

POTENTIALS OF INTERNAL ROTATION OF AMINO- AND HYDROXY-GROUPS IN CYCLOHEXENONE SYSTEMS

A. V. MKHITARIAN, N. Sh. MAILIAN, V. F. MOROSOV, Sh. A. HAYRIAN
and A. A. AVETISSIAN

Empirical potential functions describing the internal rotation around C—N and C—O bonds in substituted cyclohexenones have been put forward. The parameters of those functions have been determined taking into account the results of quantum chemical calculations of 3-amino- and 3-hydroxycyclohexen-2-ones-1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мхитарян А. В., Маилян Н. Ш., Морозов В. Ф., Айрян Ш. А., Аветисян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 539.
2. Yamada Kazutoshi, Kohmoto Shigeo, Yamazaki Michio, Liad Hitorada — J. Fac. Eng. Chiba Univ., 1974, vol. 26, № 49, p. 125.
3. Полозов Р. В. — Метод полуэмпирического силового поля в конформационном анализе биополимеров. М., Наука, 1981, с. 71.
4. Radom L., Hefre W. J., Popt J. A. — J. Am. Chem., Soc. 1972, v. 94, p. 2371.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 48—52 (1990 г.)

УДК 541.095

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИАЦЕТИЛЕНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА

А. А. МАТНИШЯН, Э. Р. АРАКЕЛОВА, А. С. ВАГАНСАРЯН,
А. Н. АВАКЯН и А. А. МХИТАРЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван
Ереванский зоотехническо-ветеринарный институт

Поступило 26 IV 1988

Изучено влияние высоких давлений и деформации сдвига на структурные изменения в *цис*-полиацетилене. Показано, что при комнатной температуре и давлении порядка 17 кбар происходит значительная *цис-транс*-изомеризация полиацетилена. При сочетании давления с деформацией сдвига от 5 до 100° наблюдается искажение структуры полиацетилена с появлением на дифрактограммах рефлексов, характерных для структуры графита и алмаза. При давлениях порядка 50 кбар и температурах от 150 до 1200° происходит полная графитация полиацетилена и появляются слабые рефлексы, характерные для структуры алмаза.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Одним из перспективных направлений получения новых материалов является графитация органических, в частности, углеродных волокон, которая происходит при 2000—3000°.

В настоящее время известно, что использование высокого давления в сочетании с деформацией сдвига позволяет значительно ускорять фазовые и химические превращения в твердых телах, которые протекают при относительно низкой температуре [1—3].

Так, например, в полициклических ароматических углеводородах воздействие высоких давлений с деформацией сдвига приводит к образованию более высокомолекулярных соединений [3].

Целью настоящей работы являлось изучение структурных изменений в *цис*-полиацетилене под воздействием высоких давлений и деформации сдвига. Рентгенографическое изучение образцов полиацетилена, подвергнутых давлению 5—17 кбар за 1,5 мин при комнатной температуре на «наковальнях» Бриджмена, показывает их значительную *цис-транс*-изомеризацию по появлению на дифрактограммах рефлекса $2\theta = 24,0^\circ$ ($d_{110} = 3,70 \text{ \AA}$, рис. 1 а) и полос поглощения в ИК спектрах в областях 1015, 1230 и 3015 см^{-1} , характерных для *транс*-изомера [4—6]. При проведении экспериментов с образцами, содержащими порядка 10% воды, они взрываются; при этом на дифрактограммах, в отличие от безводных образцов, появляются рефлексы графита $2\theta = 26,5^\circ$ ($d = 3,36 \text{ \AA}$, рис. 1 б) [7], в ИК спектрах—полосы поглощения $1680, 1720 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о наличии карбо-нильной группы.

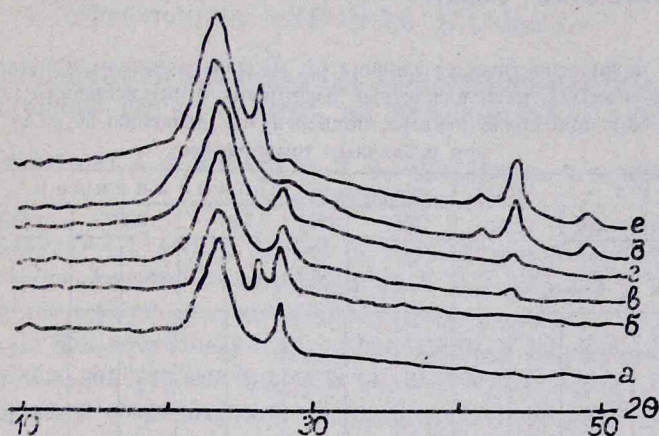


Рис. Дифрактограммы поликристаллических образцов полиацетилена, подвергнутых давлению (P , кбар) в сочетании с деформацией сдвига (θ°): а) $P=9$, $\theta=0$; б) $P=5$, $\theta=0$, H_2O ; в) $P=17$, $\theta=5$; г) $P=17$; $\theta=10$; д) $P=17$, $\theta=30$; е) $P=17$, $\theta=100$.

Известно, что диффузия кислорода в углеродсодержащие полимеры помогает процессу графитации [8]. Это явление представляется нам интересным еще и тем, что исходя из уравнения состояния авторами работы [9] было рассчитано равновесное давление полиморфного превращения графит-алмаз при 25° и теоретически доказано, что равновесный переход может происходить при давлениях 15,7 кбар, хотя ранее экспериментально было доказано, что превращение графита в алмаз осуществляется при давлениях от 55 до 100 кбар и температурах от 1200 до 1400° [10].

Рентгенографический анализ образцов полиацетилена, подвергнутых воздействию давления 17 кбар со сдвигом от 5 — 100° при комнатной температуре, показал, что происходит искажение структуры полиацетилена, о чем свидетельствует уширение рефлекса полиаце-

тилена (d_{200} , d_{110}), размер кристаллита в этой области падает от 100 до 40 Å, появляются рефлексы графитовой и, по-видимому, алмазной структур (рис. 1) [7, 11]. При угле сдвига 5° наблюдаются рефлексы полиацетилена и гексагональной модификации графита, а при 10° присутствует и рефлекс, относящийся к ромбоэдрической структуре последнего. Уже при сдвигах $30-100^\circ$ на дифрактограммах выявляется, в основном, ромбоэдрическая модификация графита, о чем свидетельствует интенсивный рефлекс $2\theta = 43,0^\circ$ с межплоскостным расстоянием $d_{101} = 2,10 \text{ Å}$. Кроме того, на дифрактограммах обнаружен рефлекс $2\theta = 41,4^\circ$ ($d_{100} = 2,18 \text{ Å}$, рис. 1 д, 1 е), который можно приписать гексагональной структуре алмаза [11].

Дальнейшие исследования были связаны с изучением структурных изменений в полиацетиле под влиянием температуры при постоянном давлении 50 кбар. Рентгенографическое исследование структуры полиацетилена после воздействия давления при 150° показало, что происходит почти полная *цис-транс*-изомеризация полиацетилена [4, 5] с появлением рефлекса, характерного для графитовой структуры ($d_{002} = 3,39 \text{ Å}$, табл.).

Таблица

Основные межплоскостные расстояния (d , Å) для различных кристаллических форм углерода, межплоскостные расстояния и интенсивности (J , %) образцов полиацетилена, подвергнутых давлению 50 кбар при различных температурах

Графит				Алмаз		Полиацетилен										
гекс.		ромбэдр.		гекс.		150°		400°	700°		900°		1200°		1400°	
<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>	<i>d</i>	<i>J</i>
002	3,37	003	3,35	100	2,18	3,71	100									
100	2,13	101	2,09	002	2,06	3,39	43	3,37	3,36	100	3,35	100	3,37	100	3,36	100
101	2,04	012	1,96	101	1,93				2,04	15	2,09	8	2,18	2	2,19	1
102	1,80	006	1,67	102	1,10				1,98	10	1,98	10	2,10	3	2,10	1
004	1,68	0,15	1,47						1,67	12	1,81	13	2,04	2	2,04	3
103	1,54												1,98	11	1,98	5
													1,81	5	1,81	3
													1,68	7	1,68	14
													1,50	1		
													1,47	1		

При дальнейшем повышении температуры до 400° рефлексы полиацетилена практически не обнаружены на дифрактограммах, а присутствуют рефлексы, характерные для гексагональной структуры графита (табл.) [7], интенсивность которых растет с ростом температуры струбины. При 1200° происходит полная графитация полиацетилена и на дифрактограммах присутствуют рефлексы, которые можно отнести к гексагональной структуре алмаза ($d_{100} = 2,19 \text{ Å}$, $d_{102} = 1,50 \text{ Å}$) (табл.) [11]. В пределах $1200-1400^\circ$ наблюдается некоторое снижение интенсивности указанных рефлексов.

Таким образом, нами доказана возможность графитации полиацетилена при относительно низких температурах при воздействии высоких давлений и деформации сдвига.

Экспериментальная часть

Образцы полиацетилена в виде порошков и таблеток, полученных по методике [12], помещали в ячейку из пластичного литографского камня, которую загружали в струбину. Давление поднималось до 50 кбар в течение 1,5—2 мин, затем образцы очищались от остатков литографского камня, слюды или графита. Нагрев образцов до 1400° проводили электрическим током, подаваемым на струбину. Исследования проводились на промышленных прессах марки ДО-137, ДО-138, ДО-040, ДО-043 до давлений 500—2000 т на камере высокого давления типа «чечевицы», а также на наковальнях Бриджмена [1]. Рентгенографические исследования образцов полиацетилена, подвергнутых воздействию высоких давлений и деформации сдвига, проведены на дифрактометре «ДРОН-2,0 (λ СиK α)».

ՀԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊՈԼԻԱՅԵՏԻԼԵՆՈՒՄ ԲԱՐՁՐ ՃՆՇՄԱՆ ԵՎ ԴԵՖՈՐՄԱՑԻԱՅԻ ՇԵՂՄԱՆ ՏԱԿ

Հ. Ա. ՄԱՏԻՇՅԱՆ, Է. Ռ. ԱՐԱՔԵԼՈՎԱ, Ա. Ս. ՎԱՀԱՆՍԱՐՅԱՆ, Ա. Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ
Լ Ա. Ա. ՄԽԻՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բարձր ճնշման և դեֆորմացիայի շեղման ազդեցությունը ցիս-պոլիացետիլենի կառուցվածքի վրա: Ապացուցված է, որ 17 կբար ճնշման տակ սենյակային ջերմաստիճանում տեղի է ունենում պոլիացետիլենում նկատելի ցիս-տրանս-իզոմերիզացիա: Ճնշման բացակայության ժամանակ դեֆորմացիոն շեղման դեպքում 5—100° նկատվում է պոլիացետիլենի կառուցվածքի փոփոխություն, բնութագրական գրաֆիտի և ալմաստի համար, որը հրեում է դիֆրակտոգրամայի ռեֆլեքսներում: 50 կբար ճնշման և 150 մինչև 1200° ժամանակ տեղի է ունենում պոլիացետիլենի լրիվ գրաֆիտացիա և հայտնվում են դիֆրակտոգրամայի վրա թույլ ռեֆլեքսներ, որոնք բնութագրում են ալմաստի կառուցվածքը:

THE STUDY OF STRUCTURAL DISTORTION IN POLYACETYLENE UNDER HIGH PRESSURE AND SHEAR DEFORMATION

H. A. MANTASHIAN, E. R. ARAKELOVA, A. S. VAHANSARIAN,
A. N. AVAGIAN and A. A. MKHITARIAN

The effect of high pressure and shear deformation on polyacetylene has been studied. It has been shown that under a pressure of 17 kbar and at room temperature polyacetylene undergoes a considerable cis-trans isomerization. In the absence of pressure, at 50°—100°, under the influence of shear deformation the structurization of polyacetylene takes place, proved by the reflexes emerged on the diffractograms attributed to graphite and diamond. Under 50 bar and at 150°—1200° polyacetylene is completely graphitized, and weak reflexes of diamond appear on the diffractogram.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ениколопян Н. С. — Проблемы химической кинетики, М., Наука, 1979, 328 с.
2. Петров А. А., Гоникберг М. Г., Анели Дж. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 3, с. 486.
3. Верецагин Л. Ф., Зубова Е. В. — ДАН СССР, 1960, т. 134, № 4, с. 784.
4. Chieu F. C. W., Rarust F. E. — Macromolecules, 1982, v. 15, № 4, p. 1012.
5. Robin P., Pouget J. P., Cocues R., Gibson H. W., Epstein A. J. — J. de Physique, 1983, v. 4, № 6, p. 63.
6. Terlemeslan L., Mihallov M. — Macromolec. Chem. Rapid Commun, 1982, v. 3, № 9, p. 617.
7. X-ray diffraction date cards, ASTM. 6—675, 12—212, 13—148.
8. Сиренко Г. А., Сви́дeрский В. П., Герасимов В. Д., Никонов В. З. — Антифрикционные термостойкие полимеры. Киев, Техника, 1978, с. 91.
9. Neveln V., Riter J. R. — Jr.-Carbon, 1977, v. 15, № 40, p. 121.
10. Bovenkerk H. P., Bundy E. P., Ha J. H. J., Strong H. M., Wentorf R. H. — Nature, 1959, v. 184, p. 1094.
11. Жорин В. А., Кушнирев М. Я., Шашкин Д. П., Нагорный В. Г., Ениколопян Н. С. — ДАН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 665.
12. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 465.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 52—57 (1990 г.)

УДК 541.138:542.952

АНОДНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ТРИАКРИЛОИЛГЕКСАГИДРО-симм-ТРИАЗИНА НА СТАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

К. С. МАРГАРЯН, С. А. САРГИСЯН, В. К. ПЫЖОВ,
А. А. ДАНИЕЛЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 X 1988

Методом электрохимической инициированной полимеризации на стальном аноде получено трехмерное полимерное покрытие на основе акриловой кислоты и триакрилоилгексагидро-симм-триази́на. Исследовано влияние основных факторов электролиза на толщину и удельную массу и приведены физико-механические характеристики синтезированных полимерных покрытий.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Электрохимическое нанесение полимерных покрытий применяют при создании антикоррозионных, антифрикционных покрытий, а также в радиотехнике и электронике [1, 2]. Метод электрохимической сополимеризации позволяет получать сверхтонкие полимерные покрытия (ПП), широко варьировать их поверхностными свойствами, составом и строением, включать в их состав различные катализаторы и биологически активные соединения. Среди этих систем особый теоретический и практический интерес представляют композиции, в которых растворителем является вода. В связи со сказанным целью настоящей работы являлось исследование возможности синтеза ПП на основе системы акриловая кислота (АК)—триакрилоилгексагидро-