами Льюиса.

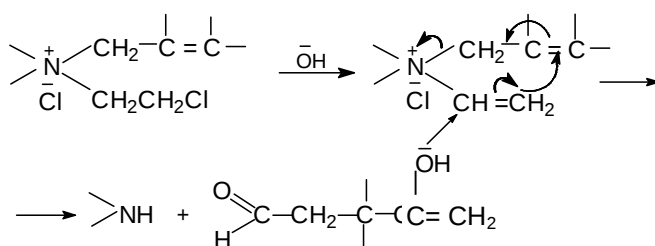
Для указанной перегруппировки Бранноком была предложена схема шестичленного циклического переноса, включающая перемещение электронных пар от аллильной группы к ониевому азоту и от последнего к винильной группе.



А.Т.Бабаян с сотр. перегруппировка, открытая на примере щелочного расщепления диаммониевых солей с 1,4-бутен-2-иленовым общим радикалом и боковыми аллильными группами, рассматривалась как нуклеофильное замещение с переносом реакционного центра в промежуточно образовавшейся аллил-1,3-бутадиенильной соли, сопровождающееся шестичленным циклическим переносом(1).

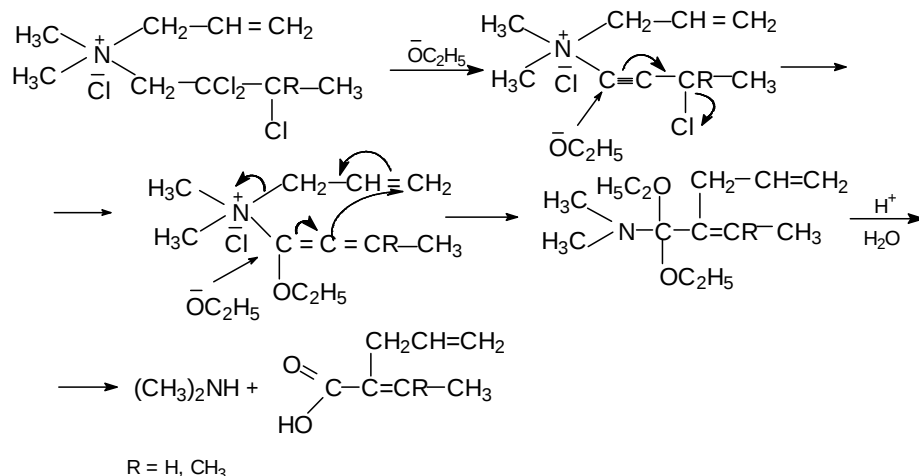


Аналогичный механизм был предложен для щелочного расщепления аллил-2-хлорэтиламмониевых солей и их аналогов, также приводящих к образованию продуктов перегруппировки-расщепления (3).

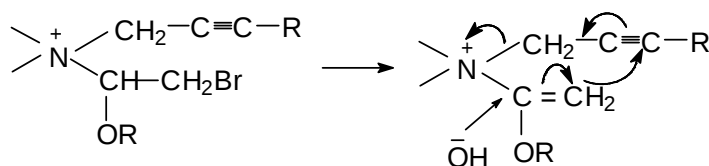


Доводы, приводимые авторами в пользу предложенного механизма, вызывают некоторые сомнения. Установленный химизм минерализации хлора

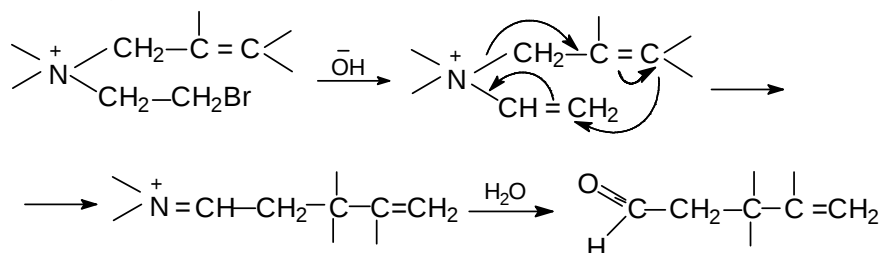
в полихлоралкиламмониевых солях, приводимый в пользу α -нуклеофильной атаки, на наш взгляд, не имеет отношения к механизму реакции перегруппировки-расщепления. Он свидетельствует только об облегчающем действии электроноакцепторного аммонийного заместителя на нуклеофильное замещение хлора с переносом реакционного центра (4).



Против второго довода авторов об участии в реакции перегруппировки-расщепления α -ацетиленовой группировки можно возразить, что известно участие последней в перегруппировке Клайзена и ими же осуществлены примеры перегруппировки аммониевых солей с мигрирующей группой пропаргильного типа.



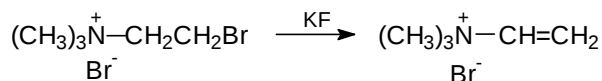
Нам казалось, что и в случае изученных А.Т.Бабаян с сотр. аммониевых солей с потенциальной винильной группой промежуточно образующиеся соединения с $\alpha(\beta$ -непредельной группой перегруппировываются внутримолекулярно без внешнего воздействия по схеме:



Отметим, что приведенное направление перемещения электронного облака нам кажется более вероятным, чем приводимое Бранноком, особенно

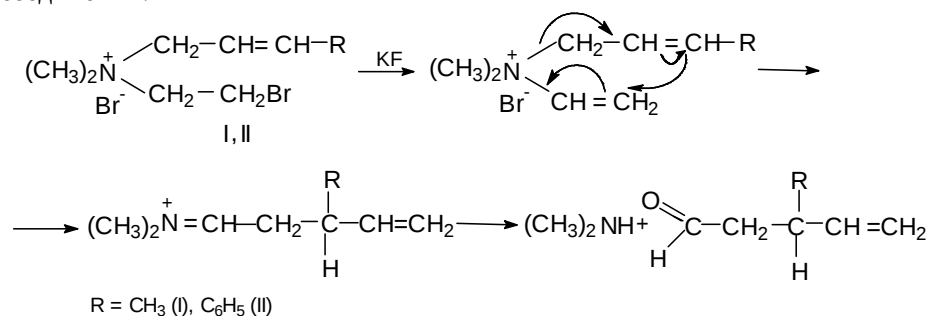
если учесть, что ониевые группировки сильно истощают электронами ароматическое кольцо и являются ориентантами второго рода.

Для выяснения правильности механизма, предложенного А.Т.Бабаян и М.Г.Инджикян с сотр., мы воспользовались полученными нами данными по легкому дегидробромированию триметил-β-бромэтиламмоний бромида под действием фтористого калия, приводящему к винильной соли почти с количественным выходом [5].



Проведенные исследования по взаимодействию аллил-β-бромэтиламмониевых солей I и II со фтористым калием полностью подтвердили наше предположение о внутримолекулярном характере реакции перегруппировки-расщепления.

Реакции проводились 2-часовым нагреванием в ДМСО при 90-95°C. По окончании реакции реакционная смесь обрабатывалась водой и экстрагировалась эфиром. Эфирный раствор обрабатывался сернокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина. В обоих случаях были выделены 2,4-динитрофенилгидразоны альдегидов, образовавшихся в результате перегруппировки с выходами 41 и 33%, соответственно. Строение их установлено на основании данных ЯМР ¹H. Температуры плавления оказались идентичными с температурами плавления соединений, ранее полученных А.Т.Бабаян с сотр. при щелочном расщеплении тех же аммониевых соединений.

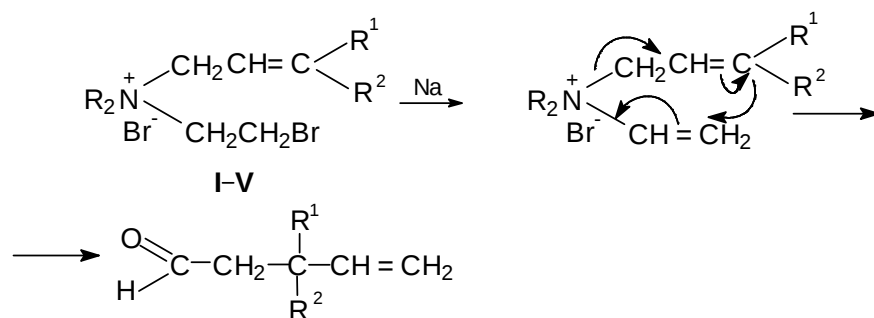


Дальнейшее подтверждение наших взглядов мы получили при изучении взаимодействия аммониевых солей I, II и их аналогов III-V с металлическим натрием в абс. ацетонитриле, диоксане и ДМСО при 60-80°C.

Взаимодействие соли I с тройным мольным количеством металлического натрия в абс. ДМСО при 70°C в течение 2 ч после обработки водой, экстрагирования эфиром и добавления сернокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина привело к образованию 2,4-динитрофенилгидразона 3-метилпентен-4-аля с выходом (50), идентичного, по данным ЯМР ¹H и температуре плавления, с полученным в опыте со фтористым калием.

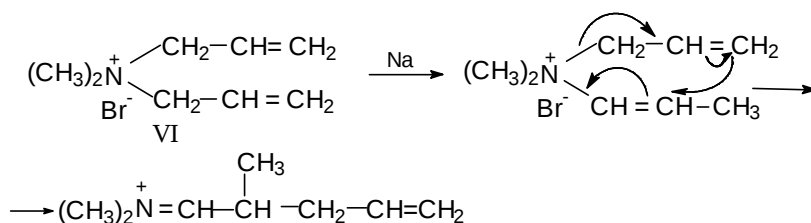
Поскольку вызывало сомнение, не получается ли альдегид под действием едкого натра, образующегося при обработке водой, специально

поставленным опытом было установлено, что расщепление в этих условиях не имеет места.



III, $R = \text{CH}_3$, $R^1 = R^2 = \text{H}$; IV, $R = \text{CH}_3$, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; V, $R = \text{C}_2\text{H}_5$, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$

Нами было осуществлено также взаимодействие с металлическим натрием бромистого диметилдиаллиламмония VI при 70-80 °C, участие которого в перегруппировке происходит после прототропной изомеризации. В этом случае также имело место протекание перегруппировки, выход продукта – 2-метилпентен-4-оля, составил 44%.



Данные, свидетельствующие в пользу внутримолекулярного характера реакции перегруппировки-расщепления, были получены нами и при изучении взаимодействия эквимольных количеств бромистой соли диметил(3-метилбутен-2-ил)аммония IV и едкого натра в 80% метанольно-водном растворе при комнатной температуре.

Определением ионного галоида в растворе установлено, что дегидробромирование происходит на 78%. Выход продукта перегруппировки – 3,3-диметилпентен-4-оля, составил 79%. Приведенные цифры однозначно свидетельствуют об образовании продукта перегруппировки без внешнего воздействия.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре "Varian-Mercury-300" с рабочей частотой 300,077 МГц в CD_3OD или $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, относительно ТМС. Температуры плавления определяли на микронагревательном столике "Voetius" с наблюдательным устройством "PHMK-0,5".

Исходные аммониевые соли синтезированы из соответствующих аминов и галогенидов в абсолютном эфире.

Взаимодействие диметилкротил(β -бромэтил)аммоний бромида (I) со фтористым калием. Смесь 2,87 г (0,01 моля) четвертичной аммониевой соли и 1,74 г (0,03 моля) сухого фтористого калия в 10 мл абсолютного диметилсульфоксида при интенсивном перемешивании нагревали при 90–95°C в течение 3 ч. Реакционную смесь разбавляли водой и экстрагировали эфиром. В эфире титрованием обнаружили 0,00148 моля (14,8%) амина, пикрат которого плавится при 155–156°C и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметиламина. Из эфирного экстракта количественным осаждением сернокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина получили 1,16 г (40,6%) 2,4-динитрофенилгидразона 3-метилпентен-4-оля с т.пл. 82–84°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Из водного слоя осторожным подщелочением и экстрагированием эфиром получили 0,0027 моля (27,0%) диметиламина с т.пл. пикрата 155°C. Суммарный выход диметиламина 0,00418 моля (41,8%).

Взаимодействие диметилциннамил(β -бромэтил)аммоний бромида (II) со фтористым калием. Опыт проводили аналогично предыдущему с той разницей, что реакционную смесь нагревали в течение 2 ч. Из 2,10 г (0,006 моля) исследуемой соли в 6 мл абсолютного диметилсульфоксида и 3,48 г (0,018 моля) сухого фтористого калия получили 0,675 г (33,3%) 2,4-динитрофенилгидразона с т.пл. 89–99 °C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном 3-фенилпентен-4-оля.

Спектр ЯМР ^1H : 2,80–3,00 (2H, м, $-\text{CH}_2-$), 3,70 [1H, м, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$], 5,00 (2H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,95 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7,00–7,40 (5H, м, C_6H_5), 7,85 (1H, д, $^3\text{J}=9,5$, 6-H Ar), 7,95 (1H, т, $^3\text{J}=6,6$, N=CH), 8,25 (1H, д, д, $^3\text{J}=9,5$, $^4\text{J}=2,6$, 5-H Ar), 8,95 (1H, д, $^4\text{J}=2,6$, 3-H Ar), 11,30 (1H, с, NH).

Титрованием в эфирном экстракте обнаружили 0,00204 моля (38,0%) диметиламина с т.пл. пикрата 155–156°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие диметилкротил(β -бромэтил)аммоний бромида (I) с металлическим натрием. К раствору 2,87 г (0,01 моля) исследуемой соли в 10 мл абсолютного диметилсульфоксида при интенсивном перемешивании добавляли 0,69 г (0,03 моля) мелко нарезанного металлического натрия. Через 15 мин началась экзотермическая реакция. После окончания экзотермической реакции реакционную смесь нагревали при 70°C в течение 2 ч. Затем из реакционной смеси тщательно удаляли непрореагировавший натрий, добавляли воду и экстрагировали эфиром. В эфирном экстракте титрованием обнаружили 0,0064 моля (64,0%) амина, пикрат которого плавится при 155–156°C и не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметиламина. К небольшой часим эфирного экстракта добавляли сернокислый раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Получили 1,68 г (60,3%) 2,4-динитрофенилгидразона с т.пл. 102–103°C, не дававшего депрессии

температуры плавления в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном 3-метилпентен-4-оля. После отгонки эфира получили диметил(3-метилпентадиен-1,4-ил)амин с т.кип. 130-132°/650 мм, n_D^{20} 1,4435.

Взаимодействие диметилциннамил(β-бромэтил)аммоний бромида (II) с металлическим натрием. Опыт проводили аналогично предыдущему с той разницей, что после окончания экзотермической реакции реакцию смесь нагревали при 90°C в течение 3,0 ч. Из 3,49 г (0,01 моля) исследуемой соли в 10 мл диметилсульфоксида и 0,575 г (0,025 моля) металлического натрия получили 1,496 г (44,0%) 2,4-динитрофенилгидразона 3-фенилпентен-4-оля с т.пл. 98-99°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Данные спектра ЯМР ^1H совпадают с приведенными в опыте со фтористым калием. Из водного слоя подщелочением и экстрагированием эфиром получили 0,00347 моля (34,7%) диметиламина с т.пл. 155°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие диметилаллил(β-бромэтил)аммоний бромида (III) с металлическим натрием. Опыт проводили аналогично предыдущему с той разницей, что после окончания экзотермической реакции реакцию смесь нагревали при 60-65°C в течение 2,5 ч. Обычной обработкой выделили 0,40 г (54,0%) продукта кротоновой конденсации пентен-4-оля с т.кип. 200-202°/650 мм, n_D^{20} 1,4825, и т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 109-110°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

В эфирном отгоне обнаружили 0,00664 моля (66,4%) диметиламина, т.пл. пикрата 155-156°C.

В водном слое титрованием обнаружили 0,01892 моля ионного брома, следовательно, дегидробромирование прошло на 89,2%.

В аналогично проведенном опыте в абсолютном диоксане выход альдегида составил 52,0%, т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 109-110°C. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с полученным в диметилсульфоксиде.

Взаимодействие диметил (3-метилбутен-2-ил)(β-бромэтил)аммоний бромида (IV) с металлическим натрием. Смесь 3,03 г (0,01 моля) исследуемой соли в 10 мл абсолютного диметилсульфоксида при интенсивном перемешивании добавляли 0,69 г (0,03 моля) мелко нарезанного металлического натрия. Экзотермии не наблюдалось. При нагревании при 90°C началась бурная реакция. После окончания реакцию смесь нагревали при 80°C в течение 2 ч. После удаления из реакционной среды непрореагировавшего натрия добавляли воду и эфир. После высушивания и отгонки эфира получили 1,10 г (79,1%) диметил(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)амин (ГЖХ) с т.кип. 133-134° /680 мм, n_D^{20} 1,4430. Т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 110°C. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Спектр ЯМР ^1H : 1,15 (6H, с, 2CH_3), 2,30 (2H, д, $^3J = 6,6$, $-\text{CH}_2-\text{C}$), 5,00 (2H, д, д, $^2J = 3,3$, $^3J = 10,6$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,85 (1H, д, д, $^3J_{\text{цис}} = 9,5$, $^3J_{\text{транс}} = 11,0$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7,85 (1H, д, $^3J = 9,5$, 6-H Ar), 7,95 (1H, т, $^3J = 6,6$, $\text{N}=\text{CH}$), 8,25 (1H, д, д, $^3J = 9,5$, $^4J = 2,6$, 5-H Ar), 8,95 (1H, д, $^4J = 2,6$, 3-H Ar), 11,40 (1H, с, NH).

В аналогично проведенном опыте в абсолютном диоксane выход диметил(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)аминa 1,0 г (71,9%). С раствором пикриновой кислоты дает пикрат с т.пл. 155-156°C, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с пикратом диметиламина.

Взаимодействие диэтил(3-метилбутен-2-ил)(α -бромэтил)аммоний бромида (V) с металлическим натрием. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 3,29 г (0,01 моля) исследуемой соли в 10 мл диметилсульфоксида и 0,69 г (0,003 моля) металлического натрия получили 1,10 г (65,9%) диэтил(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)аминa с т.кип. 103°/60 мм, n_D^{20} 1,4349, т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 110-111°C.

В аналогично проведенном опыте в абсолютном диоксane выход диэтил(3,3-диметилпентадиен-1,4-ил)аминa 0,8 г (47,9%), т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 110-112°C.

Взаимодействие диметилдиаллиламмоний бромида (VI) с металлическим натрием. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 2,06 г (0,01 моля) исследуемой соли в 10 мл диметилсульфоксида и 0,69 г (0,003 моля) металлического натрия после обычной обработки получили 0,55 г (44,2%) диметил(2-метилпентадиен-1,4-ил)аминa с т.кип. 36-37° / 26 мм, n_D^{20} 1,4565, т.пл. 2,4-динитрофенилгидразона 97-98°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Спектр ЯМР ^1H : 1,20 (3H, д, $^3J = 7,1$, CH_3), 2,20-2,40 (2H, м, $-\text{CH}_2-\text{C}$, стереоизомер), 2,60 (1H, м, CHCH_3), 5,00 (2H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,80 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7,85 (1H, д, $^3J = 9,5$, 6-H Ar), 7,95 (1H, т, $^3J = 6,5$, $\text{N}=\text{CH}$), 8,25 (1H, д, д, $^3J = 9,5$, $^4J = 2,6$, 5-H Ar), 8,95 (1H, д, $^4J = 2,6$, 3-H Ar), 11,30 (1H, с, NH).

Взаимодействие эквимольных количеств метанольного раствора диметил(3-метилбутен-2-ил)-2-бромэтиламмоний бромида (IV) и водно-спиртового раствора едкого натра. К 3,0 г (0,098 моля) диметил(3-метилбутен-2-ил)-2-бромэтиламмоний бромида, растворенного в 250 мл метанола, добавляли 98 мл (0,098 моля) 80% метанольного раствора едкого натра. Смесь оставляли на ночь в колбе с притертой колбой. На следующий день титрованием пробы обнаружили 0,176 г-ат ионного галогенида. Следовательно, в процессе реакции образовалось 0,795 г-ат (78,0%) ионного брома на моль исходной соли.

Осаждением серноокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина из метанольного раствора получили 0,0724 моля (79,0%) 2,4-динитрофенилгидразона 3,3-диметилпентен-4-оля, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Данные спектра ЯМР ^1H совпадают с вышеприведенными.

Найдено, %: N 19,68. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: N 19,17.

Из реакционной смеси удаляли растворитель, титрованием нашли 0,0012 моля (12,0%) свободного амина. Остаток после отгонки растворителя подщелачивали и экстрагировали эфиром. Эфирный слой отделяли. Титрованием в нем обнаружили 0,0065 моля (65,0%) диметиламина с т.пл. пикрата 155°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

ՎԻՆԻԼԱԼԻԱՄՈՆԻՈՒՄՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ-ՃԵՂՔՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ջ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Լ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ստացված են փորձնական տվյալներ հոգուտ այն բանի, որ կալիումի ֆտորիդի, մետաղական նատրիումի կամ ջրային հիմքի ազդեցությամբ β-բրոմէթիլամոնիումային աղերից առաջացող վինիլալիլամոնիումային աղերի սիգմատրոպ վերախմբավորումը կրում է զուտ ներմուկեկույաբ բնույթ:

ABOUT MECHANISM OF REARRANGEMENT-CLEAVAGE OF VINYLALLYLAMMONIUM SALTS

J. V. GRIGORYAN, S. L. DAVTYAN and A. Kh. GYULNAZARYAN

Experimental data testifying intramolecular character of sigmatropic rearrangement of generated from β-bromoethylallylammonium salts under the action of potassium fluoride, metal sodium or aqueous alkali vinylallylammonium ones are obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабалян А.Т., Инджикян М.Г., Багдасарян Г.Б. // ДАН АрмССР, 1962, т. 34, №2, с. 75.
- [2] Brannok K.C., Burpitt R.D. // J.Org.Chem., 1961, v. 26, №12, p. 3576.
- [3] Бабалян А.Т., Инджикян М.Г., Багдасарян Г.Б., Давтян Н.М. // ЖОХ, 1963, т. 34, вып. 2, с. 416.
- [4] Бабалян А.Т., Мартиросян Г.Т., Инджикян М.Г., Давтян Н.М., Минасян Р.Б. // ДАН АрмССР, 1964, т. 39, №2, с. 99.
- [5] Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Инджикян М.Г. // Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №1, с. 93.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β -АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ
С N-НУКЛЕОФИЛАМИ**

Р. Дж. ХАЧИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 18 III 2007

Осуществлено взаимодействие β -ароилакриловых кислот и их эфиров с азолами. Получены экспериментальные данные в пользу того, что аддукты с 3-нитро-1,2,4-триазолом и 3,5-диметилпиразолом под действием гидразингидрата, гидразин- и фенилгидразин-хлоргидратов гетероциклизуются с последующим отщеплением азолов, переходя в производные дигидропиридазинона. Показана ошибочность литературных данных о ходе взаимодействия аддукта 3,5-диметилпиразола и β -(*p*-толуил)акриловой кислоты с названными производными гидразина.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

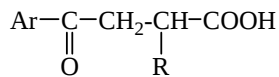
В продолжение исследований по электрофильным реакциям β -ароилакриловых кислот и их эфиров нами изучено их взаимодействие с гетероциклическими аминами. При выборе аминов предпочтение отдавалось тем, которые обладают определенной терапевтической активностью, либо входят в структуру эффективных лекарственных веществ. Следует отметить, что биологические испытания ранее полученных нами аддуктов β -ароилакриловых кислот с этиленимином и имидазолом [1] показали, что они проявляют антигистаминный эффект и обладают умеренным диуретическим и натриуретическим действием.

При взаимодействии β -ароилакриловых кислот, являющихся сильными органическими кислотами $pK(1-2$ с выбранными нами аминами, не исключено также образование транс-солей, у которых сохраняется группировка $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$, содержащаяся в β -ароилакриловых кислотах и пеницилловой кислоте, обладающих выраженной антибактериальной активностью [1]. Проведенные исследования показали, что β -ароилакриловые кислоты легко реагируют с производными пиразола, триазола и тетразола при комнатной температуре как в

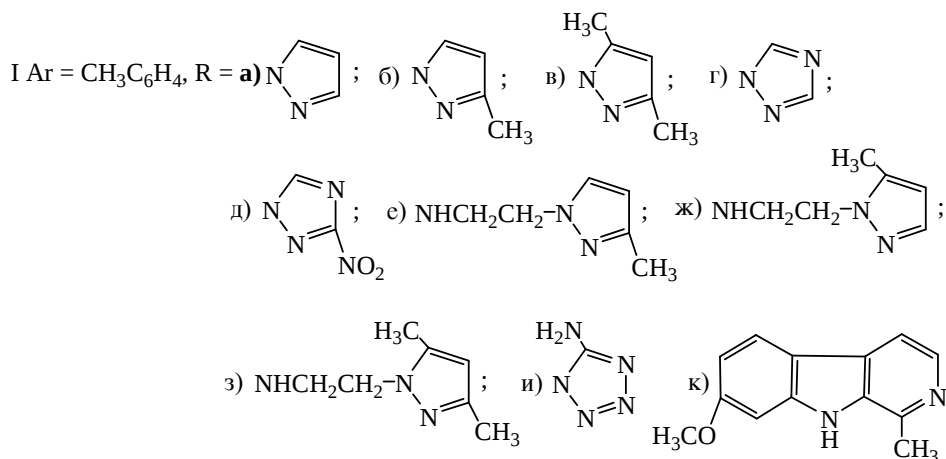
ацетоне, так и в водном растворе едкого кали, приводя к α -замещенным- β - ароилпропионовым кислотам I, II, III.

Известно, что аналогичные реакции других непредельных карбонильных соединений требуют участия катализатора кислотной, либо основной природы.

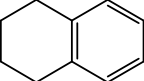
Как показали наши опыты, ни направленность взаимодействия, ни выходы полученных продуктов не зависят от присутствия катализатора.



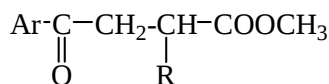
I, II, III



II Ar = BrC₆H₄, R = а-ж

III Ar =  ; R = в - д, ж, з, к

Аналогично реагируют с азолами метиловые эфиры β -ароилакриловых кислот IV,V.

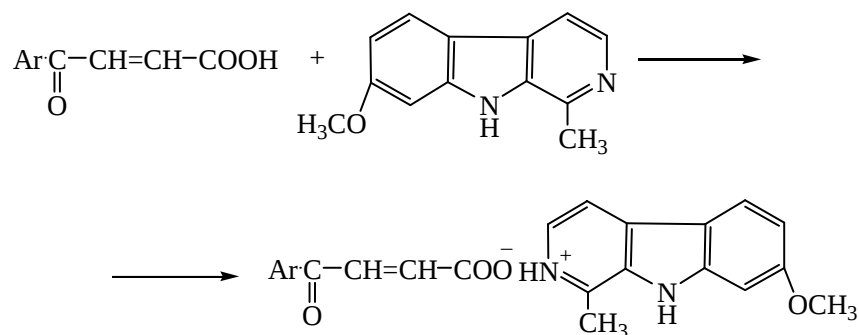


IV, V

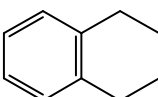
IV Ar = CH₃C₆H₄, R = а; в; д

V Ar = BrC₆H₄, R = а; в - д

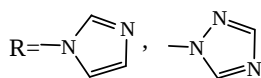
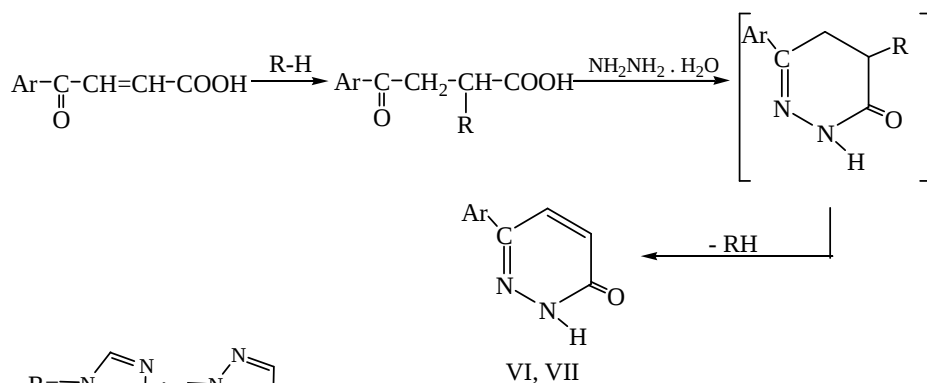
В отличие от этого взаимодействие β -(*п*-толуил)- и (тетрагидронафтоил)акриловых кислот с гармином привело не к продуктам присоединения, а к соответствующим солям с высокими выходами.



I к Ar = CH₃C₆H₄

III к Ar = 

Недавно нами было установлено, что взаимодействие α-N-имидазолил(триазилил)-β-ароилпропионовых кислот с гидратом гидразина в кипящем этаноле, вместо ожидаемых азоилтетрагидропиридазинов, приводит к образованию 6-арил-2,3-дигидропиридазинов-3 (VI,VII) [2], получающихся в результате первоначальной гетероциклизации с последующим отщеплением азота.



VI Ar = CH₃C₆H₄

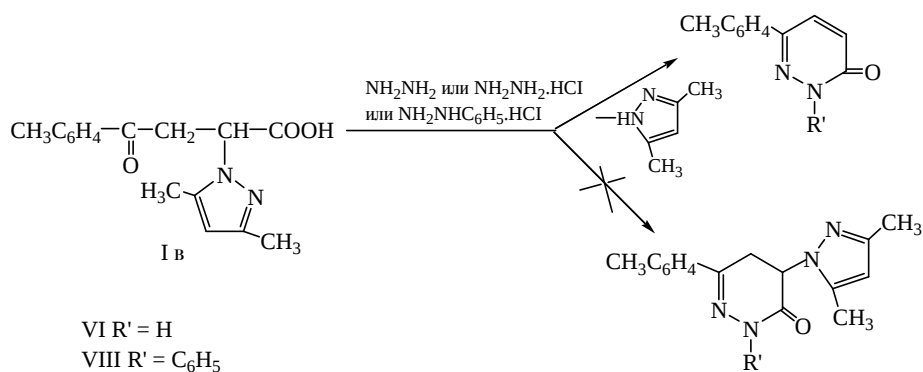
VII Ar = BrC₆H₄

Аналогичные данные были получены в случае аддукта β-(*p*-толуил)акриловой кислоты с 3-нитро-1,2,4-триазолом (1д).

После того, как эта часть наших исследований была опубликована, мы нашли в литературе работу египетских авторов [3], сообщивших об образовании при циклизации α-(N-3,5-диметилпиразол-2-ил)-β-(*p*-толуил)-пропионовой кислоты с гидразин и фенилгидразин гидрохлоридами 6-(*p*-толуил)-4-(N-3,5-

диметилпиразол-2-ил)-2,3,4,5-тетрагидропиридазинов, т.е. продуктов циклизации без отщепления азота.

Тщательное повторение опытов авторов показало их ошибочность. Взаимодействие α -(N-3,5-диметилпиразол-2-ил)- β -(*p*-толуил)пропионовой кислоты с гидроклоридом и гидратом гидразина или гидроклоридом фенилгидразина привело к образованию 6-(*p*-толил)-2,3-дигидропиридазин-3-она (VI) и 6-(*p*-толил)-2-фенил-2,3-дигидропиридазин-3-она (VIII), соответственно.



Полученные результаты позволяют заключить, что азолы могут служить в качестве защиты для синтеза производных дигидропиридазинона из β - ароилакриловых кислот, синтез которых другими путями затруднен.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре фирмы "Varian Mercury -300" с частотой 300,08, 121,75 и 75,46 МГц на ядре ¹H при температуре 303 К. Химические сдвиги приведены относительно сигнала ТМС как внутреннего стандарта для спектров ЯМР ¹H.

α -N-замещенные- β -ароилпропионовые кислоты Ia-и, Па-ж, Шв-д, ж, з.

а). Смесь 0,01 моля (-ароилакриловой кислоты и 0,01 моля азолы (а-и) в 7-10 мл ацетона выдерживали при комнатной температуре 1 день. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали горячим ацетоном, высушивали в вакууме. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектров ЯМР ¹H полученных α -N-замещенных- β -ароилпропионовых кислот приведены в табл. 1 и 2.

б). Смесь 1,9 г (0,01 моля) β -(*p*-толуил)акриловой кислоты, 0,01 моля азолы (а-и) и 0,56 г (0,01 моля) КОН в 10 мл воды выдерживали при комнатной температуре 2 дня. Реакционную смесь обрабатывали разбавленной соляной кислотой, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакууме. Для очистки от примесей осадок кипятили в ацетоне. Получили соединения Ia-и почти с теми же выходами, как в опытах без едкого

кали. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H приведены в табл. 1 и 2.

Метилловые эфиры α -N-замещенных- β -ароилпропионовых кислот IVa, в, д, Va, в-д. Смесь 0,01 моля метиловых эфиров β -ароилакриловой кислоты и 0,01 моля азола (а, в-д) в 5-7 мл бензола выдерживали при комнатной температуре 3-4 дня. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали бензолом и высушивали в вакууме. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H полученных метиловых эфиров α -N-замещенных- β -ароилпропионовых кислот IVa, в, д, Va, в-д приведены в табл. 1 и 2.

Взаимодействие β -ароилакриловых кислот с гармином. Смесь 0,01 моля β -ароилакриловой кислоты и 0,01 моля гармина кипятили 4 ч в бензоле (метаноле). Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали бензолом (метанолом) и высушивали в вакууме. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H полученных соединений Iк и IIIк приведены в табл. 1 и 2.

Взаимодействие соединения Iв с гидразингидратом, гидразинхлоргидратом и фенилгидразинхлоргидратом. Смесь 0,001 моля соединения Iв и 0,001 моля гидразингидрата или гидразинхлоргидрата кипятили 3 ч в этаноле. Образовавшийся кристаллы отфильтровывали, осторожно промывали этанолом и высушивали в вакууме. Получили 1,23 г (64,5%) и 1,25 г (66%) 6-толил-2,3-дигидропиридазин-3-она (VI), соответственно, с т.пл. 220-222°C. Спектр ЯМР ^1H совпадает со спектром, приведенным в работе [2].

Аналогично из 0,001 моля соединения Iв и 0,001 моля фенилгидразинхлоргидрата получили 1,17 г (44%) 6-толил-2-фенил-2,3-дигидропиридазин-3-она (VIII) с т.пл. 237-238 °C. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 + CCl_4), δ , м. д.: 2.30 с (3H, CH_3); 6.83 д (1H, CH=); 7.85 д (1H, CH_2); 7.10-7.70 м (9H, C_6H_5 и Ar).

Взаимодействие соединения Id с гидразингидратом и гидразинхлоргидратом. Смесь 0,001 моля соединения Id и 0,001 моля гидразингидрата или гидразинхлоргидрата кипятили 3 ч в этаноле. После обработки, аналогичной предыдущей, получили соединение VI с выходами 67 и 65%, соответственно. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H совпадают с приведенными в работе [2].

Таблица 1

Выходы, т.пл., данные элементного анализа соединений I-V

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
Ia	43	125-126	65,15	5,61	10,73	65,11	5,42	10,85
Iб	46	143-144	65,95	6,02	10,79	66,17	5,88	10,81
Iв	60	171-172	67,34	5,98	9,91	67,13	6,30	9,79
Iг	73	202-203	59,98	5,12	16,02	60,62	5,02	16,21
Id	77	199-200	51,46	3,81	18,38	51,31	3,94	18,42
Ie	86	173-174	64,81	5,96	13,11	64,76	6,66	13,33
Iж	60	176-177	64,79	6,60	13,02	64,76	6,66	13,33
Iз	60	174-175	65,76	6,82	12,65	64,65	7,20	12,76
Iи	65	200-201	51,82	5,01	26,01	52,36	4,72	25,45
Iк	92	158-160	71,58	5,58	6,92	71,64	5,47	6,96
IIa	50	135-136	47,96	4,01	8,75	48,30	3,45	8,66
IIб	48	162-164	49,90	3,75	8,46	49,85	3,85	8,30
IIв	78	215-216	51,32	4,16	8,01	51,28	4,27	7,97
IIг	88	210-211	44,54	3,06	12,75	44,44	3,08	12,96
IIд	67	224-225	38,89	2,41	15,34	39,02	2,35	15,17
IIe	74	184-185	50,36	4,83	11,00	50,52	4,73	11,05
IIж	80	182-183	50,58	4,62	10,99	50,52	4,73	11,05
IIв	78	195-196	69,96	6,51	8,62	70,00	6,74	8,58
IIIг	75	202-203	63,97	5,92	13,99	64,21	5,68	14,01
IIIд	57	209-210	55,76	4,78	16,18	55,81	4,65	16,28
IIIж	73	149-150	67,34	7,62	11,64	67,60	7,04	11,83
IIIз	75	148-149	67,89	6,96	11,83	68,29	7,31	11,35
IIIк	85	187-188	75,90	5,81	3,31	75,88	5,85	3,28
IVa	60	75-76	65,94	6,25	10,66	66,17	5,88	10,29
IVв	58	139-140	68,12	6,53	9,17	68,00	6,66	9,33
IVд	44	123-124	53,01	4,12	8,98	52,83	4,43	8,80
Va	60	108-110	50,12	3,92	8,57	49,85	3,85	8,30
Vв	70	119-120	52,36	5,08	7,91	52,60	4,65	7,67
Vг	42	130-131	46,32	3,64	12,31	46,21	3,55	12,42
Vд	47	155-156	42,87	3,01	14,23	42,76	2,87	14,46

Параметры спектров ЯМР ^1H соединений I-V

Соединение	ДМСО- d_6 , δ , м. д.
Ia	2.20 с (3H, CH_3); 3.70-4.00 м (2H, CH_2); 5.50 т (1H, CH), 6.18 т (1H, CH-азол); 7.30 д (2H, Ar), 7.40 д (1H, CH-азол); 7.70 д (1H, CH-азол); 7.90 д (2H, Ar); 12.60 ш (1H, COOH)
Iб	2.20 с (3H, CH_3); 2.40 с (3H, CH_3); 3.60-4.00 м (2H, CH_2); 5.40 т (1H, CH), 5.80 т (1H, CH-азол); 7.30 д (2H, Ar), 7.50 д (1H, CH-азол); 7.90 д (2H, Ar); 12.70 ш (1H, COOH)
Iв	2.10 с (3H, CH_3); 2.30 с (3H, CH_3); 2.40 с (3H, CH_3); 3.80-3.90 м (2H, CH_2); 5.30 т (1H, CH), 5.70 с (1H, CH-азол); 7.25 д (2H, Ar), 7.90 д (1H, Ar); 12.70 ш (1H, COOH)
Iг	2.43 с (3H, CH_3); 2.88 м (2H, CH_2); 5.73 т (1H, CH), 7.27 д (2H, Ar), 7.73 с (1H, CH-азол); 7.87 д (2H, Ar); 8.47 с (1H, CH-азол); 12.70 ш (1H, COOH)
Iд	2.40 с (3H, CH_3); 3.95-4.05 м (2H, CH_2); 5.90 т (1H, CH), 7.30 д (2H, Ar), 7.90 д (2H, Ar); 8.90 с (1H, CH-азол); 13.00 ш (1H, COOH)
Ie	2.10 с (3H, CH_3); 2.35 с (3H, CH_3); 3.15-3.20 м (2H, NHCCH_2); 3.30-3.40 м (2H, CH_2CH); 4.10 т (1H, CHCH_2), 4.25 м (2H, NCH_2); 6.00 д (1H, CH-азол); 7.35 д (2H, Ar), 7.50 д (1H, CH-азол); 7.85 д (2H, Ar)
Iж	2.20 с (3H, CH_3); 2.30 с (3H, CH_3); 3.40-3.55 м (2H, NHCCH_2); 3.65-3.70 м (2H, CH_2CH); 4.20 т (1H, CHCH_2), 4.30 м (2H, NCH_2); 5.90 д (1H, CH-азол); 7.15 д (2H, Ar), 7.25 д (1H, CH-азол); 7.75 д (2H, Ar)
Iи	2.40 с (3H, CH_3); 3.50-3.60 м (2H, CH_2); 4.70 т (1H, CH); 7.00 с (1H, NH_2); 7.30 д (2H, Ar), 7.80 д (2H, Ar); 14.10 ш (2H, COOH и NH_2)
Iк	2.40 с (3H, CH_3); 2.70 с (3H, CH_3); 3.90 с (3H, OCH_3); 5.20 ш (1H, $\text{N}^+\text{H} + \text{S}$); 6.65 д (1H, CH=), 6.70 д (1H, аром.); 7.00 с (1H, аром.); 7.30 д (2H, Ar); 7.60 д (1H, аром.); 7.75 д (1H, CH=); 7.90 д (1H, аром., 2H, Ar); 8.10 д (1H, аром.); 11.10 с (1H, NH)
IIa	3.70-4.00 м (2H, CH_2); 5.50 т (1H, CH); 6.20 т (1H, CH-азол); 7.18 д (1H, CH-азол); 7.60 д (2H, Ar); 7.70 д (1H, CH-азол); 7.90 д (2H, Ar); 12.60 ш (1H, COOH)
IIб	2.20 с (3H, CH_3); 3.60-4.00 м (2H, CH_2); 5.40 т (1H, CH); 5.90 д (1H, CH-азол); 7.50 д (1H, CH-азол); 7.70 д (2H, Ar); 7.90 д (2H, Ar); 12.80 ш (1H, COOH)
IIв	2.00 с (3H, CH_3); 2.25 с (3H, CH_3); 3.80-3.90 м (2H, CH_2); 5.30 т (1H, CH); 5.80 с (1H, CH-азол); 7.70 д (2H, Ar); 7.90 д (2H, Ar); 12.60 ш (1H, COOH)
IIг	3.80-4.00 м (2H, CH_2); 5.75 т (1H, CH); 7.60 д (2H, Ar); 7.75 с (1H, CH-азол); 7.90 д (2H, Ar); 8.50 с (1H, CH-азол); 13.00 ш (1H, COOH)
IIIв	1.80-1.90 м (4H, 2CH_2 -циклогексил); 2.10 с (3H, CH_3); 2.35 с (3H, CH_3); 2.75-2.90 м (4H, 2CH_2 -циклогексил); 3.80-3.90 м (2H, CH_2); 5.30 т (1H, CH); 5.70 с (1H, CH-азол); 7.05-7.15 д (2H, Ar); 7.60 с (1H, Ar); 7.65 д (1H, Ar); 12.60 ш (1H, COOH)
IIIд	1.75-1.90 м (4H, 2CH_2 -циклогексил); 2.75-2.90 м (4H, 2CH_2 -циклогексил); 3.95-4.05 м (2H, CH_2); 5.95 т (1H, CH); 7.15 д (1H, Ar); 7.70 д (1H, Ar); 7.75 с (1H, Ar); 8.90 с (1H, CH-азол); 13.00 ш (1H, COOH)
IVa	2.40 с (3H, CH_3); 3.70 с (3H, OCH_3); 3.80-4.00 м (2H, CH_2); 5.65 т (1H, CH); 6.20 т (1H, CH-азол); 7.30 д (2H, Ar); 7.30 д (2H, Ar); 7.35 д (1H, CH-азол); 7.70 д (1H, CH-азол); 7.90 д (2H, Ar)
IVв	2.10 с (3H, CH_3); 2.35 с (3H, CH_3); 2.40 с (3H, CH_3); 3.70 с (3H, OCH_3); 3.80-3.90 м (2H, CH_2); 5.40 т (1H, CH); 5.70 с (1H, CH-азол); 7.25 д (2H, Ar); 7.90 д (2H, Ar)
Va	3.70 с (3H, OCH_3); 3.80-4.00 м (2H, CH_2); 5.65 т (1H, CH); 6.20 т (1H, CH-азол); 7.35 д (1H, CH-азол); 7.65 д (2H, Ar); 7.75 д (1H, CH-азол); 7.90 д (2H, Ar)
Vв	2.15 с (3H, CH_3); 2.35 с (3H, CH_3); 3.70 с (3H, OCH_3); 3.85-3.95 м (2H, CH_2); 5.40 т (1H, CH); 5.70 с (1H, CH-азол); 7.60 д (2H, Ar); 7.90 д (2H, Ar)

**β -ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
N-ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ
Ռ. Զ. ԽԱՉԻԿՅԱՆ**

Իրականացվել է β -արոիլակրիլաթթուների և նրանց մեթիլ եթերների փոխազդեցությունը ազոլների հետ: Ստացված փոքրածանցական տվյալները խոսում են այն բանի օգտին, որ β -*n*-տոլուիլ)ակրիլաթթվի և 3-նիտրո-1,2,4-տրիազոլի ու 3,5-դիմեթիլպիրազոլի ադդուկտները հիդրազին հիդրատի, հիդրազին- և ֆենիլհիդրազին- -քլորհիդրատների ազդեցությամբ հետերոցիկլանում են և ազոլի հետագա պոկմամբ վերածվում դիհիդրոպիրիդազինոնի:

Ցույց է տրվել, որ β -(*n*-տոլուիլ)- α -(N-3,5-դիմեթիլպիրազոլ-2-իլ)պրոպիոնաթթուների ադդուկտների հետերոցիկլացման վերաբերյալ եղած գրական տվյալները հավաստի չեն:

**INTERACTION OF β -AROYLACRYLIC ACIDS
WITH N-NUCLEOPHILES**

R. J. KHACHIKYAN

Interaction of β -aroylacrylic acids and their esters with azoles is realized. The experimental data, testifying the initial heterocyclization of adducts with 3-nitro-1,2,4-triazole and 3,5-dimethylpyrazole under the action of hydrazine hydrate, hydrazine- and phenylhydrazine –hydrochlorides followed by elimination of azoles into derivatives of dihydropyridazinone are obtained.

It is shown that the literature data about course of interaction of adducts of 3,5-dimethylpyrazole and β -(*p*-toluyl)acrylic acid with named hydrazine derivatives are incorrect.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачикян Р.Дж., Григорян Г.В., Агбалян С.Г.* // Арм. хим.ж., 1986, т. 39, N 6, с. 373.
- [2] *Хачикян Р.Дж., Карамян Н.В., Паносян Г.А., Инджикян М.Г.* // Изв. АН, Серия хим., 2005, №8, с. 1923.
- [3] *Nada A., Zayed A.F., Gad W.* // Egypt. J. Chem., 1985, v. 28, №6, p. 505.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №3, 2007 Химический журнал Армении

УДК 547.294.314 : 473.724 07(088.8)

2-АЛКЕНИЛ-2-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-4-АЛКОКСИМЕТИЛБУТАНОЛИДЫ КАК СИНТОНЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ МОНО- И ДИЛАКТОНОВ

Т. В. КОЧИКЯН, М. А. САМВЕЛЯН, В. С. АРУТЮНЯН и А. А. АВЕТИСЯН

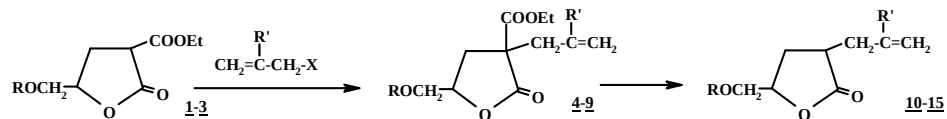
Ереванский государственный университет

Поступило 28 XII 2006

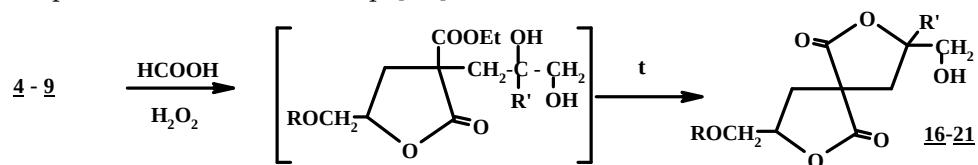
Синтезированы 2-аллил(металлил)-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолиды и 2-аллил(металлил)-4-алкоксиметилбутанолиды, на базе которых получены новые П-спиродилактоны и функционально замещенные бутанолиды.

Табл. 4, библи. ссылок 14.

Ранее нами было показано, что 2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолиды 1-3, являясь хорошими СН кислотами циклического строения, успешно применяются для получения лактонсодержащих соединений различного строения [1-5]. В продолжение исследований в этом направлении нами осуществлено алкилирование соединений 1-3 аллил(металлил)галогенидами, приведшее к 2-аллил(металлил)-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолиды 4-9 с высокими выходами. Доступной сырьевой базой являются также 2-аллил(металлил)-4-алкоксиметилбутанолиды 10-15, для получения которых осуществлены щелочной гидролиз и декарбоксилирование соединений 4-9.

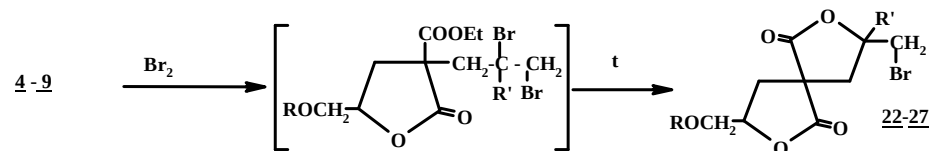


В ряду лактосодержащих соединений определенный интерес представляют спиролактоны, которые широко распространены в растительном мире и являются биологически активными соединениями[6-8]. Из числа спиролактонов особенно интересны относительно мало изученные (-спиродилактоны. С учетом этого обстоятельства нами исследовано окисление соединений 4-9 в условиях реакции Бейера-Виллигера, приведшее к 3-метил-8-алкосиметил-3-гидроксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионам 16-21.



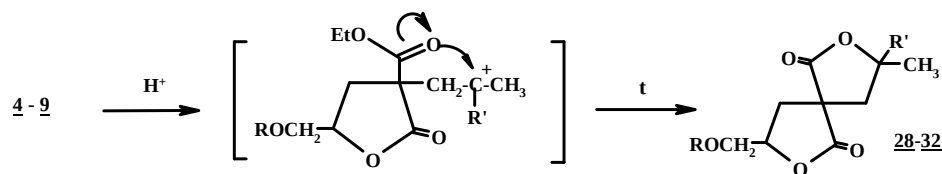
Разработаны оптимальные условия проведения реакции, обеспечивающие высокие выходы целевых продуктов. Показано, что окисление целесообразно проводить смесью 85% муравьиной кислоты и 35% раствора перекиси водорода.

В продолжение этих исследований изучено бромирование соединений 4-9. Установлено, что в результате термической циклизации дибромпроизводных образуются 3-метил-8-алкосиметил-3-бромметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы 22-27



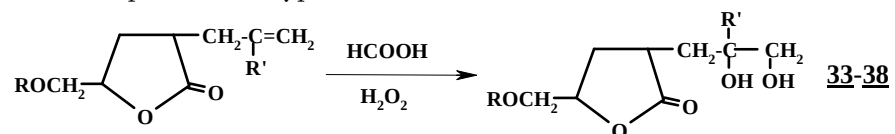
Соединения 16-27, являясь функционализированными производными α-спиродилактонов, могут быть использованы в качестве синтонов в тонком органическом синтезе.

Учитывая структурные особенности соединений 4-9, с целью получения Π-спиродилактонов нового строения нами изучена реакция их циклизации. Установлено, что они подвергаются внутримолекулярной циклизации 96% серной кислотой с образованием 3-метил-3-замещенных-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионов с выходами 61-68%



Показано, что реакция протекает в мягких условиях и завершается за короткий срок.

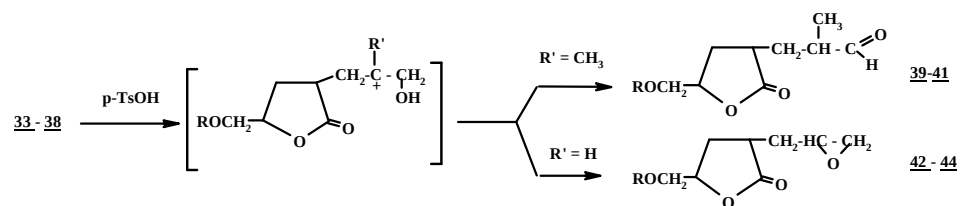
Химия α -гликолей изучена достаточно хорошо, однако исследованиям, относящимся к α -гликолям гетероциклического ряда, и особенно лактонсодержащим диолам, уделено мало внимания [9-13]. С целью синтеза диололактонов изучено окисление соединений 10-15 смесью 35% раствора перекиси водорода и 85% муравьиной кислоты.



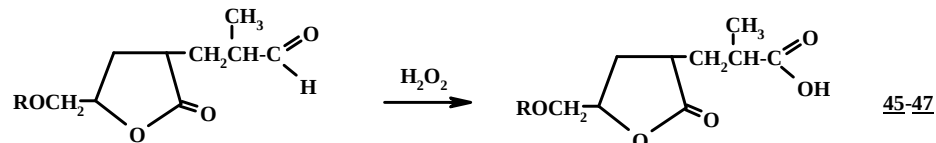
Установлено, что в результате получаются 2-(2-замещенные-2,3-дигидроксипропил-4-замещенные-4-пентанолиды 33-38.

Осуществлены некоторые превращения последних, которые, с одной стороны, подтверждают строение 33-38, а с другой – позволяют перейти к новым классам лактонсодержащих соединений, ранее не описанных в литературе.

Исследовано поведение соединений 33-38 в условиях пинаколиновой перегруппировки. Установлено, что при применении в качестве электролита *л*-толуолсульфокислоты первично-третичные диололактоны 36-38 легко подвергаются пинаколиновой перегруппировке и образуют соответствующие альдегидолактоны. Реакция протекает региоселективно, приводя к 2-(2-формил)пропил-4-алкоксиметилбутанолидам 39-41 с высокими выходами. В случае же первично-вторичных диололактонов 33-35 результатом реакции являются эпоксилактоны 2-(2,3-эпокси)пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 42-44.



Далее соединения 39-41 окислены смесью 30% раствора перекиси водорода и 85% муравьиной кислоты. В результате с высокими выходами получены 2-(2-карбоксии)пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 45-47.



Карбоксилактоны 45-47 количественно титруются 0,1 N раствором едкого натра – одним эквивалентом на холоду и двумя при нагревании.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений 4-47 в тонком слое или в суспензии вазелина получали на приборе “Nicolet FTIR Nexus”. Спектры ЯМР ^1H растворов веществ в CDCl_3 получали на спектрометре “Varian Model Mercury-300” (300 МГц). Для ТСХ применяли пластины “Silufol UV-254”; элюент – этанол-бензол-гексан, 3:3:10(А), этанол-бензол-гексан, 2:11:1(Б), ацетон-гексан, 1:2(В), этанол-бензол-гексан, 1:5:1(Г). Проявление – парами йода.

Исходные 2-этоксикарбонил-4-алкоксиметил-4-пентанолиды получены по [14].

2-Аллил(металлил)-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолиды 4-9. В сухую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 20 мл абсолютного этилового спирта и 2,3 г (0,1 моля) металлического натрия. После растворения и охлаждения прикапывали 0,1 моля 4-алкоксиметил-2-этоксикарбонилбутанолида. Перемешивали 15 мин и прикапывали 0,11 моля аллил(металлил)галогенида. Перемешивали 2 ч без нагревания и 4 ч при 75-80°C. После отгонки этилового спирта остаток охлаждали и добавляли разб. HCl и воду до pH 2-3. Экстрагировали эфиром, экстракты промывали водой и сушили безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760 ($\text{C}=\text{O}$ лактон), 1725 ($\text{C}=\text{O}$ сл.эфир), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1190, 1210 (COC), 3080 ($=\text{CH}_2$).

2-Аллил(металлил)-4-алкоксиметилбутанолиды 10-15. К раствору 7 г (0,175 моля) едкого натра в 16 мл воды и 0,5 мл катамина АБ прикапывали 0,05 моля Па-г, перемешивали 1 ч при 20-25°C и 2 ч при 55-60 °C. После охлаждения подкисляли конц. соляной кислотой до pH 2-3, экстрагировали эфиром, промывали водой и сушили безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765 ($\text{C}=\text{O}$ лактон), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1190, 1210 (COC), 3080 ($=\text{CH}_2$).

3-Метил-8-алкоксиметил-3-гидроксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы 16-21. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, воздушным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещали 2,6 г (0,075 моля) 35% раствора перекиси водорода, 2,5 г (0,055 моля) 85% раствора муравьиной кислоты и прикапывали 0,05 моля 2-аллил(металлил)-4-алкоксиметил-2-этоксикарбонилбутанолида. Перемешивали 5 ч при 20°C и 17

ч при 50-55°C. После удаления воды и муравьиной кислоты остаток перегоняли. (табл. 2,4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770, 1745 (C=O лактон); 1120, 1290 (C-O-C); 3500 (ОН ассоц.).

3-Метил-8-алкосиметил-3-бромметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы 22-27. При охлаждении к 0,03 моля 2-этоксикарбонил-2-аллил(металлил)-4-алкоксиметилбутанолида, растворенного в 15 мл CCl_4 , прикапывали 4,8 г (0,03 моля) брома, растворенного в 5 мл CCl_4 до обесцвечивания раствора. Перемешивали 15 мин при 20°C, под вакуумом отгоняли растворитель, остаток подвергали циклизации при давлении 15-20 мм и перегоняли. (табл. 2,4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1775, 1755 (C=O лактон); 1178, 1264 (C-O-C); 665 (C-Br).

3-Метил-3-замещенные-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы 28-32. При охлаждении к 0,025 моля 2-аллил(металлил)-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолида добавляли 1,4 мл 96% серной кислоты. Смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре и 2 ч при 25-30°C. После охлаждения разбавляли эфиром, органический слой промывали водой до pH 7 и сушили безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли (табл. 3,4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1775, 1755 (C=O лактон); 1178, 1280 (C-O-C).

4-Алкоксиметил-2-(2-замещенные-2,3-дигидрокси)пропилбутанолиды 33-38. Смесь 0,53 моля соединений 10-15, 2,9 мл (0,063 моля) 85% муравьиной кислоты и 8,7 мл 30% перекиси водорода перемешивали 3 ч при 20-25°C и 17 ч при 55-60°C. Под вакуумом 15-20 мм рт ст отгоняли воду, муравьиную кислоту а остаток перегоняли (табл. 3,4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1760(C=O лактон), 1145, 1190 (COC), 3415 (ОН ассоц.).

2-(2-Формил)пропил-4-пропоксиметилбутанолиды 39-41 и 2-(2,3-эпокси) пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 42-44. В колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, помещали 0,05 моля 2-(2-замещенного-2,3-диокси)пропил-4-алкоксиметилбутанолида, 0,5 г *p*-толуолсульфокислоты и 100 мл бензола. Смесь кипятили до прекращения выделения воды (4 ч), охлаждали, промывали водой и сушили безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли (табл. 3). ИК спектр, ν , см^{-1} , 1770(C=O лактон); 1725(C=O альдегид.); 2735 (C-H альдегид.); 1130, 1180 (COC).

2-(2-Карбокси)пропил -4-изопропоксиметилбутанолид 45. К смеси 11,4 г (0,05 моля) 2-(2-метил-2-формил)этил-4-изопропоксиметилбутанолида и 25 мл 85% муравьиной кислоты прикапывали 7,5 мл 35% перекиси водорода. Перемешивали 4 ч при 20-25°C и 8 ч при 50-55°C. Под вакуумом 12-15 мм рт ст удаляли воду и муравьиную кислоту, остаток перегоняли. Выход 8,4 г (69%), т.кип. 176-178°C/2 мм; n_D^{20} 1,4630, d_4^{20} 1,1180. Найдено, %: С 59,15; Н 8,40. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 59,02; Н 8,20.

Аналогично получены:

2-(2-Карбокси)пропил-4-изобутоксиметилбутанолид 46. Выход 82%, т.кип. 174-175°C/1 мм; n_D^{20} 1,4645, d_4^{20} 1,0929. Найдено, %: С 60,55; Н 8,60. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 60,47; Н 8,53.

Таблица 1

2-Алкенил-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолиды 4 - 9 и 2-алкенил-4-алкоксиметилбутанолиды 10 - 15

Соединение	R	R'	Брутто-формула	Т.кип., °C/мм	Выход, %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		R _f (A)
								С	Н	С	Н	
4	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₄ H ₂₂ O ₅	127/1	87	1,4585	1,0663	62,00	8,00	62,22	8,15	0,48
5	C ₄ H ₉	H	C ₁₅ H ₂₄ O ₅	143/1	87	1,4590	1,0464	63,50	8,80	63,38	8,45	0,49
6	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₅ H ₂₄ O ₅	139/2	85	1,4579	1,0448	63,10	8,00	63,38	8,45	0,53
7	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₅ H ₂₄ O ₅	129/1	80	1,4600	1,0664	63,50	8,60	63,38	8,45	0,52
8	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₆ H ₂₆ O ₅	140/1	82	1,4600	1,0390	64,20	8,95	64,43	8,72	0,53
9	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₆ H ₂₆ O ₅	139 – 140/1	80	1,4620	1,0386	64,90	8,90	64,43	8,72	0,55
10	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₁ H ₁₈ O ₃	102/3	79	1,4562	1,0030	66,70	9,00	66,66	9,09	0,50
11	C ₄ H ₉	H	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	106/3	86	1,4560	0,9858	68,00	9,65	67,92	9,43	0,51
12	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	109/2	75	1,4539	0,9822	67,50	9,50	67,92	9,43	0,52
13	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	100 – 101/2	78	1,4560	0,9918	67,80	9,00	67,92	9,43	0,54
14	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	112 – 113/2	81	1,4590	0,9881	69,00	9,80	69,02	9,73	0,54
15	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	111 – 112/1	83	1,4572	0,9770	69,10	9,50	69,02	9,73	0,55

Таблица 2

Соединения 16 - 27

Соединение	R	R'	Брутто-формула	Т.кип., °C/1 мм	Выход, %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			R _f (Б)
								C	H	Br	C	H	Br	
16	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₂ H ₁₈ O ₆	195-197	70	1,4770	1,2239	55,90	7,00	—	55,81	6,97	—	0,43
17	C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₂₀ O ₆	219-221	60	1,4720	1,1679	57,00	7,00	—	57,35	7,35	—	0,50
18	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₂₀ O ₆	206-207	65	1,4769	1,1871	57,50	7,50	—	57,35	7,35	—	0,52
19	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₃ H ₂₀ O ₆	181-182	60	1,4755	1,1931	49,00	6,50	—	48,59	6,23	—	0,49
20	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₂ O ₆	214-215	71	1,4765	1,1669	58,70	7,95	—	58,74	7,69	—	0,54
21	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₂ O ₆	203-205	72	1,4729	1,1589	58,60	7,50	—	58,74	7,69	—	0,50
22	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₂ H ₁₇ O ₅ Br	194-195	75	1,4990	1,4449	44,50	5,50	25,00	44,85	5,29	24,92	0,59
23	C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₁₉ O ₅ Br	197	78	1,4950	1,3779	46,70	5,50	24,00	46,56	5,67	23,88	0,56
24	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₁₉ O ₅ Br	189-191	79	1,4955	1,3772	46,50	5,70	23,55	46,56	5,67	23,88	0,64
25	<i>ИЗО</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₃ H ₁₉ O ₅ Br	185	82	1,4938	1,3880	46,60	5,50	23,68	46,56	5,67	23,88	0,60
26	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₁ O ₅ Br	193-194	77	1,4925	1,3493	48,00	6,00	23,00	48,13	6,01	22,92	0,57
27	<i>ИЗО</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₁ O ₅ Br	185-186	77	1,4890	1,3445	48,26	6,30	23,95	48,13	6,01	22,92	0,62

Таблица 3

3-Метил-3-замещенные-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионы 28-32; 2-(2-метил-2,3-дигидрокси)пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 33-38; 2-(2-формил)пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 39-41 и 2-(2,3-эпокси)пропил-4-алкоксиметилбутанолиды 42-44

Соединение	R	R'	Брутто-формула	Т.кип., °C/мм	Выход, %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
								C	H	C	H	
28	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₂ H ₁₈ O ₅	158-160/1	65	1,4621	1,1264	59,65	7,60	59,50	7,44	0,57(A)
29	C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₂₀ O ₅	169-171/1	63	1,4659	1,1262	61,10	7,65	60,94	7,81	0,56(A)
30	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₃ H ₂₀ O ₅	152-153/1	61	1,4630	1,0095	60,75	8,00	60,94	7,81	0,63(A)
31	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₂ O ₅	169-170/1	68	1,4620	1,1102	62,40	8,05	62,22	8,15	0,59(A)
32	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₄ H ₂₂ O ₅	161/1	68	1,4620	69-70*	62,05	8,25	62,22	8,15	0,58(A)
33	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₁ H ₂₀ O ₅	199/2	69	1,4750	1,1481	57,00	8,80	56,89	8,62	0,54(B)
34	C ₄ H ₉	H	C ₁₂ H ₂₂ O ₅	200/1	70	1,4760	1,1255	58,40	9,00	58,53	8,94	0,50(B)
35	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	C ₁₂ H ₂₂ O ₅	187/1	67	1,4715	1,1222	58,68	8,80	58,54	8,94	0,51(B)
36	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₂ H ₂₂ O ₅	184-186/2	70	1,4711	1,1256	58,70	8,80	58,54	8,94	0,52(B)
37	C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₃ H ₂₄ O ₅	193/2	74	1,4720	1,1028	59,00	9,15	60,00	9,23	0,54(B)
38	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₁₃ H ₂₄ O ₅	173-175/1	68	1,4700	1,1044	60,10	9,30	60,00	9,23	0,60(B)
39	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	—	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	134-135/1	70	1,4640	1,0615	63,00	8,90	63,15	8,77	0,50(Г)
40	C ₄ H ₉	—	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	144-145/1	67	1,4620	1,0436	64,30	9,00	64,46	9,09	0,46(Г)
41	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	—	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	140-141/1	65	1,4638	1,0486	64,50	9,14	64,46	9,09	0,51(Г)
42	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	—	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	129-130/1	69	1,4760	1,1285	61,80	8,30	61,68	8,41	0,53(Г)
43	C ₄ H ₉	—	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	144-145/1	63	1,4770	1,1056	63,30	8,60	63,16	8,77	0,51(Г)
44	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	—	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	139-140/1	68	1,4765	1,1095	63,05	8,90	63,16	8,77	0,52(Г)

Таблица 4

Данные ЯМР 2-этоксикарбонил-2-аллил(металлил)-4-
алкоксиметилбутанолидов 4 – 9; 2-аллил(металлил)-4-
алкоксиметилбутанолидов 10-15; 3-замещенных-3-гидроксиметил-8-
алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионов 16-21;
3-замещенных-3-бромметил-8-алкоксиметил-2,7-диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-
дионов 27 – 32; 3-метил-3-замещенные-8-алкоксиметил-2,7-
диоксаспиро[4,4]нонан-1,6-дионов (28 – 32) и 2-(2'-замещенных-2',3'-
дигидроксипропил-4-алкоксиметилбутанолидов 33 – 38

N	δ, м.д.
1	2
4	1,15 т (6Н, 2СН ₃); 1,30 т (3Н, СН ₂ СН ₃); 1,81 дд (1Н, СН вне цикла); 2,10 д и 2,45 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,53 д и 2,68 д (2Н, СН ₂ в цикле); 3,45 д (2Н, ОСН ₂);
5	4,20 кв (2Н, СН ₂ СН ₃); 4,55 м (1Н СНО); 5,22 м (2Н, =СН ₂); 5,62 м (1Н, СН=),
6	0,91 т (3Н, СН ₃); 1,30 т (3Н, СН ₂ СН ₃); 1,35 дд (4Н, 2СН ₂); 2,40 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,50-2,80 м (2Н, СН ₂ вне цикла); 3,42 дд (2Н, СН ₂ О); 3,55 дд (2Н, ОСН ₂); 4,20 кв (2Н, СН ₂ СН ₃); 4,63 м (1Н СНО); 5,22 м (2Н, =СН ₂); 5,70 м (1Н, СН=),
7	1,15 т (6Н, 2СН ₃); 1,35 т (3Н, СН ₂ СН ₃); 1,80 дд (1Н, СН вне цикла); 2,38 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,55 д и 2,80 д (2Н, СН ₂ вне цикла); 3,30 д (2Н, СН ₂ О); 3,58 д
8	(2Н, ОСН ₂); 4,15 кв (2Н, СН ₂ СН ₃); 4,63 м (1Н СНО); 5,20 м (2Н, =СН ₂); 5,63 м (1Н, СН=).
9	1,17 т (6Н, 2СН ₃); 1,33 т (3Н, СН ₂ СН ₃); 1,60 с (3Н, СН ₃); 1,78 дд (1Н, СН вне цикла); 2,35 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,51 д и 2,67 д (2Н, СН ₂ вне цикла); 3,42 д (2Н, СН ₂ О); 4,23 кв (2Н, СН ₂ СН ₃); 4,63 м (1Н СНО); 4,67 д и 4,93 д (2Н, =СН ₂).
10	0,92 т (3Н, СН ₃); 1,32 т (3Н, СН ₂ СН ₃); 1,40 дд (4Н, 2СН ₂); 1,65 с (3Н, СН ₃); 2,45 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,50 д и 2,75 м (2Н, СН ₂ вне цикла); 3,45 дд (2Н, СН ₂ О);
11	3,60 д (2Н, ОСН ₂); 4,20 кв (2Н, СН ₂ СН ₃); 4,69 м (1Н СНО); 4,75 д и 4,90 д (2Н, =СН ₂).
	1,10 т (6Н, 2СН ₃); 1,32 т (3Н, СН ₂ СН ₃); 1,62 с (3Н, СН ₃); 1,85 дд (1Н, СН вне цикла); 2,43 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,45 д и 2,75 д (2Н, СН ₂ вне цикла); 3,23 д (2Н, СН ₂ О); 3,48 д (2Н, ОСН ₂); 4,20 кв (2Н, СН ₂ СН ₃); 4,65 м (1Н СНО); 4,70 д и 4,95 д (2Н, =СН ₂).
	1,16 т (6Н, 2СН ₃); 1,70 т (1Н, СН вне цикла); 2,20 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,30 д (2Н, СН ₂ вне цикла); 2,50 м (1Н, СН в цикле); 3,50 д (2Н, ОСН ₂); 4,30 м (1Н СНО); 5,10 м (2Н, =СН ₂); 5,75 м (1Н, СН=).
	0,91 т (3Н, СН ₃); 1,38 дд (1Н, СН вне цикла); 2,27 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,31-2,54 м (2Н, СН ₂ вне цикла); 2,48 м (1Н, СН в цикле); 3,40 д (2Н, СН ₂ О); 3,61 д (2Н, ОСН ₂); 4,55 м (1Н СНО); 5,05 м (2Н, =СН ₂); 5,67 м (1Н, СН=).

1	2
12	1,12 т (6Н, 2СН ₃); 1,63 т (1Н, СН вне цикла); 2,27 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,31-2,54 м (2Н, СН ₂ вне цикла); 2,48 м (1Н, СН в цикле); 3,40 д (2Н, СН ₂ О);
13	3,61 д (2Н, ОСН ₂); 4,55 м (1Н СНО); 5,05 м (2Н, =СН ₂); 5,67 м (1Н, СН=),
14	1,15 т (6Н, 2СН ₃); 1,70 с (3Н, СН ₃); 1,82 дд (1Н, СН); 2,21 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,30 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,46 м (1Н, СН в цикле); 3,49 д (2Н, ОСН ₂); 4,58 м (1Н СНО); 4,95 м (2Н, =СН ₂),
15	0,91 т (3Н, СН ₃); 1,40 дд (4Н, 2СН ₂ вне цикла); 1,66 с (3Н, СН ₃); 2,20 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,24 - 2,57 м (2Н, СН ₂ вне цикла); 2,40 д (1Н, СН в цикле);
16	3,38 д (2Н, СН ₂ О); 3,51 д (2Н, ОСН ₂); 4,61 м (1Н СНО); 5,09 м (2Н, =СН ₂),
17	1,15 т (6Н, 2СН ₃); 1,61 с (3Н, СН ₃); 1,80 дд (1Н, СН вне цикла); 2,25 д (2Н, СН ₂ в цикле); 2,30 - 2,61 м (2Н, СН ₂ вне цикла); 2,33 м (1Н, СН в цикле);
18	3,40 д (2Н, СН ₂ О); 3,55 д (2Н, ОСН ₂); 4,61 м (1Н СНО); 5,09 м (2Н, =СН ₂),
19	1,13 т 1,28 т (6Н, 2СН ₃); 1,65 дд (1Н, СН вне цикла); 2,50 д и 2,83 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,45 д (2Н, ОСН ₂); 4,57 м (1Н СНО); 4,90 м (1Н, ОН).
20	0,92 т (3Н, СН ₃); 1,40 дд (4Н, 2СН ₂ вне цикла); 2,50 д и 2,85 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,45 д (2Н, СН ₂ О); 3,55 д (2Н, ОСН ₂); 4,60 м (1Н СНО); 4,90 м (1Н, ОН).
21	0,93 т (6Н, 2СН ₃); 1,85 дд (1Н, СН вне цикла); 2,55 д и 2,80 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,45 д (2Н, СН ₂ О); 3,58 д (2Н, ОСН ₂); 4,65 м (1Н СНО); 4,91 м (1Н, ОН).
22	1,15 т 1,25 т (6Н, 2СН ₃); 1,65 с (3Н, СН ₃); 1,70 дд (1Н, СН вне цикла); 2,45 д и 2,85 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,50 д (2Н, ОСН ₂); 4,56 м (1Н СНО); 4,92 м
23	(1Н, ОН),
24	0,91 т (3Н, СН ₃); 1,43 дд (4Н, 2СН ₂ вне цикла); 1,63 с (3Н, СН ₃); 2,45 д и 2,80 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,55 д (2Н, СН ₂ О); 3,52 д (2Н, ОСН ₂); 4,57 м (1Н СНО); 4,91 м (1Н, ОН).
	0,90 т (6Н, 2СН ₃); 1,82 дд (1Н, СН вне цикла); 1,65 с (3Н, СН ₃); 2,40 д и 2,85 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,23 д (2Н, СН ₂ О); 3,52 д (2Н, ОСН ₂); 4,57 м (1Н СНО); 4,90 м (1Н, ОН).
	1,15 т и 1,23 т (6Н, 2СН ₃); 1,85 дд (1Н, СН вне цикла); 2,65 д и 2,70 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,50 д (2Н, ОСН ₂); 3,66 м (1Н, <u>СН</u> СН ₂ Br); 3,70 д (2Н, СН ₂ Br); 4,68 м (1Н СНО).
	0,92 т (3Н, СН ₃); 1,40 дд (4Н, 2СН ₂ вне цикла); 2,55 д и 2,80 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,45 д (2Н, СН ₂ О); 3,65 м (1Н, <u>СН</u> СН ₂ Br); 3,70 д (2Н, СН ₂ Br); 4,75 м (1Н СНО),
	0,93 т (6Н, 2СН ₃); 1,82 д (1Н, СН вне цикла); 2,55 д и 2,75 д (4Н, 2СН ₂ в цикле); 3,32 д (2Н, СН ₂ О); 3,58 д (2Н, ОСН ₂); 3,66 м (1Н, <u>СН</u> СН ₂ Br); 3,75 д (2Н, СН ₂ Br); 4,75 м (1Н СНО).

1	2
25	1,10 т и 1,20 т (6H, 2CH ₃); 1,68 с (3H, CH ₃); 1,73 д (1H, CH вне цикла); 2,60 д и 2,77 д (4H, 2CH ₂ в цикле); 3,45 д (2H, OCH ₂); 3,60 м (2H, CH ₂ Br); 4,71 м (1H CHO).
26	0,91 т (3H, CH ₃); 1,45 дд (4H, 2CH ₂ вне цикла); 1,70 с (3H, CH ₃); 2,45 д и 2,78 д (4H, 2CH ₂ в цикле); 3,35 д (2H, CH ₂ O); 3,60 м (1H, CHCH ₂ Br); 3,75 д (2H, CH ₂ Br); 4,70 м (1H CHO).
27	0,91 т (6H, 2CH ₃); 1,85 д (1H, CH вне цикла); 1,65 с (3H, CH ₃); 2,50 д и 2,75 д (4H, 2CH ₂ в цикле); 3,23 д (2H, CH ₂ O); 3,55 д (2H, OCH ₂); 3,70 (2H, CH ₂ Br); 4,62 м (1H CHO).
28	1,14 д (6H, 2CH ₃); 1,45 с (3H, CH ₃); 1,65 с (3H, CH ₃); 2,40 - 2,73 д (4H, 2CH ₂ в цикле); 3,34 д (2H, OCH ₂); 3,63 с (1H, CH вне цикла); 4,60 м (1H CHO); 4,73 м (1H, CHO).
29	0,95 т (3H, CH ₃); 1,38 – 1,45 м (4H, 2CH ₂ вне цикла); 1,57 д (3H, CH ₃); 2,50 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,59 д (2H, CH ₂ в цикле); 3,35 д (2H, CH ₂ O); 3,58 д (2H, OCH ₂); 4,55 м (1H CHO); 4,73 м (1H, CHO).
30	0,95 д (6H, 2CH ₃); 1,50 с (3H, CH ₃); 1,82 с (1H, CH); 2,38 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,55 д (2H, CH ₂ в цикле); 3,32 д (2H, OCH ₂); 3,60 с (2H, CH ₂ O); 4,60 м (1H CHO); 4,70 м (1H, CHO).
31	0,92 т (3H, CH ₃); 1,36 – 1,42 м (4H, 2CH ₂ вне цикла); 1,50 с и 1,62 с (6H, 2CH ₃); 2,42 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,58 д (2H, CH ₂ в цикле); 3,40 д (2H, CH ₂ O); 3,63 д (2H, OCH ₂); 4,75 м (1H CHO).
32	0,93 т (6H, 2CH ₃); 1,47 с и 1,58 с (6H, 2CH ₃); 1,85 кв (1H, CH); 2,30 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,50 д (2H, CH ₂ в цикле); 3,25 д (2H, CH ₂ O); 3,62 д (2H, OCH ₂); 4,65 м (1H CHO).
33	1,12 т и 1,20 т (6H, 2CH ₃); 1,80 дд (1H, CH вне цикла); 1,81 д и 2,50 д (2H, CH ₂ OH); 2,60 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,80 м (1H, CH в цикле); 3,15 м (1H, CHOH); 3,20 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,50 д (2H, OCH ₂); 4,65 м (1H CHO); 4,75-4,80 м (2H, 2OH).
34	0,92 т (3H, CH ₃); 1,43 дд (4H, 2CH ₂); 1,83 д и 2,52 д (2H, CH ₂ OH); 2,45 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,75 м (1H, CH в цикле); 3,10 м (1H, CHOH); 3,25 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,40 д (2H, CH ₂ O); 3,62 д (2H, OCH ₂); 4,65 м (1H CHO); 4,78-4,85 м (2H, 2OH).
35	0,95 т (6H, 2CH ₃); 1,80 д и 2,42 д (2H, CH ₂ OH); 1,85 дд (1H, CH вне цикла); 2,50 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,65 м (1H, CH в цикле); 3,05 м (1H, CHOH); 3,30 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,40 д (2H, CH ₂ O); 3,53 д (2H, OCH ₂); 4,61 м (1H CHO); 4,78-4,90 м (2H, 2OH).
36	1,15 т и 1,20 т (6H, 2CH ₃); 1,23 с (3H, CH ₃); 1,78 д и 2,50 д (2H, CH ₂ OH); 1,85 дд (1H, CH вне цикла); 2,45 д (2H, CH ₂ в цикле); 3,00 м (1H, CH в цикле); 3,20 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,55 д (2H, OCH ₂); 4,65 м (1H CHO); 4,81-4,93 м (2H, 2OH).
37	0,93 т (6H, 2CH ₃); 1,20 с (3H, CH ₃); 1,80 дд (4H, 2CH ₂); 1,83 д и 2,52 д (2H, CH ₂ OH); 2,55 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,82 м (1H, CH в цикле); 3,10 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,40 д (2H, CH ₂ O); 3,60 д (2H, OCH ₂); 4,68 м (1H CHO); 4,72-4,87 м (2H, 2OH).
38	0,90 т (6H, 2CH ₃); 1,22 с (3H, CH ₃); 1,83 дд (1H, CH вне цикла); 1,87 д и 2,50 д (2H, CH ₂ OH); 2,48 д (2H, CH ₂ в цикле); 2,80 м (1H, CH в цикле); 3,05 м (2H, CH ₂ вне цикла); 3,48 д (2H, CH ₂ O); 3,59 д (2H, OCH ₂); 4,68 м (1H CHO); 4,72-4,87 м (2H, 2OH).

**2-ԱԼԿԵՆԻԼ-2-ԷԹՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼ-4-
ԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՄՈՆՈ- ԵՎ ԴԻԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ
ԱՍՏԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԻԼԹՈՆՆԵՐ**

Տ. Վ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ, Մ. Ա. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Միներելված են 2-ալկենիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ-4-ալկօքսիմեթիլբուտանոլիդներ և 2-ալկենիլ-4-ալկօքսիմեթիլբուտանոլիդներ, որոնց բազայի վրա ստացվել են նոր α -սպիրոդիլակտոններ և ֆունկցիոնալ տեղակալված բուտանոլիդներ:

**2-ALKENYL-2-ETHOXYCARBONYL-4-ALKOXYMETHYLBUTANOLIDS
AS SYNTHONES FOR MONO- AND DILACTONES**

**T. V. KOCHIKYAN, M. A. SAMVELYAN,
V. S. HAROUTYUNYAN and A. A. AVETISSYAN**

An alkylation of 4-substituted-2-ethoxycarbonylbutanolids by allyl(methallyl)halogenides has been studied. The new representatives of the functionally substituted α -spiro-dilactones have been obtained on the base of the obtained 2,4-disubstituted-2-ethoxycarbonylbutanolids. The 2-allyl(methallyl)-4-substituted butanolids have been obtained as well and the oxidation of latter has been realized in the conditions of the Bayer-Villiger reaction. It has been shown that as a result lactone-containing diols are obtained.

The behavior of the diololactones in the conditions of the pinacolone re-arrangement has been studied and it has been ascertained that in case of the primary-secondary diols epoxylactones have been formed while in case of the primary-tertiary diols – the corresponding formylactones.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кочикян Т. В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 2002, т. 38, вып. 3, с. 411.
- [2] *Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 2003, т. 39, вып. 9, с. 1402.
- [3] *Kochikyan T.V.* // Synth.Comm., 2004, v. 34. №22, p. 4219.
- [4] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Аветисян А.А.* // Хим.ж.Армении, 2002, т. 55, №4, с. 72.
- [5] *Кочикян Т.В., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // Хим.ж.Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 57.
- [6] *Avchibasi H., Anil H., Toprak M.* // Phytochemistry, 1987, v. 26, p. 2852.
- [7] *Itakava H., Morita H., Osawa K., Watanabe K., Itaka Y.* // Chem.Oharm.Bull., 1987, v. 35, p. 2849.
- [8] *Caloprisco E., Fourneron J.-D., Demarne F.-E.* // J.Agric.Food.Chem., 2002, v. 50, p. 78.
- [9] *Геворкян А.А., Казарян П.А., Хизантян Н.М.* // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №5, с. 435.
- [10] *Хизантян Н.М., Казарян П.И., Геворкян А.А.* // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №2, с.101.
- [11] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., О Ми Нам, Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1987, т.40, №6, с.395.
- [12] *Арутюнян В.С., О Ми Нам, Кочикян Т.В., Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №9, с. 591.
- [13] *Арутюнян В.С., О Ми Нам, Кочикян Т.В., Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №9, с. 593.
- [14] *Арутюнян В.С., Кочикян Т.В., Егизарян Н.А., Аветисян А.А.* // Арм. хим. ж., 1994, т.47, №1-3, с. 91.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОНО-
И ДИЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ 1-АМИНО-3,3-ДИЭТИЛ-2-ЦИАНО-3,4-
ДИГИДРОНАФТАЛИНА

А. И. МАРКОСЯН, С. А. ПОГОСЯН, М. С. САФАРЯН,
Փ. Գ. ԱՐՏԵՆՅԱՆ և Բ. Տ. ՏՈՒԿԱՅԱՆ

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

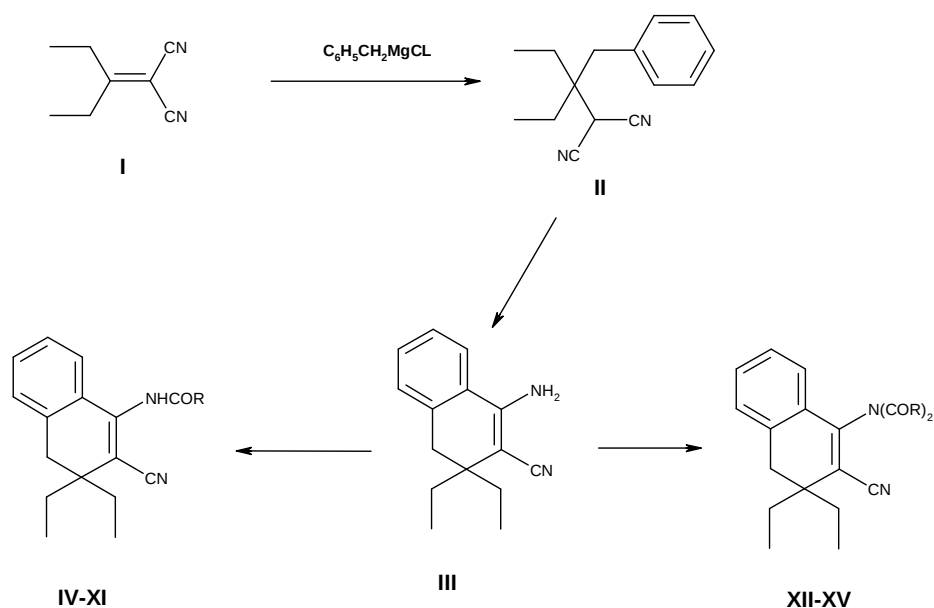
Поступило 5 IX 2006

С целью получения новых биологически активных соединений циклизацией динитрила II с концентрированной серной кислотой получен 3,3-диэтил-1-амино-2-циано-3,4-дигидронафталин. Взаимодействием последнего с хлорангидридами карбоновых кислот получены моно- и дизамещенные амиды.

Табл. 2, библиограф. ссылок 10.

Литературные данные свидетельствуют о том, что производные бензохиназолинов обладают различными биологическими свойствами [1-8]. Для получения бензо[h]хиназолинов удобным исходным веществом мог бы служить 1-амино-3,3-диэтил-2-циано-3,4-дигидронафталин (III).

Нами разработан доступный метод синтеза β-аминонитрила (III) исходя из продукта конденсации динитрила малоновой кислоты с пентаном-3, взаимодействие которого с бензилмагнийхлоридом происходит региоселективно с образованием динитрила II. Обработкой последнего концентрированной серной кислотой нами получен β-аминонитрил III. Изучено взаимодействие аминонитрила с хлорангидридами карбоновых кислот. Выявлено, что при использовании хлорангидридов в соотношении 1:1 образуются монозамещенные аминонитрилы IV-XI, а в соотношении 1:2 – амиды XII-XV.



IV. R=C₂H₅; V. R=C₆H₅; VI. R=4-Br-C₆H₄; VII. R=2,4-Cl₂-C₆H₃; VIII. R=2-CH₃-C₆H₄; IX. R=3-CH₃-C₆H₄; X. R=4-CH₃-C₆H₄; XI. R=CH₂C₆H₅; XII. R=CH₃; XIII. R=2-CH₃-C₆H₄; XIV. R=4-CH₃-C₆H₄; XV. R=2,4-Cl₂-C₆H₃;

В опытах *in vitro* изучено влияние соединений II-XIV на активность моноаминоксидазы (МАО) мозга крыс в концентрации 5 мкмоль/мл пробы с использованием в качестве субстрата серотонина [9]. Противоопухолевую активность изучали на моделях асцитной карциномы Эрлиха и саркомы 180 согласно [10].

Среди исследованных соединений только соединение X обладает способностью ингибировать активность МАО на 62(3%, а в химиотерапевтических экспериментах лишь соединения III, V и VI в дозе 150 мг/кг вызывают ингибирование роста асцитной карциномы Эрлиха и саркомы 180 соответственно на 40-64 и 36-52%.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборах «FT-IR NEXUS» и «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H – на спектрометре «Varian Mercury-300» (США), внутренний стандарт ТМС или ГМДС. Масс-спектры получены на спектрометре «MX-1321A» (СССР) с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник. ТСХ проведено на пластинках «Silufol UV-254», проявитель – пары йода.

Нитрил 3-этил-3-бензил-2-цианопентановой кислоты II. К эфирному раствору бензилмагнийхлорида, полученному из 21,6 г (0,9 моля) магниевых

стружек, 114 г (0,9 моля) бензилхлорида и 400 мл сухого эфира, при перемешивании прибавляют по каплям раствор 80,4 г (0,6 моля) нитрила 3-этил-2-циано-2-пентановой кислоты в 150 мл эфира, поддерживая температуру реакционной смеси 25-30 °С. По окончании прибавления перемешивают при комнатной температуре 5 ч, охлаждают ледяной водой и прибавляют по каплям 250 мл 10% соляной кислоты при 10-15°С. Перемешивают при комнатной температуре до полного разложения комплекса, органический слой отделяют, промывают водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 119,3 г (88%) динитрила II. Т.кип. 156-160°С/3мм. ИК спектр, $\nu_{\max}$, см⁻¹: 1600(C≡C, аром); 2265 (C≡N). ПМР спектр (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1,02 т (6Н, J=7,6, 2CH₃), 1,60 к (2Н, J=7,6, CH₂), 1,60 к (2Н, J=7,6, CH₂), 2,79 с (2Н, 4-CH₂), 4,50 с (1Н, CH), 7,18-7,32 м (3Н, C₆H₅). Найдено, %: С 79,72; Н 7,93; N 12,42. С₁₅H₁₈N₂. Вычислено, %: С 79,64; Н 7,96; N 12,39.

1-Амино-2-циано-3,3-диэтил-3,4-дигидронафталин III. К 45,2 г (0,2 моля) динитрила II при перемешивании прибавляют по порциям 90 мл концентрированной серной кислоты при 15-18°С. При этой температуре перемешивают еще 3 ч, затем выливают на лед и при перемешивании нейтрализуют 20% раствором аммиака. Выделившийся аминонитрил экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из смеси этанол-вода (2:1). Получают 32,5 г (72%) аминонитрила III. Т.пл. 82-84 °С, R_f 0,7 (хлороформ : ацетон, 8:2). ИК спектр, $\nu_{\max}$, см⁻¹: 2190 (C≡N), 3200-3470 (NH₂); ПМР спектр (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 0,88 т (6Н, J=7,5, 2xCH₃), 1,44 дк (1Н, J₁=13,8, J₂=7,5, 8-CH₂), 1,50 дк (1Н, J₁=13,8, J₂=7,5, 8-CH₂), 2,68 с (2Н, 5-CH₂), 5,77 м (2Н, NH₂), 7,11 м (1Н, C₆H₄), 7,19-7,28 м (2Н, C₆H₄), 7,62 м (1Н, C₆H₄). Найдено, %: С 79,50; Н 7,89; N 12,36. С₁₅H₁₈N₂. Вычислено, %: С 79,64; Н 7,96; N 12,39.

3,3-Диэтил-1-ациламино-2-циано-3,4-дигидронафталины IV-XI. Смесь 3,39 г 0,015 моля аминонитрила III, 0,015 моля соответствующего хлорангидрида в 25 мл сухого толуола кипятят с обратным холодильником 7 ч. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из этанола (табл. 1 и 2). Аналогично получают моноамиды IV-XI.

3,3-Диэтил-1-диациламино-2-циано-1,2-дигидронафталины XII-XV. Смесь 2,26 г (0,01 моля) аминонитрила III, 0,02 моля хлорангидрида и 25 мл сухого толуола кипятят с обратным холодильником 20 ч. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из этанола (табл. 1 и 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (Грант А-649)

Таблица 1

**3,3-Диэтил-1-ациламино IV-XI и 3,3- диэтил-1-диациламино-2-циано-3,4-
дигидронафталины XII-XX**

Соединение	R	Выход, %	R _f	Т.пл°,C	Найдено, %			Брутто- формула	Вычислено, %		
					C	H	N		C	H	N
IV	C ₂ H ₅	80	0,50	122- 124	71,98	7,15	9,82	C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O	72,30	7,13	78,52
V	C ₆ H ₅	82	0,60	193- 195	79,82	6,59	8,52	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O	79,96	6,71	8,47
VI	4-Br- C ₆ H ₄	66	0,68	176- 177	64,66	5,08	6,92	C ₂₂ H ₁₂ BrN ₂ O	64,55	5,17	6,84
VII	2,4-Cl ₂ - C ₆ H ₃	67	0,67	109- 110	66,22	5,02	7,22	C ₂₂ H ₂₁ Cl ₂ N ₂ O	66,17	5,04	7,01
VIII	2-CH ₃ - C ₆ H ₄	77,5	0,75	149- 151	80,22	7,04	8,21	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O	80,19	7,03	8,13
IX	3-CH ₃ - C ₆ H ₄	43	0,75	149- 151	80,3	7,05	8,28	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O	80,19	7,03	8,13
X	4-CH ₃ - C ₆ H ₄	92	0,80	200- 202	80,12	7,08	8,14	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O	80,19	7,03	8,13
XI	CH ₂ C ₆ H ₅	90	0,58	129- 131	80,32	7,08	8,60	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O	80,20	7,02	8,13
XII	CH ₃	65	0,75	110- 112	73,60	7,10	9,11	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂	73,54	7,09	9,03
XIII	2-CH ₃ - C ₆ H ₄	52	0,64	150- 152	80,52	6,50	6,10	C ₃₁ H ₃₀ N ₂ O ₂	80,51	6,49	6,06
XIV	4-CH ₃ - C ₆ H ₄	65	0,63	154- 156	80,55	6,53	6,10	C ₃₁ H ₃₀ N ₂ O ₂	80,51	6,49	6,06
XV	2,4-Cl ₂ - C ₆ H ₃	72	0,62	82-83	60,82	3,82	4,92	C ₂₉ H ₂₂ Cl ₄ N ₂ O ₂	60,83	3,84	4,90

ТСХ в системе хлороформ-ацетон, 8 : 2.

Таблица 2

**Спектральные характеристики 3,3-диэтил-1-ациламино- IV-XI и 3,3-диэтил-1-
диациламино-2-циано-3,4-дигидронафталинов XII-XV**

Соединение	Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м.д.:	Масс-спектры, M^+
IV	0,94 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,5], 1,19 т (3H, COCH_2CH_3 , J=7,6), 1,48-1,69 м [4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 2,39 к (2H, COCH_2CH_3 , J=7,6), 2,83 с (2H, 4- CH_2), 7,13-7,29 м (4H, Ar)	282
V	0,99 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,4], 1,64 м [4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 2,90 с (2H, 4- CH_2), 7,16-7,21 м (2H, Ar), 7,25-7,32 м (2H, Ar), 7,47-7,59 м (3H, Ar), 8,05 м (2H, o-CH), 10,13 с (1H, NH)	330
VI	0,98 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,5], 1,53-1,74 м [4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 2,89 с (2H, 4- CH_2), 7,16-7,31 м (4H, 5,6,7,10-CH), 7,66 д (2H, m-CH, J=8,5), 7,99 д (2H, o-CH, J=8,5), 10,21 с (1H, NH)	408.410
VII	0,98 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,4], 1,5-1,74 м [4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 2,89 с (2H, 4- CH_2), 7,18 дд (1H, 5-CH, $J_1=7,06$, $J_2=1,6$), 7,21-7,33 м (2H, 6,7-CH), 7,46 м (1H, 8-CH), 7,48 дд (1H, dd, m-CH, $J_1=8,2$, $J_2=2,0$), 7,53 д (1H, m-CH, J=2,0), 7,63 д (1H, o-CH, J=8,2), 10,32 с (1H, NH)	—
VIII	0,98 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,4], 1,54-1,75 м [4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 2,53 с (3H, CH_3), 2,89 с (2H, 4- CH_2), 7,17-7,44 м (7H, Ar), 7,62 ш.с.д (1H, 8-CH, J=7,4), 10,06 с (1H, NH)	344
IX	0,98 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,4], 1,53-1,74 м [4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 2,47 с (3H, CH_3), 2,89 с (2H, 4- CH_2), 7,15-7,21 м (2H, Ar), 7,25-7,31 м (2H, Ar), 7,35-7,40 м (2H, Ar), 7,82 дд (1H, o-CH, $J_1=7,7$, $J_2=2,2$), 7,85 ш.с. (1H, o-CH), 10,07 с (1H, NH)	344
X	0,98 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,4], 1,53-1,74 м [4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 2,45 с (3H, CH_3), 2,89 с (2H, 4- CH_2), 7,15-7,21 м (2H, Ar), 7,24-7,31 м (4H, Ar), 7,93 м (2H, o-CH, J=8,2), 10,03 с (1H, NH)	344
XI	0,94 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,4], 1,48-1,68 м [4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 2,82 с (2H, 4- CH_2), 3,70 с (2H, COCH_2), 7,10-7,14 м (3H, Ar), 7,19-7,26 м (2H, Ar), 7,28-7,34 м (2H, Ar), 7,39 м (2H, Ar), 9,85 с (1H, NH)	344
XII	0,97 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,5], 1,64 дк (2H, CH_2CH_3 , $J_1=14,0$, $J_2=7,5$), 1,70 дк (2H, CH_2CH_3 , $J_1=14,0$, $J_2=7,5$), 2,36 с (6H, 2x CH_3), 2,94 с (2H, 4- CH_2), 7,10 м (1H, Ar), 8,23-7,28 м (2H, Ar), 7,35 тд (1H, Ar, $J_1=7,3$, $J_2=1,4$)	—
XIII	0,87 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,5], 1,58;1,62 дк, дк [4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J_1=14,0$, $J_2=7,5$], 2,35 с (6H, 2x CH_3), 2,60 с (2H, 4- CH_2), 7,10-7,40 м (10H, Ar), 7,69 дд (2H, o-CH, $J_1=7,6$, $J_2=1,6$)	462
XIV	0,74 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,4], 1,45-1,58 м [4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 2,39 с (6H, 2x CH_3), 2,74 с (2H, 4- CH_2), 7,17 м (1H, 5-CH), 7,24-7,34 м (2H, 6-CH, 7-CH), 7,40 дд (1H, 8-CH, $J_1=7,5$, $J_2=1,6$), 7,19 м (4H, m-CH), 7,66 м (4H, o-CH)	—
XV	0,89 т [6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, J=7,5], 1,59;1,64 дк, дк [4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J_1=14,0$, $J_2=7,5$], 2,59 с (2H, 4- CH_2), 7,16 м (1H, 5-CH), 7,31-7,40 м (3H, 6-CH, 7-CH, 8-CH), 7,32 дд (2H, m-CH, $J_1=8,3$, $J_2=2,0$), 7,42 д (2H, m-CH, J=2,0), 7,56 д (2H, o-CH, J=8,3)	—

1-ԱՄԻՆՈ-3,3-ԴԻԷԹԻԼ-2-ՑԻԱՆՈ-3,4-ԴԻԶԻԴՐՈՆԱՎԹԱԼԻՆԻ ՄՈՆՈ-ԵՎ ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

**Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Ս. Հ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Մ. Ս. ՍԱՖԱՐՅԱՆ,
Ֆ. Հ. ԱՐՄԵՆՅԱՆ և Ռ. Ս. ՍՈՒՔԱՍՅԱՆ**

3-Էթիլ-3-բենզիլ-2-ցիանոպենտանաթթվի նիտրիլը խիտ ծծմբական թթվի միջավայրում ցիկլացնելով ստացվել է 1-ամինո-3,3-դիէթիլ-2-ցիանո-3,4-դիհիդրոնաֆթալին: Կարբոնաթթուների քլորանհիդրիդների և վերջինիս փոխազդեցությամբ սինթեզվել են ինչպես մոնո-, այնպես էլ երկտեղակալված ամիններ: Ստացված միացությունների թվում կան հակառուրուցային և հակամոնոամինօքսիդազային ակտիվությամբ օժտված միացություններ:

**SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITIES OF MONO- AND
DISUBSTITUTED AMIDES OF 1-AMINO-3,3-DIETHYL-2-CYANO-3,4-
DIHYDRONAPHTHALENE**

**A. I. MARKOSYAN, S. H. POGHOSYAN, M. S. SAFARYAN,
F. H. ARSENYAN and R. S. SUKASYAN**

The accessible method of synthesis β -aminonitrile is developed, proceeding from a product of condensation of malononitrile with pentanon-3. Interaction of the last with chlormagnesiamethylbenzene occurs regioselective and nitrile of 3-benzyl-3-ethyl-2-cyanopentanoic acid is formed, at which processing by the concentrated sulfuric acid β -aminonitrile is received. Interaction aminonitrile with chloranhydrides carbonic acids is investigated and revealed, that at use that with chloranhydrides in the ratio 1:1 monoreplaced aminonitriles are formed, and in ratio 1:2 occurs only disubstituted compounds. Antimomoaminoxidase and antineoplastic activity of compounds is investigated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Duch D.S, Dev IK Banks, Dicerson S., Ferone R., Heath L., Humphrees J., Knick V. // Cancer Res., 1993, v. 53, №4, p. 810.*
- [2] *Pavelczak K., Makowski M., Kempne M., Dzik J. M. // Acta Biochimica Polona, 2002, v. 49, №2, p. 407.*
- [3] *Gmeiner W.H. // Current Med. Chemistry, 2005, v. 12, p. 191.*
- [4] *Van Treist B., Peters G.J. // Oncology, 1999, v. 57, №3, p. 179.*
- [5] *Hanlon M., Ferone R. // Cancer Res., 1996, v. 56, №14, p. 3301.*
- [6] *Takaji K., Hideki H., Hirota T., Ohmori Sh., Ramato M. // Chem. Pharm. Bull., 1975, № 23, p. 2015. //C.A. 1976, v.84, p. 5232.*
- [7] *Hirota T., Kawanishi K., Sasaki K., Nambe T., Iwadoh A., Hayakawa Sh. // I. Het. Chem., 1986, v. 23, №3, p. 685.*
- [8] *Hirota T., Hamazaki R., Odoi T., Sasaki K., Nauba T. // I. Het. Chem., 1987, v. 24, №2, p. 341.*
- [9] *Сафразбекян Р.Р., Сукасян Р.С. // Вопросы медицинской химии, 1970, т.16, с. 623.*
- [10] *Софина З.Р., Сыркин А.Б. Экспериментальная оценка противоопухолевых веществ в СССР и США. М., Медицина, 1980.*

**СИНТЕЗ 1-(α -АЦЕТОКСИЭТИЛ)АЗОЛОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО
КАТАЛИЗА**

А. О. БАЛТАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

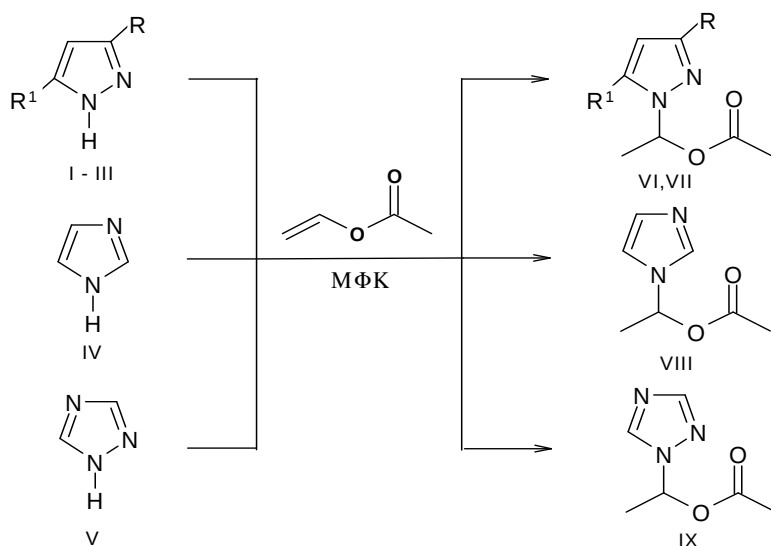
Поступило 1 IX 2006

Исследована реакция присоединения азолов к винилацетату в условиях межфазного катализа. Показано, что лёгкость присоединения названных реагентов зависит от кислотности азолов.

Табл. 1, библи. ссылок 7.

Присоединение сложных виниловых эфиров к соединениям, содержащим группу NH, с последующим пиролизом образующихся аддуктов представляет интерес как один из методов получения N-винильных производных. Присоединение NH-гетероциклов к винилацетату осуществляется в ацетоновой среде в присутствии каталитических количеств едкого кали, при этом присоединение азолов протекает неоднозначно. Наряду с α -ацетоксиэтилазолами образуются также N-ацетилазолы [1-4].

В настоящей работе показано, что 1-(α -ацетоксиэтил)азолы (VI-IX) можно получить в условиях МФК, используя систему жидкость–жидкость (вода–орг. фаза– K_2CO_3 –ТЭБАХ).



I, VI R=R¹=H, II, VII R=H, R¹=CH₃ и R=CH₃, R¹=H, III R=R¹=CH₃

Результаты проведенных исследований показали, что выходы продуктов присоединений (VI-IX) зависят от кислотности азолов (табл.).

Таблица

Величина рК азолов, физико-химические константы, выходы полученных 1-(α-ацетоксиэтил)азолов VI-IX

Ацетокси-этилазолы	Величина рК азолов		Выход, %	Т.кип., °C/мм рт.ст.	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найде-но, %	Вычис-лено, %
	основания	кислоты						
1-(α-Ацетокси-этил)пиразол (VI)	2,53	14,04	75,0	64/1	1,4670	1,0731	C 54,81 H 6,83 N 18,62	C 54,55 H 6,49 N 18,18
1-(α-Ацетокси-этил)-3(5)-метил-пиразол (VII)	3,55	18,5	35,0	80-85/1	1,4759	1,0838	C 57,69 H 7,51 N 16,50	C 57,14 H 7,14 N 16,67
1-(α-Ацетокси-этил)-3,5-диметилпиразол	4,38	22,0	—	—	—	—	—	—
1-(α-Ацетокси-этил)имидазол (VIII)	6,95	14,52	90,0 (30*)	106/2	1,4784	1,1224	C 54,32 H 6,23 N 18,35	C 54,55 H 6,49 N 18,18
1-(α-Ацетокси-этил)-1,2,4-триазол (IX)	2,30	15,4	80,0 (25*)	105/1	1,4635	1,1972	C 46,02 H 5,35 N 27,34	C 46,45 H 5,81 N 27,09

* без катализатора

Амфотерность азолов приводит к тому, что их участие и роль в той или иной реакции сильно зависят от среды. При этом кислотно-основное равновесие может быть сдвинуто либо в сторону сопряженного основания, либо в сторону сопряженной кислоты, либо молекула азолов остается нейтральной. По сравнению с имидазолом 3,5-диметилпиразол в условиях данной реакции остается нейтральным, и реакция присоединения не протекает даже при температуре 50-60°C.

При переходе от 3,5-диметилпиразола к пиразолу (I) с pK_a 14,04 [6] реакция присоединения протекает с довольно высоким выходом (75,0%), 3(5)-метилпиразол (II) с pK_a 18,5 [6] занимает промежуточное положение. Увеличение продолжительности реакции в 6 раз в случае пиразолов (I-III) не дало положительных результатов, т. к. параллельно протекала реакция гидролиза винилацетата.

Таким образом, уменьшение кислотности азолов затрудняет генерирование азольного аниона и замедляет реакцию присоединения.

В спектрах ЯМР 1H полученных соединений VI-IX химический сдвиг протона (N-CH) в виде квартета выходит в интервале 6,63-6,87 м.д.; это позволяет утверждать, что NH-азолы реагируют с винилацетатом исключительно по α -положению двойной связи.

Как и следовало ожидать [7], 3(5)-метилпиразол (II) образует смесь изомерных продуктов VII с общим выходом 35,0%. По данным спектроскопии ЯМР 1H , соотношение изомерных пиразолов составляет 3:1. В спектре изомера (5-CH₃) в ДМСО- d_6 сигнал кольцевого протона находится в более сильном поле (7,22 д, 1H, 3-H), сигнал в более слабом поле (7,71 д, 1H, 5-H) соответствует 3-метилпиразолу.

В ИК спектрах 1-(α -ацетоксиэтил)азолов имеются интенсивная полоса поглощения при 1730 cm^{-1} , соответствующая колебаниям карбонильной группы, и поглощение азольного кольца в области 1500-1520 cm^{-1} .

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе "UR-20" в тонком слое, спектры ЯМР 1H зарегистрированы на приборе "Varian Mercury-300". Анализ методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-8МД", колонка длиной 1 м, заполненная "Inerton AW-HMDS", пропитанным 10% Carbowax-20M, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин, температура детектора – 220°C.

Общая методика присоединения соединений (I-V) к винилацетату. К смеси 0,1 моля соответствующего соединения (I-V), 13,8 г (0,1 моля) карбоната калия, 50 мл воды и 1 г ТЭБАХ при комнатной температуре по каплям прибавили 13 мл винилацетата, после чего продолжали перемешивание в течение 2 ч. Затем реакционную смесь экстрагировали хлороформом и экстракт высушили над $MgSO_4$. После удаления растворителя остаток разогнали в вакууме.

1-(α -Ацетоксиэтил)пиразол (VI). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц), δ , м. д., (J , Гц): 1.80 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$, J 6,2), 2.05 с (3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 6.22 дд (1H, 4 - H, J 1,9), 6.78 к (1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$, J 6,2), 7.42 д (1H, 5 - H, J 1,9), 7.69 д (1H, 3 - H, J 2,3).

1-(α -Ацетоксиэтил)-3(5)-метилпиразол (VII). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц), δ , м. д., (J , Гц): 1.80 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$, J 6,2), 2.04 с (3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 2.25 с (3H, 3(5) - CH_3), 6.0 д (1H, 4 - H, J 2,2), 6.63 к (1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$, J 6,2), 7.22 д (1H, 3 - H, J 2,2), 7.51 д (1H, 5 - H, J 2,2).

1-(α -Ацетоксиэтил)имидазол (VIII). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц), δ , м. д., (J , Гц): 1.77 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$, J 6,3), 2.04 с (3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 6.71 к (1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$, J 6,3), 6.86 дд (1H, 4 - H, J 1,5, 1,2), 7.14 дд (1H, 5 - H, J 1,5, 1,2), 7.66 т (1H, 2 - H, J 1,2).

1-(α -Ацетоксиэтил)-s1,2,4-триазол (IX). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 300 МГц), δ , м. д., (J , Гц): 1.80 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$, J 6,2), 2.05 с (3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 6.87 к (1H, $\text{CH}-\text{CH}_3$, J 6,2), 7.81 с (1H, 3 - H), 8.46 с (1H, 5 - H).

1-(α -ԱՅԵՏՕՔՍԻԵԹԻԼ)ԱԶՈԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ՄԻԶՖԱԶ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Հ. ԲԱԼԹԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ազոլների միացման ռեակցիան վինիլացետատի հետ միջֆազ կատալիզի պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի ընթացքը կախված է ազոլների թթվայնությունից:

SYNTHESIS OF 1-(α -ACETOXYETHYL)AZOLES IN THE INTERPHASE CATALYSIS CONDITIONS

A. H. BALTAYAN

The addition reaction of azoles to vinylacetate in the interphase catalysis conditions has been investigated. It has been shown that easiness of addition of above mentioned reagents depends on the acidity of azoles.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Furukawa Y., Onishi A., Tsuruta T. // J. Chem Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., 1957, v. 60, p. 170.
- [2] Шехирев Ю.П., Лопатинский В.П., Сутягин В.М., Тузовская С.А. // ХГС, 1983, № 11, с. 1504.
- [3] Аттарян О.С., Асратян Г.В., Мацоян Э.Г. // ЖОрХ, 1988, т. 24, вып. 6, с. 1339.
- [4] Аттарян О.С., Григорян А.Дж., Мацоян М.С., Киноян Ф.С., Мацоян С.Г. // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, № 1-2, с. 92.
- [5] Терехова М.И., Петров Э.С., Рохлина Е.М., Кравцов Д.Н., Шатенин А.А. // ХГС, 1979, № 8, с. 1104.
- [6] Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений, М., Высшая школа, 1978, с. 152.
- [7] Дарбинян Э.Г., Мацоян С.Г. // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 3, с. 153.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. "Химический журнал Армении" публикует на русском, армянском и английском языках оригинальные статьи, письма в редакцию, 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.

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. К статьям, написанным на английском языке, следует представить резюме на русском и армянском языках.

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 в программе Microsoft Word.

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

15. Сокращения названий журналов проводить в соответствии с принятыми в “Реферативном журнале”.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Թավադյան Լ.Ա., Խաչոյան Ա.Ա., Մարտոյան Գ.Ա. Այլասերված ճյուղավորումներով ռեակցիաների կրիտիկական վիճակների բացահայտումը թվային մեթոդով	365
Բեգլարյան Հ.Ա., Հովհաննիսյան Գ.Ռ., Գրիգորյան Գ.Լ. ZnO-ի ելային վիճակի ազդեցությունը ջրածնի պերօքսիդի միջոցով նրա քիմիական տեղափոխության օրինաչափությունների վրա.....	375
Մատինյան Ս.Է., Աբովյան Լ.Ս., Հարությունյան Ա.Բ., Խառատյան Ս.Լ. Cr ₂ O ₃ -ի և Fe ₂ O ₃ -ի համատեղ վերականգնում այրման ռեժիմում և երկաթ-քրոմային համաձուլվածքների սինթեզը	382
Գրիգորյան Ռ.Ռ., Արսենտեվ Ս.Դ., Մանթաշյան Ա.Հ. Պրոպիլենի օքսիդացման արգասիքների ելքի վրա ագետալդեհիդի ավելցուկների ազդեցությունը	395
Դավթյան Դ.Ս., Փիրումյան Պ.Հ., Տոնոյան Ա.Հ., Դավթյան Ս.Պ. Ադիաբատիկ խողովակային հոսքային ռեակտորներում էպօքսիդային օլիգոմերների ֆրոնտալ պնդեցումն արոմատիկ ամիններով.....	405
Մխիթարյան Ա.Վ., Պապոյան Ռ.Ֆ., Ավետիսյան Ա.Ա. Պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսության հիմնական դրույթները.....	415

Անօրգանական քիմիա

Խաչատրյան Լ.Ա. Թելքավոր ֆտորսիլիկատներ լեռնային ապարներից	433
Գրիգորյան Ֆ.Հ. Շիրակի բնական մորդենիտից ստացված Ag-մորդենիտի վրա թթվածնի և արգոնի ադսորբցիայի ուսումնասիրությունը.....	446
Գրիգորյան Կ.Գ. Հայաստանի Հանրապետության Նորավանքի հանքավայրի կվարցիտներից կալցիումի հիդրոմետասիլիկատի ստացումը և նրա փոխակերպումը վալստոնիտի.....	452
Սահարունյան Ս.Ա., Առուստամյան Ա.Գ., Սարգսյան Ա.Ս., Մակարյան Ի.Ս., Սահարունյան Ա.Ս. Քվարցիտների վերամշակումից քվարցային ավազի ստացման պրոցեսների ուսումնասիրությունը.....	457

Անալիտիկ քիմիա

Դարբինյան Հ.Հ., Շապոշնիկովա Գ.Ն., Խաչատրյան Հ.Գ. Պալադիում(II)-ի և մերկուրոնիտրատի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը և նրա որոշումը ամպերաչափական տիտրման եղանակով մեկ և երկու բեվնոացված էլեկտրոդների կիրառմամբ.....	464
Առստամյան Ժ.Ս., Մանգասարյան Ս.Հ. Պղնձի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը շողակնյա կանաչով բնական և հոսքաջրերում.....	471
Առստամյան Ժ.Ս., Մկրտչյան Կ.Կ. Քրոմի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը ակրիդինային նարնջագույնով կաթի մեջ և կաթնամթերքում	476
Ալեքսանյան Ա.Ռ., Հարությունյան Ս.Ա., Թորոպյան Գ.Հ. Անիլինի կորզումը ջրային լուծույթներից տարբեր սորբենտներով	481
Միրեկանյան Ի.Ն., Սաֆարյան Բ.Պ., Գևորգյան Ս.Ս., Երիցյան Մ.Լ. Բիուրետի ռեակցիոնունակ ածանցյալները և նրանց հիման վրա ստացված կոմպլեքսները	486

Օրգանական քիմիա

Գրիգորյան Ջ.Վ., Դավթյան Ս.Լ., Գյուլնազարյան Ա.Խ. Վինիլալիլամոնիումային աղերի վերախմբավորման-ճեղքման մեխանիզմի մասին.....	492
Խաչիկյան Ռ.Ջ. β -Արոհիլակրիլաթթուների փոխազդեցությունը N-նուկլեոֆիլների հետ	501
Ղռչիկյան Տ.Վ., Սամվելյան Մ.Ա., Հարությունյան Վ.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա. 2-Ալկենիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ-4-ալկօքսիմեթիլբուտանոլիդները որպես մոնո- և դիլակտոնների ածանցյալների սինթոններ.....	509
Մարկոսյան Ա.Բ., Պողոսյան Ս.Հ., Սաֆարյան Մ.Ս., Արսենյան Ֆ.Հ., Սուքասյան Ռ.Ս. 1-Ամինո-3,3-դիէթիլ-2-ցիանո-3,4 դիհիդրոնավթալինի մոնո- և երկտեղակալված ամիդների սինթեզը և կենսաբանական ակտիվությունը	521
Բալթայան Ա.Հ. 1-(α -Ացետօքսիէթիլ)ազոլների սինթեզը միջֆազ կատալիզի պայմաններում.....	527
Կանոններ հեղինակների համար	531

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

<i>Тавадян Л.А., Хачоян А.А., Мартоян Г.А.</i> Выявление критических условий вырожденно-разветвленных цепных реакций численным методом	365
<i>Бегларян А.А., Оганнисян Г.Р., Григорян Г.Л.</i> Влияние исходного состояния ZnO на закономерности его химического переноса пероксидом водорода	375
<i>Матинян С.Э., Абовян Л.С., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л.</i> Совместное восстановление Cr_2O_3 и Fe_2O_3 в режиме горения и СВ-синтез литых феррохромовых сплавов	382
<i>Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.</i> Влияние добавок ацетальдегида на выход продуктов окисления пропилена	395
<i>Давтян Д.С., Пирумян П.А., Тоноян А.О., Давтян С.П.</i> Фронтальное отверждение эпоксидных олигомеров ароматическими аминами в адиабатических трубчатых проточных реакторах	405
<i>Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А.</i> Основные положения теории прототропной таутомерии	415

Неорганическая химия

<i>Хачатрян Л.А.</i> Волокнистые фторсиликаты из горных пород	433
<i>Григорян Ф.А.</i> Изучение адсорбции кислорода и аргона на Ag-мордените, полученном из природного морденита Ширака	446
<i>Григорян К.Г.</i> Синтез гидрометасиликата кальция из кварцитов нораванкского месторождения Армении в гидротермальных условиях и его превращение в волластонит	452
<i>Сагаруныан С.А., Арустамян А.Г., Саркисян А.М., Макарян И.М., Сагаруныан А.С.</i> Исследование процессов переработки кварцитов в кварцевый песок	457

Аналитическая химия

<i>Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.</i> Изучение взаимодействия палладия(II) с меркуронитратом и его определение методом амперометрического титрования с одним и двумя поляризованными электродами	464
<i>Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.</i> Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди бриллиантовым зеленым в природных и сточных водах	471

<i>Арстамян Ж.М., Мкртчян К.К.</i> Экстракционно-абсорбциометрическое определение хрома акридиновым оранжевым в молоке и молочных продуктах.....	476
<i>Алексян А.Р., Арутюнян С.А., Торосян Г.О.</i> Поглощение анилина из водных растворов сорбентами	481
<i>Сиреканян И.Н., Сафарян Э.П., Геворкян С.С., Ерицян М.Л.</i> Реакционноспособные производные биурета и комплексы на их основе	486

Органическая химия

<i>Григорян Дж.В., Давтян С.Л., Гюльназарян А.Х.</i> К вопросу выяснения механизма перегруппировки-расщепления винилаллиламмониевых солей.....	492
<i>Хачикян Р.Дж.</i> Взаимодействие β -ароилакриловых кислот с N-нуклеофилами	501
<i>Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.</i> 2-Алкенил-2-этоксикарбонил-4-алкоксиметилбутанолиды как синтоны для производных моно- и дилактонов	509
<i>Маркосян А.И., Погосян С.А., Сафарян М.С., Арсенян Ф.Г., Сукасян Р.С.</i> Синтез и биологическая активность моно- и дизамещенных амидов 1-амино-3,3-диэтил-2-циано-3,4-дигидронафталина	521
<i>Балтаян А.О.</i> Синтез 1-(α -ацетоксиэтил)азолов в условиях межфазного катализа	527

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Tavadyan L.A., Khachoyan A.A., Martoyan G.A.</i> Revelation of critical conditions in chain branching reactions by the numerical method.....	365
<i>Beglaryan H.A., Hovhannisyan G.R., Grigoryan G.L.</i> Influence of ZnO initial state on regularities its chemical transport by hydrogen peroxide.....	375
<i>Matinyan S.E., Abovyan L.S., Harutyunyan A.B., Kharatyan S.L.</i> Co-reducing of Cr_2O_3 and Fe_2O_3 under the combustion mode and SHS of cast ferrochrome alloys.....	382
<i>Grigoryan R.R., Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.</i> The influence of acetaldehyde addition on the yields of the products of propylene gas phase oxidation.....	395
<i>Davtyan D.S., Pirumyan P.H., Tonoyan A.O., Davtyan S.P.</i> Frontal hardening of epoxy oligomers with aromatic amines in adiabatic tubular flowing reactors.....	405
<i>Mkhitaryan A.V., Papoyan R.F., Avetissyan A.A.</i> Fundamental provisions of the prototropic tautomerism theory.....	415

Inorganic Chemistry

<i>Khachatryan L.A.</i> Fibrous fluorsilicates from mining rocks	433
<i>Grigoryan F.H.</i> Oxygen and argon adsorption on natural and Ag-mordenite of Shirak	446
<i>Grigoryan K.G.</i> Obtainment of calcium hydrometasilicate from noravank quartzit deposits of Armenia and its further transformation to wollastonite.....	452
<i>Saharunyan S.A., Arustamyan A.G., Sargsyan A.M., Makaryan I.M., Saharunyan A.S.</i> The study of processes of quarzites cleaning for quartz sands production	457

Analitical Chemistry

<i>Darbinyan H.H., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G.</i> The study of the interaction between mercuronitrate and palladium(II) and its determination by means of amperometric method using the single and two polarized electrodes	464
<i>Arstamyan Zh.M., Mangasaryan S.H.</i> Extraction-absorptiometric determination of copper by brilliant green in natural and waste waters	471
<i>Arstamyan Zh.M., Mkrtchyan K.K.</i> Extraction-absorptiometric determination of chromium by acridine orange in milk and milk products	476
<i>Aleksanyan A.R., Arutyunyan S.A., Torosyan G.H.</i> Sorption of aniline from water solutions by sorbents	481
<i>Sirekanyan I.N., Safaryan E .P., Gevorgyan S.S., Yeritsyan M.L.</i> The biuret reactionable derivatives and complex compounds received thereupon	486

Organic Chemistry

<i>Grigoryan J.V., Davtyan S.L., Gyulnazaryan A.Kh.</i> About mechanism of rearrangement-cleavage of vinylallylammonium salts.....	492
<i>Khachikyan R.J.</i> Interaction of β -aroylacrylic acids with N-nucleophiles.....	501
<i>Kochikyan T.V., Samvelyan M.A., Haroutyunyan V.S., Avetisyan A.A.</i> 2-Alkenyl-2-ethoxycarbonyl-4-alkoxymethylbutanolids as synthones for mono- and dilactones	509
<i>Markosyan A.I., Poghosyan S.H., Safaryan M.S., Arsenyan F.H., Sukasyan R.S.</i> Synthesis and biological activities of mono- and disubstituted amides of 1-amino-3,3-diethyl-2-cyano-3,4-dihydronaphthalene.....	521
<i>Baltayan A.H.</i> Synthesis of 1-(α -acetoxyethyl)azoles in the interphase catalysis conditions	527
 Rules for Authors	 531