

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год на русском языке

Կ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Վ Ա Ն Կ Ո Լ Ս Դ Ե Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ս. Հա-
կարյան, Հ. Ա. Մանգիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան,
Ս. Գ. Մազոյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Յ. Վ. Միրզոյան.

Ա. Բ. Նալբանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Պանգիսյան (պատ. բարձրագույն)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Вардамян, С. А. Вартамян, Г. О. Григорян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора),

Ф. В. Мирзоян, **А. Б. Налбандян** (глав. редактор),

С. А. Тер-Донцелян (ответ. секретарь)

СИНТЕЗ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ГИДРАТИРОВАННЫХ СИЛИКАТОВ

Г. Т. МИРЗОЯН, К. А. КОСТАНЫАН, Н. О. ЗУЛУМЯН и Э. А. САЯМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 X 1985

Среди огромного литературного материала по синтезу силикатов и гидросиликатов из различных исходных сырьевых материалов методами спекания или из растворов отсутствуют систематические сведения о влиянии кремневого модуля щелочно-силикатных растворов на состав синтезируемых гидратированных силикатов. Между тем, публикации, издания и патентные данные последних лет говорят о целесообразности и своевременности работ по синтезу высококремнеземистых гидросиликатов из водных растворов как наиболее экономичного метода получения комплексных кремнесодержащих материалов, пригодных во многих областях народного хозяйства.

Широкий и разнообразный спектр областей применения гидросиликатов. Это стекло и керамика, люминофоры и радиотехника, пластмассы и резинотехника. Потому изыскание рациональных способов получения гидросиликатов с заданными свойствами и определение возможных областей применения их представляет собой актуальную задачу.

Для выявления как областей применения, так и новых способов получения силикатных соединений необходимо изучение физико-химических процессов, управляющих составом, строением и свойствами мономерных и полимерных гидросиликатов.

Наиболее перспективным способом получения гидросиликатов является взаимодействие окислов или растворимых солей металлов с щелочными силикатами [1—8]. При смешении водных растворов солей металлов с щелочно-силикатными растворами протекает реакция обмена с образованием нерастворимых гидросиликатов. В литературе имеется достаточное число работ по синтезу гидратированных силикатов из водных растворов [9—12]. Однако в указанных работах не рассматривается влияние кремневого модуля щелочно-силикатного раствора на состав выделяющихся твердых фаз.

Согласно предположениям о структуре силикатных растворов, основными ионами, присутствующими в щелочно-силикатном растворе с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 1$ и pH 13,6, являются Na^+ , OH^- и SiO_3^{2-} . Но в интервале pH 13,6—10,9 и при отношениях $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2 : 3$ и выше основным ионом оказывается дисиликат-ион $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Ниже pH 10,9 в растворе присутствуют также полимерные ионы, тогда как ниже pH 9 кремнезем существует главным образом в виде коллоидных частиц, находящихся в равновесии с $\text{Si}(\text{OH})_4$ [13]. Различные ионные

разновидности в силикатных растворах можно обнаружить в форме соответствующих триметилсилильных производных, выделяя последние посредством дистилляции и газовой хроматографии. Установлено [14—16], что в щелочно-силикатных растворах с высоким кремневым модулем преобладают высокополимерные анионы, и степень полимеризации силикатных тетраэдров увеличивается с уменьшением содержания щелочи и повышением концентрации кремнезема. Лентцем подтверждено наличие тех же полианионов, присутствующих в растворе и твердых фазах, образованных из щелочно-силикатных растворов. Это обстоятельство позволило предположить, что при взаимодействии растворных солей металлов с высококремневыми щелочными растворами будут осаждаться гидрополисиликаты соответствующих металлов. Подобные высокомолекулярные гидросиликаты могут найти широкое применение благодаря ценным свойствам (высокой степени чистоты, гомогенности, низкой температуре плавления), а также комплексному составу.

Целью настоящей работы является систематическое изучение условий формирования высококремнеземистых гидросиликатов металлов из водных растворов путем исследования систем $\text{MeCl}_2\text{—R}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ (где $n=1\div 5$, $\text{Me}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mg}$).

Выбор элементов продиктован предполагаемыми областями применения синтезируемых гидросиликатов.

Поскольку в результате взаимодействия растворимых солей металлов с щелочно-силикатными растворами образуются трудно растворимые гидросиликаты, указанные системы исследовались методом «остаточных концентраций» (МОК), согласно которому, состав осадков определяется по разнице между составами исходных растворов и равновесных жидких фаз [17]. Области образования химических соединений определены и подтверждены измерением ряда параметров равновесных жидких фаз: pH, электропроводности (χ), вязкости (η), плотности (d).

Методика исследования систем описана ранее [21].

Исходными веществами служили $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{MgCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «х. ч.» и щелочно-силикатные растворы с различными кремневыми модулями, приготовленные растворением аморфной двуокиси кремния в 2N растворе NaOH или KOH [18].

Исследования не показали, что ионы калия ведут себя в полисиликатной системе иначе, чем ионы натрия. Однако смеси с силикатом калия более стабильны к продолжительному нагреванию, чем аналогичные смеси с силикатом натрия, которые имеют тенденцию кристаллизоваться при нагревании [13].

При исследовании кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 90° установлены поля кристаллизации силикатов и полисиликатов различных составов. В области кристаллизации силикатов выделены кристаллы с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}=1$, в области кристаллизации полисиликатов—с соотношением $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}=2,5$ и выше.

В отличие от силиката натрия силикат калия не кристаллизуется из растворов при нормальных условиях давления и температуры [20].

Отлично поведение иона калия и при приготовлении щелочно-силикатных растворов с высоким кремневым модулем, используемых как исходное вещество при исследовании систем. Так, было обнаружено, что в 2N растворе NaOH при атмосферном давлении и температуре 20° удается довести кремневый модуль $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ до 5, в то время как кремневый модуль $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ удается довести при тех же условиях до 4, а $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}=5$ достигается при 60°.

В исследуемых системах использовались щелочно-силикатные растворы на основе KOH и NaOH.

Система $\text{SrCl}_2-\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 20°

В литературе исследована система $\text{SrO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в широком концентрационном и температурном интервале рядом авторов [22—26]. Установлено, что в зависимости от соотношения $\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ и концентрации $\text{Sr}(\text{OH})_2$ образуются следующие кристаллические соединения: $1,25\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{SrO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{SrO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, но отсутствуют данные о возможности получения высокомолекулярных гидросиликатов стронция из водных растворов.

Система $\text{SrCl}_2-\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ исследовалась при постоянной концентрации силикатного раствора, к которому прибавлялось рассчитанное количество раствора соли металла исходя из различных отношений $\text{MeCl}_2/\text{K}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$. После установления равновесия, определяемого периодическим контролем состава жидкой фазы, твердая фаза отделялась от жидкой и проводился химический анализ обеих фаз (табл. 1, рис. 1). На рис. 1 на оси абсцисс отложены исходные молярные отношения $\text{SrCl}_2/\text{Si}_n\text{O}_{2n}$, обозначенные через « n », а на оси ординат—количества z -ионов Sr^{+2} и Si^{+4} в фильтрате над равновесным осадком.

Как видно из рис. 1, при молярном отношении исходных компонентов $n=\text{SrCl}_2/4\text{SiO}_2=1$ осаждается твердая фаза состава $\text{SrO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что подтверждается хорошо согласующимися между собой результатами измерения плотности, удельной электропроводности, pH равновесных жидких фаз (рис. 2). При молярном отношении исходных компонентов $0,5\leq n\leq 2,0$ кремнеземистый модуль в осадках находится в интервале $n'=4,2-5,0$. Наблюдаемые отклонения в стехиометрии осадков связаны с одновременным протеканием процессов осаждения силикатных анионов и коагуляции коллоиднодиспергированной части кремнезема, находящейся в растворе.

Для выяснения влияния кремневого модуля исходного щелочно-силикатного раствора на состав твердых фаз были приготовлены растворы с различным отношением $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}=1-5$. При этом исходили из растворов NaOH и KOH, в которых растворяли расчетное количество аморфного кремнезема. Пределы кремневого модуля были продиктованы максимальной растворимостью $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ в растворе щелочи при 60° и $P=1$ атм. В результате проведенных исследований влияния концентрации и температуры на модульность раствора было установлено, что при нормальном давлении и температуре 20—60° возможно довести кремневого модуля $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}=5$ [18].

Таблица 1

Данные химического анализа жидких фаз системы $\text{SrCl}_2\text{—K}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$

Молярное отношение $\frac{\text{SrCl}_2}{\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2}$	Состав исходной смеси, моль/л		Состав равновесного раствора над осадком				Переход в твердую фазу, моль/л		Молярное отношение SrO/SiO_2 в твердой фазе	Состав твердой фазы
			моль/л		г-ион/л					
	SrO	SiO ₂	SrO	SiO ₂	SiO	SiO ₂	SrO	SiO ₂		
0,1	0,05	0,5	Коллоидный раствор							
0,25	0,125	0,5	Коллоидный раствор							
0,5	0,25	0,5	--	0,3	—	0,3	0,25	0,2	1,2	$\text{SrO}\cdot 4,8\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
0,75	0,375	0,5	—	0,15	—	0,15	0,375	0,35	1,08	$\text{SrO}\cdot 4,24\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
1,0	0,5	0,5	—	—	—	—	0,5	0,5	1,0	$\text{SrO}\cdot 4,0\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
1,25	0,625	0,5	0,085	—	0,085	—	0,54	0,5	1,08	$\text{SrO}\cdot 4,32\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
1,5	0,75	0,5	0,21	—	0,21	—	0,54	0,5	1,08	$\text{SrO}\cdot 4,32\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
1,75	0,875	0,5	0,235	—	0,235	—	0,54	0,5	1,08	$\text{SrO}\cdot 4,32\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
2,0	1,0	0,5	0,45	—	0,45	—	0,55	0,5	1,1	$\text{SrO}\cdot 4,4\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$

На основе полученных щелочно-силикатных растворов были синтезированы гидросиликаты стронция. При синтезе гидросиликатов взаимодействием SrCl_2 с щелочно-силикатным раствором, имеющим кремневый модуль=1, осаждается гидросиликат стронция состава $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из растворов с модулем $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}=2$ осаждается гидросиликат стронция состава $\text{SrO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для всех последующих

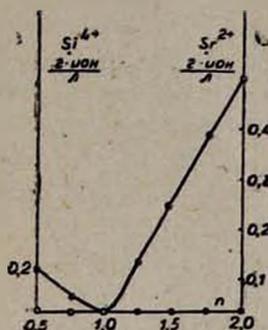


Рис. 1. [Система $\text{SrCl}_2 - \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 20°C . Концентрация (z -ион/л): о — стронция в растворе в пересчете на ион Sr^{2+} , ● — кремния в растворе в пересчете на ион Si^{4+} .

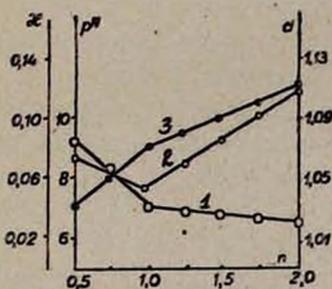


Рис. 2. Зависимость физико-химических характеристик жидких фаз от мол. отношения $\text{SrCl}_2/\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$. Кривые изменения: 1—рН, 2— d , 3— z .

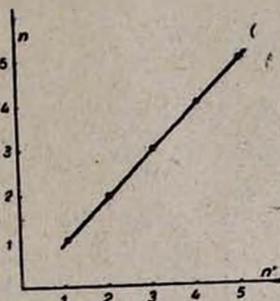


Рис. 3. Зависимость состава осадка (n) от исходного кремневого модуля: щелочно-силикатного раствора (n').

растворов до гидросиликата стронция состава $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ установлено, что при эквимольном соотношении исходных компонентов кремневый модуль исходного щелочно-силикатного раствора ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$) строго соответствует кремнеземистому модулю осадков (SiO_2/MeO). Кривая зависимости состава осадка от исходного кремневого модуля щелочно-силикатного раствора выражается прямой линией (рис. 3). Выделенные гидросиликаты с модулем $\text{SiO}_2/\text{SrO}=1 \div 5$ после промывки от Cl^- были исследованы и идентифицированы кристаллооптически, рентгенографически, термографически и ИК спектроскопически.

Рентгенографические исследования показали, что гидратированные силикаты стронция (метра, ди, три, тетра, пента) имеют индивидуальную кристаллическую структуру.

Рентгенографические данные выделенных гидрометасиликата и гидродисиликата стронция составов $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ полностью совпадали с известными в литературе данными. Судя по данным РФА, $\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляют собой новые соединения. В табл. 2 представлен расчет дифрактограммы $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и даны параметры элементарной ячейки.

Таблица 2

Расчет дифрактограммы $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$J_{\text{опт}}$	$\frac{1}{n_{\text{экс}}}$	$\frac{1}{d_{\text{экс}}^2} \cdot 10^{-4}$	hkl	$\frac{1}{d_{\text{расч}}^2} \cdot 10^{-4}$	
10	3,52	807	111	808	ромбическая сингония $a = 5,07 \text{ \AA}$ $b = 8,356 \text{ \AA}$ $c = 6,02 \text{ \AA}$
6	3,42	852	021	849	
1	3,224	962	120	962	
2	3,004	1108	002	1104	
2	2,829	1249	012	1247	
2	2,535	1556	200	1556	
3	2,468	1642	112	1638	
4	2,442	1677	130	1678	
2	2,169	2126	220	2129	
4	2,041	2401	221	2405	
3	1,974	2566	041	2567	
2	1,941	2654	202	2660	
3	1,896	2782	132	2782	
2	1,889	2802	212	2803	
2	1,809	3056	023	3057	
1	1,759	3232	222	3233	
1	1,716	3396	042	3395	
1	1,610	3858	051	3856	
1	1,535	4244	151	4245	
1	1,447	4776	043	4775	
1	1,311	5818	161	5820	
1	1,279	6113	214	6115	

Согласно кристаллооптическим данным, гидросиликаты стронция имеют показатели преломления:

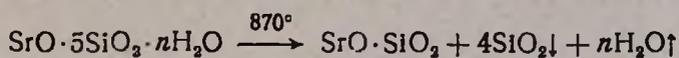
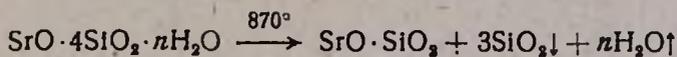
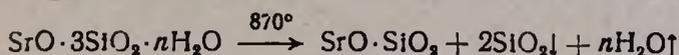
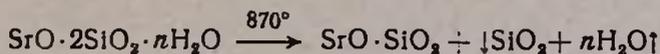
$N_{\text{ср}} \text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,549	$N_{\text{ср}} \text{SrO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,500
$N_{\text{ср}} \text{SrO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,530	$N_{\text{ср}} \text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,490
$N_{\text{ср}} \text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,479		

На кривой ДТА исследуемых образцов обнаружены два эндотермических и один экзотермический эффекты. Эндотермические эффекты [220—300 и 560—650°] обусловлены ступенчатым удалением воды. Согласно ТГ, количество удаляющейся при 220—300° воды составляет

8—9%. Оставшаяся влага в количестве 32—36% удаляется при 560—650°. Экзотермические эффекты в интервале 800—880° связаны с перегруппировкой структуры.

Для выяснения природы эффектов, выявленных на кривой ДТА образцов составов $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, проведена термическая обработка при соответствующих температурах.

Рентгенографический анализ образцов, выдержанных при 850—870°, показал следующее: гидросиликат стронция состава $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отвечает известному в литературе метасиликату стронция состава $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$. Остальные гидросиликаты стронция $\text{SrO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, выдержанные при 850—870°, разлагаются на метасиликат стронция и кристобалит по схеме:



Синтезированные гидросиликаты стронция были исследованы ИК спектроскопическим методом. Спектры поглощения получены на спектрофотометре «Specord 75JR» в области $1800\text{—}400\text{ см}^{-1}$ приготовлением суспензий образцов в вазелиновом масле (рис. 4). Как видно из рис. 4, ИК спектры поглощения гидросиликатов стронция состава $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ резко отличаются от гидросиликатов составов $\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Если спектры поглощения первых двух образцов указывают на существование определенных соединений гидросиликатов стронция, то для последних трех образцов они идентичны спектру поглощения аморфного SiO_2 [23, 24] и, на первый взгляд, как бы отрицают существование какого-либо соединения в этих фазах. Однако надо учесть, что уже при двухмолярной концентрации SiO_2 и соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,41$ суммарное количество силикатных анионов, которые могли бы образовать соединение со стронцием с определенным составом от SiO_4 до Si_8O_{21} , составляет всего 5,5% [25], остальная же часть находится в виде еще более сложных и массивных силикатных полианионов. При этом, как мы предполагаем, катионы Sr^{+2} , не меняя данного равновесного состояния силикатных полианионов, также находят свое прочное место в их кислородном окружении, и поскольку экранирующий слой над каждым катионом Sr^{+2} довольно толстый, т. е. число Sr—O связей, не находящихся под влиянием катиона Sr^{+2} , очень велико, резуль- тативный итог спектра поглощения этих фаз сводится к наблюдаемым спектрам поглощения аморфного SiO_2 (табл. 3).

Часть катионов Sr^{+2} , оставшаяся на поверхности полианионов, в дальнейшем взаимодействует с CO_2 воздуха, образуя при этом SrCO_3 .

Во всех пяти спектрах поглощения ясно видны полосы поглощения SrCO_3 [23, 24]. Отметим, что количество SrCO_3 в этих фазах колеблется в пределах 6—10%, дальнейшее нахождение на воздухе не увеличивает этого количества.

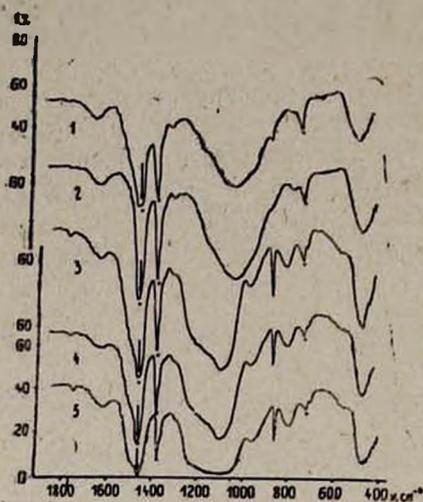


Рис. 4. ИК спектры поглощения пяти гидросиликатов различного состава: 1 — $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{SrO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 4 — $\text{SrO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 5 — $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

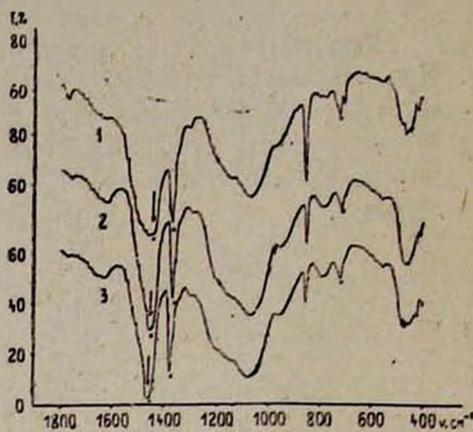


Рис. 5. ИК спектры поглощения гидросиликатов стронция, выделенных взаимодействием SrCl_2 и $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (где $n=1, 3, 5$) в присутствии Na_2CO_3 : 1 — $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Для того, чтобы убедиться, насколько прочно связаны катионы Sr^{+2} с кислородом силикатных полианионов для трех случаев, был сделан следующий опыт: гидросиликаты стронция состава $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ были синтезированы в присутствии соды, т. е. в реакционную среду, кроме SrCl_2 и щелочно-кремнеземистого раствора, было внесено рассчитанное количество Na_2CO_3 . Как видно из рис. 5, во всех трех случаях образуется в основном гидросиликат стронция и в количестве 8—12% SrCO_3 .

В пользу нашего предположения о существовании гидросиликата стронция с различными полианионными группировками свидетельствует и тот факт, что все твердые фазы при 870° разлагаются на кристаллический метасиликат стронция со сложными циклическими силикатными анионами $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ [26], тогда как для образования того же соединения из оксидов SrO и SiO_2 требуется температура 1300° [27]. Отметим, что наблюдаемая в спектрах мультиплетность полосы $\nu_2 \text{O}^-\text{SiO}^- (E')$ (~ 927 и 912 см^{-1}), а также появление малозаметного плеча с максимумом при 670 см^{-1} , которое мы приписываем колебанию $\nu_2 \text{SiOSi} (E')$, свидетельствуют о некотором понижении (ниже D_{3h}) местной симметрии кольцевого аниона $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ (табл. 4). Во всех случаях вместе с метасиликатом стронция образуется кристобалит [24, 28]. По-

Частоты максимумов поглощения, наблюдаемые в ИК спектрах пяти гидросиликатов стронция различного состава

С о с т а в ы						
$\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^{**}$	SrCO_3^{**}
1638 сл.*	1645 сл.	1769 о. сл. 1633 сл.	1769 о. сл. 1633 сл.	1764 о. сл. 1633 сл.	1635 о. сл.	1770 о. сл. 1465 о. с***
1154 пл.	1151 м. з. пл.	1210 м. з. пл. 1160 м. з. пл. 1095 о. с.	1200 м. з. пл. 1160 м. з. пл. 1095 о. с.	1210 пл. 1160 с. пл. 1098 о. с.	1102 о. с.	1073 о. сл.
1027 о. с. 940 пл. 859 сл.	1030 о. с. 955 м. з. пл. 861 пл.	964 ср. 856 ср.	960 ср. 859 ср.	961 ср. 861 ср.	960 пл.	859 с. 843 м. з. пл.
769 о. сл.	770 о. сл.	799 ср.	799 ср.	800 ср.	790 ср.	
		710 о. сл. 702 о. сл. 545 о. сл.	707 о. сл. 699 о. сл. 550 о. сл.	709 о. сл. 701 о. сл. 556 о. сл.		706 ср. 699 ср.
464 с. 420 м.-з. пл.	469 с. 420 м. з. пл.	466 с. 427 м. з. пл.	468 с. 420 м. з. пл.	472 с. 421 м. з. пл.	476 с.	

* В таблице приняты сокращения: о. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, пл. — „плечо“ на склоне более сильной полосы, м. з. пл. — мало заметное плечо.

** Частоты максимумов поглощения $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и SrCO_3 , приведенные для сравнения, заимствованы из [23, 24].

*** В полученных нами спектрах полоса поглощения с частотой 1465 см^{-1} наблюдается в виде плеча из-за присутствия рядом с ней полосы поглощения вазелинового масла.

Таблица 4

Частоты максимумов поглощения в спектрах соединений, полученных из гидросиликатов стронция различного состава, выдержанных при 870°

С о с т а в ы					SrSiO ₃ **		SiO ₂ , кristобалит
SrO·SiO ₂	SrO·2SiO ₂	SrO·3SiO ₂	SrO·4SiO ₂	SrO·5SiO ₂	частота, см ⁻¹	отнесение частот нона [Si ₃ O ₇] ⁶⁻ (D _{3h})	
1202 пл.*	1202 сл.	1206 сл.	1207 сл.	1204 сл.			1202 сл.***
1155 м. з. пл.	1150 пл.	1155 пл.	1155 пл.	1154 пл.			1160 пл.
1078 о. с.	1082 о. с.	1080 о. с.	1080 о. с.	1082 о. с.	1078 о. с.	$\nu_{\text{as}} \text{O}^-\text{SiO}^- (\text{A}_2')$	1095 о. с.
970 о. с.	966 о. с.	968 с.	974 с.	966 с.	980 о. с.	$\nu_{\text{as}} \text{SiOSi} (\text{E}')$	
929 о. с. }	927 о. с. }	925 с. }	927 с. }	927 с. }	930 о. с.	$\nu_{\text{s}} \text{O}^-\text{SiO}^- (\text{E}')$	
916 о. с. }	910 о. с. }	910 о. с. }	914 с. }	910 с. }			
798 сл.	792 ср.	789 ср.	797 с.	794 с.			795 с.
707 о. с.л. }	702 о. с. }	703 с. }	707 с. }	703 с. }	714 о. с.	$\nu_{\text{s}} \text{SiOSi} (\text{E}')$	
672 м. з. пл. }	670 м. з. пл. }	670 м. з. пл. }	671 м. з. пл. }	668 м. з. пл. }			
623 сл.	618 сл.	618 ср.	622 ср.	619 с.			623 с.
553 о. с.	550 ср.	552 сл.	556 сл.	552 о. сл.	551 с.	$\rho \text{O}^-\text{SiO}^- (\text{A}_2')$	515 пл.
		512 м. з. пл.					
480 пл.	475 с.	472 о. с.	477 о. с.	475 о. с.	484 пл.	загрязнение?	490 о. с.
435 о. с.	428 о. с.	426 ср.	430 сл.	430 сл.	443 с.	$\delta \text{SiOSi} (\text{E}')$	

* В таблице приняты сокращения табл. 3.

** Частоты максимумов поглощения и их отнесения для SrSiO₃ приведены из работы [26], а для кристобалита — [24, 28].

*** Визуальные оценки интенсивностей полос поглощения как для SiO₂·nH₂O и SrCO₃ в табл. 3, так и для кристобалита, сделаны нами.

лосы поглощения SrCO_3 в спектрах твердых фаз, выдержанных при температуре 870° , отсутствуют (рис. 6).

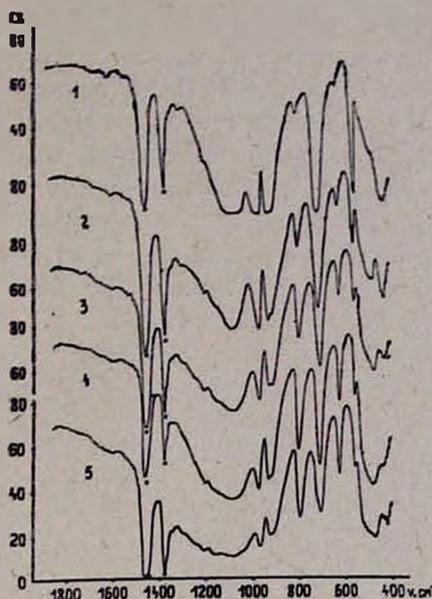


Рис. 6. ИК спектры поглощения соединений полученных из гидросиликатов стронция различного состава, выдержанных при 870°C . 1 — $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, 2 — $\text{SrO} \cdot 2\text{SiO}_2$, 3 — $\text{SrO} \cdot 3\text{SiO}_2$, 4 — $\text{SrO} \cdot 4\text{SiO}_2$, 5 — $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2$.

Гидросиликат стронция состава $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ был использован при варке электровакуумных стекол, устойчивых к парам щелочных металлов. Полученные результаты показали, что, действительно, при применении $\text{SrO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при варке стекла марки С 51—1 улучшается качество сваренного стекла, увеличивается коэффициент светопропускания, понижается температура варки стекла.

Система $\text{BaCl}_2\text{—Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 20°

Система $\text{BaO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ изучена рядом авторов [29, 33, 34]. Имеет существенное значение для технологии бариевых стекол, особых сортов керамики, для производства особых бариевых цементов. В системе установлено образование следующих соединений: $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и $2\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Большое значение имело установление кристаллического строения $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, не имеющего аналогов среди других групп силикатов щелочных и щелочноземельных элементов. Лазаревым, Гребенщиковым и Тенишевой [35] была высказана идея о наличии в трех силикатах $\beta\text{-BaSiO}_3$, $\text{Ba}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ и $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ общих структурных элементов, что связано со сходством полимеризации анионных радикалов: глубокая связь между указанными тремя силикатами видна и из их эквимольного состава 1:1 (BaSiO_3), 1:2 (BaSi_2O_5), 2:3 ($\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$). В работах [36, 37] описываются условия синтеза гидросиликатов бария состава $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot$

$\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, полученных в гидротермальных условиях при 150—350°.

С целью установления возможности и условий получения высокомолекулярных гидросиликатов бария из водных растворов нами исследована система $\text{BaCl}_2\text{—Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ по принятой методике МОК при постоянной концентрации щелочного раствора. Система исследована в широком диапазоне молярных отношений исходных компонентов $\text{BaCl}_2/\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 = 0,25\text{—}1,75$ с интервалом 0,25. Результаты химического анализа жидких фаз представлены в табл. 5 и на рис. 7, где по оси абсцисс отложены молярные отношения исходных компонентов (n), а по оси ординат—концентрации бария и кремния в растворе. В исследуемой системе при молярном отношении $\text{BaCl}_2/\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 = 1$ образуется гидратированный силикат бария $\text{BaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Отклонение от точки эквивалентности ($n=1$) вызывает изменение кремнеземистого модуля (n') в осадках силикатов.

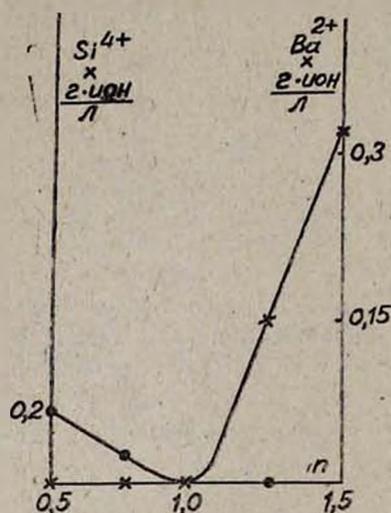


Рис. 7. Система $\text{BaCl}_2\text{—Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 20°С. Концентрация (г-ион/л); х—бария в растворе в пересчете на ион Ba^{+2} , о—кремния в растворе в пересчете на ион Si^{+4} .

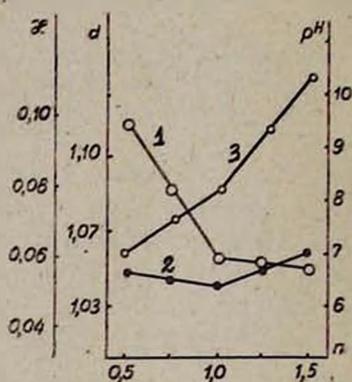


Рис. 8. Зависимость физико-химических характеристик жидких фаз от мол. отношения $\text{BaCl}_2/\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$. Кривые изменения: 1—рН, 2— d , 3— n .

Характер изменения электропроводности, плотности и рН жидких фаз в точке эквивалентности указывает на образование гидросиликата бария состава $\text{BaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8). Для установления индивидуальности полученного соединения были проведены рентгенографические, кристаллооптические, ИК спектроскопические исследования.

Согласно кристаллооптическим данным, препарат представлен игольчатыми кристаллами с явным двупреломлением. Размеры зерен в длину колеблются от 2 до 60 мк. Зерна представлены или в одиночку или снопевидными и веерообразными образованиями, на которых явно заметно волнистое угасание. Показатели преломления $N_g =$

Таблица 5

Данные химического анализа жидких фаз системы $\text{BaCl}_2-\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Молярное отношение $\frac{\text{BaCl}_2}{\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2}$	Состав исходной смеси, <i>моль/л</i>		Состав равновесного раствора над осадком				Переход в твердую фазу, <i>моль/л</i>		Молярное отношение в твердой фазе Ba/SiO_2	Состав твердой фазы по расчету остаточной концентрации
			<i>моль/л</i>		<i>г-ион/л</i>					
	BaO	SiO ₂	BaO	SiO ₂	BaO	SiO ₂	BaO	SiO ₂		
0,10	0,050	0,5	Коллоидный раствор							
0,25	0,250	0,5								
0,50	0,250	0,5	—	0,28	—	0,28	0,250	0,220	1,13	$\text{BaO}\cdot 4,6\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
0,75	0,375	0,5	—	0,15	—	0,15	0,375	0,350	1,07	$\text{BaO}\cdot 4,2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
1,00	0,500	0,5	—	—	—	—	0,500	0,500	1,00	$\text{BaO}\cdot 4,0\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
1,25	0,625	0,5	0,1	—	0,525	—	0,525	0,500	1,05	$\text{BaO}\cdot 4,2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
1,50	0,750	0,5	0,21	—	0,540	—	0,540	0,500	1,08	$\text{BaO}\cdot 4,3\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$

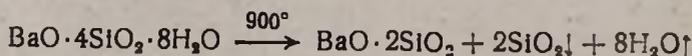
$=1,640$, $n_p=1,625$. В табл. 6 представлен расчет дифрактограммы и даны параметры элементарной ячейки. Сингония тетрагональная.

Таблица 6

Расчет дифрактограммы $BaO \cdot 4SiO_2 \cdot 8H_2O$

$J_{\text{опт}}$	$\frac{1}{n_{\text{в-с}}}$	$\frac{1}{d_{\text{экс}}^2} \cdot 10^{-4}$	hkl	$\frac{1}{d_{\text{расч}}^2} \cdot 10^{-4}$	
2	4,53	486	400	480	$a=18,22 \text{ \AA}$
1	4,43	509	410	510	$c=8,86 \text{ \AA}$
10	3,70	730	421	727	
1	3,40	665	520	870	
2	3,186	985	402	989	
1	3,037	1084	600	1081	
1	3,815	1264	502	1259	
4	2,610	1468	700	1470	
4	2,580	1520	710	1500	
2	2,280	1920	800	1920	
4	2,139	2186	214	2188	
2	2,094	2281	221	2278	
2	2,041	2401	840	2400	
3	2,016	2460	910	2460	
3	1,933	2676	921	2677	
1	1,672	3577	903	3577	
1	1,647	3588	415	3692	
1	1,627	3778	731	3778	
1	1,554	4141	445	4142	
1	1,513	4356	625	4382	

Термографическая картина гидросиликата бария идентична гидросиликату стронция. Здесь также вода удаляется ступенчато с началом обезвоживания при 120° , окончательное удаление воды происходит при 450° . Экзотермический эффект при 780° может быть отнесен к структурной перегруппировке. Для выяснения природы экзотермического эффекта при 780° проведено прокалывание исследуемого образца при $780-900^\circ$ в течение двух суток. Рентгенографическое исследование отожженного при $780-900^\circ$ образца показало следующее: гидратированный силикат бария состава $BaO \cdot 4SiO_2 \cdot 8H_2O$ в процессе нагревания разлагается на дисиликат бария и кристобалит по схеме:



В ИК спектре отожженного при $780-900^\circ$ образца гидросиликата бария состава $BaO \cdot 2SiO_2$, отвечающего известному в литературе санборниту, имеются 4 колебания $\nu_s(SiOSi)$ в интервале $600-750 \text{ см}^{-1}$, характерных для сложных силикатных анионов.

Относительно доступный и экономически целесообразный способ получения гидросиликата бария дает широкую перспективу его использования.

Система $\text{CdCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$

Диаграмма состояния системы CdO—SiO_2 не построена. Известны два силиката кадмия CdSiO_3 и Cd_2SiO_4 . В твердом состоянии образование CdSiO_3 начинается при 600° и происходит интенсивно при 900° . Монокристаллы соединения $2\text{CdO}\cdot\text{SiO}_2$ получены действием паров окис кадмия на аморфный кремнезем при давлении 20—30 атм и $365\text{—}390^\circ$ [38].

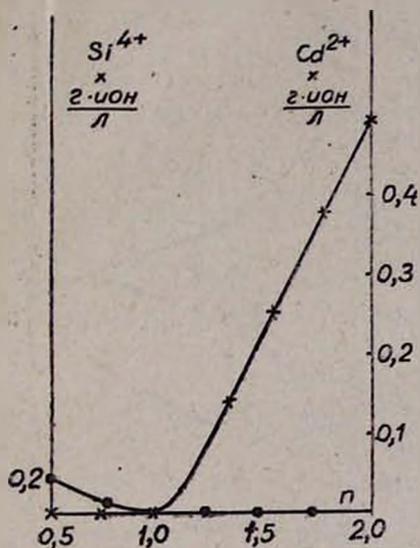


Рис. 9. Система $\text{CdCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 20°C . Концентрация (г-ион/л): x — Cd^{2+} в растворе, ● — Si^{4+} в растворе.

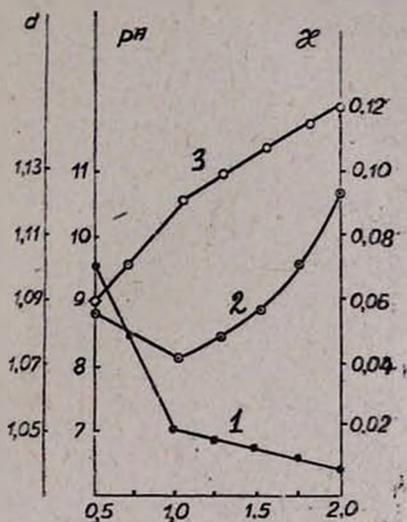


Рис. 10. Зависимость физико-химических характеристик жидких фаз от молярного отношения $\text{CdCl}_2/\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$. Кривые изменения: 1 — pH, 2 — d , 3 — z .

Хояси с сотр. [39] определили параметры элементарной ячейки Cd_2SiO_4 .

Известен гидросиликат кадмия состава $\text{CdO}\cdot 1,1\text{SiO}_2\cdot 2,89\text{H}_2\text{O}$ аморфной структуры, полученный взаимодействием водных растворов метасиликата натрия и тетрамингидроксида кадмия в аммиачной среде, pH 13—12, $T=45^\circ$ [40].

В литературе отсутствуют данные о способах получения и свойствах высокомолекулярных гидросиликатов кадмия. Исследованием системы $\text{CdCl}_2\text{—Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ установлены условия получения гидросиликата кадмия состава $\text{CdO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При молярном отношении исходных компонентов $\text{CdO}/4\text{SiO}_2=1$ образуется рентгеноаморфный гидросиликат кадмия состава $\text{CdO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9, 10). По данным термического анализа, вода удаляется ступенчато с началом обезвоживания при 130° . Окончательное удаление воды происходит при 350° . При 920° наблюдается экзотермический эффект, который следует объяснить началом кристаллизации.

Система $(Zn_{0,5}Mg_{0,5})Cl_2 - Na_2O \cdot 3SiO_2 - H_2O$

Идея исследования возможности и условий получения двойных гидросиликатов возникла из соображений использования комплексных компонентов в таких производствах, как резинотехника, стекловарение, керамика и т. д. В качестве исходных продуктов для исследования взаимодействия в системе $(Zn_{0,5}Mg_{0,5})Cl_2 - Na_2O \cdot 3SiO_2 - H_2O$ использовались $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ и раствор силиката натрия с модулем $SiO_2/Na_2O = 3$. Условно сумма хлоридов ($ZnCl_2 + MgCl_2$) была принята за один компонент и проведен расчет молярных отношений $ZnO + MgO/3SiO_2$ от 0,25 до 2,0. Система исследовалась методом МОК.

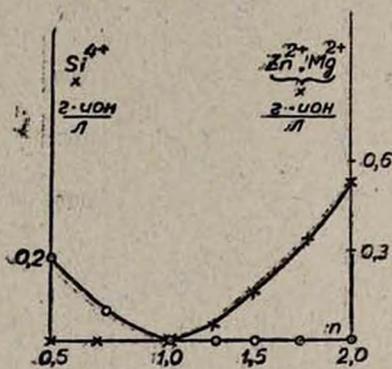


Рис. 11. Система $(Zn_{0,5}Mg_{0,5})Cl_2 - Na_2O \cdot 3SiO_2 - H_2O$ при 20°C. Концентрация ($2 \cdot 10^{-4}$ л): x — $ZnMg^{++}$ в растворе, o — Si^{4+} в растворе.

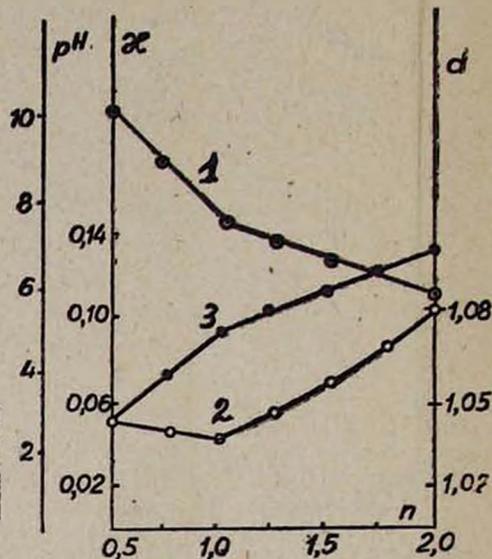


Рис. 12. Зависимость физико-химических характеристик жидких фаз от мольного отношения $(Zn_{0,5}Mg_{0,5})Cl_2/Na_2O \cdot 3SiO_2$. Кривые изменения: 1 — pH, 2 — d, 3 — z.

После отделения твердой и жидкой фаз проводилось определение SiO_2 , ZnO , MgO . SiO_2 определяли классическим методом—осаждением соляной кислотой, ZnO и MgO —двумя путями. Исходя из того, что ZnO и MgO осаждаются в одних и тех же условиях и при совместном присутствии их прямое определение затруднительно, мы воспользовались методом, предложенным в работе [41], согласно которому, используя анионит АВ-17, проводят разделение $ZnCl_2$ и $MgCl_2$ с последующим их определением либо весовым методом, либо титрацией комплексом. Параллельно определение $ZnCl_2$ вели также полярографическим методом. На основании данных химического анализа построены кривые растворимости (рис. 11), где по оси абсцисс отложены молярное отношение $(ZnCl_2 + MgCl_2)/3SiO_2 = n$, а по оси ординат—количества г-ион Mg^{++} и Si^{4+} в растворах над осадком. Взаимодействие в исследованной системе приводит к образованию двойного цинк-магниевого гидросиликата состава $(Zn_{0,5}Mg_{0,5})O \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$ при $n=1$, что подтверж-

дается хорошо согласующимися между собой результатами измерения плотности, удельной электропроводности, рН равновесных жидких фаз. При молярном отношении исходных компонентов $0,1 \leq n \leq 2,0$ кремнеземистый модуль в осадках находится в интервале 3,3—3,9 (табл. 7).

Осадок состава $(Zn_{0,5}Mg_{0,5})O \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$ был подвергнут термографическому, кристаллооптическому, рентгенографическому исследованию. На кривой ДТА имеются два эндотермических эффекта при 70 и 280° и экзотермический эффект при 850°. Первый эндотермический эффект обусловлен выделением адсорбционной воды, второй — конституционной воды. Убыль массы в указанном температурном интервале составляет 17%. Экзотермический эффект при 850° отнесен к началу кристаллизации аморфного продукта. Кристаллооптический анализ показал, что $(Zn_{0,5}Mg_{0,5})O \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$ представляет собой бесцветные, волокнистые изотропные зерна. Показатель преломления $N = 1,5$. Местами наблюдаются точечные анизотропные зерна с низким дву-преломлением. Осадок рентгеноаморфен. Для выяснения природы экзотермического эффекта на кривых ДТА и ДТГ гидросиликатов цинк-магния и кадмия проведены рентгенографические и ИК спектроскопические исследования отожженных при 1000° образцов. Согласно рентгенографическому анализу, отожженные силикаты кадмия и цинк-магния имеют индивидуальную кристаллическую структуру. Этот факт свидетельствует о том, что при температуре отжига, соответствующей эффекту на кривой ДТА, аморфные гидросиликаты кадмия и цинк-магния переходят в кристаллические.

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы: 1. Исследование модельных систем $MeCl_2 - R_2O \cdot nSiO_2 - H_2O$ ($n = 1-5$) методом остаточных концентраций установлены области образования гидросиликатов и двойных гидросиликатов заданных металлов.

2. В точках эквивалентности установлена прямая зависимость между соотношением компонентов SiO_2/MeO твердой фазы и кремневым модулем SiO_2/R_2O силикатного раствора. Это явление в определенной степени подтверждает выводы о существовании полианионных форм силикатов в водных растворах. Следует отметить, что прямо пропорциональная зависимость n от n' исследуемых элементов (Sr, Ba, Cd, Zn, Mg) идентична таковой для Ca, Mg, Zn [42], т. е. независимо от природы катиона состав образующихся гидросиликатов зависит лишь от наличия поланионов щелочно-кремнеземистого раствора.

3. Выделены новые химические соединения кристаллической структуры: $SrO \cdot 5SiO_2 \cdot 7H_2O$, $BaO \cdot 4SiO_2 \cdot 8H_2O$.

4. Исследование термического поведения гидросиликатов показало, что обезвоживание гидратированных силикатов протекает в широком температурном интервале, что, вероятно, отражает процессы ступенчатой поликонденсации силанольных групп.

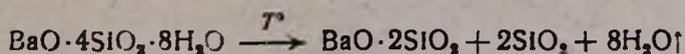
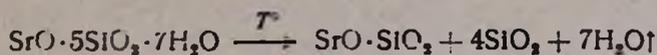
5. В интервале 800—1000° для кристаллических гидросиликатов стронция и бария наблюдается разложение на метасиликат стронция и кристобалит, для гидросиликата стронция состава $SrO \cdot 5SiO_2 \cdot 7H_2O$

Таблица 7

Данные химического анализа жидких фаз системы $(\text{ZnMg})\text{Cl}_2-\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Молярное отношение $(\text{ZnMg})\text{Cl}_2$ $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$	Состав исходной смеси, моль/л		Состав равновесного раствора над осадком				Переход в твердую фазу, моль/л		Молярное отношение в твердой фазе	Состав твердой фазы по расчету остаточной концентрации
			моль/л		г-ион/л		ZnMgO	SiO ₂		
	ZnMgO	SiO ₂	ZnMgO	SiO ₂	ZnMgO	SiO ₂				
0,1	0,050	0,5	Коллоидный раствор							
0,25	0,125	0,5								
0,50	0,250	0,5	—	0,345	—	0,345	0,25	0,155	1,61	ZnMgO·4,83SiO ₂ ·nH ₂ O
0,75	0,375	0,5	—	0,238	—	0,238	0,375	0,626	1,43	ZnMgO·4,29SiO ₂ ·nH ₂ O
1,00	0,5	0,5	—	—	—	—	0,500	0,500	1,0	ZnMgO·3,0SiO ₂ ·nH ₂ O
1,25	0,625	0,5	0,01	—	0,01	—	0,615	0,500	1,23	ZnMgO·3,69SiO ₂ ·nH ₂ O
1,5	0,75	0,5	0,095	—	0,095	—	0,655	0,500	1,31	ZnMgO·3,93SiO ₂ ·nH ₂ O
1,75	0,875	0,5	0,215	—	0,215	2	0,660	0,500	1,32	ZnMgO·3,96SiO ₂ ·nH ₂ O
2,0	1,0	0,5	0,375	—	0,375	—	0,625	0,500	1,25	ZnMgO·3,75SiO ₂ ·nH ₂ O

и на дисиликат бария и кристобалит, в случае гидросиликата бария состава $\text{BaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ по схеме:



Для аморфных гидросиликатов кадмия и цинк-магния в указанном температурном интервале наблюдается переход в кристаллическую структуру.

6. Прокаливанием аморфных гидратированных силикатов кадмия и цинк-магния можно в более доступных, мягких условиях (800—1000°) приготовить тугоплавкие кристаллические силикаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабаян Г. Г., Галстян В. Д., Оганесян Э. Б.* — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 7, с. 586.
2. *Бабаян Г. Г., Оганесян Э. Б., Галстян В. Д., Власова Н. С.* — ЖНХ, 1969, т. 14, вып. 7, с. 1950.
3. *Бабаян Г. Г., Оганесян Э. Б., Галстян В. Д.* — ЖНХ, 1969, т. 14, вып. 7, с. 1952.
4. *Григорян Г. О., Мартиросян Г. Г., Манвелян М. Г.* — ЖПХ, 1966, 39, 1—3, с. 266.
5. Авт. свид. 247265 (1967), СССР /Григорян Г. О., Манвелян М. Г. — Бюлл. изобр. 1969, № 22.
6. Авт. свид. 281438 (1968), СССР/Григорян Г. О., Манвелян М. Г., Киракосян Р. М., Мартиросян Г. Т. — Бюлл. изобр. 1970, № 29.
7. Авт. свид. 279606 (1969), СССР/Бабаян Г. Г., Бадасян В. Е. — Бюлл. изобр. 1970, № 27.
8. Авт. свид. 281439 (1969), СССР/Бабаян Г. Г., Восканян С. С. — Бюлл. изобр. 1970, № 29.
9. *Беллов Н. В., Молчанов В. С., Приходько Е. Н.* — Тр. V совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии, М., 1958, с. 38.
10. *Пермякова Т. В., Лилеев И. С.* — ЖНХ, 1965, т. 10, № 7, с. 76.
11. *Свиридов В. В., Попкович Г. А., Адамович П. П.* — ЖПХ, 1972, т. 45, с. 2738.
12. *Багданова В. В., Лесникович А. И., Свиридов В. В.* — ЖНХ, 1976, № 21, с. 461.
13. *Айлер Р.* — Химия кремнезема, М., Мир., 1982, с. 236.
14. *Lentz C. W.* — Inorg. Chem., 1964, vol. 3, p. 574.
15. *Glasser S. D., Sharma S. K.* — Br. Polym. J., 1974, vol. 6, p. 283.
16. *Lesley S., Glasser Dent, Laachowski E.* — J. Appl. Chem. Biotechnol, 1977, vol. 27, p. 39.
17. *Тананаев И. В.* — Изв. ФХА, 1950, т. 20, с. 278.
18. Авт. свид. 108764 (1982), СССР/Саямян Э. А., Мирзоян Г. Т., Карапетян Т. И., Башугян Д. П. — Бюлл. изобр. 1984, № 15.
19. *Ильин В. И., Туругина Н. В., Козаков К. П., Вжесовский В. М.* — ДАН СССР, 1973, т. 209, № 5, с. 1099.
20. *Манвелян М. Г., Бабаян Г. Г., Саямян Э. А., Восканян В. С.* — Изв. АН Арм ССР, 1959, № 2, с. 95.
21. *Саямян Э. А., Карапетян Т. И., Башугян Д. П., Мирзоян Г. Т., Багдасарян С. Г.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 11, с. 921.
22. *Бабаян Г. Г., Галстян В. Д., Оганесян Э. Б., Юзбашян И. М.* — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 7, с. 587.
23. *Moенке Н.* — Mineralspektren, Akad. Verlag, Berlin, 1962, Bd. II, S. 217.
24. *Moенке Н.* — Mineralspektren, Akad. Berlin, 1966, Bd I, S. 143.
25. *Glasser L. S., Lachowski E. E., Cameron G. G.* — J. Appl. Chem. Biotechnol 1977, vol. 27, p. 39.

26. Лазарев А. Н. — Колебательные спектры и строение силикатов. М., Наука, 1968, с. 168.
27. Глушкова В. Б., Келер Э. К. — ЖПХ, 1957, т. 30, вып. 4, с. 517.
28. Власова А. Г., Флоринский В. А. — Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Л., Химия, 1972, с. 146.
29. Eskola P. — J. Amer. Sci., 1972, vol. 4, p. 23.
30. Carlson E. T., Wells E. — J. Res. Nat. Bur. Stand. 1953, vol. 51, № 2, p. 73.
31. РЖХ, 1974, 9Л, 32.
32. Wlecker W., Schubert H. — Z. anorg. allgem. Chem., 1979, vol. 458, № 11, S. 309.
33. Гребенщиков Р. Г., Торопов Н. А. — ДАН СССР 1962, т. 142, № 2, с. 392.
34. Гребенщиков Р. Г., Торопов Н. А. — Изв. АН СССР, ОХН, 1962, № 4, с. 545.
35. Лазарев А. Н., Тенишева Т. Ф., Гребенщиков Р. Г. — ДАН СССР, 1962, т. 140, № 4, с. 811.
36. Funk H. — Z. anorg. allgem. Chem., 1958, Bd. 296, № 16, S. 46.
37. Kruger G., Wlecker W. — Z. anorg. allgem. Chem., 1965, Bd. 340, № 5, S. 6.
38. Чижиков Д. М. — Кадмий. М. АН СССР, 1962, с. 242.
39. Hayashi H., Nakayama N., Joshida M. — Rep. Govt., 1965, 43. № 6, p. 51.
40. Труды V совещания по экс. и технической минералогии и петрографии. М., 1958, с. 38.
41. Химико-аналитические методы—Инструкция 90-Х, М., 1969.
42. Егиазарян Д. П. — Синтез высококремнеземистых гидратированных силикатов Са, Mg, Zn из различного кремнесодержащего сырья и их применение. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., 1984, с. 24.

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 164—167 (1987 г.)

УДК 5417.1232.2 : 549.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$

Г. С. ДАМАЗЯН, А. Г. АИРАПЕТЯН и А. Л. МАНУКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 17 IV 1986

Методами ДТА, ВПА, РФА изучены фазовые равновесия в системе $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$. В системе $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$ выявлена фаза переменного состава $\text{K}_4\text{Ti}_{7,33-x}\text{P}_{21,66-2x}$, где $0 < x < 4,76$. Система $\text{KPO}_3\text{—TiO}_2$ перитектического типа, в которой образуется единственное соединение состава KTiPO_4 , плавящееся с разложением при 1160° . Установлено, что в субсолидусной области тройная система $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$ разбивается на четыре простые подсистемы.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 6.

Известно, что выращивание кристаллов KTiPO_4 можно осуществлять методами раствор-расплавной кристаллизации, где в качестве кристаллообразующей среды используются расплавы смесей фосфатов калия с диоксидом титана [1]. В связи с этим представляется целесообразным исследование фазовых равновесий в системе $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$. В литературе сведения об этой системе ограничены рассмотрением двух квазибинарных систем $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$. В работе [2] построена диаграмма плавкости системы $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, в которой образуется соединение $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Система $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$ изуче-

на частично, а фаза, кристаллизующаяся из расплавов этой системы, не определена [3].

В настоящей работе фазовые равновесия изучены методами дифференциально-термического анализа (ДТА), визуальной политермии (ВПА) и рентгенографии с использованием рентгеновского дифрактометра «ДРОН-2,0» (λ CuK α). ДТА проводили на дериватографе ОД-103 системы «Паулик, Паулик. Эрдей». Скорость линейного разогрева печи составляла 10 град/мин. Навески образцов брали в пределах 0,7—0,9 г. Эталонном служил прокаленный Al $_2$ O $_3$ квалификации «х. ч.». Из-за слабо выраженных эндозффектов плавления в области ликвидуса исследуемых систем уточнение температур ликвидуса проводили с помощью ВПА. Исходные метафосфат и пирофосфат калия готовили обезвоживанием однозамещенного и двухзамещенного ортофосфатов калия при 300°. Триполифосфат калия получали дегидратацией смеси KН $_2$ РО $_4$ и K $_2$ НРО $_4$ в стехиометрическом соотношении при 400°. Промежуточные составы исследуемых систем готовили через 5—10 мол.%, а в области существования твердых растворов—через 2 мол. %. Образцы обжигали при температурах, близких к температурам начала плавления смесей в течение 200—250 ч с многократным промежуточным перетиранием. Установление фазовых равновесий контролировали рентгенофазовым анализом (РФА).

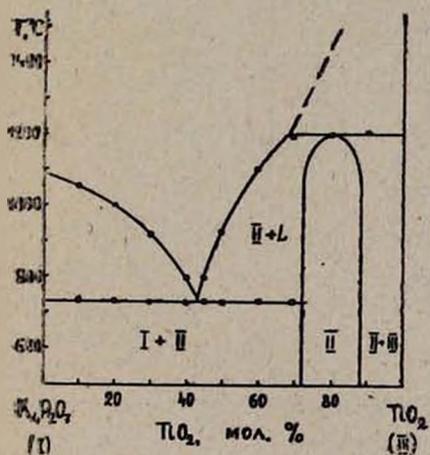


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы K $_4$ P $_2$ O $_7$ —TiO $_2$.

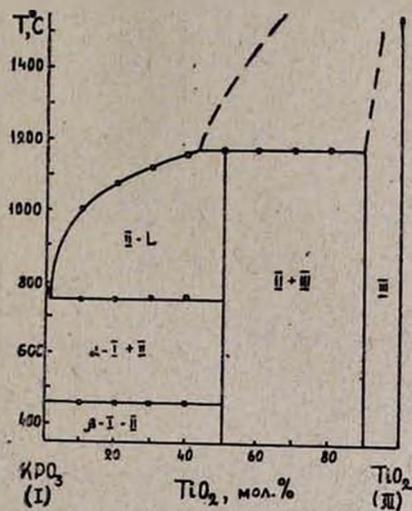


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы KPO $_3$ —TiO $_2$.

Исследование системы K $_4$ P $_2$ O $_7$ —TiO $_2$ показало, что она является системой перитектического типа (рис. 1), в которой образуется фаза переменного состава K $_4$ Ti $_{7,33-x}$ P $_2$ O $_{21,66-2x}$, где $0 \leq x \leq 4,76$. Температура эвтектического плавления смесей составляет 730°, состав эвтектики 44 мол. % TiO $_2$. В таблице приведены рентгенографические данные некоторых составов из области гомогенности этой фазы.

Изучение фазовых равновесий в системе KPO $_3$ —TiO $_2$ обнаружило существование единственного соединения состава KTiOPO $_4$ и твердых

растворов на основе TiO_2 (рис. 2). Образование KTiPO_4 дополнительно подтверждается соответствием полученных рентгенографических данных с приведенными в работе [4] РФА равновесной смеси состава 50 мол. % TiO_2 . закаленной на воздухе, в интервале температур $1100\text{--}1200^\circ$ показал, что соединение KTiPO_4 плавится с разложением при 1160° . Для KPO_3 полиморфное превращение при 640° нами не обнаружено, что отмечено также в литературе [5]. Более детально данная система описана в работе [6].

Таблица
Рентгенографические данные некоторых составов фазы
 $\text{K}_4\text{Ti}_{2,83-x}\text{P}_2\text{O}_{21,66-2x}$

$x=0$		$x=0,33$		$x=4,76$	
J/J_0	$d, \text{Å}$	J/J_0	$d, \text{Å}$	J/J_0	$d, \text{Å}$
70	7,5445	96	7,4683	57	7,7151
62	6,3206	64	6,3205	43	6,4117
69	5,4400	89	9,3745	71	5,4802
16	4,5717	7	4,4359	10	4,4713
30	3,6568	21	3,6568	21	3,7048
20	3,4768	21	3,4242	21	3,4503
20	3,3582	15	3,3482	21	3,3732
46	3,0764	70	3,0306	64	3,0931
53	3,0395	64	3,0355	61	3,0435
100	2,9646	100	2,9854	72	2,9761
61	2,7877	90	2,7383	100	2,7543
44	2,6899	38	2,6867	32	2,6993
18	2,5961	25	2,6346	17	2,6471
58	2,0954	44	2,0943	50	2,1017
51	2,0741	38	2,0705	41	2,0868
23	2,0351	24	2,0316	25	2,0386
58	1,8937	44	1,8937	50	1,8998

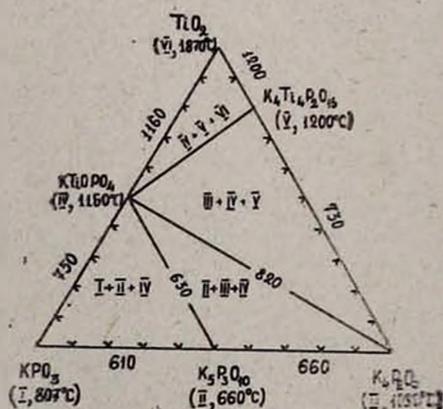


Рис. 3. Проекция субсолидусной области системы $\text{KPO}_3\text{--K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--TiO}_2$.

Для определения границ существования фаз, образующихся в суб-солидусной области тройной системы $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ методом РФА исследовано примерно 80 равновесных смесей различного состава, фигуративные точки которых укладывались в плоскости треугольника.

На основе этих исследований установлено: а) политермические разрезы $K_5P_3O_{16}-KTiOPO_4$, $K_4P_2O_7-KTiOPO_4$, $K_4Ti_4P_2O_{15}-KTiOPO_4$ являются стабильными сечениями тройной системы; б) в этих разрезах не образуется промежуточных соединений; в) исследуемая тройная система разбивается на четыре простые тройные подсистемы (рис. 3). Приведенные результаты указывают на устойчивость соединения $KTiOPO_4$ в смесях с метафосфатом, пирофосфатом и триполифосфатом калия. Наличие ортофосфата калия снижает устойчивость $KTiOPO_4$ и приводит к образованию фазы $K_4Ti_{7,33-x}P_2O_{21,66-2x}$.

ՅԱԶԱՅԻՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Գ. Ս. ԴԱՄԱԶՅԱՆ, Ա. Գ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

ԴԹԱ, ՎՊԱ և ՌՖԱ մեթոդներով հետազոտվել են ֆազային հավասարակշռությունները $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ համակարգում: $K_4P_2O_7-TiO_2$ համակարգում հայտնաբերվել է $K_4Ti_{7,33-x}P_2O_{21,66-2x}$ փոփոխական բաղադրության ֆազ, որտեղ $0 \leq x \leq 4,76$: KPO_3-TiO_2 համակարգը համապատասխանում է պերիտեկտիկ տիպի, որտեղ ստացվում է միայն մեկ միացություն $KTiOPO_4$ բաղադրությամբ, որը հալվում է քայքայվելով 1160° -ում:

Հաստատված է, որ $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ եռակի համակարգը սուբսոլիդուսային մարդում բաժանվում է 4 հստարակ ենթահամակարգի:

PHASE EQUILIBRIUM STUDY IN $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ SYSTEM

G. S. DAMAZIAN, A. G. HAYRAPETIAN and A. L. MANUKIAN

The phase equilibrium in $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ system by methods of differential thermoanalysis, visual polythermic, and X-ray powder diffraction has been studied. In $K_4P_2O_7-TiO_2$ system formation of variable compositions of $K_4Ti_{7,33-x}P_2O_{21,66-2x}$, where $0 \leq x \leq 4,76$, has been detected. It has been established that KPO_3-TiO_2 is a system of peritectic type, in which the only formed compound has $KTiOPO_4$ composition, melting at $1160^\circ C$ with decomposition. It has been established that in the subsolid region the tertiary system $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ disintegrates into four simple substances,

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дамазян Г. С., Манукян А. Л., Айрапетян А. Г. — В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по росту кристаллов. Ереван, 1985 с. 41.
2. Morey G. W. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4724.
3. Беляев И. Н., Сусида Н. П. — ЖНХ, 1958, т. 3, с. 425.
4. Masse R., Greuter J.-C. — Bull. Soc. fr. Mineral Crist., 1971, vol. 94, p. 437—439.
5. Савенкова М. А., Мартиросова И. В., Полетаев Э. В. — ЖНХ, 1975, т. 20, с. 2479.
6. Петросян Ю. Է., Дамазян Г. С., Ефремов В. А. — Межвузовский тематический сборник научных трудов по геологии, горному делу, минералогии и металлургии. Ереван, 1985, с. 52.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ В АВТОКЛАВАХ ПРОТИВОТОЧНОГО ДЕЙСТВИЯ

Р. Е. АКОПЯН и С. Е. СИРАДЕГЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 25 X 1986

Разработана методика расчета выщелачивания в автоклавах противоточного действия на примере перлита. Методика построена для квазигомогенной модели, обоснованной лабораторными исследованиями.

Табл. 3, библиографических ссылок 4.

Методы расчета противоточных вертикальных автоклавов для выщелачивания приближенные и нуждаются в уточнении. Предлагается математическая модель выщелачивания для расчета противоточных автоклавов с применением ЭВМ. Адекватность модели проверена на примере выщелачивания перлита едким натром.

Предметом исследований выбран именно противоточный автоклав из-за его очевидного преимущества по сравнению с прямоточным — большой удельной поверхности межфазового контакта. При этом частицы «отстают» от потока, увеличивая таким образом концентрацию частиц ϕ и приводя в конечном счете к повышению эффективности процесса.

Лабораторными исследованиями в автоклавах, проведенными в условиях, приближенных к непрерывным, показано, что процесс растворения относится к мало встречающейся квазигомогенной модели, когда растворение идет из всего объема, а размер частицы практически остается постоянным. Меняется средняя (кажущаяся) плотность частицы. В других условиях возможно протекание процесса по модели с невзаимодействующим ядром [1].

Высота автоклава рассчитывается по уравнению:

$$H = \sum_{i=1}^N \Delta H_i = \int_1^N dH_i, \quad (1)$$

$$dH_i = (V_i - U_{i,j}) \frac{\partial_{0,j} d\varphi_{i,j}}{6\Delta\rho_j} \quad (2)$$

где i — номер сечения аппарата, j — номер фракции, V — скорость подъема пульпы, U — скорость стесненного падения, ∂_j — средний диаметр частиц данной фракции, $\Delta\rho$ — разность плотностей ($\Delta\rho = \rho - \rho_0$; ρ , ρ_0 — плотности частицы и раствора), λ — скорость растворения частицы, практически постоянная для всех фракций во всех сечениях аппарата (определяется экспериментально).

Скорость стесненного падения определяется по известному уравнению Тодеса [2], дополненному Гаспаряном [3]:

$$U_{i,j} = \frac{\beta}{\alpha^{1/3}} \cdot \frac{\eta_0}{\rho_0} \cdot \frac{\text{Ar}(1-\varphi)^{4.75}}{18 + 0,61 \sqrt{\text{Ar}(1-\varphi)^{4.75}}} \quad (3)$$

где α и β — коэффициенты формы (определяются экспериментально), η_0 — вязкость раствора, Ar — число Архимеда, φ — объемная концентрация частиц в пульпе.

Скорость подъема пульпы V_i определяется из уравнения

$$\varphi = \sum_{j=1}^k \frac{V_i \varepsilon_{i,j}}{V_i - U_{i,j}} \quad (4)$$

Диаметр автоклава рассчитывается по уравнению расхода (5), время пребывания отдельных фракций — из выражения (6):

$$D = \left(\frac{\sum W_{i,j} + Q}{0,785 V_i} \right)^{0,5} \quad (5)$$

$$\tau_j = \frac{\sum d\rho_j}{\lambda} \quad (6)$$

где Q — объем раствора, W — объем частиц.

Задача выщелачивания для „оптимального“ режима решена на ЭВМ ЕС-1022: выщелачивание 7% раствором едкого натра, $t = 150^\circ$, состав пульпы $\varepsilon = 0,165$ ($Q = 2,08 \text{ м}^3/\text{с}$, $W = 0,41 \text{ м}^3/\text{с}$), $\rho_0 = 1100 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\eta_0 = 0,78 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\rho = 2340 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\alpha = 1,35$, $\beta = 0,97$, $\lambda = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}/\text{с}$, $\varphi = 0,3$.

После подстановки известных уравнение (3) примет вид:

$$U_{i,j} = \frac{2,037 \cdot 10^3 \left(\Delta\rho - \sum_{i=0}^l d\rho_i \right) \partial_{i,j}^2}{18 + 3,477 \cdot 10^4 \sqrt{\left(\Delta\rho - \sum_{i=0}^l d\rho_i \right) \partial_{i,j}^3}} \quad (7)$$

Определение V_i из (4) осуществляется методом итерации. Средняя плотность частицы определяется из уравнения:

$$\rho_{i,j} = \rho_{0,j} - \sum_{i=0}^l d\rho_{i,j} \quad (8)$$

Таким образом, математическая модель расчета автоклава — это система уравнений (1, 2, 4—8). Алгоритм расчета следующий: по уравнению (7) определяются значения $U_{i,j}$. Значение V_i определяется из (4) (для принятой модели $\varepsilon_{i,j} = \varepsilon_{0,j}$). Задаваясь значением $d\rho_j$ для одной фракции (удобнее первой), по уравнению (2) рассчитывается dH_i . Для найденного dH_i из того же уравнения (2) определяются $d\rho_i$ для остальных фракций в соответствии с $U_{i,j}$. Затем определяются диаметр аппарата (5), по (6) — время пребывания фракций (если есть необходимость) и новые значения плотностей частиц по (8). Расчет повторяется до тех пор, пока все фракции не отдадут определенный процент кремнезема (в нашем случае 30%), т. е. до определенного извлечения.

Гранулометрический состав помола перлита приведен в табл. 1.

Таблица 1

Фракции	Средний диаметр, мк.и	Объемный расход, м ³ /ч	Объемная доля твердой фазы в пульпе
—250 + 225	237	0,0123	0,0050
—225 + 200	212	0,0123	0,0050
—200 + 175	187	0,0287	0,0116
—175 + 150	162	0,0328	0,0132
—150 + 125	137	0,0328	0,0132
—125 + 100	112	0,0451	0,0181
—100 + 75	87	0,0451	0,0181
— 75 + 50	62	0,0533	0,0215
— 50 + 25	37	0,0574	0,0230
— 25	12	0,0902	0,0363
	Итого	0,41 м ³ /ч	0,165 $\frac{\text{м}^3 \text{ тв.}}{\text{м}^3 \text{ пульпы}}$

Результаты расчетов модели процесса выщелачивания перлита сведены в табл. 2.

Таблица 2

Высота автоклава, м	Диаметр автоклава, м	Извлечение, %
0	0,365	0
1,11	0,380	6
2,65	0,405	14,2
4,30	0,420	19,5
5,55	0,423	22,9
6,64	0,424	25,1
7,65	0,425	27,1
8,61	0,425	28,3
9,55	0,426	29,3
10,77	0,426	30,0

Таблица 3

Высота автоклава, м	Диаметр автоклава, м	Извлечение, %
0	0,36	0
4,51	0,39	11,46
8,60	0,40	18,53
11,61	0,40	22,53
14,27	0,40	24,75
16,75	0,40	26,72
19,11	0,40	28,17
21,39	0,40	29,18
23,62	0,40	29,97
25,55	0,40	30,29

Для сравнения рассмотрим случай растворения частиц с поверхности, т. е. модель невзаимодействующего ядра. В этом случае уравнения расчетов несколько видоизменяются:

$$dH_i = (V_i - U_{i,j}) \frac{d\partial_{i,j}}{\lambda}, \quad (9)$$

$$U_{i,j} = \frac{2,07 \left(\partial_{0,j} - \sum_{i=0}^j \partial_{i,j} \right)^2}{1,47 \cdot 10^{-5} + \sqrt{\left(\partial_{0,j} - \sum_{i=0}^j \partial_{i,j} \right)^2}} \quad (10)$$

Скорость V_i рассчитывается исходя из (4). $\varepsilon_{i,j}$ определяется следующим образом:

$$\varepsilon_{i,j} = \varepsilon_{0,j} (\partial_{i,j} / \partial_{0,j})^2 \quad (11)$$

В табл. 3 приведены результаты этих расчетов для случая растворения частиц с поверхности.

ԱՐՏԱԼՈՒԹՈՒՄԸ ՀԱԿԱՀՈՍ ԳՈՐԾՈՂՈՒԹՅԱՆ ԱՎՏՈԿԼԱՎՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ս. Ե. ՍԻՐԱԴԵԴՅԱՆ

Մշակված է պերլիտից նատրիումի հիդրոքսիդի օգնությամբ սիլիկահողն արտալուծելու ավտոկլավի հաշվարկի եղանակ: Այն հիմնված է լարորատոր փորձերով ապացուցված կեղծ հոմոգեն մոդելի վրա:

A STUDY OF THE ALKALIZING OUT PROCESS IN A COUNTER-FLOW AUTOCLAVE

R. Ye. HAKOPIAN and S. Ye. SIRADEGHIAN

The calculation method of SiO_2 alkalinizing out process from perlite in a counter-flow type autoclave for the quasihomogeneous model has been elaborated. This method has been proved by experimental investigations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Левенипиль О. — Инженерное оформление химических процессов. М., Химия, 1969.
2. Азров М. Э., Тодес О. М. — Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л., Химия, 1968.
3. Гаспарян А. М. — Статика и динамика двухфазного потока. Конспект лекций. Ереван, ЕрПИ, 1970.
4. Мелконян Г. С. — Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «каназит» на основе горных пород и продуктов их переработки. Ереван, Аястан, 1977.

СИНТЕЗ 1-(N-2',2'-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРО-4'-ПИРАНИЛ)-АМИНО-2-(4''-ОКСИ-3'''-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛ)ЭТАНОЛОВ-2

К. М. ГАРИБЯН, Н. С. АРУТЮНЯН, А. С. ЦАТИНЯН,
А. О. ТОСУНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 III 1985

Взаимодействием 4-ацилокси-3-ацилоксиметил-, 4-ацилоксибромацетофенонов и 4-ацилокси- α -бромпропиофенона с 4-(N-бензиламино)-2,2-диметилтетрагидропираном и третбутилбензиламином получены соответствующие замещенные арляминокетоны, содержащие тетрагидропирановое кольцо в аминном фрагменте. Дезацилированием, восстановлением и дебензилированием последние переведены в аминофенолы.

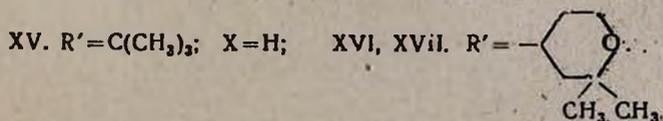
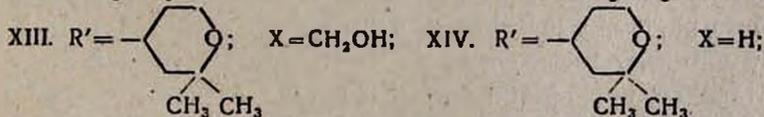
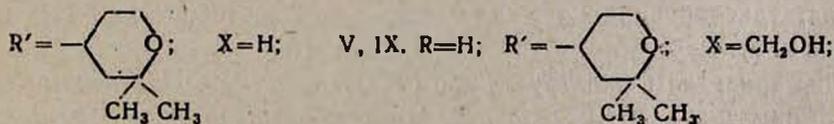
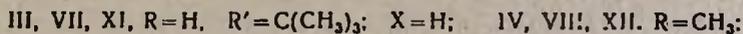
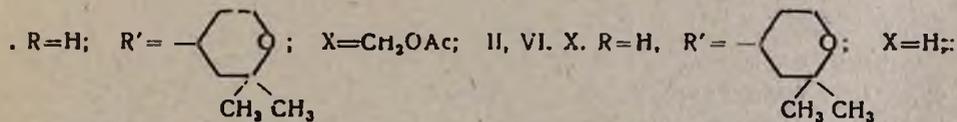
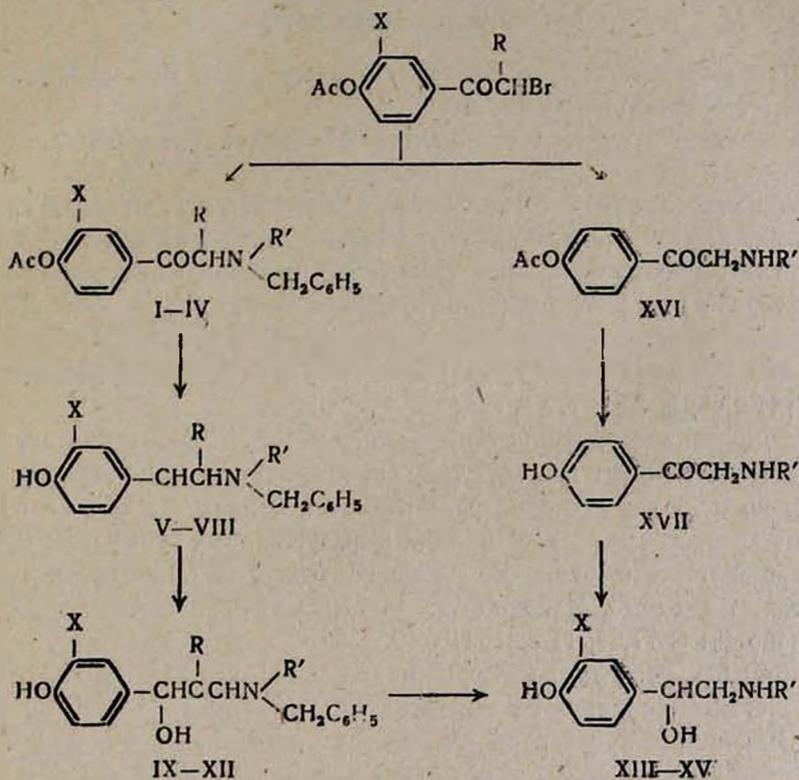
Табл. 3, библиограф. ссылок 3.

В медицинской практике широко применяются бронходилаторы — салбутамол и его различные аналоги [1—3].

В настоящей работе синтезированы новые аналоги салбутамола с 2,2-диметилтетрагидропирановым кольцом в аминном фрагменте для изучения связи между химическим строением синтезированных веществ и их биологической активностью.

Взаимодействием 4-ацилокси-3-ацилоксиметил-, 4-ацилоксибромацетофенонов и 4-ацилокси- α -бромпропиофенона с 4-(N-бензиламино)-2,2-диметилтетрагидропираном и бензилтретбутиламином в сухом бензоле были получены соответствующие ацилоксиариламинокетоны I—IV. Последние в сыром виде подвергнуты гидролизу 5 M соляной кислотой при комнатной температуре. В результате получены соответствующие кетоаминофенолы: 4-окси-3-оксиметил-N-(2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)бензиламино- (V), 4-окси-N-(2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)-бензиламино- (VI), 4-окси-N-(третбутилбензиламино)ацетофеноны (VII) и 4-окси-N-(2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)бензиламинопропиофенон (VIII). Соединения V—VIII восстановлены боргидридом натрия (БГН) до соответствующих аминспиртов: 1-(N-2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)бензиламино-2-(4''-окси-3'''-оксиметилфенил)- (IX), 1-(2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)бензиламино-2-(4''-оксифенил)- (X), 1-(N-третбутил)-бензиламино-2-(4'-оксифенил)этанолов-2 (XI) и 1-(N-2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)бензиламино-2-(4''-оксифенил)пропанола-2 (XII). Соединения IX—XI легко дебензилируются водородом в растворе этанола при комнатной температуре в присутствии катализатора (10% Pd/C). В результате получены ожидаемые продукты: 1-(N-2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)-амино-2-(4''-окси-3'''-оксиметилфенил)- (XIII), 1-(N-2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)-амино-2-(4''-оксифенил)- (XIV) и 1-(N-третбутил)амино-2-(4'-оксифенил)-этанолов-2 (XV).

Для выявления оптимального варианта синтеза аминофенолов был проведен синтез соединения XIV другим способом. Взаимодействием 4-ацетоксибромацетофенона с 2,2-диметилтетрагидропиранил-4-амином получен N-(2',2'-диметилтетрагидропиранил-4')амино-4-ацетоксиацетофенол (XVI). Дезацелированием последнего в 5 н соляной кислоте получен N-(2',2'-диметилтетрагидропиранил-4')амино-4-оксиацетофенол (XVII), восстановлением БГН переведенный в аминофенол XIV. Необходимо отметить, что первый путь синтеза через бензиламинопроводное обеспечивает более высокие выходы.



Все наши попытки очистить ацилоксипроизводные I—IV и XVI оказались безрезультатными, поэтому их подвергали гидролизу в сыром виде [2]. Строение и чистота остальных продуктов подтверждены данными элементного анализа, ЯМР, масс-спектрографии и ГЖХ.

Фармакологические исследования гидрохлоридов 4-(N-бензиламино)-2,2-диметилтетрагидропирана и полученных аминофенолов показали, что исходный амин увеличивает коронарный кровоток на 50—60%. Соединения V—XV обладают β_2 -адреномиметической активностью.

Экспериментальная часть

ЯМР спектры сняты на приборе «Varian T-60», масс-спектры—на MX-1303 и ИК спектры—на UR-20.

4-Ацилокси- и 4-ацилокси-3-ацилоксиметилацетофеноны синтезированы по [2].

4-(N-Бензиламино)-2,2-диметилтетрагидропиран. Синтезирован двумя путями. а) Смесь эквимолекулярных количеств хлористого бензила, 2,2-диметилтетрагидропиранил-4-амина и триэтиламина кипятят в сухом бензоле 5 ч. После обычной обработки получают 4-(N-бензиламино)-2,2-диметилтетрагидропиран. Выход 40%, т. кип. 151—2°/5 мм, n_D^{20} 1,5270. Найдено %: С 77,00; Н 9,40; N 6,72. $C_{14}H_{21}ON$. Вычислено %: С 76,67; Н 9,65; N 6,39. Т. пл. гидрохлорида 256°.

б) Эквимольные количества бензиламина и 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она кипятят в сухом толуоле в присутствии *п*-толуолсульфокислоты до полного удаления рассчитанного количества воды в приборе Дина-Старка. После промывания и высушивания сульфатом магния получают соответствующее основание Шиффа с 86% выходом. Т. кип. 150°/5 мм, n_D^{20} 1,5290. Найдено %: С 77,22; Н 8,62; N 6,44. $C_{14}H_{19}ON$. Вычислено %: С 77,38; Н 8,81; N 6,45.

Основание Шиффа восстанавливают по [2] БГН. Выход амина 77%, константы совпадают с константами амина, полученного по методу а). Смешанная проба гидрохлоридов не дает депрессии т. пл. ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 7,2 т (5H, C_6H_5), 3,60 с (2H, $C_6H_5CH_2$ и 2H, 6- CH_2), 1,2 с [6H, 2-(CH_3)₂].

Синтез кетоаминофенолов V—VIII и XVII. В 5-кратном количестве сухого бензола растворяют 4-ацилокси-, 4-ацилокси-3-ацилоксиметилбромацетофеноны или 4-ацилокси- α -бромпропиофенон и 4-(N-бензиламино)-2,2-диметилтетрагидропиран, третбутилбензиламин или 2,2-диметилтетрагидропиранил-4-амин (молярное соотношение бромидов и амина 1 : 2). Раствор кипятят в течение 8—10 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы фильтруют, промывают бензолом. Полученные ацилоксиамины I—IV и XVI без предварительной очистки гидролизуют. Бензольные растворы промывают 5 н соляной кислотой (для 0,1 моля амина 60 мл кислоты), затем кислый раствор обрабатывают 50 мл эфира и оставляют при комнатной температуре 72 ч. Воду удаляют под уменьшенным давлением, остаток растворяют в 100—150 мл горячей воды и фильтруют. После удаления воды остаток нейтрализуют 10% содой до pH 8, продукт экстрагируют этилацетатом, экстракт промыв-

вают водой, сушат сульфатом магния. Этилацетатный раствор концентрируют до объема 10—15 мл и к нему добавляют петролейный эфир (т. кип. 65°). Выпадает белый осадок аминифенолов V—VIII и XVII. Выходы и константы приведены в табл. 1.

Соед. VI, ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720 (C=O). ПМР спектр (в ДМСО), δ , м. д.: 7,2 м (8H, C₆H₅ и C₆H₅), 4,3 с (2H, CH₂OH), 3,60 м (4H, 6-CH₂, C₆H₅CH₂), 1,2 с (6H, 2-CH₃).

Таблица 1

Кетоаминофенолы V—VIII и XVII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрoхлоридов, °С
				С	Н	N	С	Н	N	
V	26	70	C ₂₃ H ₂₉ O ₄ N	71,43	8,50	3,80	72,04	7,62	3,65	139
VI	26	68	C ₂₂ H ₂₇ O ₃ N	74,61	8,01	3,60	74,76	7,70	3,96	231
VII	40	58	C ₁₉ H ₂₃ O ₂ N	76,61	7,90	4,41	76,73	7,73	4,71	221 [1]
VIII*	17	225	C ₂₃ H ₂₉ O ₃ N	75,40	7,82	4,01	75,15	7,95	3,81	135
XVII	14	123	C ₁₅ H ₂₁ O ₃ N	68,51	7,97	5,08	68,40	8,04	5,32	156

* Масс-спектр 368.

Восстановление кетоаминофенолов в фенолоаминоспирты. 0,02 моля гидрoхлорида кетоаминофенола растворяют в 50 мл этанола и при перемешивании добавляют 1,51 г (0,04 моля) БГН, растворенного в 10 мл 1 н раствора едкого натра, поддерживая температуру 15—17°. Смесь перемешивают 40 ч при 20°. Подкисляют реакционную массу 5 н серной кислотой и удаляют этанол под уменьшенным давлением. Остаток нейтрализуют 10% содой (рН 8) и продукт экстрагируют этилацетатом, экстракт промывают водой, сушат сульфатом магния. Раствор концентрируют до 10—12 мл и к нему добавляют петролейный эфир (или гексан). Выходы и константы полученных фенолоаминоспиртов IX—XII приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фенолоаминоспирты IX—XII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрoхлоридов, °С
				С	Н	N	С	Н	N	
IX	87	88	C ₂₃ H ₃₁ O ₄ N	71,10	8,15	3,96	71,66	8,11	3,63	127
X	56	120	C ₂₂ H ₂₉ O ₃ N	74,65	8,10	3,60	74,33	8,22	3,94	189
XI	48	64	C ₁₉ H ₂₃ O ₂ N	75,80	8,43	4,88	76,22	8,42	4,68	147
XII	67	91	C ₂₃ H ₃₁ O ₃ N	75,37	7,90	4,40	74,76	8,46	3,79	149

Для соединения IX ИК спектр, ν , см^{-1} : 3260 (ОН). ПМР спектр (в ДМСО), δ , м. д.: 7,2 м (8H, C₆H₅ и C₆H₅), 4,5 м (1H, СНОН), 3,80 с (2H, CH₂O), 3,60 м (4H, 6-CH₂; C₆H₅CH₂), 1,12 с [6H, 2-(CH₃)₂].

Дебензилирование. 1 г бензиламинопроизводных IX—XI, в 20 мл сухого этанола гидрируют при комнатной температуре (в нормальных условиях) в присутствии 0,25 г 10%, Pd/C. Гидрирование обычно заканчивается в течение 1—1,5 ч. Катализатор фильтруют и этанол удаляют под уменьшенным давлением. Выходы и константы соединений XIII—XV приведены в табл. 3.

Таблица 3

Продукты дебензилирования XIII—XV

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °С
				С	Н	N	С	Н	N	
XIII	81	68	C ₁₆ H ₂₅ O ₃ N	65,12	8,21	4,51	65,06	8,56	4,74	147
XIV*	80	118	C ₁₅ H ₂₃ O ₃ N	67,87	3,30	5,20	67,89	8,74	5,28	168
XV	81	92	C ₁₂ H ₁₉ O ₂ N	68,90	8,64	6,20	68,87	9,15	6,69	137

* Смешанная проба гидрохлоридов, полученных обоими путями, не дает депрессии температуры плавления.

1-(N-2',2'-гетилсбիւլետետրահիդրո-4'-պիրանիլ)Ամինո-2-(4"-օքսի-3"-սեղանակված հետիլ)-2-էթանոլներ

Կ. Մ. ԳԱՐԻԲՅԱՆ, Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՑԱՏԻՆՅԱՆ,
Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

4-Ացիլօքսի-3-ացիլօքսիմեթիլ- և 4-ացիլօքսիբրոմացետոֆենոնների ու 2,2-դիմեթիլ-4-(բենզիլամինո)տետրահիդրոպիրանի փոխազդմամբ ստացվել են նոր արիլամինոկետոններ, որտեղ ամինային խումբը պարունակում է տետրահիդրոպիրանային օղակ: Վերջինների դեղացիլացմամբ, վերականգնմամբ և դիբենզիլացմամբ պատրաստված են սալբուտամոլի նոր անալոգներ:

SYNTHESIS OF 1-(2',2'-DIMETHYLTETRAHYDRO-4-PYRANYL)-AMINO-2-(4"-OXY-3"-SUBSTITUTED)-2-ETHANOLS

K. M. GHARIBIAN, N. S. HARUTYUNIAN, A. S. TSATINIAN,
H. H. TOSSUNIAN and S. H. VARTANIAN

The corresponding arylaminoketones have been obtained by the interaction of 4-acyloxy-3-acyloxymethyl and 4-acyloxybromacetophenones with 2,2-dimethyl-4-(benzylamino)tetrahydropyran. New analogues of Salbutamol have been prepared by the deacylation, reduction and debenylation of these arylaminoketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sohta S., Fujimoto M., Tamegai T., Hirose N. — J. of Med. Chem., 1979, vol. 22, № 3, p. 279.
2. Collin D. T., Hartley D., Jack D., Lunts L. H. C., Press J. C. — J. Med. Chem., 1970, vol. 13, № 4, p. 671.
3. Авакян О. М. — Вещества, действующие на симпатoadреналовую систему, Ереван, Изд. АН АрмССР, 1980.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СXXXII. ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНА НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ
2,2,6-ТРИХЛОР-4,5-ГЕКСАДИЕНОВЫХ КИСЛОТ

Г. Б. ОГАНЯН, А. Н. СТЕПАНЯН, Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

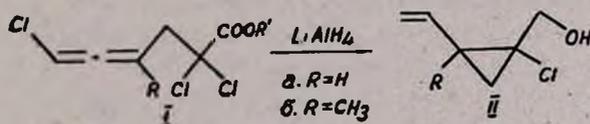
Поступило 19 XII 1985

Исследована реакция эфиров 2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновых кислот с комплексными гидридами лития. Показано, что при этом происходит восстановительная циклизация, в результате чего образуются винилциклопропилкарбинолы. Определены оптимальные условия циклизации.

Табл. 1, библиографических ссылок 5.

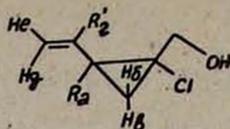
Циклопропановое кольцо является молекулярным фрагментом многих природных соединений, в частности, пиретроидов. Естественно, что успехи химии и биологии последних существенно зависят от разработки доступных методов синтеза функционально замещенных циклопропанов [1].

Ранее нами было установлено, что эфиры трихлоруксусной кислоты в присутствии редокс катализаторов гладко присоединяются к различным единам с образованием эфиров алленовых кислот [2], восстановительная циклизация которых алюмогидридом лития приводит к циклопропанам [3]. В перспективе развития этих работ нам казалось целесообразным использовать найденную реакцию для построения разнообразных функционально замещенных циклопропанов. Оказалось, что восстановление эфиров алленкарбоновых кислот I с хлором в гомоалленовом положении алюмогидридом лития в эфире при 30° приводит к винилциклопропилкарбинолам II с хорошими выходами.



Структура II доказана методом ПМР спектроскопии (табл.). В случае IIб спектр характеризуется двумя дублетными сигналами при $\delta = 1,00$ и $1,26$ м. д. (спектр типа АВ $J_{\text{AB}} = 6,5$ Гц), характерными для двух неэквивалентных протонов H_α и H_β циклопропанового кольца. Протоны экзоциклической метиленовой группы также проявляются в виде псектра АВ при $\delta_A = 3,65$, $\delta_B = 3,76$ м. д. с $J_{\text{AB}} = 12,0$ Гц. Неэквивалентность этих протонов, очевидно, обусловлена наличием хирального центра в соседнем положении. Спектр ПМР IIа более сложный, поскольку три протона циклопропанового кольца проявляются спектральной картиной, близкой к системе типа АВС, причем протон H_α расщепляется также на протоне H_γ винильной группы с константой $6,7$ Гц.

Параметры спектров ПМР винилциклопропилкарбинолов в CCl_4



Соединение	δ_a^*	δ_b	δ_c	J_{ab}^{**}	J_{av}	J_{bv}	δ_d	δ_d и δ_e	J_{av}	J_{dv}	J_{de}	δ, J_{CH_2OH}
IIa	2,07	1,07	1,32	7,2	9,3	6,0	5,60	5,0 — 5,3	6,7	15,3	8,0	3,80 (ш)
IIб	1,43	1,60	1,26	—	—	6,5	5,88	4,95 — 5,25	—	18,0	9,0	3,65 и 3,76 (12,0)
V	1,46	1,06	1,26	—	—	6,6	—	6,08 и 6,10	—	—	—	3,72 и 3,82 (12,8)

* Химические сдвиги приведены в м. д. относительно внутреннего ТМС.

** Константы спин-спинового взаимодействия J приведены в Гц.

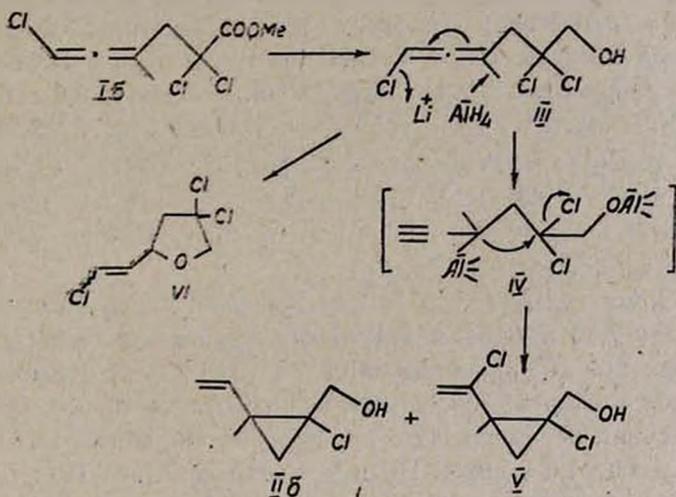
Следует отметить, что в спектрах ПМР IIa и IIб наблюдается лишь один набор сигналов, свидетельствующий об образовании, в основном, одного из двух возможных геометрических изомеров относительно циклопропанового кольца. Подробный анализ стереохимии различных винилциклопропилальдегидов приведен в работе [4]. Исходя из спектров ПМР, авторы предполагают, что последовательность химических сдвигов для трех протонов циклопропанового кольца $\delta_a > \delta_b > \delta_c$ (табл.) соответствует *цис*-изомеру (имеется в виду относительное расположение винильной и карбонильной групп), а последовательность $\delta_a > \delta_b > \delta_c$ — *транс*-изомеру. На основании этих данных можно предположить, что полученные нами винилциклопропилкарбинолы IIa, IIб и V имеют *цис*-конфигурацию (имеется в виду относительное расположение винильной и гидроксиметильной групп).

С целью выявления возможных путей образования конечных продуктов эфиры полигалогеналленовых кислот были вовлечены в реакцию с более слабыми восстановителями — диизобутоксидом или триизобутоксидом алюминия лития. В качестве модельного соединения был выбран метиловый эфир 2,2,6-трихлор-4-метил-4,5-гексадиеновой кислоты (Iб). Процесс восстановления контролировался с помощью ГЖХ. Выяснилось, что при проведении реакции с триизобутоксидом алюминия лития при 10° восстановление эфира Iб протекает региоселективно и приводит к алленовому карбинолу III.

Последний был выделен колоночной хроматографией (силикагель, эфир : гексан, 1 : 6) и охарактеризован с помощью ПМР спектров. Восстановление III алюминидом лития при 30° приводит к II б. Отметим, что алленовые карбинолы III при нагревании в присутствии каталитических количеств *p*-толуолсульфокислоты превращаются в винилтетрагидрофураны VI.

При восстановлении эфира Iб диизобутоксидом алюминия лития при 30° наряду с IIб был обнаружен хлорвинилциклопропилкарбинол (V) в соотношении 2,6 : 1. Содержание последнего увеличивается при проведении реакции при 10° . Это навело на мысль, что восстановление

алюмогидридом лития также можно проводить при 10°. Действительно, при взаимодействии Iб при 10° с алюмогидридом лития наряду с IIб наблюдается образование хлорвинилциклопропилкарбинола V в соотношении IIб:V 12,5:1. Исходя из полученных данных можно предположить, что IIб и V могут образовываться из одного и того же промежуточного алюминийорганического соединения IV, которое получается из алленового спирта III путем аномального замещения хлора при sp^2 -гибридизированном углероде [5]. Далее под действием сильного восстановителя—алюмогидрида лития (АГЛ)—наряду с замыканием цикла за счет нуклеофильной атаки анионного центра на один из имеющихся в молекуле атомов хлора происходит восстановление тройной связи до винильной с образованием II б. В случае же слабых восстановителей имеет место и частичное гидрохлорирование тройной связи интермедиата IV с образованием V.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР снимали в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применяли ТМС. ИК спектры записаны на приборе UR-20 в тонком слое. ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-80 1 модели, на колонке 1200×3 мм, заполненной 5% SE-30 на носителе «Chromaton N-AW-DMCS» (0,160—0,200 ммк).

1-Гидроксиметил-2-винил-1-хлорциклопропан IIa. а. К раствору 1,48 г (0,04 моля) АГЛ в 50 мл эфира при 20° прикапывают 2,29 г (0,01 моля) метилового эфира 2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты (Ia, $R' = CH_3$) в 10 мл эфира. После прикапывания перемешивают еще 4 ч при 30°. Охлаждают, обрабатывают 3% раствором соляной кислоты, эфирный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром (3×20 мл), объединенные экстракты промывают водой, сушат над $MgSO_4$. После удаления эфира перегоняют. Получают 0,9 г (68%) IIa. Т. кип. 85°/13 мм, d_4^{20} 1,0968, n_D^{20} 1,4898. Найдено %: С 54,58; Н 7,20; Cl 27,05. C_6H_7ClO . Вычислено %: С 54,34; Н 6,79; Cl 26,70. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 920, 995, 1640, 3090 ($CH=CH_2$), 3250—3500 (ОН).

б. Получают из этилового эфира 2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты (Ia, $R' = C_2H_5$). Выход 72%. Константы совпадают с данными для образца, полученного по способу а.

1-Гидроксиметил-2-винил-2-метил-1-хлорциклопропан IIб. а. Получают из 2,43 г (0,01 моля) метилового эфира 4-метил-2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты (Iб, $R' = CH_3$). Выход 73%, т. кип. $79^\circ/11$ мм, d_4^{20} 1,0854, n_D^{20} 1,4885. Найдено %: С 57,58; Н 7,44; Cl 26,67. $C_7H_{11}ClO$. Вычислено %: С 57,33; Н 7,50; Cl 24,23. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 920, 995, 1640, 3090 ($CH=CH_2$), 3250—3500 (ОН).

б. Получают из этилового эфира 4-метил-2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты (Iб, $R' = C_2H_5$). Выход 81%. Константы совпадают с данными а.

4-Метил-2,2,6-трихлор-4,5-гексадиен-1-ол (III). К раствору 7,4 г (0,03 моля) тринизобутоксиналюмогидрида лития в 50 мл эфира прикапывают 2,6 г (0,01 моля) этилового эфира 4-метил-2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты (Iб, $R' = C_2H_5$) в 10 мл эфира. Перемешивают при 10° 1 ч. Обрабатывают аналогично IIа. Получают 0,8 г (41%) III. Т. кип. $110^\circ/2$ мм, d_4^{20} 1,2030, n_D^{20} 1,5305. Найдено %: С 39,01; Н 3,71; Cl 49,96. $C_7H_9Cl_3O$. Вычислено %: С 38,95; Н 4,17; Cl 49,42. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1965 ($C=C=C$), 3150—3550 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,05 ш (1H, $=CH$), 3,92 с (2H, CH_2OH), 3,05 уш (3H, $CH_2C=$ и ОН), 2,00 д (3H, CH_3 , $J=2,5$ Гц).

1-Гидроксиметил-2-(1'-хлор)винил-2-метил-1-хлорциклопропан (V). а. К раствору 7,36 г (0,04 моля) динизобутоксиналюмогидрида лития в 100 мл эфира при 20° прикапывают 2,6 г (0,01 моля) этилового эфира 4-метил-2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты в 10 мл эфира. После прикапывания перемешивают 4 ч при 30° . Обрабатывают аналогично IIа. Получают 1,5 г смеси IIб и V в соотношении IIб:V 2,6:1 по ГЖХ. Смесь разделяют с помощью колоночной хроматографии на стеклянной колонке диаметром 2 см, наполненной 50 г «Silicagel L40/100», элюент—гексан:эфир, 4:1. Из сырой смеси получают 0,94 г IIб (константы приведены выше) и 0,35 г V, n_D^{20} 1,5130. Найдено %: С 45,95; Н 5,47; Cl 39,47. $C_7H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: С 46,40; Н 5,52; Cl 39,22. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 860, 1610, 3070 ($C=CH_2$), 3190—3500 (ОН).

б. Действием раствора 0,74 г алюмогидрида лития в 50 мл эфира на 2,6 г (0,01 моля) Iб получают 1,65 г смеси IIб и V в соотношении IIб:V 12,5:1 по ГЖХ.

2.2-Дихлор-4-(2'-хлор)винил-4-метилтетрагидрафуран (VI). 2,1 г (0,01 моля) III перегоняют в присутствии каталитического количества *p*-толуолсульфокислоты. Получают 0,73 г (35%) VI. Т. кип. $108^\circ/12$ мм, n_D^{20} 1,5140. Найдено %: С 38,44; Н 4,63; Cl 50,08. $C_7H_9Cl_3O$. Вычислено %: С 38,97; Н 4,13; Cl 49,42. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 945, 1620, 3020 ($CH=CH$), 1070 (СОС). ПМР спектр, δ , м. д.: транс-VI: 6,31 и 6,04 м (2H, $CH=CH$, $J=13,3$ Гц), 4,25 с (2H, OCH_2), 2,77 с (2H, CCH_2), 1,46 с (3H, CH_3). цис-VI: 6,21 и 6,06 м (2H, $CH=CH$, $J=7,7$ Гц), 4,19 с (2H, OCH_2), 3,23 и 2,92 м (2H, CCH_2 , $J=12,0$ Гц), 1,59 с (3H, CH_3).

Գ. Բ. ՕՉԱՆՅԱՆ, Ա. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Լ Ե. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիհալոգենային 4,5-դիենային թթուների էսթերների առկայության լիթիումի կոմպլեքսային հիդրիդների հետ: Ցույց է տրված, որ վերականգնումն ընթանում է ցիկլացմամբ, որի հետևանքով առաջանում են վինիլ-ցիկլոպրոպիլկարբինոլներ: Որոշված են ցիկլացման օպտիմալ պայմանները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXXII. THE DERIVATIVES OF CYCLOPROPANE ON THE BASIS OF THE ESTERS OF 2,2,6-TRICHLORO-4,5-HEXADIENIC ACIDS

G. B. OHANIAN, A. N. STEPANIAN, H. A. PANOSSIAN
and. Sh. H. BADANIAN

The reaction of the esters of 2,2,6-trichloro-4,5-hexadienic acids with lithium hydrides, complexes has been investigated. It has been shown that reducing cyclization takes place, resulting vinylicyclopropylcarbinols. The optimum conditions of cyclization have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Промоненков В. К., Короткова О. А. — ЖВХО, 1978, т. 23, № 2, с. 170; Грапов А. Ф. — ЖВХО, 1984, т. 29, № 1, с. 40.
2. Баданян Ш. О., Степанян А. Н. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 4, с. 288.
3. Степанян А. Н., Огакян Г. Б., Паносян Г. А., Баданян Ш. О. — ЖОРХ, 1984, т. 20, № 6, с. 1335.
4. Chalchat J. C., Carry R., Lacroix B., Michet A., Vessiera R., Normant H. — C. r. 1983, ser. 2, vol. 296, № 4, p. 253.
5. Jacobs T. L., Wilcox R. D. — J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, № 4, p. 2240.

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 181—188 (1987 г.)

УДК 547.13+547.315.2+547.9

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХІ. РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ПУТЬ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ КАРБИНОЛАМ И УГЛЕВОДОРОДАМ. СИНТЕЗ АМИТИНОЛА И ИПСЕНОЛА—ФЕРОМОНОВ КОРОЕДОВ

С. А. ВОРСКАНЯН, Ж. А. ФОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

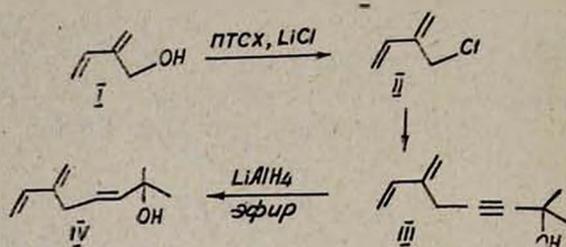
Поступило 19 XII 1985

Разработан метод синтеза диеновых и пн-диеновых карбинолов и углеводов на основе 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида. Осуществлен синтез феромонов короедов—амитинола и ипсенола.

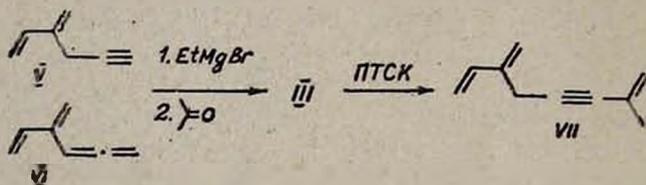
Библ. ссылок 10.

Ряд активных компонентов феромонов содержит диеновый скелет с экзаметиленовой группой, среди которых практическое значение приобрели амитинол и ипсенол [1]. В предыдущих работах [2—4] было сообщено, что реагент Гриньяра на основе хлоропрена взаимодействует с различными электрофилами, в частности, с пропаргилбромидом и формальдегидом, с образованием соединений с диеновым фрагментом отмеченного типа. Исходя из сказанного представлялось целесообразным использовать указанную реакцию для синтеза вышеназванных феромонов и их синтонов.

В данном сообщении приводятся результаты синтеза амитинола, ипсенола, а также химических превращений некоторых их синтонов. Ключевым соединением в синтезе амитинола является 2-метил-6-метил-3-ин-7-октен-2-ол (III), для получения которого предлагаются два варианта. В первом случае мы исходили из 2-хлорметил-1,3-бутадиена (II), синтезированного взаимодействием тозилата карбинола I с хлористым литием в диметилформамиде с последующей конденсацией II с диметилэтилпиперидином в присутствии однохлористой меди в III.



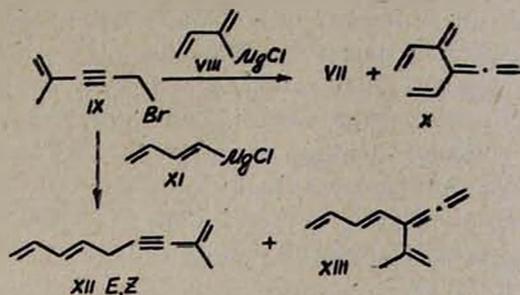
Реализован также второй подход к построению молекулы искомого соединения III, исходя из смеси ацетиленового (V) и алленового (VI) углеводородов. Сначала на базе V и VI получен реактив Иоучича, взаимодействие которого с ацетоном приводит к III.



Сообщается, что гидридное восстановление III в тетрагидрофуране приводит к амитинолу IV [5]. Оказалось, что гидрирование III алюмогидридом лития (АГЛ) в эфире протекает также с образованием амитинола в смеси с исходным соединением III.

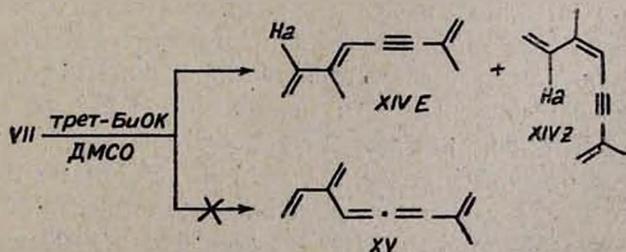
Располагая надежным методом синтеза III мы попытались ввести его в реакцию Майера-Шустера [6], что должно было привести к важному классу соединений, служащих основой для получения Ips-диенола, оцименола и т. д. Однако выяснилось, что вопреки ожиданию, при перегонке над каталитическим количеством *п*-толуолсульфокислоты (ПТСК) происходит дегидратация, приводящая к углеводороду VII с хорошим выходом. В связи с этим было целесообразно исследовать

поведение последнего в реакции прототропной изомеризации аллилацетиленовых систем, что дало бы возможность выхода к ряду ключевых соединений для построения природных молекул. Однако, прежде чем перейти к изучению названного превращения, надо было разработать более доступный метод синтеза непредельного углеводорода VII. С этой целью исследована реакция 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида (VIII) с изопропенилпропаргилбромидом (IX). Было установлено, что взаимодействие протекает региоселективно с образованием ацетиленового углеводорода VII с примесью алленового соединения X (15% по ГЖХ).



С целью выявления причины образования алленового углеводорода в реакцию с IX был введен 1,3-бутадиенилмагнийхлорид (XI), в случае которого исключается получение алленового фрагмента посредством мезомерии. Однако и в этом случае наряду с основным продуктом XII был зафиксирован алленовый углеводород XIII. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что взаимодействие реагента Гриньяра на базе диеновых галогенидов VIII и XI с IX протекает региоспецифично по субстрату, и имеет место перемещение реакционного центра в электрофиле.

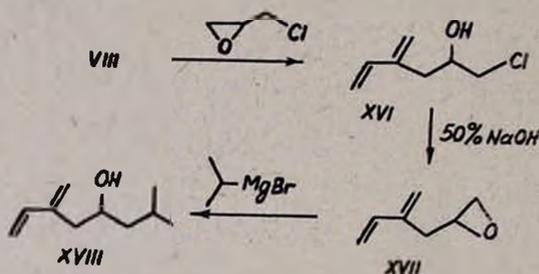
Было показано, что изомеризация 2-замещенных 1,3-бутадиенов (R-аллил, бензил) третбутилатом калия в ДМСО протекает стереоспецифично с образованием одного из ожидаемых изомеров, однако не удалось сделать однозначное отнесение к *цис*- или *транс*-изомеру [2]. В аналогичных условиях VII, судя по данным ПМР и ИК спектров, приводит к смеси ~80% *транс*- и 20% *цис*- изомеров ацетиленового углеводорода (XIV E и XIV Z). Не исключалась и возможность альтернативного направления изомеризации VII с образованием алленового углеводорода XV, однако это не подтвердилось экспериментом.



ПМР спектр XIV E, Z характеризуется $\delta = 6,42$ м. д. $\text{CH}_2=\text{CH}$ (*транс*) и $\delta = 7,02$ м. д. $\text{CH}_2=\text{CH}$ (*цис*-изомера). Смещение хим. сдвига

протона H_a XIV Z в более слабое поле можно объяснить его внутримолекулярным взаимодействием с π-электронами тройной связи. Подобное явление известно в литературе на примерах диенонов [7, 8], где благодаря аналогичному взаимодействию протона винильной группы с р-электронами кислорода карбонила происходит сильное смещение хим. сдвига этого протона *цис*-изомера в значительно слабое поле δ ~ 7,75 м. д., тогда как у *транс*-изомера он проявляется при δ ~ 6,45 м. д.

В продолжение исследований нами разработаны методы синтеза изопреноидного феромона XVIII, который одновременно является компонентом феромонной смеси многих видов короедов рода *Ips* и заболонников рода *Pityokteines*. Весьма удобным способом получения XVIII оказалось взаимодействие реагента Гриньяра VIII с эпихлоргидрином с промежуточным образованием хлоргидрина XVI. Отметим, что в литературе приводится получение хлоргидрина XVI [9], однако, помимо выхода и т. кип., никаких данных нет. Как и следовало ожидать, последний гладко превращается в диеновый оксид XVII под действием 50% водного раствора едкого натра. Далее взаимодействием изопропилмагнийбромида с оксидом XVII был получен ипсенол XVIII.



В ПМР спектре хлоргидрина XVI протоны CH₂ группы фрагмента CICH₂CHON проявляют неэквивалентность, которая, очевидно, обусловлена наличием в соседнем положении хирального центра. В ИК спектре оксид имеет полосы, характерные для эпоксидной СН (3060 см⁻¹) и СО (1160, 910 см⁻¹) групп.

Чистота синтезированных соединений определена по ГЖХ, а структура доказана, помимо данных ПМР и ИК спектров, идентификацией с известными образцами.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в CCl₄ на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). Приведены константы спин-спинового взаимодействия J в Гц. ИК спектры получены на спектрофотометре UR-20 в тонком слое. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-80, колонка 2 м × 3 мм, заполненная хроматоном N-AW (0,16—0,2 мм), 5% SE-30, и 1 м × 3 мм, 5% XE-60 (0,2—0,25 мм) на хроматоне N-AW, газ-носитель—гелий, скорость газа 40—50 мл/мин.

2-Хлорметил-1,3-бутадиен (II). К смеси 2,37 г (0,03 моля) пиридина и 6,29 г (0,033 моля) *n*-толуолсульфохлорида (ПТСХ) в 20 мл ДМФА в токе азота при 25—28° добавляют раствор 2,52 г (0,03 моля)

В 5 мл ДМФА. Смесь 4 ч перемешивают при 25°, затем прибавляют 5 г безводного LiCl и еще 2 ч перемешивают при 50—55° в атмосфере азота. Далее к смеси прибавляют 40 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают водой, разбавленным раствором соляной кислоты и высушивают хлористым кальцием. Растворитель удаляют и перегоняют. Получают 1,58 г (51%) II. Т. кип. 56—58°/102 мм, n_D^{20} 1,4760. Найдено %: Cl 34,48. C_8H_7Cl . Вычислено %: Cl 34,63. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3100; 1640, 1595, 995, 910 ($C=C-C=C$). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,35 д. д (1H, $CH_2=CH$, J 18,0 и 10,9), 5,05—5,45 м (4H, $2CH_2=$), 4,14 с (2H, CH_2Cl).

2-Метил-6-метилен-3-ин-7-октен-2-ол (III). а) В условиях интенсивного перемешивания при —5—0° смесь 40 мл ДМФА, 5,05 г (0,05 моля) триэтиламина, 7,2 г (0,05 моля) CuBr и 0,5 г солянокислого гидроксил-амина продувают азотом. Через 25—30 мин при той же температуре прикапывают 4,2 г (0,05 моля) диметилэтинилкарбинала, после чего перемешивают еще 0,5 ч и добавляют 5,1 г (0,05 моля) II. Реакционную смесь нагревают 2 ч при 40°, обрабатывают насыщенным раствором цианистого натрия. Образовавшуюся массу фильтруют, фильтрат экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают разбавленной соляной кислотой, высушивают над $MgSO_4$. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 4,6 г (61%) III. Т. кип. 68°/2 мм, n_D^{20} 1,4910. $C_{10}H_{14}O$. Найдено %: C 79,87; H 9,51. Вычислено %: C 80,00; H 9,33. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 1640, 1590, 995, 965, 920, 875 ($CH_2=CHC=CH_2$), 2245 ($C\equiv C$), 3290—3470 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,44 с (6H, $2CH_3$), 3,05 ш (2H, CH_2), 3,50 ш (1H, ОН), 5,0—5,5 м (4H, $2CH_2=$), 6,43 д. д (1H, $CH_2=CH$, J 17,8 и 10,4).

б) К реагенту Гриньяра, полученному из 10,9 г (0,1 моля) этилбромида и 2,4 г (0,1 моля) магния в 50 мл эфира, прикапывают 11,5 г (0,125 моля) смеси V и VI, кипятят 0,5 ч. Полученный реактив Иоцича охлаждают до —5÷10° и прикапывают 5,8 г (0,1 моля) ацетона, перемешивают при комнатной температуре 2 ч, затем 1 ч при 30—35°, охлаждают до —5—0°, гидролизуют насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,08 г (47%) III. Т. кип. 68—69°/2 мм, n_D^{20} 1,4910.

2-Метил-6-метилен-3,7-октадиен-2-ол (IV) в смеси с III. К суспензии 0,38 г (0,01 моля) АГЛ в 50 мл сухого эфира прикапывают 1,5 г (0,01 моля) III, растворенного в 15 мл эфира. Смесь перемешивают при кипячении в течение 8 ч, затем охлаждают до —5—0°, прикапывают 0,4 мл воды, 0,4 г 15% раствора едкого натра, 1,2 мл воды, фильтруют и высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя перегоняют. Получают 1,27 г (82%) смеси III и IV в соотношении 40 : 60, перегнавшейся при 66—67°/3 мм, n_D^{20} 1,4942. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,24 с (6H, $2CH_3$ IV), 1,44 с (6H, $2CH_3$ III), 2,85 ш (3H, CH_2 IV и ОН), 3,02 м (2H, CH_2 III), 4,95—5,7 м ($=CH_2$ III и IV, и $CH=CH$ IV), 6,40 д. д (1H, $CH_2=CH$ III, J 17,8 и 9,8), 6,33 д. д (1H, $CH_2=CH$ IV).

2-Метил-6-метилен-1,7-октадиен-3-ин (VII). 1,5 г (0,01 моля) III в присутствии каталитического количества ПТСК выдерживают в колбе Кляйзена при 70—80° 10—15 мин, после чего перегоняют. Получают 1,07 г (81%) VII. Т. кип. 67—68°/14 мм, n_D^{20} 1,5042. Найдено %: С 90,76; Н 9,20. $C_{10}H_{12}$. Вычислено %: С 90,91; Н 9,09; ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3045, 3010, 1630, 1610, 1590, 990, 910, 890 ($CH_2=CHC=CH_2$ и $CH_2=CCH_3$), 2230 ($C\equiv C$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,85 т (3Н, CH_3 ,

$\begin{array}{c} H & & H \\ \diagdown & & / \\ C & & C \\ \diagup & & \diagdown \end{array}$

1,5), 3,17 с (2Н, CH_2), 5,17 м (4Н, $=CH_2$), 5,08 м (1Н, $C=C$), 5,12 м

(1Н, $C=C$), 6,45 д. д (1Н, $CH_2=CH$, J 18,6 и 10,7).

$\begin{array}{c} H \\ / \\ C \\ / \\ H \end{array}$

Взаимодействие VIII с 5-Br-2-метил-1-пентен-3-ином (IX). К реагенту Гриньяра, приготовленному в ТГФ из 0,1 моля хлоропрена и 0,1 моля магния, в присутствии каталитического количества однохлористой меди при —30÷35° прикапывают 15,9 г (0,1 моля) IX, при этой температуре перемешивание продолжают 1 ч, затем в течение 1 ч при 20°. Реакционную смесь охлаждают до —5°, гидролизуют 15 мл насыщенного раствора хлористого аммония, экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают над сульфатом магния. Перегонкой выделяют 7,0 г (53%) смеси VII и X, перегнавшейся при 70—71°/15 мм. (Соотношение VII : X = 85 : 15 по ГЖХ). В ИК спектре проявляется сигнал, характерный для алленовой группировки в X при 1925 cm^{-1} . Данные ИК и ПМР спектров идентичны с данными VII.

Взаимодействие XI с IX. Аналогично предыдущему к реагенту Гриньяра, полученному из 8,85 г (0,1 моля) α -хлоропрена и 2,4 г (0,1 моля) магния, прибавляют 15,9 г (0,1 моля) IX. Получают 6,78 г (51%) смеси *цис*-, *транс*-XII и XIII в соотношении XII : XIII = 85 : 15 (по ГЖХ), перегнавшейся при 69—70°/14 мм. Найдено %: С 91,07; Н 8,95. $C_{10}H_{12}$. Вычислено %: С 90,91; Н 9,09, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3095, 3030, 1620, 1600, 998, 905, 890, 960 ($CH=CH$ *транс*-), 760 ($CH=CH$ *цис*-), 2230 ($C\equiv C$ XII) и 1940 (аллен XIII). ПМР спектр XII, из смеси, δ , м. д.: 1,81 ш (3Н, $=CCH_3$), 3—3,2 м (2Н, CH_2), 4,95—6,6 м (7Н, $2CH_2=$, $CH=CH$). Остальные сигналы XIII закрыты соответствующими сигналами XII.

2,6-Диметил-1,5,7-октатриен-3-ин (XIV E, Z). К каталитическому количеству трет-бутилата калия в 20 мл сухого ДМСО прибавляют 1,0 г VII. Реакционную смесь перемешивают 0,5 ч при 20—25°, обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, промывают водой и высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя остаток перегоняют. Получают 0,7 г (70%) XIV. Соотношение E : Z 4 : 1 по ПМР. Т. кип. 75—76°/15 мм, n_D^{20} 1,5510. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3100, 3025, 1615, 1580, 995,

905, 890 ($CH=CCH=CH_2$, $CH_2=CCH_3$), 2195 ($C\equiv C$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,90—1,95 м (6Н, $2CH_3$), 5,0—5,5 м (5Н, $2CH_2=$, $C=CH$), 6,42 д. д (H_a , XIV E), 7,02 д. д (H_a , XIV Z, J 18,0 и 10,8).

4-Метилен-2-окси-1-хлор-5-гексен (XVI). К реагенту Гриньяра, приготовленному из 0,1 моля хлоропрена и 0,1 моля магния в ТГФ, при -60° прибавляют 4,98 г (0,05 моля) CuCl и при -40° прикапывают 9,25 г (0,1 моля) эпихлоргидрина. При комнатной температуре продолжают перемешивание в течение 3 ч. После обычной обработки перегоняют. Получают 5,6 г (38%) XVI. Т. кип. $99-100^\circ/20 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5025. Найдено %: Cl 23,95. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}$. Вычислено %: Cl 24,23. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3098, 3015, 1635, 1598, 997, 910 ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$), 3290—3460 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,40—2,55 м (2H, CH_2), 3,05 ш (1H, ОН), 3,45—3,55 м (2H, CH_2Cl), 3,93 м (1H, CHON), 5,03 д (1H,

$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, 5,12 с (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, 5,26 д (1H, $\text{C}=\text{C}$), $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, 6,32 д. д (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, J 17,8 и 10,7).

4-Метилен-1,2-эпокси-5-гексен (XVII). К 7 мл 50% едкого натра прикапывают 2,9 г (0,02 моля) XVI. Наблюдается экзотермия. Через 1 ч экстрагируют эфиром, промывают водой и высушивают над Na_2SO_4 . Перегонкой выделяют 1,46 г (66%) XVII. Т. кип. $66-67^\circ/40 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4751. Найдено %: C 76,22; H 9,26. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$. Вычислено %: C 76,36; H 9,09. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 1625, 1590, 998 ($\text{CH}_2=\text{CCH}=\text{CH}_2$), 3060 (CH эпокс.), 1160, 910 (CO). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,38 м (2H, CH_2), 2,65 м (2H, OCH_2), 2,94 м (1H, OCH), 5,14 м (2H,

$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, 5,10 д (1H, $\text{C}=\text{C}$), $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, 5,27 д (1H, $\text{C}=\text{C}$), $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, 6,45 д. д (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, J 18,0 и 11,3).

2-Метил-6-метилен-7-октен-4-ол (XVIII). К реагенту Гриньяра, приготовленному из 6,15 г (0,05 моля) изопропилбромиды и 1,2 г (0,05 моля) магния в 50 мл эфира, в присутствии каталитического количества ($\sim 5\%$) CuCl при $-5 \pm 10^\circ$ прикапывают 5,5 г (0,05 моля) XVII. Перемешивание продолжают в течение 2 ч при $20-25^\circ$. Реакционную смесь охлаждают до $0-5^\circ$, гидролизуют насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагируют эфиром, промывают водой и высушивают над MgSO_4 . Растворитель удаляют и перегоняют. Получают 5,6 г (72%) XVIII. Т. кип. $84-85^\circ/13 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4645. ИК спектр,

ν , см^{-1} : 3095, 3010, 1638, 1590, 990, 965, 910, 880 ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$), 3280—3470 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,90 д (3H, CH_3 , J 7,0), 0,93 д (3H, CH_3 , J 7,0), 1,3—2,4 м (6H, 2CH_2 , CH , ОН), 3,7 м (1H, CHON), $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, 5,03 м (2H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, 5,10 д (1H, $\text{C}=\text{C}$), $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, 5,26 д ($\text{C}=\text{C}$), $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$, 6,31 д. д (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, J 17,8 и 11,0) [10].

ԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXLI. ՌԵԳԻՈՍԵԼԵԿՏԻՎ ՈՒՂԻ ԴԵՊԻ ԶԱԳԵՑԱԾ ԿԱՐԲՈՆՈՒՆԵՐԸ ԵՎ ԱՍԵԱԶՐԱՍԻՆՆԵՐԸ:
ԿԵՂԵՎԱԿԵՐԻ ՖԵՐՈՄՈՆՆԵՐԻ ԱՄԻՏԻՆՈՒԻ ԵՎ ԻՊՍԵՆՈՒԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Ա. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

2-(1,3-Քուտադիենիլ)մագնեզիումի քլորիդի հիման վրա մշակվել է դիենային և ինդիենային կարբինոլների և ածխաջրածինների ստացման եղանակ իրականացվել է կեղևակերի ֆերոմոնների՝ ամիտինոլի և իպսենոլի սինթեզը

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXLI. THE REGIOSELECTIVE WAY TO UNSATURATED CARBINOLS AND HYDROCARBONS. SYNTHESSES OF AMITINOL AND IPSENOL-PHEROMONES OF „IPS CONFUSUS“

S. A. VORSKANIAN, Zh. A. CHOBANIAN and Sh. H. BADANIAN

The method of syntheses of dienic and in-dienic carbinols, as well as hydrocarbons on the basis of 2-(1,3-butadienyl)magnesium chloride, has been elaborated. Synthesis of the pheromones amitinol and ipsenol have been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Моисенков А. М., Лебедева К. В., Ческис Б. А. — Усп. хим., 1984, т. 53, вып. 10, с. 1709.
2. Чобанян Ж. А., Ворсканян С. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 453.
3. Пашаян А. А., Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 133.
4. Nunomoto S., Iamashita I. — J. Org. Chem., 1979, vol. 44, № 26, p. 4788.
5. Karlsen S., Froyen P., Skattebol L. — Acta Chem. Scand., 1976, vol. 30B, p. 664.
6. Swaminathan S., Narayanan K. V. — Chem. Rev., 1971, vol. 71, № 4, p. 429.
7. Wolfhugel J., Maujean A., Chiuche J. — Tetrah. Lett., 1973, № 18, p. 1635.
8. Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 424.
9. Kondo K., Dobashi S., Watsumoto M. — Chem. Lett., 1976, № 10, p. 1077, РЖХ, 1977, 15ж156.
10. Snider B. B., Rodini D. I., Kirk C., Cordova R. — J. Am. Chem. Soc., 1982, vol. 104, № 2, p. 555.

СИНТЕЗ ЛАКТОНОВ И АМИДОВ γ -АРИЛ- γ -[2-АРИЛ-5-ОКСОПИРРОЛИНИЛИДЕН-4]МАСЛЯНЫХ И КРОТОНОВЫХ КИСЛОТ

Э. В. САФАРЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VII 1985

Показано, что кипячение γ -арил- γ -[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]масляных и кротоновых кислот с уксусным ангидридом приводит к образованию лактонов этих кислот, являющихся производными пирролооксепина.

Табл. 4, библиограф. ссылок 3.

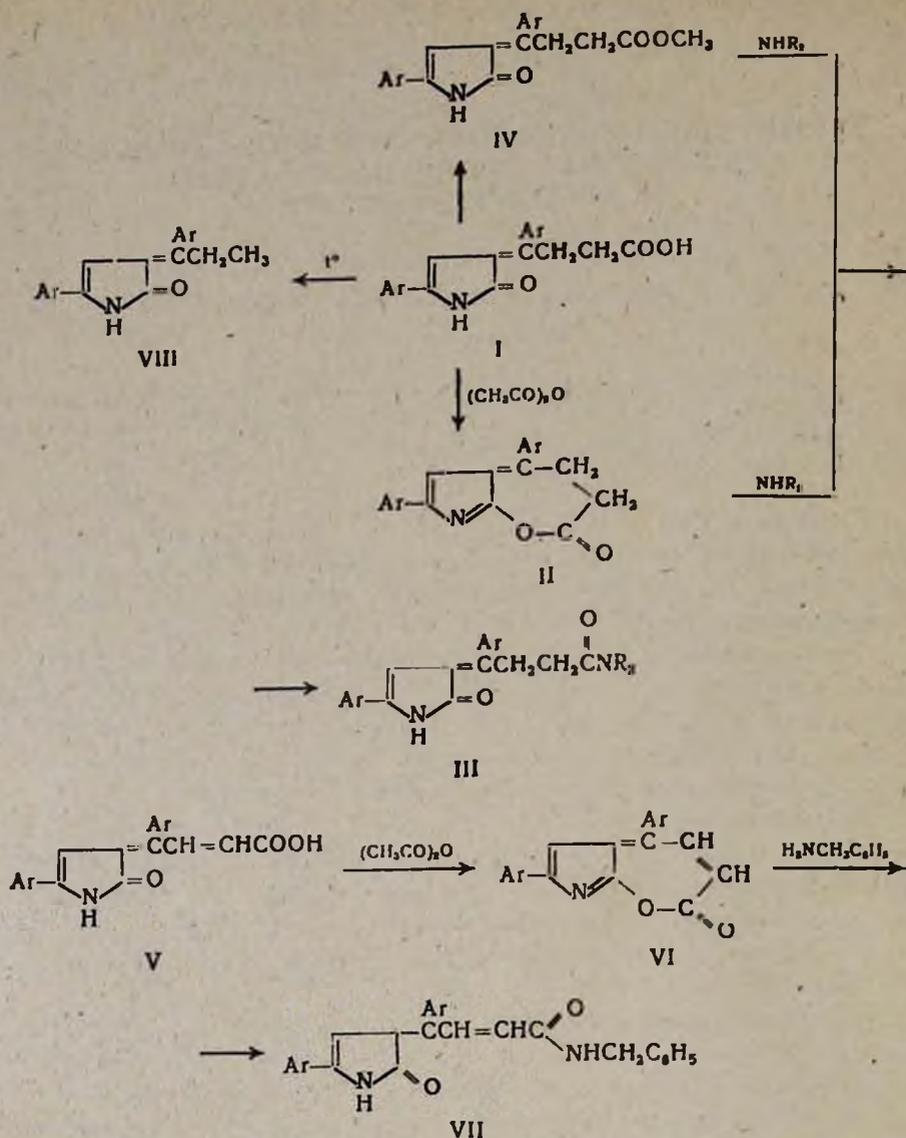
Ранее нами был разработан удобный метод получения γ -арил- γ -[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]масляных кислот I [1], дегидрированием которых бромом были синтезированы *транс*- γ -арил- γ -[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]кротоновые кислоты V [2].

Согласно данным работы [3], при взаимодействии γ -фенил- γ -[2-фенил-5-оксопирролинилиден-4]масляной кислоты с хлористым ацетилом образуется лактон этой кислоты. При воспроизведении этого опыта нами было получено вещество, идентичное описанному по т. пл., однако, согласно данным ИК спектров, не являющееся лактоном.

При кипячении с уксусным ангидридом кислот I нам удалось синтезировать лактоны II, структура которых была подтверждена методом ИК спектроскопии, а также превращением в амиды взаимодействием с первичными и вторичными аминами. Те же амиды III были получены при взаимодействии метиловых эфиров IV с первичными и вторичными аминами [2].

Аналогично при взаимодействии кротоновых кислот V с уксусным ангидридом удалось получить циклические лактоны VI, образование которых было установлено методом ИК спектроскопии. Лактоны VI не удалось выделить в чистом виде, однако из них удалось получить амиды VII взаимодействием с бензиламином.

При нагревании масляных кислот I при температуре плавления, согласно данным ИК спектроскопии и элементного анализа, образуются продукты декарбосилирования VIII.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. УФ спектры—на спектрофотометре «Спекорд». Чистота и индивидуальность проверены методом ТСХ (на силуфол, подвижная фаза гексан-ацетон, 2:1, 3:1, 1:1, проявитель—пары йода).

Лактоны γ -арил- γ -[2-арил-5-оксопирроликилиден-4]масляных кислот II. 0,01 моля кислоты I в 5 мл уксусного ангидрида кипятили 1 ч. Уксусный ангидрид частично отгоняли в вакууме водоструйного насоса. К остатку добавляли 10—20 мл воды, маслообразный осадок при стоянии кристаллизовался. Сырой продукт пересаживали из смеси хлороформ-гексан. ИК спектры, см^{-1} : 1760 (C=O), 1590, 700, 770 (аром.).

полоса поглощения NH отсутствует. УФ спектр, λ_{max} (этанол), $\mu\text{м}$: 205, 233—270, 295—305, 401—408 (табл. 1). Спектр ПМР, (II, Ag = C_6H_5), δ , $\mu\text{.д.}$: 2,46 м (2H, CH_2CO), 3,28 м (2H, CCH_2), 6,35 с (1H, $=\text{CH}$), 7,1—7,6 м (10H, C_6H_5).

Таблица 1

Лактоны II

Ag	Т. пл., °С (хлороформ-гексан)	Найдено, %		Вычислено, %		Выход, %	R _f (гексан-ацетон, 2:1)
		С	Н	С	Н		
C_6H_5	136—137	79,98	5,75	79,71	5,01	95	0,38
<i>л</i> - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	170—171	80,30	5,92	80,22	5,81	97	0,42
β -Тетралил	205—206	82,04	6,60	82,12	6,64	80	0,46
<i>л</i> -Br C_6H_4	169—170	52,29	3,12	52,32	2,89	98	0,46

Амиды γ -арил- γ -[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]масляных кислот III. а) К 0,005 моля соответствующего лактона добавляли 0,02 моля первичного или вторичного амина. После завершения экзотермичной реакции реакцию смесь нагревали на водяной бане 3 ч. На следующий день добавляли воду, образовавшийся осадок отфильтровывали и после высушивания переосаждали из смеси ацетон-вода (диэтиламиды и пиперидиды), а бензиламиды перекристаллизовывали из метанола. ИК спектры, см^{-1} : 1660—1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1560—1580, 1540, 1510, 710, 760 (аром.), 3300—3400 (NH) (табл. 2).

Таблица 2

Амиды III

Ag	NR ₂	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)	N, %		Выход, %	R _f (гексан-ацетон)
			найде-но	вычис-лено		
C_6H_5	$\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	145 (метанол)	6,50	6,85	75	0,50 2:1
<i>л</i> - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	190 (метанол)	6,50	6,41	78	0,50 2:1
<i>л</i> -Br C_6H_4	$\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	210 (метанол)	5,07	4,94	72	0,51 2:1
β -Тетралил	$\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	148 (метанол)	5,25	5,41	70	0,47 2:1
<i>л</i> - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{N}(\text{CH}_2)_5$	185 (ацетон-вода)	6,71	6,75	87	0,29 3:1
<i>л</i> -Br C_6H_4	$\text{N}(\text{CH}_2)_5$	192—193 (ацетон-вода)	5,10	5,14	90	0,31 3:1
β -Тетралил	$\text{N}(\text{CH}_2)_5$	196—197 (ацетон-вода)	5,46	5,66	77	0,33 3:1
C_6H_5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	183—185 (ацетон-вода)	7,60	7,48	81	0,24 3:1
<i>л</i> - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	185—186 (ацетон-вода)	6,87	6,96	75	0,26 3:1
<i>л</i> -Cl C_6H_4	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	201—203 (ацетон-вода)	6,21	6,31	91	0,27 3:1

б) К 0,01 моля метилового эфира IV добавляли 0,04 моля первичного или вторичного амина. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 6 ч, амиды выделяли как в предыдущем опыте. ИК спектры идентичны спектрам амидов, полученным в (а).

Лактоны транс-γ-арил[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]кротоновых кислот VI. К 0,005 моля соответствующей кислоты V добавляли 5—10 мл уксусного ангидрида и кипятили 2 ч. Реакционную смесь сливали на воду. После переосаждения осадка из смеси ацетон-вода получили непредельные лактоны VI. ИК спектры, $см^{-1}$: 1685—1690, (C=C) 1730—1735 (C=O), 1590, 1540, 1510, 710, 760 (аром.), полоса поглощения NH отсутствует.

γ-Арил-γ-[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]пропаны VIII. Нагревали 0,01 моля соответствующей кислоты I до расплавления и выдерживали 30 мин. при этой температуре. Реакционную смесь растворяли в хлороформе и приливали к гексану. ИК спектры, $см^{-1}$: 1680 (C=O лакт.), 1600, 1560, 1530, 710, 760 (аром), 3260 (NH) (табл. 3).

Таблица 3
Продукты декарбоксилирования VIII

Ag	Т. пл., °C (хлороформ—гексан)	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₈ H ₅	176	82,62	6,00	5,09	82,88	6,22	5,08	79
п-ClC ₈ H ₅	236	65,77	4,50	4,13	66,29	4,39	4,07	59

Бензиламиды транс-γ-арил-γ-[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]кротоновых кислот VII получили взаимодействием 0,001 моля соответствующего непредельного лактона VI и 0,22 г (0,002 моля) бензиламина аналогично амидам III. ИК спектры, $см^{-1}$: 1680—1690 (C=O), 1590—1600, 1510, 710, 730 (аром), 3300—3360 (NH) (табл. 4).

Таблица 4
Амиды VII

Ag	Т. пл., °C (ацетон—вода)	N, %		Выход, %	R _f (гексан—ацетон, 1:1)
		найденно	вычислено		
п-CH ₃ C ₈ H ₄	210	6,40	6,44	60	0,69
п-ClC ₈ H ₄	210	5,94	5,89	55	0,66
β-Тетралия	196	5,40	5,44	30	0,69

γ -ԱՐԻԼ- γ -[2-ԱՐԻԼ-5-ՕՔՍՈՊԻՐՐՈԼԻՆԻԼԻԴԵՆ-4] ԿԱՐԱԳԱԹԹՎԻ
ԵՎ ԿՐՈՏՈՆԱԹԹՎԻ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Է. Վ. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԳԽԱԼՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ γ -արիլ- γ -(2-արիլ-5-օքսոպիրրոլինիլիդեն-4) կարա-
գաթթվի և կրոտոնաթթվի փոխազդումից քաջախաթթվի անհիդրիդի հետ ստաց-
վում են լակտոններ, որոնք հանդիսանում են պիրոլիտոքսեպինի ածանցյալներ:

SYNTHESIS OF γ -ARYL- γ -[2-ARYL-5-OXOPYRROLINYLDEN-4]- BUTYRIC AND CROTONIC ACIDS

E. V. SAFARIAN, G. V. GRIGORIAN and S. G. AGHBALIAN

Refluxing of γ -aryl- γ -[2-aryl-5-oxopyrrolinyldien-4]butyric and
crotonic acids with acetic anhydride results lactones, which are pyrrolo-
olepines derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 1109389 (1983), СССР/Агбалиан С. Г., Сафарян Э. В., Григорян Г. В.—
Бюлл. изобр., 1984, № 31.
2. Сафарян Э. В., Григорян Г. В., Агбалиан С. Г.— Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 38.
3. Fiesselmann H., Ehmman W.— Chem. Ber., 1958, Bd. 91, № 8, s. 1713.

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 193—197 (1987 г.)

УДК 641.64.182.4/6

ПОВЕДЕНИЕ РАСТУЩИХ РАДИКАЛОВ ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Г. А. МАНУКЯН, В. Г. БОЯДЖЯН, А. А. ОГАНЕСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1986

С помощью электрохимических и оптических измерений исследована кинетика
выделения полимерной фазы при полимеризации винилацетата в водном растворе пер-
сульфата калия. Установлено, что интенсивное образование дисперсных частиц по-
лимера начинается после достижения в системе пересыщения относительно полимер-
ных молекул. Показана существенная роль концевой винилирующей группы и эфир-
ных групп в молекуле полимера в ее коллоидном поведении в воде.

Рис. 3, библи. ссылки 11.

Как известно [1—3], полимеризация винилацетата (ВА) в водном
растворе персульфата калия (ПК) сопровождается образованием дис-
персной полимерной фазы (ДПФ). В указанных работах исследована
кинетика полимеризации и определена константа скорости роста цепи
в начальной гомогенной стадии процесса. В настоящее время в связи с
возросшей потребностью в монодисперсных латексах особый интерес
представляет установление механизмов генерации и роста ДПФ.

Кинетика частицеобразования при полимеризации мономеров в водномономерных высокодисперсных системах количественно описывается теорией гомогенной нуклеации зародышей в воде из олигомерных радикалов [4, 5]. Согласно этой теории, олигомерные радикалы представляют из себя микрофазу, но с другой стороны, воду, содержащую полимерные молекулы в молекулярно дисперсном состоянии, можно рассматривать как гомогенный раствор [6, 7] и к нему применять общие законы фазообразования.

Из сказанного следует, что для установления реального механизма образования ДПФ необходимо определить поведение растущих радикалов и полимерных молекул в воде. С этой целью в настоящей работе исследовалось изменение состояния водного раствора ПҚ и ВА по ходу полимеризации при разных начальных концентрациях мономера (M).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

О протекании полимеризации и зависимости ее скорости от M можно судить по изменению емкости двойного электрического слоя платинового электрода, погруженного в среду (рис. 1). Ранее нами было показано, что этот электрохимический параметр очень чувствителен к образованию в воде олигомерных молекул [8]. Как видно из рисунка, полимеризация протекает без индукционного периода, и ранее обнаруженный индукционный период при дилатометрическом измерении скорости полимеризации (10—15 мин [1, 2]), по всей вероятности, связан с малой чувствительностью метода (в [1, 2] диаметр капилляра дилатометра не указан).

На рис. 2 приведены результаты измерения оптической плотности среды по ходу полимеризации ($\lambda=550$ нм, $T=50^\circ$, методика измерения приведена в [8, 9]). Как видно из рисунка, помутнению раствора предшествует индукционный период, длительность которого (τ) находится в обратной зависимости от M (рис. 3. кр. 1). Полученная зависимость τ от M не отражает зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера в растворе, и поэтому наличие индукционного периода невозможно объяснить только чувствительностью измерительного прибора. В пользу такого вывода говорит и тот факт, что в довольно большом интервале изменения M (от 2,4 до 0,6%) полимеризация протекает очень быстро с примерно одинаковой скоростью (рис. 2, кр. 1—3).

Кривая 2 рис. 3 соответствует зависимости молекулярной массы (MM) полимера от M . MM определялись вискозиметрическим методом из раствора ПВА в хлороформе. Полученный результат показывает довольно сильное влияние M на MM , что позволяет судить о малой вероятности реакции передачи цепи на мономер. Этот результат согласуется и с численным расчетом с использованием имеющихся в литературе значений констант реакций роста (K_p), обрыва (K_0) и передачи цепи на мономер (K_n): для ВА $K_0 \approx 10^8$ л/моль·с [10], $K_p \approx 2 \cdot 10^3$ л/моль·с и $K_p/K_n \approx 10^4$ [3].

Если исходить из стационарности радикальных реакций, то n (стационарная концентрация радикалов) будет равна 10^{-9} моль/л; константа термического распада ПК (K_1) при 50° равна $10^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$ [3], и при концентрации ПК, равной 10^{-2} моль/л,

$$\frac{K_{cl}}{K_{пМ}} \approx 1/(0,2 \text{ М}) \approx 17 \quad (1)$$

(растворимость ВА в воде примерно равна 0,3 моль/л [3]). Довольно большие значения ММ, по всей вероятности, связаны с тем обстоятельством, что после выделения полимера из фаз (при 5—10% конверсии) полимеризация протекает по эмульсионному механизму. Из-за малого количества мономера в системе ММ полимеров определялись после 50% конверсии, когда система представляла из себя латекс.

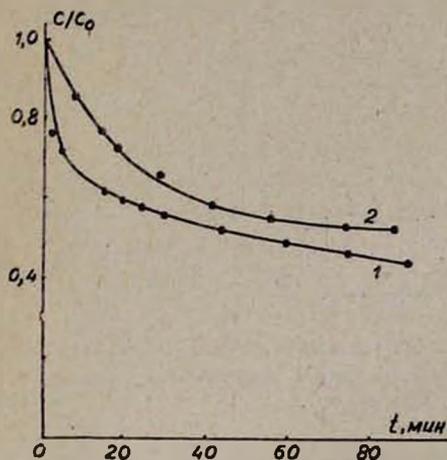


Рис. 1. Изменение относительной емкости двойного электрического слоя платинового электрода (C/C_0) во времени (t) в водном растворе персульфата калия и ВА. $T = 50^\circ\text{С}$, $f = 290 \text{ Гц}$, $U_{анн} = 4 \text{ мВ}$, $K_2S_2O_8 = 0,2\%$, 1— $M = 1,2$; 2— $M = 0,1\%$.

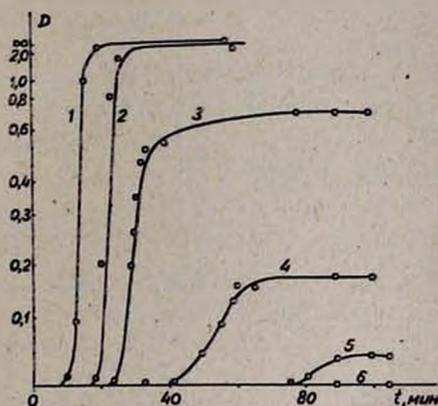


Рис. 2. Изменение оптической плотности водного раствора ВА по ходу полимеризации в воде: $M = 2,4$ (1), $1,2$ (2), $0,6$ (3), $0,3$ (4), $0,25$ (5) и $0,2\%$ (6).

Обратим теперь внимание на то, что при $M = 0,2\%$ ($0,023$ моль/л) в среде изменения оптической плотности по ходу полимеризации не происходит (время наблюдения 3 ч).

При $M = 0,023$ моль/л число мономерных звеньев (m) в растущем радикале за время его жизни (t_0) может достичь примерно 46:

$$m = K_p M t_0 \approx 46; \quad t_0 = 1/(K_0 K_1 I)^{0,5} \approx 1 \text{ с} \quad (2)$$

Чтобы найти мольную концентрацию полимерных молекул (\bar{p}) после 3 ч полимеризации, необходимо интегрировать уравнение скорости расхода мономера:

$$\frac{-d(M-x)}{dt} = K_p (K_1 I / K_0)^{0,5} (M-x), \quad (3)$$

где $(M - x)$ — концентрация мономера в данный момент времени. С пренебрежением расхода ПК интегрирование уравнения (3) и численный расчет дают следующие результаты: за 10^4 с $(M - x) = 0,019$ моль/л, $\bar{p} = x/t \approx 10^{-4}$ моль/л (t за это время уменьшается от 46 до 39).

Поливинилацетат практически не растворим в воде и, если при $\bar{p} = 10^{-4}$ моль/л и $t = 46$ полимер не выделяется из ВФ, можно думать о существенной роли концевых SO_4^- -ионных групп на поведение растущих радикалов и полимерных молекул в воде.

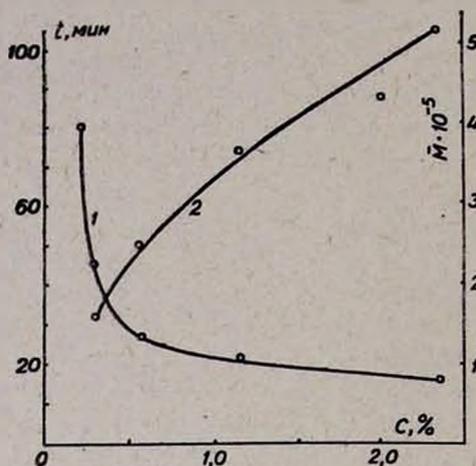


Рис. 3. 1 — Зависимость длительности индукционного периода (τ) помутнения ВФ от концентрации M в водном растворе персульфата калия. 2 — зависимость MM от M .

Можно полагать, что растущие радикалы по ходу роста успевают свернуться в глобулы, агрегация которых связана с преодолением определенного потенциального барьера и не может протекать наподобие мицеллообразования. В пользу этого говорит тот факт, что боковые полярные ацетатные группы сильно снижают дифильность растущих радикалов [11].

Полученные результаты дают основание считать, что движущей силой образования ДПФ является пересыщение среды относительно глобул полимера. Энергетический барьер фазообразования и тем самым величина пересыщения и продолжительность индукционного периода в данном случае связаны с большой отрицательной энтропией смешения полимерных молекул и снижением энтропии из-за деформации глобул при их столкновении друг с другом.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԱՃՈՂ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ
ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՑՈՒՄ

Գ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Վ. Գ. ԲՈՅԱՋՅԱՆ, Ա. Ա. ՉՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Էլեկտրաքիմիական և օպտիկական չափումների միջոցով ուսումնասիրված է կալիումի պերսուլֆատի ջրային լուծույթում վինիլացետատի պոլիմերման ժամանակ պոլիմերային ֆազի անջատման կինետիկան: Հաստատված է, որ ինտենսիվ ֆազազոյացումը սկսվում է, երբ պոլիմերային մոլեկուլների նկատմամբ սիստեմը դառնում է գերհագեցած: Ցույց է տրված ժայռային հարուցիչ և եթերային խմբերի վճռորոշ ազդեցությունը ջրային լուծույթում պոլիմերային մոլեկուլի վարքի վրա:

THE BEHAVIOUR OF THE GROWING RADICALS OF VINYL
ACETATE IN AQUEOUS POTASSIUM PERSULPHATE SOLUTIONS

G. A. MANUKIAN, V. G. BOYAJIAN, A. A. HOVHANNESIAN
and S. G. MATSOYAN

The kinetics of the polymer separation phase in an aqueous solution of potassium persulphate during the polymerization of vinyl acetate has been investigated by electrochemical and optical measurements. It has been established that an intensive formation of polymer disperse particles begins after attaining an oversaturation in the system in relation to polymer molecules. The significant role of the terminal initiating group and that of the etherial ones in polymer molecules in their colloidal behaviour in water has been designated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Napper D. H., Alexander A. E. — J. Polymer Sci., 1962, v. 61, p. 127.
2. Napper D. H., Parts A. G. — J. Polymer Sci., 1962, v. 61, p. 113.
3. Полимеризация виниловых мономеров./Под ред. Д. Хэма. — М., Химия, 1973, 312 с.
4. Fut R. M., Tsai Ch. H. — J. Polymer Sci., 1970. pt. B, vol. 8, № 10, p. 703.
5. Hangen F. K., Ugelstad J. — J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1978 vol. 16, № 8, p. 1953.
6. Моравец Г. — Макромолекулы в растворе. М., Мир, 1967, 398 с.
7. Фролов Ю. Г. — Курс коллоидной химии. М., Химия, 1982, 400 с.
8. Оганесян А. А., Бояджян В. Г., Гукасян А. В., Мацоян С. Г., Грицкова И. А. — *Праведников А. Н.* — ДАН СССР, 1985, т. 281, № 5, с. 1146.
9. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Бояджян В. Г., Мацоян С. Г. — *Арм. хим. ж.*, 1985, т. 38, № 5, с. 222—225.
10. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, 300 с.
11. Адамсон А. — Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979, 402 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1232.2 : 549.5

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ NaPO_3 С TiO_2

А. Г. АЙРАПЕТЯН, Г. С. ДАМАЗЯН, А. Л. МАНУКЯН,
Р. С. МАНУКЯН и Ю. Г. ПЕТРОСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 24 IV 1986

Целью настоящей работы является определение соединений, образующихся в системе NaPO_3 — TiO_2 .

Взаимодействие между NaPO_3 и TiO_2 изучали методами дифференциально-термического (ДТА), визуально-политермического (ВПА) и рентгенофазового (РФА) анализов. Исходными компонентами служили предварительно прокаленные при 500° NaPO_3 квалификации «х. ч.» и TiO_2 («ос. ч.»). Смеси переменного состава системы NaPO_3 — TiO_2 готовили через 5 мол.-% и отжигались при температурах на 50° ниже температур их эвтектического плавления в течение 200 ч с многократным промежуточным перетиранием. Фазовое равновесие в системе контролировали РФА.

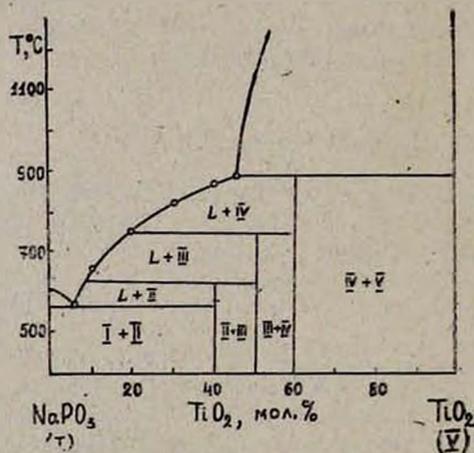


Рис. Фазовая диаграмма системы NaPO_3 — TiO_2 .

ДТА проводили на дериватографе ОД-103 системы МОМ. Скорость линейного разогрева печи 10 град/мин . Навески образцов брали в пределах 0,3 г. эталоном служил Al_2O_3 «ос. ч.». Установка для ВПА состояла из микрпечи с силитовыми нагревателями, платиновой петли с образцом, укрепленной на Pt/Pt-Rh термопаре, и микроскопа с длиннофокусным расстоянием. РФА проводили на дифрактометре «ДРОН-2,0» CuK_α .

На основании полученных данных установлено, что система перитектического типа, в которой образуются три химических соединения

составов $3\text{NaPO}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ (II), $\text{NaPO}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (III) и $2\text{NaPO}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ (IV), плавящихся инконгруэнтно при 620, 740 и 880°, соответственно (рис.). Температура эвтектического плавления равна 560°. Рентгенографические данные указанных соединений приведены в таблице.

Таблица

Рентгенографические данные соединений, образующихся
в системе $\text{NaPO}_3\text{—TiO}_2$

$3\text{NaPO}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$		$\text{NaPO}_3 \cdot \text{TiO}_2$		$2\text{NaPO}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	
$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I, I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0
5,460	7	7,690	15	8,680	20
4,890	35	6,090	10	7,160	45
4,250	5	5,220	5	6,420	25
3,550	10	4,660	20	6,090	15
3,360	14	3,400	30	4,800	17
3,290	100	3,580	100	4,340	30
3,067	5	3,260	90	4,230	30
2,723	5	3,060	27	4,120	20
2,599	8	2,930	15	3,810	85
2,974	65	2,826	40	3,660	100
2,891	5	2,768	50	3,580	40
2,562	70	2,611	30	3,390	10
2,482	15	2,495	35	3,250	20
2,280	5	2,412	10	3,110	95
2,239	25	2,303	5	3,050	25
2,183	10	2,193	20	2,924	100
2,114	7	1,927	18	2,813	45
		1,836	18	2,749	55
		1,708	10	2,650	30
		1,688	50	2,568	15
		1,629	20	2,445	30
		1,603	10	2,298	15

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 199—203 (1987 г.)

УДК 547.87

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

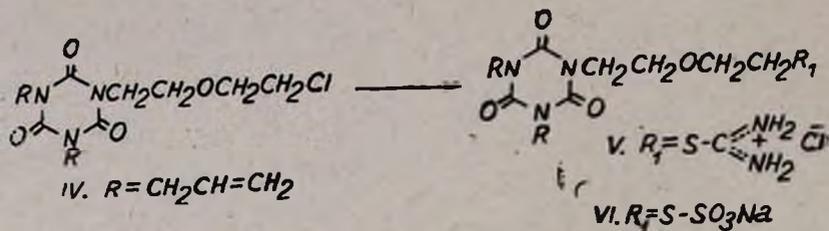
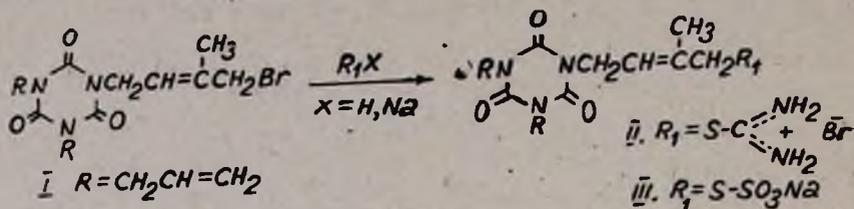
А. А. БАБАЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

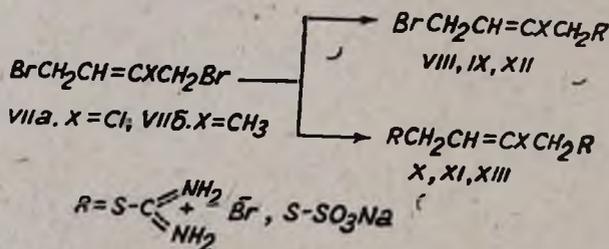
Поступило 15 V 1985

Ранее взаимодействием с тиомочевинной смеси продуктов моно- и дизамещения, полученных из 1,3-диаллилизотиоцианурата и β, β' -дихлорэтилового эфира, была получена соль тиоурония [1].

С целью синтеза сернистых производных циануровой кислоты было осуществлено взаимодействие моногалогидных производных I и IV с тиомочевинной и гипосульфитом натрия по методу работы [2].



Для выяснения влияния циануровой кислоты на биологическую активность синтезированы также модельные соединения, в которых отсутствует фрагмент циануровой кислоты. С этой целью осуществлена реакция 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена (VIIa) и 1,4-дибром-2-метил-2-бутена (VIIб) с тиомочевинной и гипосульфитом натрия. В зависимости от соотношения реагентов получены продукты моно- или дзамещения: гидробромиды 1-тиуруний-4-бром-3-хлор(метил)-2-бутенов (VIII, IX), дигидробромиды 1,4-дистиуруний-3-хлор(метил)-2-бутенов (X, XI), натриевая соль 1-тиосульфо-4-бром-3-хлор-2-бутена (XII) и динатриевая соль 1,4-дистиосульфо-2-хлор-2-бутена (XIII).



Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле.

Гидробромид 1,3-диаллил-5-(3'-метил-4'-тиоуруний-2'-бутенил)-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазина (II). Смесь 3,56 г (0,01 моля) I и 0,76 г (0,01 моля) тиомочевинны в 30 мл 50% метанола кипятят на водяной бане 15 ч [2]. После удаления растворителя к реакционной смеси

добавляют воду, нерастворившийся исходный I отфильтровывают, фильтрат упаривают досуха, образовавшийся воскоподобный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выход 3,9 г (90%), т. пл. 120°. Найдено %: С 41,9; Н 5,1; N 15,8; S 7,5. $C_{15}H_{22}N_5O_3Br$. Вычислено %: С 41,6; Н 5,1; N 16,2; S 7,4. ИК спектр, cm^{-1} : 1650—1710 (СН=СН₂, С=О), 2300—2800 (НН⁺), 3090 (=СН₂), 3180, 3380 (NH).

Натриевая соль 1,3-диаллил-5-(3'-метил-4'-тиосульфо-2'-бутенил)-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазины (III). Смесь 1,78 г (0,005 моля) I и 1,24 г (0,005 моля) пятиводного гипосульфита натрия в 30 мл 50% метанола кипятят на водяной бане 15 ч [2]. После удаления растворителя остаток обрабатывают водным этанолом, охлаждают льдом. Образовавшийся осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход 1,69 г (82%), т. пл. 150° (этанол). Найдено %: С 40,8; Н 4,5; N 10,2; Na 5,4. $C_{14}H_{18}N_3O_6S_2Na$. Вычислено %: С 40,8; Н 4,4; N 10,3; Na 5,6. ИК спектр, cm^{-1} : 1610, 1650 (СН=СН₂); 1700, 1720 (С=О), 3090 (=СН₂), 1100, 1150 (SO₂).

Гидрохлорид β-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-β'-тиоуронийдиэтилового эфира (V). Смесь 3,15 г (0,01 моля) IV и 0,76 г (0,01 моля) тиомочевинны в 25 мл метанола кипятят на водяной бане 15 ч [2]. После удаления растворителя к реакционной смеси добавляют воду, нерастворившийся исходный IV отфильтровывают. Фильтрат упаривают досуха, образовавшийся белый кристаллический продукт перекристаллизовывают из ацетона. Выход 2,5 г (64%), т. пл. 150—152° (ацетон). Найдено %: С 43,4; Н 5,6; Cl 8,1; N 17,7. $C_{14}H_{22}ClN_5O_4S$. Вычислено %: С 42,9; Н 5,6; Cl 8,1; N 17,8. ИК спектры, cm^{-1} : 1630 (СН=СН₂), 1690 (С=О), 2280—2800 (Н₂N⁺), 3090 (=СН₂), 3180—3380 (NH).

Натриевая соль β-(3,5-диаллил-2,4,6-триоксогексагидро-1,3,5-триазинил-1)-β'-тиосульфодиэтилового эфира (VI). Смесь 1,86 г (0,006 моля) IV и 1,44 г (0,006 моля) пятиводного гипосульфита натрия в 30 мл 50% метанола кипятят на водяной бане 15 ч [2]. После удаления растворителя остаток обрабатывают водным этанолом. Из фильтрата выделяют воскоподобное вещество, очищают петролейным эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе. Выход 1,7 г (69%). Найдено %: N 11,0. $C_{13}H_{18}N_3NaO_7S_2$. Вычислено %: N 10,12. ИК спектр, cm^{-1} : 1615, 1650 (СН=СН₂), 1705, 1720 (СО), 1100, 1140 (SO₂), 3085 (=СН₂).

Взаимодействие 1,4-дибром-3-хлор(метил)-2-бутенов с гипосульфитом натрия. Смесь 0,01 моля VIIa и 1,58 г (0,01 моля) гипосульфита натрия в 30 мл 50% водного метанола кипятят на водяной бане 12 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, затем перекристаллизовывают XII из водного этанола. В тех же условиях из 0,01 моля VII б и 3,16 г (0,02 моля) гипосульфита натрия получают XIII (табл.). ИК спектры, cm^{-1} : 1630—1650 (НС=СН) 1150, 1170, 1200 (SO₂).

Взаимодействие 1,4-дибром-2-хлор(метил)-2-бутенов с тиомочевинной. Смесь 0,02 моля VIIa и VIIб и 1,52 г (0,02 моля) тиомочевинны в 100 мл метанола кипятят на водяной бане 12 ч, охлаждают, осадок от-

Соедине- ние	R	R'	X
VIII	Br	$\begin{array}{c} \text{S}-\text{C} \equiv \text{NH}_2 \\ + \\ \text{Br}^- \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cl
IX	Br	.	CH ₃
X	$\begin{array}{c} \text{S}-\text{C} \equiv \text{NH}_2 \\ + \\ \text{Br}^- \\ \text{NH}_2 \end{array}$.	Cl
XI	.	.	CH ₃
XII	Br	SSO ₃ Na	Cl
XIII	SSO ₃ Na	.	Cl

Таблица

Соли $\text{RCH}_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{R}'$

Выход, %	Т. пл., °С (вода—этанол)	Найдено, %					Вычислено, %				
		C	H	S	Na	N	C	H	S	Na	N
45	185	18,9	2,7	9,8		9,1	18,5	2,8	9,8		8,6
44	220	23,4	4,2				23,7	4,0			
63	200	18,3	3,4	15,4		13,8	18,4	3,3	15,9		14,0
60	210	22,5	4,1				22,1	4,2			
51	180	14,0	1,4	21,9			15,1	1,6	21,0		
70	146	13,8	1,3	34,9	12,4		13,4	1,4	35,7	12,8	

фильтровывают, высушивают, VIII и IX перекристаллизовывают из растворителей, указанных в таблице.

Аналогично из 0,02 моля VIIa или VIIб и 3,04 г (0,04 моля) тиомочевины получают X и XI (табл.). ИК спектры, см^{-1} : 1630, 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 2350—2800 (H_2N^+).

ЛИТЕРАТУРА

1. Айрапетян А. К. — Синтез и пути применения смешанных аллилизодиазуратов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1982.
2. Бабалян А. А., Есаян I. Т., Мунггян А. В. — Арм. хим. ж., 1966. т. 19, № 1, с. 56

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 203—205 (1987 г.)

УДК 542.952.6+547.361+547.292

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ, ОТ КОНВЕРСИИ

Р. Г. МЕЛКОНЯН, С. Л. МХИТАРЯН и Г. С. АБРАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1985

Кинетика и механизм инициирования полимеризации и самой полимеризации, а также свойства полученного полимера во многом зависят от природы растворителя (разбавителя). Кроме того, по ходу полимеризации значительно изменяется вязкость среды, что существенно влияет на константы элементарных актов роста и обрыва цепей. Исходя из этого нами изучены полимеризация винилацетата и свойства полученных образцов ПВА в зависимости от конверсии в присутствии метанола, метилацетата (МА) и этилацетата ЭА. Выбор последних двух разбавителей обоснован тем, что они, во-первых, менее токсичны, во-вторых, обладают меньшим коэффициентом передачи цепи, чем метанол.

Экспериментальная часть

Очистка винилацетата (ВА), пероксида бензоила (ПБ), фенилдиэтианоламина (ФДЭА) и метанола, а также методика проведения опытов и обработка полученных результатов описаны в работах [1—4]. Использовались свежеперегнаннные МА и ЭА. Глубина полимеризации доводилась до 60—70%.

Полученные результаты и их обсуждение

Из рис. 1 следует, что в указанных разбавителях скорость полимеризации в зависимости от исходных концентраций компонентов иници-

врующей системы ПБ-ФДЭА в эквимолярном соотношении согласуется с теорией идеальной полимеризации.

$$W_p \sim \{[\text{ПБ}]_0 [\text{ФДЭА}]_0\}^{1/2} \quad (1)$$

Из этого рисунка также следует, что скорость полимеризации больше в метаноле и МА, чем в ЭА. Это обусловлено, по-видимому, либо разной эффективностью инициатора в указанных разбавителях вследствие усиления клеточного эффекта при переходе от метанола к этилацетату, в зависимости от вязкости этих разбавителей, либо уменьшением реакционной способности полимерных радикалов вследствие их специфической сольватации молекулами разбавителей.

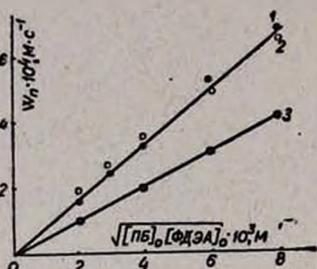


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации винилацетата от исходных концентраций бинарного инициатора ПБ-ФДЭА в эквимолярном соотношении при $t = 30 \pm 0,5^\circ\text{C}$. 1 — в CH_3OH , 2 — в МА, 3 — в ЭА.

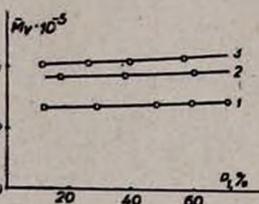


Рис. 2. Зависимость \bar{M}_v образцов ПВА от конверсии при $t = 30 \pm 0,5^\circ\text{C}$. 1 — в CH_3OH , 2 — в МА, 3 — в ЭА.

Из рис. 2 следует, что средневязкостная молекулярная масса \bar{M}_v ПВА слабо увеличивается в зависимости от глубины полимеризации. Вопреки ожиданию, эффекта Тромсдорфа не наблюдается. Численность значения \bar{M}_v образцов ПВА больше в ЭА, чем в метаноле и МА. Это различие обусловлено разностью коэффициентов передачи цепи через молекулы указанных разбавителей при $t = 60^\circ$.

$$C_{\text{пер}}(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 10^4 = 3,2 [6], \quad C_{\text{пер}}(\text{ЭА}) \cdot 10^4 = 2,6 [6].$$

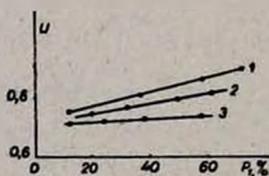


Рис. 3. Зависимость полидисперсности (U) ПВА от конверсии при $t = 30 \pm 0,5^\circ\text{C}$. 1 — в CH_3OH , 2 — в МА, 3 — в ЭА.

Из рис. 3 видно, что в зависимости от конверсии полидисперсность ПВА также увеличивается, что объясняется данными работ [5, 6]. Однако она в этилацетате меньше, чем в метаноле и МА. Данные о зави-

симости разветвленности ПВА от природы растворителя приведены в таблице.

Из таблицы следует, что разветвленность ПВА слабо уменьшается в ряду: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{MA} > \text{ЭА}$ в зависимости от природы разбавителя. По-видимому, влияние разбавителей на разветвленность ПВА обусловлено их влиянием на конформацию макромолекул.

Таблица

$$[\text{PB}]_0 = [\text{ФДЭА}]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} = \text{const}, t = 30^\circ \text{C}$$

(S)-0,98 M	P_{max} , %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	U	η
Метанол	70	2,90	0,74	0,26
Метилацетат	60	3,66	0,69	0,22
Этилацетат	63	4,15	0,63	0,20

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что варьированием концентрациями компонентов иницирующей системы и температурой, а также выбором подходящего разбавителя можно регулировать \bar{M}_v , полидисперсность и разветвленность ПВА.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бейлерян Н. М., Мелконян Р. Г., Чалтыкян О. А. — Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 2, с. 25.
2. Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А. — ДАН Арм. ССР, 1962, т. 34, с. 201.
3. Мелконян Р. Г., Мхитарян С. Л., Мармарян Г. А., Григорян Д. Д. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 2, с. 128.
4. Мелконян Р. Г., Мхитарян С. Л., Абрамян Г. С. — Уч. зап., ЕГУ, 1986, № 2, с. 104.
5. Morimoto G. — Unpublished results, as reported in J. Reil., 1971, vol. 59, p. 480.
6. Matsumoto M., Maeda M. — Kubunishi Kagaku., 1957, vol. 14, d. 582.

Ա.Յարգանական Բիմիա

Միրզայան Գ. Տ., Կաստանյան Կ. Ա., Զուլաւմյան Ն. Հ., Սայամյան Է. Ա. — Բարձրաօրէնկանդային հիգրասացիւթիւնի հիգրասացիւթիւնի սինթէզը	166
Դամազյան Գ. Ս., Հայրապետյան Ա. Գ., Մանուկյան Ա. Լ. — Ֆոսֆորի համա- բաղադրուանները ուսումնասիրութիւնը $KPO_3 - K_4P_2O_7 - TiO_2$ համա- կարգում	164
Հակոբյան Ռ. Ն., Սիրազեղյան Ս. Ն. — Արատուծուածը հակահոս զործողութիւն ավտոկլիմայի համար	168

Օրգանական Բիմիա

Ղարիբյան Կ. Մ., Հարությունյան Ն. Ս., Յատիկյան Ա. Ս., Թոսունյան Հ. Հ., Վարդանյան Ս. Հ. — 1-(N-3',3'-զիմեթիլաւարտհիգրո-4'-պիքանիլ)ամինո- 2-(4'-օքսի-3'-տեղակալիւթիւնի ֆենիլ)-2-էթանոլներ	173
Օհանյան Գ. Բ., Ստեփանյան Ա. Ն., Փանոսյան Հ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհա- ղեցած միացութիւնների սեպտիկները: CXXXII. Յիլլոզըրոպանի անոնո- յալներ 3,3,6-տրիթրո-4,6-հեքսազիտիլային թթուների հիման վրա	177
Որսկանյան Ս. Ա., Զորանյան Ժ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհաղեցած միացութիւն- ների սեպտիկները: CXLI. Ռեզիտուկիտիլ ուղի ղեպի շնորհիւ հար- բինոլները և անիտրոպիտիլները. Կեզեակների ֆերմոնների՝ ամիտիլի և քլոստիլի սինթէզը	181
Սահարյան Է. Վ., Գրիգորյան Գ. Վ., Աղբալյան Ս. Գ. — Դ-Արիլ-Դ-Ե-տրիլ-5-օք- սոպիրոլիտիլիտիլ-4-կարալաթթի և կրստոնաթթի լակտոնների և ամիդ- ների սինթէզը	180
Մանուկյան Գ. Ա., Բոյաջյան Վ. Գ., Հովհաննիսյան Ա. Ա., Մալոյան Ս. Գ. — Վի- նիլացետատի անոլ սպիրիտների վարքը կալիումի պերուլֆատի ջրային լուծուիթում	183

Կարճ հազորգումներ

Հայրապետյան Ա. Գ., Դամազյան Գ. Ս., Մանուկյան Ա. Լ., Մանուկյան Ռ. Ա., Գետրոսյան Յու. Գ. — $NaPO_3$ և TiO_2 փոխազդեցութիւնն ուսումնասիրու- թիւնը	188
Բաբայան Ա. Հ., Նսայան Հ. Տ. — Յիանուրաթթի ծծմբային անոնոյալների սինթէզ	190
Մելիքոյան Ռ. Գ., Մխիթարյան Ս. Լ., Աբրահամյան Գ. Ս. — Տարբեր նստացու- ցիչների ներկայութեամբ զինիլացետատի պոլիմերացմամբ ստացված պո- լիվինիլացետատի մի քանի հատկութիւնների փոխարկման աստիճանից կախվածութիւնն ուսումնասիրութիւնը	203

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Неорганическая химия

<i>Мирзоян Г. Т., Костанян К. А., Зудумян Н. О., Саямян Э. А.</i> — Синтез высококремнеземистых гидратированных силикатов	145
<i>Дамазян Г. С., Айрапетян А. Г., Манукян А. Л.</i> — Исследование фазовых равновесий в системе $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$	164
<i>Акопян Р. Е., Сирадегян С. Е.</i> — Выщелачивание в автоклавах противотоочного действия	168

Органическая химия

<i>Гарибян К. М., Арутюнян Н. С., Цатинян А. С., Тосунян А. О., Вартамян С. А.</i> — Синтез 1-(N-2',2'-диметилтетрагидро-4'-пиранил)амино-2-(4"-окси-3"-замещенных фенил)этанолов-2	172
<i>Огамян Г. Б., Степанян А. Н., Пакосян Г. А., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. СХХХII. Производные циклопропана на основе эфиров 2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновых кислот	177
<i>Ворсканян С. А., Чобачян Ж. А., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. СХLI. Региоселективный путь к непредельным карбинолам и углеводородам. Синтез амитинола и ипсенола—феромонов короседов	181
<i>Сафарян Э. В., Григорян Г. В., Агбалян С. Г.</i> — Синтез лактонов и амидов γ -арил- γ -[2-арил-5-оксопирролинилиден-4]масляных и кротоновых кислот	189
<i>Манукян Г. А., Бояджян В. Г., Оганесян А. А., Мацоян С. Г.</i> — Поведение растущих радикалов винилацетата в водном растворе персульфата калия	193

Краткие сообщения

<i>Айрапетян А. Г., Дамазян Г. С., Манукян А. Л., Манукян Р. С., Петросян Ю. Г.</i> — Изучение взаимодействия $NaPO_3$ с TiO_2	198
<i>Бабаян А. А., Есаян Г. Т.</i> — Синтез сернистых производных циануровой кислоты	199
<i>Мелконян Р. Г., Мхитарян С. Л., Абрамян Г. С.</i> — Изучение зависимости некоторых свойств полявинилацетата, полученного золимеризацией винилацетата в присутствии различных разбавителей, от конверсии	203

CONTENTS

Inorganic Chemistry

<i>Mirzoyan G. T., Kostanian K. A., Zulumtan N. H., Sayamlan E. A.</i> — Synthesis of Highmodulus Hydrates of Silicates	145
<i>Damazian G. S., Hayrapettian A. G., Manuklan A. L.</i> — Phase Equilibrium Study in $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ System	164
<i>Hakopian R. Ye., Stradeghtan S. Ys.</i> — A Study of the Alkalizing out Process in a Counter-Flow Autoclave	168

Organic Chemistry

<i>Gharibian K. M., Harutyunyan N. S., Tsatninan A. S., Tossuntan H. H., Vartanian S. H.</i> — Synthesis of 1-(2,2'-Dimethyltetrahydro-4'-Pyranyl)-Amino-2-(4°-Oxy-3°-Substituted)-2-Ethanols	172
<i>Ohanian G. B., Stepanian A. N., Panossian H. A., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CXXXII. The Derivatives of Cyclopropane on the Basis of the Esters of 2,2,6-Trichloro-4,5-Hexadienic Acids	177
<i>Vorskanyan S. A., Chobanian Zh. A., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. CXLI. The Regioselective Way to Unsaturated Carbinols and Hydrocarbons. Syntheses of Amitinol and Ipsenol-Pheromones of „Ips Confusus“	181
<i>Safarian E. V., Grigorian G. V., Aghbalian S. G.</i> — Synthesis of γ -Aryl- γ -[2-Aryl-5-Oxopyrrolinyliden-4]Butyric and Crotonic Acids	189
<i>Manuklan G. A., Boyajian V. G., Hovhannesian A. A., Matsoyan S. G.</i> — The Behaviour of the Crowing Radicals of Vinyl Acetate in Aqueous Potassium Persulphate Solutions	193

Short Communications

<i>Hayrapettian A. G., Damazian G. S., Manuklan A. L., Manuklan R. A., Petrossian Yu. G.</i> — A Study of Interaction Between $NaPO_3$ and TiO_2	198
<i>Babayan A. H., Yessayan H. T.</i> — Synthesis of Sulphoderivatives of Cyanuric Acid	199
<i>Melkonian R. G., Mkhitarian S. L., Abrahamian G. S.</i> — Investigations of Some Properties of Polyvinylacetate Obtained in Various Media by Polymerization of Vinylacetate as a Function of Conversion	203