

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ  
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Գ. Հ. Գրիգորյան, Մ. Հ. Իսկուկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Լ. Ա. Հա-  
կոբյան, Հ. Ա. Մատենիշյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան,  
Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Վ. Ֆ. Միրզոյան, Ա. Բ. Նալ-  
բանդյան (գլխ. խմբագիր), Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Ա. Ցևր-Պանիկյան (պատ. քաղաքագր)

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, И. А. Варданян, С. А. Вартамян, Г. О. Григорян,  
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), Э. А. Маркарян, Г. Т. Мар-  
тиросян, А. А. Матнишян, С. Г. Мацоян (зам. глав. редактора),  
Ф. В. Мирзоян, А. Б. Налбандян (глав. редактор),  
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.741.422

### КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА—ТРЕТИЧНЫЕ АМИНОСПИРТЫ В РАСТВОРЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Б. М. СОГОМОНЯН и Г. С. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 XI 1983

Показано, что иницирующие окислительно-восстановительные системы пероксид бензоила (ПБ)—фенилдиэтанолламин (ФДЭоЛА), ПБ—этилдиэтанолламин (ЭДЭоЛА) и ПБ диэтилэтанолламин (ДЭЭоЛА) в отличие от системы ПБ—триэтанолламин (ТЭоЛА) не вызывают отклонений от кинетики «идеальной» полимеризации. Рассчитаны кинетические параметры.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 1.

В [1] было выяснено, что скорость полимеризации акрилонитрила (АН) в растворе диметилформамида, иницированной системой ПБ—ТЭоЛА, не описывается классическим уравнением. При этом на стадии иницирования не наблюдается никаких аномалий. Следовало выяснить, является ли отклонение от «идеальной» кинетики явлением общим для всех третичных аминов или оно специфично для ТЭоЛА.

В данной работе в паре с ПБ исследованы три третичных аминоспирта—ЭДЭоЛА, ДЭЭоЛА и ФДЭоЛА.

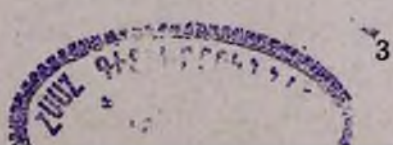
#### Экспериментальная часть

Кинетика полимеризации изучалась dilatометрически. Опыты показали, что уравнение скорости полимеризации для всех трех инициаторов имеет вид:

$$W_{\text{пм}} = K_{\text{эф}} [\text{ПБ}]^{0,5} [\text{А}]^{0,5} [\text{АН}] \quad (1)$$

Правомочность уравнения (1) для ФДЭоЛА продемонстрирована на рис. 1.

Здесь приведены данные эксперимента пяти серий опытов, отличающихся друг от друга соотношением исходных концентраций реагентов. Поскольку в [1] порядок по мономеру был переменным и зависел от соотношения исходных концентраций компонентов инициатора, нами на примере одной системы—ПБ+ФДЭоЛА—определен порядок по АН как при равных концентрациях пероксида и амина, так и при избытке каждого из компонентов. Во всех случаях уравнение (1) имеет силу. Максимальная концентрация мономера, использованная нами, составляет 5,5—6,0 моль/л, т. к. дальнейшее увеличение ее нарушает гомогенность системы.



На основании уравнения (1) можно было ожидать, что инициирование протекает по бимолекулярному механизму и описывается уравнением второго порядка. Акт инициирования исследовался методом ингибирования dilatометрически для всех трех систем, а также методом ЭПР для системы ПБ—ФДЭолА. Ингибитором служил стабильный радикал—2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил ( $RNO\cdot$ ). Второй порядок инициирования подтвердился (рис. 2). Аналогичный результат получен также для ЭДЭолА и ДЭолА.

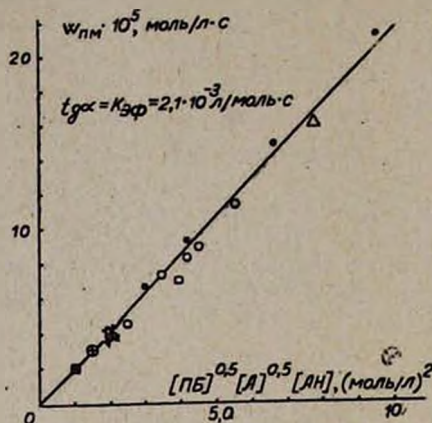


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от концентраций реагентов (моль/л) в различных сериях опытов:

- [ПБ]=0.02, [АН]=1.5, [ФДЭолА]=0.01–0.20,
- × [ФДЭолА]=0.01, [АН]=1.5, [ПБ]=0.005–0.020;
- [ПБ]=0.01, [ФДЭолА]=0.01, [АН]=1.5–5.5;
- △ [ПБ]=0.02, [ФДЭолА]=0.01, [АН]=1.5–5.5;
- [ПБ]=0.005, [ФДЭолА]=0.01, [АН]=1.5–5.5.

Показано также, что скорость инициирования не зависит от концентрации мономера. Данные для ФДЭолА приведены в табл. 1, а для ЭДЭолА—на рис. 3.

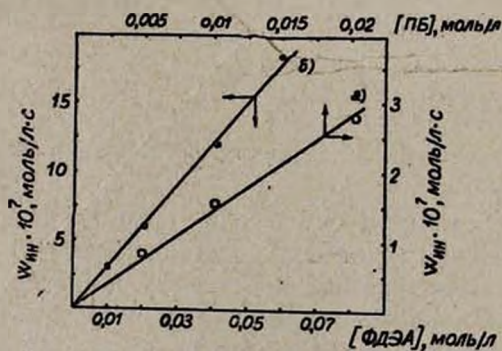


Рис. 2. Зависимость скорости инициирования от концентрации инициатора:  $t=25^\circ\text{C}$  [АН]=1.5 моль/л. а — [ФДЭолА]=0.01, б — [ПБ]=0.01 моль/л.

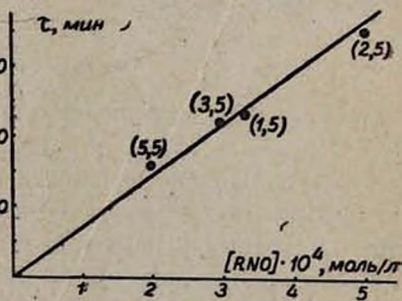


Рис. 3. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора при разных концентрациях мономера  $t=40^\circ\text{C}$ , [ПБ]=0.0135 моль/л, [ЭДЭолА]=0.02 моль/л.

Из табл. 1 следует также, что константы иницирования, определенные двумя методами, удовлетворительно совпадают.

Таблица

$t=25^{\circ}\text{C}$   $[\text{ПБ}]=[\text{ФДЭоЛА}]=0,01 \text{ моль/л}$

| $[\text{АН}], \text{ моль/л}$                                   | 1,5                                                | 2,5  | 3,5  | 5,5  | 5,5  |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------|------|------|------|
| $\bar{W}_{\text{ин}} \cdot 10^7, \text{ моль/л} \cdot \text{с}$ | 1,50                                               | 1,47 | 1,53 | 1,52 | 1,48 |
| $K_{\text{ин}} (\text{дмлт})$                                   | $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ |      |      |      |      |
| $K_{\text{ин}} (\text{ЭПР})$                                    | $1,48 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ |      |      |      |      |

Для трех инициаторов выведена зависимость константы скорости иницирования от температуры ( $t=35-50^{\circ}$  для ЭДЭоЛА и ДЭЭоЛА,  $t=20-40^{\circ}$  для ФДЭоЛА), выражающаяся следующими уравнениями:

$$K_{\text{ин}} = (3,80 \pm 0,02) \cdot 10^{11} \exp(-19640 \pm 30/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{с} \quad \text{ФДЭоЛА}$$

$$K_{\text{ин}} = (5,9 \pm 0,3) \cdot 10^9 \exp(-18800 \pm 600/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{с} \quad \text{ДЭЭоЛА}$$

$$K_{\text{ин}} = (2,80 \pm 0,03) \cdot 10^7 \exp(-15500 \pm 500/RT) \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad \text{ЭДЭоЛА}$$

Таким образом, кинетическое поведение взятых трех аминоспиртов принципиально отличается от ТЭоЛА.

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԲԵՆԶՈԻԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴ-ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏ

ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՑՅՈՒՄ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆԻԱՆ և Գ. Ս. ՍԻՄՈՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ բենզոիլի պերօքսիդ-ֆրեզոլ, էթիլօլ, Դէէօլ, օքսիդա-վերականգնիչ հարուցող համակարգը, ի տարբերություն բենզոիլի պերօքսիդ-տրիէթանոլամին համակարգերը, առաջ չեն բերում շեղումներ «իդեալական» պոլիմերացումից: Հաշվված են պրոցեսի կինետիկական պարամետրեր:

## THE KINETICS OF ACRYLONITRILE POLYMERIZATION INITIATED WITH BENZOYL PEROXIDE—*tert.* AMINOALKOHOL SYSTEMS IN DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

B. M. SOGHOMONIAN and G. S. SIMONIAN

It has been shown that the benzoyl peroxide—phenyldiethanol, ethyl-diethanol—diethylethanolamines oxidizing-reducing initiating systems, contrary to that of benzoyl peroxide—triethanolamine, do not lead to deviations from "ideal" polymerization. Kinetic parameters have been calculated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Г. С. Симонян, Химия и химическая технология, Межвуз. сб. науч. тр., 2, 50 (1983), Ереван.

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.11.01

## ГЕРМАНАТНЫЕ СТЕКЛА

К. А. КОСТАНЫН, А. Д. АКОПЯН и В. Г. ДЖАВАДЯН

## 1. В в е д е н и е

Под германатными стеклами обычно подразумевают стекла, в которых основным стеклообразующим окислом является двуокись германия— $\text{GeO}_2$ , подобно тому, как в силикатных— $\text{SiO}_2$ , боратных— $\text{B}_2\text{O}_3$  и т. д. Ввиду высокой стоимости германия и его соединений двуокись германия в составах массовых стекол не применяется. Однако благодаря ряду ценных свойств, которые придает стеклу двуокись германия, ее используют для получения специальных стекол: пропускающих ИК лучи, стекол с высокими оптическими показателями [1] и др.

Германатные стекла оказались интересным объектом изучения из-за особого хода кривых физико-химических свойств, интерпретированного с точки зрения изменения координации германия [2]. Это стало основной теоретической предпосылкой при дальнейших исследованиях германатных стекол.

Несмотря на значительное число исследований по германатным стеклам, в литературе нет соответствующих обобщающих работ. Целью настоящего обзора является частичное восполнение этого пробела на основании, главным образом, собственных работ. Здесь же отметим, что в открытии «германатной аномалии» и в дальнейших исследованиях германатных стекол ведущая роль принадлежит советским ученым.

## 2. Кристаллическая двуокись германия

Согласно классической гольдшмидтовской кристаллохимии, двуокись германия является типичным стеклообразователем с четверной координацией атома германия по кислороду (отношение  $R_{\text{K}}/R_{\text{A}} = 0,41/1,36 = 0,32$ , что соответствует тетраэдрическому окружению атомов германия атомами кислорода). Однако, принимая во внимание и значительную долю ковалентной связи между германием и кислородом, применение кристаллохимических закономерностей к германатам можно считать условным. Необходимо учитывать особенности химической связи между германием и кислородом, обусловленные электронной конфигурацией атома германия (внешняя электронная оболочка  $3d^{10} 4s^2 4p^3$ ), предопределяющей  $sp^3$ -гибридизацию с тетраэдрически направленными связями. При этом можно предположить также и  $sp^3d^2$ -гибридизацию, чему будет соответствовать октаэдрическое окружение германия с координационным числом 6 [3]. Отметим, что шестерная координация для германия предпочтительна при применении значений ион-

ных радиусов по Аренсу, согласно которому, ионный радиус германия равен 0,53 Å; тогда  $R_K/R_A = 0,53/1,36 = 0,39$ , что находится близко к границе предельного соотношения ионных радиусов (0,41), когда происходит изменение координационного числа от 4 к 6.

Четырех- и шестикординационные состояния атомов германия известны в его различных кислородных соединениях и, прежде всего, в двуокиси германия  $\text{GeO}_2$ . Последняя известна в шести модификациях, из которых пять—кристаллические (две кварцеподобные— $\alpha$  и  $\beta$ , рутилоподобная [4], кристобалитовая [5], халцедоновая [6]) и одна стеклообразная [7]. Диаграмма состояния двуокиси германия изучена недостаточно. Известные из литературы в диаграмме модификационных превращений [4] кристобалитовая и халцедоноподобная формы отсутствуют, условия их устойчивости неизвестны. При обычных условиях синтеза двуокиси германия образуется ее кварцеподобная форма, которая из-за частичного растворения в воде называется также растворимой формой. В отличие от кремнезема, у которого рутилоподобная модификация (стишовит) неустойчива, у двуокиси германия рутилоподобная модификация (нерастворимая), в которой германий находится в шестерной координации, устойчива, и переход ее в кварцеподобную форму носит эндотермический характер [8]. В работе [9] отмечено отсутствие спектра комбинационного рассеяния у рутилоподобной модификации двуокиси германия, что объяснено преимущественно ионным характером связи  $\text{Ge—O}$ .

В большинстве кислородных соединений германий выступает как аналог кремния с координационным числом четыре [8], хотя известны соединения, в которых германий выступает одновременно с двумя координационными числами—4 и 6 [10].

### 3. Стеклообразная двуокись германия

Двуокись германия при плавлении образует довольно вязкий расплав, который при охлаждении легко образует стекло с весьма слабой склонностью к кристаллизации. Как показывают ИК спектры, стеклообразная  $\text{GeO}_2$  по своей структуре ближе к кварцеподобной форме, в которой координационное число германия равно четырем [7, 11, 14]. Сходство структур стеклообразной и гексагональной  $\text{GeO}_2$  подтверждается и данными физико-химических свойств этих двух модификаций: если плотность для стеклообразной  $\text{GeO}_2$  принять  $3,64 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  [12], а для гексагональной и тетрагональной модификаций, соответственно, 4,28 и  $6,28 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , то очевидно, что внутренняя упаковка атомов германия и кислорода в стеклообразной и гексагональной кристаллической модификациях  $\text{GeO}_2$  ближе, чем в стеклообразной и тетрагональной [13]. По величине термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стеклообразная  $\text{GeO}_2$  ближе к гексагональной модификации: в температурной области 20—400° ТКЛР стеклообразной  $\text{GeO}_2$  равен  $76 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$  [12], гексагональной модификации —  $95 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$  [15], а тетрагональной модификации —  $53 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ . Аналогичные результаты получены при сопоставлении расстояния меж-

ду германием и кислородом и угла Ge—O—Ge (табл. 1). Вышеприведенные факты дают основание полагать, что аналогично гексагональной модификации GeO<sub>2</sub> в стеклообразной двуокиси германия основным структурным элементом является тетраэдр GeO<sub>4</sub>, в котором германий имеет четверную координацию. Это обстоятельство говорит о сходстве структур стеклообразной двуокиси германия и кварцевого стекла, где, как известно, основной структурной единицей является тетраэдр SiO<sub>4</sub>.

Таблица 1

Некоторые данные о структуре GeO<sub>2</sub>

| Модификация    | Расстояние<br>Ge—O, Å | Угол<br>Ge—O—Ge,<br>град | Литература |
|----------------|-----------------------|--------------------------|------------|
| Стеклообразная | 1,73                  | 180                      | [16]       |
|                | 1,72                  | 140                      | [17]       |
|                | 1,70                  | 125—150                  | [18, 19]   |
| Гексагональная | 1,73                  | 130                      | [20]       |
|                | 1,74                  |                          |            |
| Тетрагональная | 1,87                  | 80—100                   | [21]       |

Известно, что кварцевое стекло по своей структуре (по расположению тетраэдров SiO<sub>4</sub>) близко к кристобалиту, стеклообразная же двуокись германия имеет более неустойчивую структуру из-за вакансионных дефектов и возможных координационных изменений самого германия [22]. Это обстоятельство обуславливает неоднородное строение стеклообразной GeO<sub>2</sub>, и при добавлении других окислов к ней происходит процесс «выравнивания флуктуации кислорода в стеклообразной матрице», чем и обуславливаются, по мнению авторов работ [23, 24], аномальные изменения физико-химических свойств германатных стекол. О сходстве структур стеклообразных GeO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> говорит также и близость их энтропий вязкого течения в области температур размягчения при существенно отличающихся величинах энергии активации—70 и 100 ккал/моль, соответственно [25]. Более детальные исследования вязкости стеклообразной двуокиси германия позволили выявить основные закономерности зависимости вязкости от различных факторов (примесей воды, других окислов, в частности щелочных, условий варки и др.) [26, 27]. Показана сильная зависимость вязкости GeO<sub>2</sub> от примесей Na<sub>2</sub>O, что, по-видимому, является причиной расхождения величин вязкости GeO<sub>2</sub>, по данным разных авторов [26, 27]. Наиболее надежные данные по вязкости GeO<sub>2</sub> в области температур размягчения можно получить по следующему уравнению [26]:

$$\lg \eta = 6,05 + 1,596 \cdot 10^{-4}/T \quad (1)$$

Здесь и далее  $T$ — абсолютная температура, °К.

Исследование электропроводности стеклообразной GeO<sub>2</sub> в зависимости от температуры (от—180 до 600°) и частоты тока (от постоянного до переменного частотой 500 кГц) [28] показывает, что перенос заряда обусловлен ионными процессами—при низких температурах они связаны с ионными колебаниями, а при сравнительно более высоких

температурах имеет место дрейф ионов по объему стекла. Для расплавленной же  $\text{GeO}_2$ , по данным [29], электропроводность можно рассчитать по уравнению:

$$\lg \kappa = 1,4736 - \frac{8295}{T} \quad (2)$$

Данные работы [30] по удельной электропроводности расплавленной  $\text{GeO}_2$  в интервале  $1200\text{—}1350^\circ$  значительно расходятся от рассчитанных по этой формуле, что, по-видимому, также обусловлено различной степенью чистоты  $\text{GeO}_2$ . В частности, в [30] указано на преобладающее содержание в примесях ионов  $\text{Ge}^{+2}$ , чему приписывают проводимость расплавленной  $\text{GeO}_2$ . При более высоких температурах ( $1400^\circ$  и выше) предполагают участие в процессе проводимости ионов кислорода [30], что весьма сомнительно.

#### 4. Стеклообразование в германатных системах

Анализ данных по стеклообразованию усложнен тем, что исследования области стеклообразования разными авторами проведены не в одинаковых условиях—взятые навески колеблются в довольно широких пределах (от 0,1 до 50 г) [12], что существенно влияет на границы области стеклообразования. Большое влияние на стеклообразование оказывает материал тигля, что связано с его переходом в стекломассу. В некоторых случаях это обстоятельство может оказать существенное влияние на границы области стеклообразования. В качестве примера на рис. 1 приведены данные по области стеклообразования в тройных  $\text{Li}_2\text{O—RO—GeO}_2$  (а),  $\text{Na}_2\text{O—RO—GeO}_2$  (б) и  $\text{K}_2\text{O—RO—GeO}_2$  (в) системах (сваренных в корундовых и платиновых тиглях, при навеске стекла 10 г), где  $\text{RO—MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, CdO}$  и  $\text{PbO}$ . Данные по стеклообразованию в натриевых системах (которые были получены в корундовых тиглях) взяты из работы [31] (за исключением системы  $\text{Na}_2\text{O—SrO—GeO}_2$ ). Из рис. 1 видно, что границы областей стеклообразования во всех системах зависят от материала тигля, причем эта зависимость в литиевых, натриевых и калиевых системах выражена по-разному: наибольшая разница между границами областей стеклообразования наблюдается в литиевых системах, наименьшая—в калиевых (хотя влияние материала тигля на границы области стеклообразования и в данном случае значительно), а натриевые занимают промежуточное положение. В табл. 2 приведены результаты анализов на содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в некоторых из исследованных составов, сваренных в корундовых тиглях.

Как видно из приведенных данных, варка указанных стекол в корундовых тиглях приводит к переходу значительного количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , особенно в литиевых системах. С этим и связан тот факт, что в литиевых тройных системах  $\text{Li}_2\text{O—RO—GeO}_2$  при варке одних и тех же составов (навеска 10 г) в аналогичных условиях в платиновом тигле стекло не образуется, а в корундовом тигле имеются значительные области стеклообразования, особенно в случае  $\text{CaO, SrO, BaO, CdO}$  и  $\text{PbO}$ . Это го-

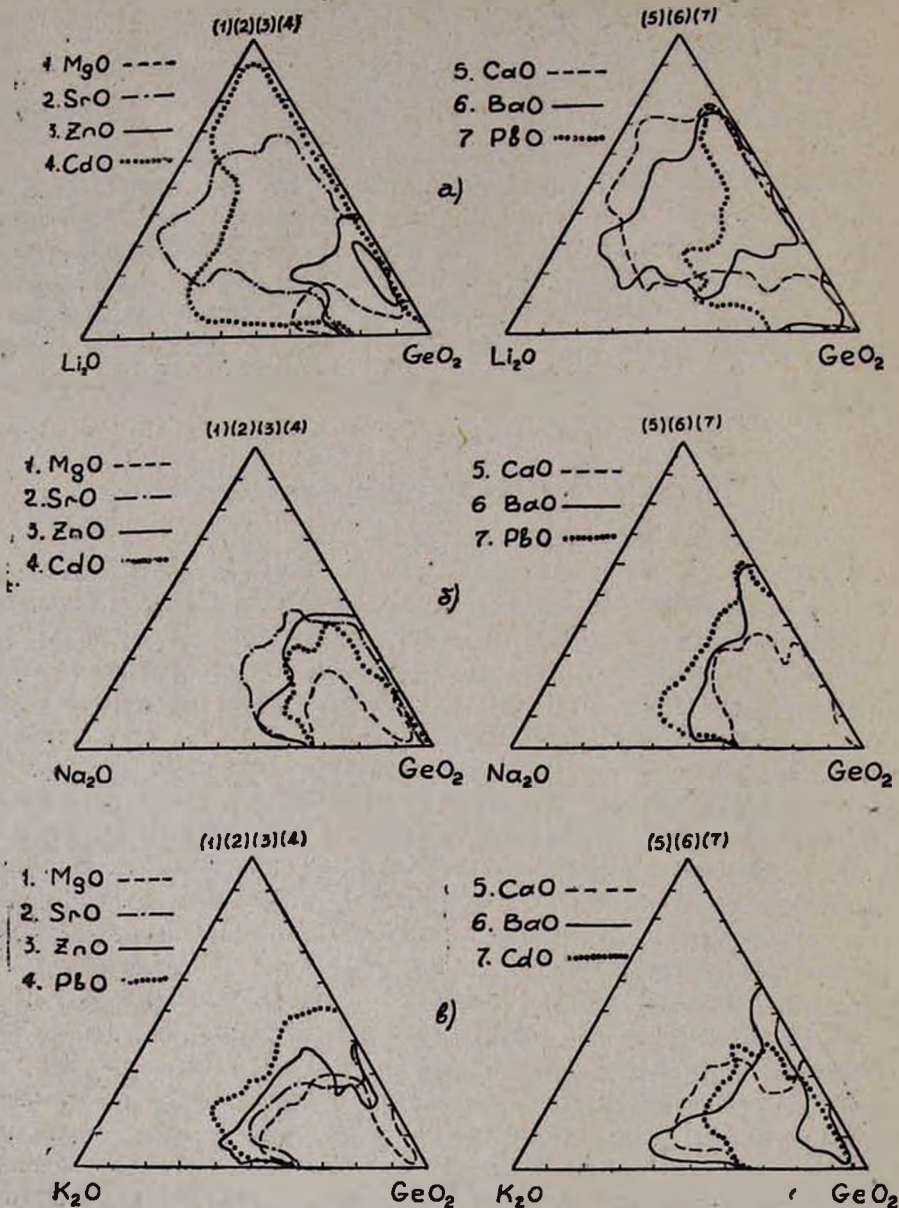
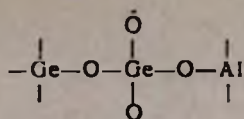


Рис. 1. Область стеклообразования в тройных а)  $\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$ ; б)  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$  и в)  $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$  системах.

ворит о большой роли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе стеклообразования. Благоприятное влияние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на стеклообразование в силикатных и других системах неоднократно отмечено и в литературе (напр. [32]), и, по-видимому, является результатом образования некоторой асимметрии химических связей вокруг основного стеклообразующего катиона—германия:



Как известно, в некоторых случаях подобная асимметрия химической связи весьма благоприятна для стеклообразования.

Таблица 2

Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в германатных стеклах, сваренных в корундовых тиглях

| Система                                       | Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3$ , масс. % | Система                                       | Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3$ , масс. % |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{GeO}_2$ | 3,00                                         | $\text{Li}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{GeO}_2$ | 12,00                                        |
| $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{GeO}_2$ | 0,78                                         | $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{GeO}_2$ | 9,90                                         |
| $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{GeO}_2$  | 1,41                                         | $\text{K}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{GeO}_2$  | 2,50                                         |
| $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{GeO}_2$ | 6,67                                         | $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{GeO}_2$ | 3,50                                         |
| $\text{Na}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{GeO}_2$ | 1,60                                         | $\text{Li}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{GeO}_2$ | 14,00                                        |
| $\text{K}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{GeO}_2$  | 2,54                                         |                                               |                                              |

В свете вышесказанного необходимо критически рассмотреть данные стеклообразования в германатных системах, полученные в корундовых тиглях [31, 33, 34].

В связи с исследованием некоторых физико-химических свойств стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  в работах [34, 35] проведено исследование области стеклообразования этой системы и показано, что она не ограничивается линией  $[\text{Na}]/[\text{Al}]=1$ , как указано в работе [36], а простирается и дальше этой линии.

## 5. Бинарные германатные стекла

Диаграммы состояния бинарных щелочногерманатных систем изучены недостаточно. Многие известные соединения литиевой и калиевой систем (например,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{GeO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{GeO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{GeO}_2$  и др.) не нашли своего отражения в них, а для рубидиевых и цезиевых систем диаграммы состояния вообще не изучены [37]. Сравнительно лучше обстоит дело с системой  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ , однако и здесь окончательно не установлена формула полигерманата натрия— $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{GeO}_2$  или  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$  [37].

Диаграмма состояния системы  $\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$  изучалась несколькими исследователями, однако полученные данные отличаются не только по температурам фазовых переходов, но и по образовавшимся химическим соединениям. В богатой двуокисью германия части диаграммы состояния зафиксированы соединения  $\text{PbO} \cdot 4\text{GeO}_2$ ,  $\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$  и  $\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$ . В первых двух соединениях установлено наличие шестикоординированного германия, а в метагерманате свинца—только четырехкоординированного. Согласно диаграмме состояния, имеется также соединение  $\text{PbO} \cdot 2\text{GeO}_2$ , которое однако плавится с разложением при  $730^\circ$ , а ниже  $707^\circ$  распадается на  $\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$  и  $\text{PbO} \cdot 4\text{GeO}_2$  [37].

Стеклообразные бинарные германаты в последние десятилетия стали предметом особого интереса после исследований Евстропьева с сотр. [2, 38, 39], которыми была обнаружена так называемая «германатная аномалия», т. е. появление экстремума на кривых свойство—состав в противоположность силикатным стеклам, где свойства меняются плавно. В этом отношении германатные стекла скорее напоминают боратные, в которых физико-химические свойства также имеют экстремум („боратная аномалия“).

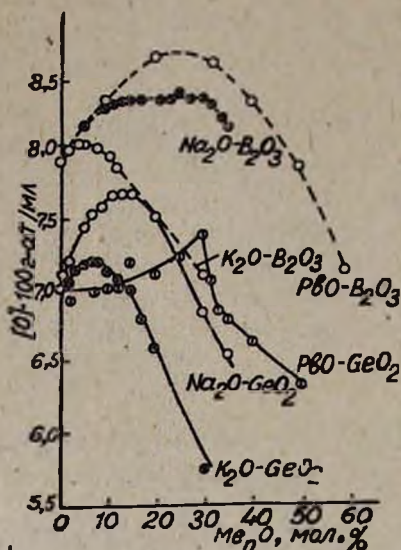


Рис. 2. Изменение объемной концентрации кислорода в германатных и боратных стеклах при изменении состава [2].

предположили координационное изменение германия от четырех до шести с образованием октаэдров  $GeO_6$ , аналогично боратым стеклам, где бор меняет свою координацию от трех до четырех. Согласно предложенной в работе [2] схеме, сочленение октаэдров с окружающими их тетраэдрами в структурный тетраэдрический узел приводит к формуле  $Ge^{-2}O_{6/2}$  с двойным отрицательным зарядом октаэдра. Переход германия в шестерную координацию происходит в ограниченной области концентраций: до 15—20 мол. %  $R_2O$  и 30 мол. %  $PbO$ , после чего предполагается разрушение большей части октаэдров [2]. Такая интерпретация «германатной аномалии» нашла признание среди многих исследователей у нас и за рубежом [40—44, 64—67], появились попытки распространения этих взглядов на расплавленные щелочные германаты [29, 45]. В последнем случае основанием служил тот факт, что из образующихся в натриево-германатной системе соединений  $2Na_2O \cdot 9GeO_2$  и  $Na_2O \cdot GeO_2$  шестикоординированный германий имеется лишь в первом [46, 47]. Кристаллическая структура  $2Na_2O \cdot 9GeO_2$  состоит из цепочек полиэдров шестикоординированного германия, связанных спиралями из  $GeO_3$ ; при этом отношение  $[GeO_4]/[GeO_6] = 4/5$  [46]. Если исходить из общепринятой в физико-химии стекла точки зрения о том, что

в нем сохраняются структурные единицы соответствующего соединения, то вышеотмеченное наличие шестикоординированного германия в соединении  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$  подтверждает справедливость интерпретации «германатной аномалии». Здесь необходимо отметить, что предположение об образовании шестикоординированного германия в системе  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$  в пределах концентраций 15—20 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  в работе [2] сделано раньше, чем была расшифрована структура  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$ . С точки зрения изменения координации германия вследствие образования химических соединений с шестикоординированным атомом германия больший интерес вызывает физико-химический анализ щелочногерманатных и свинцовогерманатных систем, проведенный в работе [42], в которой показано, что в натриево- и калиевогерманатных системах на изокомах при вязкостях  $\lg \eta = 8$ ,  $\lg \eta = 13$  и  $\lg \eta = 16$  проявляется четкий максимум в составах, близких к 20 мол. %  $\text{R}_2\text{O}$ , связанный с образованием соединений  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{GeO}_2$ . Исходя из полученных данных, а также установленного факта существования шестикоординированного германия в этих соединениях, автор работы [42] приходит к выводу, «что в структуре изученных стекол присутствие октаэдров  $\text{GeO}_6$  тесно связано с образованием химических соединений». Образованием химических соединений  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$  объяснен факт отрицательного отклонения термодинамических функций в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2$  [48] в расплавленном состоянии при температурах, значительно превышающих температуру плавления  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$  (т. пл.  $1080^\circ$ ). На рис. 3 сопоставлены изокомы высокотемпературных и низкотемпературных данных [42, 44] для стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2$ .

Как видно из рисунка, на высокотемпературных изокомах ( $\lg \eta = 3$  и ниже) максимум, соответствующий соединению  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$ , отсутствует. Составы, лежащие в области этого соединения, сильно кристаллизуются (из-за чего и отсутствуют данные на низкотемпературных изокомах рис. 3), что указывает на резкое изменение структуры стекла в этой области. Следует отметить, что температуры, при которых изокомы не показывают максимума ( $\lg \eta = 3$  и выше), находятся намного ниже температуры плавления  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$  и даже температур солидуса между соединениями  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  ( $T_{\text{солид}} = 950^\circ$ ). Такое своеобразное поведение составов, лежащих в области соединения  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$ , является отличительной чертой щелочногерманатной системы и указывает на необходимость при исследованиях обращать особое внимание на режим варки и методику подготовки образцов стекол.

ТКЛР твердых натриевогерманатных стекол (рис. 3) не показывает характерного для этой системы аномального изменения с составом, и прямолинейно повышается с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  [49]. Однако ТКЛР этих же стекол в расплавленном состоянии (температурный интервал  $1100 - 1300^\circ$ ) показывает максимум при 15 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; при этом ТКЛР расплавленных стекол оказывается ниже, чем твердых [49]. Этот факт требует дополнительного, более детального исследования ТКЛР германатных стекол в широком температурном интервале с целью выявления особенностей его изменения.

Система  $\text{PbO—GeO}_2$  также стала предметом многочисленных исследований в связи с «германатной аномалией». Особенность этой системы заключается в том, что аномалия физико-химических свойств в ней обнаружена при содержании 30 мол. %  $\text{PbO}$  [1, 42, 57, 51—53], чему соответствует соединение  $\text{PbO} \cdot 2\text{GeO}_2$ . Для иллюстрации сказанного на рис. 4 приведены некоторые физико-химические свойства системы  $\text{PbO—GeO}_2$  при  $1000^\circ$  по данным работы [53]. Из рис. видно, что если вязкость и электропроводность при этой температуре в общем не

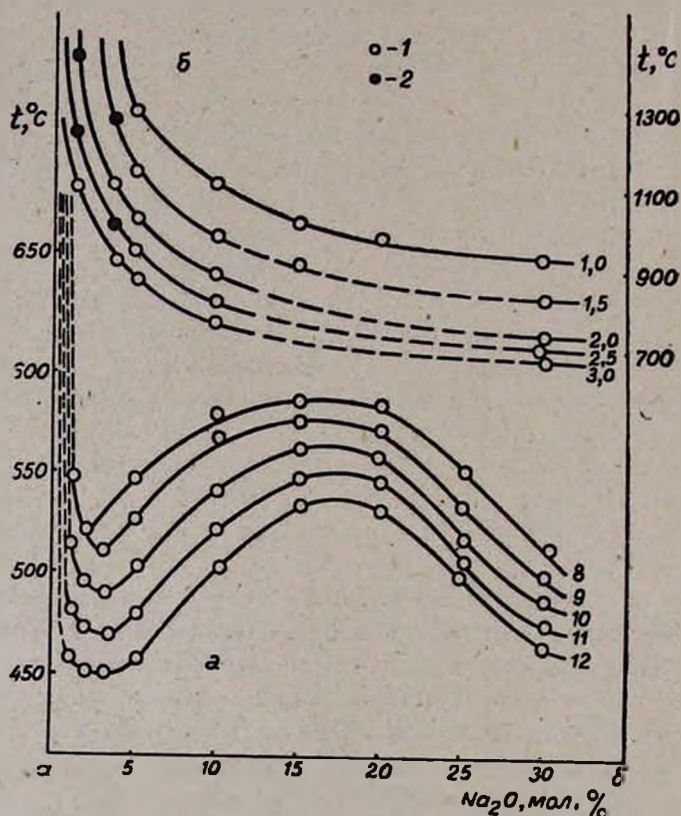
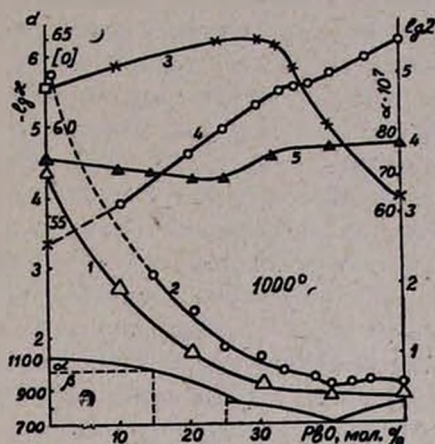


Рис. 3. Изокомы стекол системы  $\text{Na}_2\text{O—GeO}_2$  в расплавленном состоянии (б) и в области размягчения:  $\lg \eta = 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 8; 9; 10; 11; 12$ . 1 — данные [48]; 2 — данные [124].

имеют «аномалий», то плотность, ТКЛР и концентрация кислородных анионов претерпевают явное изменение в области составов с 30 мол. %  $\text{PbO}$ . По данным работы [42], на низкотемпературных изокомах ( $\lg \eta = 13, \lg \eta = 16$ ) в этой области составов также обнаруживается максимум, а при  $\lg \eta = 8$  он отсутствует [42]. Исходя из приведенных данных, следует предположить, что во многих стеклообразных системах в расплавленном состоянии все еще сохраняются особенности структурных мотивов твердого стекла, иногда в полном соответствии с диаграммой состояния системы. С точки зрения физико-химического анализа германатные системы никаких аномалий не проявляют—существуют соединения в бипарных германатных системах (например, в системах

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{GeO}_2$ ;  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{GeO}_2$ ;  $\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$ ;  $\text{PbO} \cdot 2\text{GeO}_2$ ), которые весьма сильно влияют на общую структуру германатных стеклообразных систем, отражаясь на их физических и химических свойствах. Указанное обстоятельство отмечено и в работе [42].

Рис. 4. Сопоставление кривых изменения электропроводности (1), вязкости (2), концентрации кислородных анионов (3), плотности (4) и коэффициента линейного расширения (5) стекол с диаграммой состояния системы  $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ .



С точки зрения сравнения свинцовогерманатных систем с другими стеклообразными системами интересен ряд электропроводностей, определенный в работе [54] для расплавленного состояния:

$$\kappa_{\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3} > \kappa_{\text{PbO}-\text{GeO}_2} > \kappa_{\text{PbO}-\text{SiO}_2}$$

Это означает, что при равном молярном количестве окиси свинца электропроводность боратных стекол наибольшая и т. д. Для твердого состояния этот ряд имеет обратный порядок.

На изосомах натриево- и свинцовогерманатных стекол, в отличие от соответствующих силикатных и боратных систем, в области меньших содержаний  $\text{R}_2\text{O}$  и  $\text{PbO}$  обнаружен отчетливый минимум [55]. Однако это не связано со структурными изменениями германиевокислородного каркаса. Здесь происходит взаимодействие модифицирующего иона с наиболее слабыми связями, о чем свидетельствует малое изменение активации вязкого течения [42].

Интересно отметить, что кривые зависимости электропроводности, диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости германатных стекол от температуры показывают плавный ход (без релаксационных максимумов, характерных для аналогичных силикатных стекол), на основе чего авторы [56] приходят к выводу, что в германатных стеклах ликвационные явления либо отсутствуют, либо подчиняются иным законам, образуя другую структурную матрицу. В пользу образования химически неоднородных областей говорят данные работ [57, 58].

## 6. Спектроскопические исследования германатных стекол

Координационные изменения германия в германатных стеклах должны были найти свое окончательное подтверждение при спектро-

скопических исследованиях (ИК, ЭПР спектроскопия и др.). Однако нижеприведенный неполный обзор показывает, что прямого подтверждения координационного перехода атома германия с помощью спектроскопических методов не получено. С другой стороны, спектроскопические исследования позволяют выявить более сложную картину тонкой структуры германатных стекол, обусловленную свойствами двуокиси германия и германатов, а именно, наличием двухвалентного германия, более дефектной структурой германатов по сравнению с кремнеземом и силикатами, связанной с повышенной кислородной вакансией двуокиси германия, многообразием химических индивидов германатов и др. Вместе с тем в работах, посвященных спектроскопическому исследованию германатных стекол, имеется много противоречивых экспериментальных данных и, следовательно, противоречивых выводов, что значительно усложняет выявление истинной картины. Так, например, по данным [59], координационное изменение в германатных стеклах может претерпевать лишь небольшая часть атомов германия. В работе [50] на основе ИК спектров свинцовогерманатных стекол сделан вывод о преобладающей зависимости координационных изменений от образующихся в этой системе соединений  $PbO \cdot 3GeO_2$ ,  $PbO \cdot 2GeO_2$  и  $PbO \cdot GeO_2$ . Кроме того, найдено большое сходство между ИК спектрами свинцовосиликатных и свинцовогерманатных стекол, а некоторое смещение в спектрах германатных стекол автор указанной работы объясняет рыхлостью структуры германатов и фактически исключает существование шестикординированного германия. На основании исследования ИК спектров щелочногерманатных систем такое смещение спектров в [60] объяснено переходом германия в шестерную координацию. К аналогичному заключению приходят и авторы работы [61] на основании исследований ИК и ЭПР спектров свинцовогерманатных стекол; однако, в отличие от авторов работы [50], основными химическими соединениями, ответственными за ИК спектры в системе  $PbO-GeO_2$ , кроме  $GeO_2$ , они считают  $PbO \cdot 4GeO_2$  и  $PbO \cdot 3GeO_2$ , в которых основная часть германия находится в шестерной координации. Основываясь на ИК спектрах кристаллизованных и некристаллизованных стекол указанных составов, авторы работы [61] приходят к выводу, что шестерная координация германия в этих стеклах «обусловлена наличием в их структуре микрокристаллических образований данных соединений». Наличием шестикординированного германия в анионной сетке свинцовогерманатных стекол объяснено изменение ИК спектров этих стекол в [62]. В работе [63] на основании суперпозиции ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния двуокиси германия, метагерманата натрия ( $Na_2O \cdot GeO_2$ ) и октагерманата натрия ( $Na_2O \cdot 8GeO_2$ ) сделан вывод о том, что структура натриевогерманатных стекол в малощелочной области состоит из двуокиси германия и октагерманата натрия, а высокощелочной — из октагерманата и метагерманата натрия [63]. Выбор структурных элементов, приведенный в [63], произволен для определения компонентного состава натриевогерманатных стекол и показывает широкие возможности интерпретации спектроскопических данных. С этой точки зрения характерна работа [57].

автор которой, исходя из сходства ИК спектров стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{GeO}_2$  и продуктов его кристаллизации и основываясь на высокой кристаллизационной способности этого стекла, приходит к выводу, что в нем существуют упорядоченные группировки состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{GeO}_2$ —кристаллиты тетрагерманата натрия. Венедиктов [57] придерживается мнения, что «германатная аномалия» обусловлена не переходом гексагональной  $\text{GeO}_2$  в тетрагональную, а переходом одних форм гексагональной  $\text{GeO}_2$  в другие гексагональные же. Более детальное исследование щелочногерманатных стекол методом ЭПР спектроскопии позволило выявить ряд особенностей их структуры. Наличие шестикоординированного германия в натриево- [64], калиево- [65] и рубидиевогерманатных [66] стеклах подтверждено на основании того, что наряду с наблюдаемым при низких концентрациях щелочи сигналом (характерным для аксиально симметричных центров со спином  $S=1/2$  с  $q_1=2,0016$  и  $q_2=1,9934$ ), приписываемым электронным центрам узлов тетраэдров  $\text{GeO}_4$  (имеющих дефицит кислорода), при повышении содержания щелочных окислов появляются две частично перекрывающиеся линии (с  $q_1=2,0038$  и  $q_2=2,01$ ) с одновременным увеличением амплитуды и максимумом при 15—20 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 15 мол. %  $\text{K}_2\text{O}$ , 8—10 мол. %  $\text{Rb}_2\text{O}$ . Характерно, что линия  $q_1=2,0038$  в стеклообразном  $\text{GeO}_2$  не обнаруживается. Вместе с тем авторы работы [67] обращают внимание на происходящее изменение спектров ЭПР натриевогерманатных стекол, сваренных в восстановительных, нейтральных и окислительных условиях. По мнению авторов, в германатных стеклах всегда имеется частично восстановленная двуокись германия в виде  $\text{GeO}$ , которая создает вакансию кислорода и осложняет спектр ЭПР и его интерпретацию. На основании исследований спектров ЭПР щелочногерманатных стекол к иному выводу приходят авторы работы [68]. Они справедливо отмечают, что линия с  $q=2,01$  одинаково проявляется в щелочногерманатных и щелочносиликатных стеклах (их форма и параметры совпадают) и обусловлена дырочными центрами на односвязанных кислородных атомах тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{GeO}_4$  [69]. По данным работы [68], интенсивность линии  $q=2,01$ , вопреки данным работ [66, 67], выше 15 мол. %  $\text{K}_2\text{O}$  не снижается, а, наоборот, имеет тенденцию роста. По мнению Тюлькина с сотр. [68], введение щелочного окисла в  $\text{GeO}_2$  приводит к заполнению вакансий кислорода в каркасе двуокиси германия за счет кислорода  $\text{Na}_2\text{O}$ . Известно, что каркас  $\text{GeO}_2$  отличается от каркаса  $\text{SiO}_2$  более дефектной структурой за счет повышенного количества кислородной вакансии [69]. Этим и объясняется резкое уменьшение интенсивности анизотропной линии ЭПР с  $q_1=2,0016$  и  $q_2=1,9957$  при введении небольших концентраций  $\text{R}_2\text{O}$  в  $\text{GeO}_2$  [68]. Такая интерпретация подразумевает в общем неизменность каркаса  $\text{GeO}_2$  при введении щелочного окисла и, если допустить дефицит кислорода в  $\text{GeO}_2$  в среднем 2% [69], то для компенсации этого количества кислорода необходимо введение 7 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , принимая, что весь кислород вводимого  $\text{Na}_2\text{O}$  идет на заполнение вакансий кислорода. Между тем, нет никаких оснований допустить отсутствие взаимодействия между  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{GeO}_2$  с образованием соответствующего германатного кар-

каса; результаты работы [58] говорят о большой вероятности такого взаимодействия. Кроме того, в работе [68] ничего не сказано о линии с  $q=2,0036$ , которую Галимов с сотр. [64—67] считают основным сигналом шестикординированного германия. По поводу несоответствия экспериментальных данных относительно проявления линии  $q=2,01$ , отмеченного в работе [68], интересна работа [70], где показано влияние модифицирующего катиона на кинетику модификационного перехода  $\text{GeO}_2$  из тетрагональной в гексагональную. На основании имеющихся экспериментальных данных и представлений о дырочной природе дефектов решетки  $\text{GeO}_2$  авторы работы [71] предложили модель квазикомплекса  $\text{Ge}_2\text{O}_{1/2}$ , соответствующую вакансии в решетке германиево-кислородных тетраэдров, а также модель микродефекта квазимолекулярного комплекса кислорода, образованного за счет соседства двух немостиковых атомов кислорода. Во всех случаях сигналы ЭПР связаны с наличием неспаренного спина на  $p$ -орбиталях кислорода [72].

Как видно из приведенных данных, спектроскопические методы исследования не дают однозначного ответа на вопрос о существовании шестикординированного германия в бинарных германатных стеклах, прежде всего, в щелочногерманатных. При этом необходимо отметить не только расхождение экспериментальных данных и, следовательно, взаимно исключающие их интерпретации, но в некоторых работах и произвольность интерпретаций. Авторы работ по ИК исследованию свинцовогерманатных [50] и натриевогерманатных [57] стекол утверждают, что их структура определяется структурами образующихся химических соединений: в первом случае  $\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ , во втором —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{GeO}_2$ . Вместе с тем, как отмечено выше, в структуре этих соединений существуют атомы шестикординированного германия.

В заключение отметим, что, согласно недавно выполненной работе по определению структуры щелочногерманатных стекол спектроскопическими методами [72], в них происходит образование шестикординированного германия, достигающее максимума при 20 мол. % щелочного окисла. Между тем, нейтронографическое исследование структурного состояния иона  $\text{Ge}^{4+}$  в германатных стеклах не обнаруживает на кривых радиального распределения ядерной плотности наличия полиэдров  $\text{GeO}_6$  [73].

## 7. Трехкомпонентные германатные стекла

Многокомпонентные германатные стекла представляют интерес не только с точки зрения «германатной аномалии», но и с практической стороны в связи с влиянием отдельных окислов на свойства стекла.

В работах [44, 49, 74—78] приведены результаты исследования влияния окислов двухвалентных металлов на различные свойства натриевогерманатных стекол, показывающие, что оно во многом сходно с влиянием на натриевосиликатные стекла. При этом наблюдается известная зависимость изменения свойств стекла от ионного радиуса вводимого двухвалентного катиона и концентрации щелочного окисла в исходном стекле. Так, например, в твердых натриевогерманатных стеклах окислы магния и кальция снижают плотность стекла независимо от

концентрации щелочного окисла (20 и 30 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), окислы свинца и бария повышают плотность, а окислы бериллия, цинка и стронция оказывают незначительное влияние. В расплавленном же состоянии ( $1300^\circ$ )  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  почти не влияют на плотность расплава, а  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$  и  $\text{PbO}$  повышают ее.

Наблюдается несколько иная закономерность влияния окислов двухвалентных металлов на показатель преломления натриевогерманатного стекла. Здесь играет роль концентрация щелочного окисла: при 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  окислы кальция и свинца повышают коэффициент преломления, а окись магния снижает его; при 20 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  все окислы, за исключением окиси свинца, снижают показатель преломления [75].

Зависимость изменения свойств натриевогерманатных стекол от ионного радиуса вводимого двухвалентного катиона более четко проявляется на коэффициенте линейного термического расширения [49]. Здесь закономерность сохраняется независимо от концентрации щелочного окисла (20 и 30 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ). При этом наименьшее влияние (повышение) оказывают окислы бериллия, магния и цинка, а далее, по возрастанию ионного радиуса катионов—окислы кальция, стронция, бария, свинца.

Влияние окислов двухвалентных металлов на вязкость натриевогерманатных стекол носит сложный характер и зависит от температуры, концентраций окислов натрия и двухвалентного катиона, ионного радиуса последнего, что хорошо видно на рис. 5 [44]. В работе [79]

на щелочногерманатные стекла были распространены закономерности изменения энтропии активации вязкого течения силикатных и боратных стекол в зависимости от структуры стеклообразного каркаса, справедливость чего подтверждена для трехкомпонентных германатных стекол в работах [44, 80].

Электропроводность стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$  исследована более обстоятельно, и можно провести сравнение с аналогичными силикатными и боратными системами. Прежде всего необходимо отметить, что температурная зависимость электропроводности германатных стекол в широком интервале температур аналогично силикатным и боратным стеклам на графике  $\lg \kappa - \frac{1}{T}$  выражается вытянутой S-образной кривой с тремя прямолинейными участками, соответствующими твердому, высоковязкому и расплавленному состояниям [76]. На рис. 6 приведена

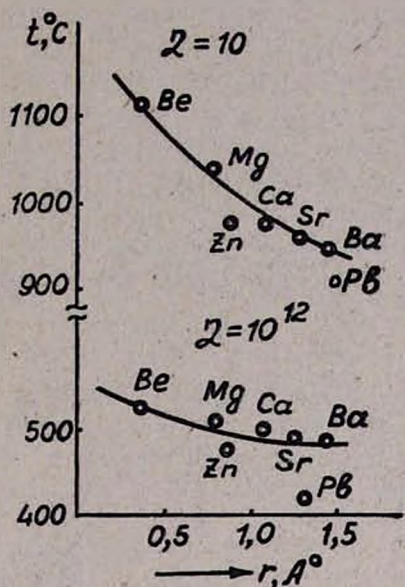


Рис. 5. Зависимость температуры, соответствующей вязкости  $10^{10}$  и  $10^{12}$  пз от радиуса двухвалентного катиона для стекол  $20\text{Na}_2\text{O}10\text{RO}70\text{GeO}_2$ .

зависимость логарифма удельного сопротивления от концентрации иона натрия в натриевогерманатных стеклах при введении различных окислов двухвалентных металлов. Как видно из рисунка, эта зависимость во многом сходна с таковой для силикатных стекол. В твердом состоянии (150°) окислы двухвалентных металлов повышают удельное сопротивление стекла [81], а в расплавленном (1300°) это влияние в значительной степени зависит от концентрации иона натрия—при меньших его содержаниях двухвалентные катионы повышают проводимость стекол, а при больших концентрациях щелочи их влияние аналогично влиянию в твердом стекле. Такая роль двухвалентных металлов интерпретирована с точки зрения участия их ионов в процессе проводимости и торможения движения иона натрия через кислородные ионы по Евстропьеву-Мазурину [74]. Хотя влияние окислов двухвалентных металлов на свойства натриевогерманатных стекол не рассматривали с точки зрения структурных изменений, однако исследование ИК спектров этих стекол, по мнению авторов работ [76, 77], показывает, что двухвалентные катионы не способствуют переходу германия в шестикординированное состояние; кроме того, отмечена тенденция образования микрообластей, обогащенных ионами натрия и двухвалентными катионами, особенно с большим ионным радиусом.

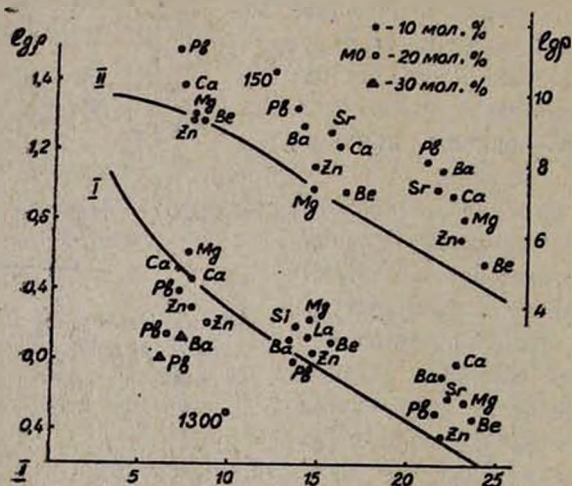
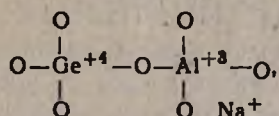


Рис. 6. Зависимость  $\lg \rho$  стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$  от концентрации иона натрия при 150 и 1300°. Кривые соответствуют натриевогерманатному стеклу.

В литературе имеется значительное число работ по трех- и более компонентным стеклообразным системам, в которых основным стеклообразующим окислом является двуокись германия. В большей части этих работ рассмотрены системы, содержащие вместе с  $\text{GeO}_2$  и другие стеклообразующие окислы— $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  [82—91]. Кроме научного интереса, связанного с выяснением условий, при которых возможно создание единого каркаса на базе двух и более стеклообразующих окислов, и способности их дифференциации, в некоторых работах [86, 92] преследовались и практические цели. Большинство работ по трех- и бо-

лее компонентным германатным стеклам относится к свинцовым. Как объект исследования, свинцовогерманатные многокомпонентные стекла весьма удобны, т. к. имеют большую область стеклообразования, сравнительно легкоплавки и являются хорошими растворителями для различных окислов, придающих стеклу те или иные свойства [93—97]. В работах [51, 52] приведены результаты исследования стекол системы  $\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ . С введением окиси алюминия расширяется область стеклообразования, а «германатная аномалия», хорошо отражающаяся на физико-химических свойствах двухкомпонентной свинцовогерманатной системы, снижается и исчезает. Это затухание хорошо проявляется на изотермах плотности, вязкости, электропроводности и на других свойствах [51]. На основании анализов ИК спектров этих стекол сделано заключение о том, что введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  способствует стабилизации четырехкоординированного германия, увеличение же концентрации  $\text{PbO}$  приводит к изменению координации алюминия от шести к четырем [52].

В связи с «германатной аномалией» представляет интерес и система  $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ , в которой два катиона (германий и алюминий) способны изменять свою координацию. В работах [35, 98] проведено комплексное исследование электропроводности систем  $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ . В германатных и силикатных стеклах на линии  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$  имеется максимум проводимости, а в боратной тройной системе изотермы равных проводимостей на этой линии не показывают никаких изменений. Таким образом, в силикатной и германатной системах существует высокопроводящая структура на линии  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ , связанная с завершением изоморфного замещения германия (или кремния) алюминием с образованием единой алюмогерманатной сетки



в которой четырехвалентный ион германия заменен парой  $\text{Al}^{+3}\text{Na}^+$  [35]. Вместе с тем показано, что известный в литературе факт повышения электросопротивления щелочногерманатных и щелочносиликатных стекол при введении первых порций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с образованием максимума на изотермах сопротивлений зависит от содержания щелочей в исходном стекле [35].

Особая структура стекол  $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  при составах  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$  отражается и на других свойствах указанной системы [98]. С этой точки зрения системы  $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$  оказываются сходными, несмотря на разницу в ходе изменения плотностей и показателей преломления в основной области их стеклообразования [109]. Однако, если исходить из равных концентраций кислорода в системах  $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—(SiO}_2, \text{GeO}_2 \text{ и } \text{B}_2\text{O}_3)$ , то для всех трех систем получается сходная картина, выражающаяся в сильном изменении этого свойства на линии  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ . По мнению авторов работы [98], этот факт свидетельствует о том, что в системе  $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$  обра-

зуется шестикординированный алюминий, но в гораздо меньшей степени. Что же касается линии  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , по которой происходит резкое изменение свойств, то предполагается рассматривать ее как псевдобинарную систему, одним из компонентов которой является основной стеклообразующий окисел ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  или  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), а другим—гипотетической окисел  $(\text{NaAl})\text{O}_2$ . Предполагается также, что пара  $\text{NaAl}$  создает хорошо совместимую структуру с основным стеклообразующим окислом, а это затрудняет процесс дифференциации отдельных составляющих по типу структур [98].

## 8. Стекла систем $\text{GeO}_2\text{—SiO}_2$ и $\text{GeO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ и трехкомпонентные стекла на их основе

Стекла, содержащие в своей основе два стеклообразующих окисла, представляют особый интерес. Примером могут служить боросиликатные стекла, которые благодаря своим ценным свойствам находят широкое практическое применение и являются предметом изучения многих поколений ученых. Исследованию германатных стекол, состоящих из двух стеклообразующих окислов, должно предшествовать рассмотрение систем  $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ ; из них сравнительно изученной является последняя, а по системе  $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$  имеются весьма малочисленные и противоречивые данные. В работе [99] показано неаддитивное изменение молярного объема стекол этой системы и сделано заключение о трудности образования однородной кремнегерманиевокислородной сетки, что соответствовало выводу об отсутствии неограниченной взаимной растворимости в системе  $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$  [100]. На основании изучения продуктов кристаллизации стекол указанной системы установлено образование твердого раствора  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  со структурой низкотемпературного кварца [101]. При изменении концентрации  $\text{GeO}_2$  от 15 до 100 мол. % отмечено весьма ограниченное количество  $\text{GeO}_2$  (до 15,5 мол. %), способное раствориться в кремнеземе с образованием твердого раствора со структурой тетрагонального низкотемпературного кристобалита. На основе ИК спектров стекол и продуктов их кристаллизации выявлено наличие мостиков  $\text{Si—O—Ge}$ . Этот вывод поставлен под сомнение результатами работы [102], в которой выявлен линейный характер изменения показателя преломления, плотности и молекулярной рефракции во всей системе  $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2$ .

Результаты исследования свойств и строения бинарной системы  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$  приведены в работах [103, 109]. Появление экстремальных точек на кривых плотности, показателя преломления и молекулярной рефракции в области составов 10, 40, 80 вес. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  связано с изменением взаимного расположения группировок  $\text{BO}_3$  и  $\text{GeO}_4$  в структуре [103]. Причину обнаруженного в работе [105] отрицательного отклонения от аддитивности на концентрационных зависимостях вязкости, ТКЛР, плотности и показателя преломления связывают с изменением в окружении основных структурных единиц с составом—при малых концентрациях  $\text{B}_2\text{O}_3$  каждый треугольник  $\text{BO}_3$  связан с тремя тетраэдрами  $\text{GeO}_4$ , а при высоких концентрациях  $\text{B}_2\text{O}_3$  высока вероятность существо-

вания В—О—В узлов [105]. О неравномерности взаимного распределения  $B_2O_3$  и  $GeO_2$  в каркасе стекол системы  $GeO_2$ — $B_2O_3$  и возможности реализации связей В—О—Ge указано также в [104]. Авторы обеих работ одинаково считают, что во всей области составов координация германия остается неизменно равной 4, в то же время не исключена возможность существования бора в четверной координации [104].

Детальное изучение спектров ЯМР атомов бора позволило сделать заключение о том, что бор и германий в стеклах системы  $B_2O_3$ — $GeO_2$  находятся соответственно в тройной и четверной координации, а с увеличением содержания  $GeO_2$  происходит несимметричное искажение групп  $(BO_{3/2})$  вследствие реализации связей  $Ge—O—B$  [106]. Постоянство координационных чисел атомов бора и германия, исходя из результатов исследования вязкости в интервале размягчения и упругих свойств стекол системы  $B_2O_3$ — $GeO_2$ , подтверждено и в работе [83], по мнению авторов которой в структуре стекол этой системы происходит дифференциация групп  $BO_{3/2}$  и  $GeO_{4/2}$ , не приводящая к фазовому разделению. Однако эта дифференциация обуславливает не статистически беспорядочное распределение структурных единиц, а их значительную ассоциацию. В частности, группировки  $BO_{3/2}$  сохраняют гетеродесмический характер соединения на протяжении нескольких групп, т. е. в пределах размеров области ассоциаций.

В связи со структурным состоянием стекол системы  $B_2O_3$ — $GeO_2$  представляет интерес исследование их электропроводности в широкой области температур, охватывающей твердое, высоковязкое и расплавленное состояния [108]. Синтетические составы исследованных стекол приведены в табл. 3.

Таблица 3

Составы борogerманатных стекол

| Окислы   | С о с т а в ы, мол. % |    |    |    |    |    |    |    |
|----------|-----------------------|----|----|----|----|----|----|----|
|          | 90                    | 70 | 50 | 30 | 10 | 50 | 90 | 10 |
| $B_2O_3$ | 90                    | 70 | 50 | 30 | 10 | 50 | 90 | 10 |
| $GeO_2$  | 10                    | 30 | 50 | 70 | 90 | 49 | 9  | 89 |
| $Na_2O$  | —                     | —  | —  | —  | —  | 1  | 1  | 1  |

Изотермы  $\lg \rho$  исследованных стекол в зависимости от состава приведены на рис. 7, из которого видно, что первые порции  $GeO_2$  приводят к резкому повышению проводимости с образованием максимума в области составов, содержащих примерно 50 мол. %  $B_2O_3$ . Сделано предположение относительно примесного характера электропроводности в данных стеклах [108]. Ход изменения изотерм стекол системы  $B_2O_3$ — $GeO_2$  интерпретирован исходя из представлений, развиваемых в работе [106], согласно которым, в области от 0 до 20 мол. %  $GeO_2$  борный ангидрид ведет себя как нормальный растворитель, а атомы германия далеко отстоят друг от друга, что приводит к нарушению тригональной симметрии с образованием слабых звеньев В—О—Ge. В связи с этим создаются условия для более легкой миграции проводящих частиц через слабые деформированные узлы решетки  $B_2O_3$ , что соответ-

венно приводит к увеличению электропроводности при введении первых порций  $\text{GeO}_2$ . В области от 20 до 60 мол. %  $\text{GeO}_2$  происходит некоторое нарушение сетки  $\text{B—O—B}$ , и атомы германия постепенно достигают нормальной упаковки; дальнейшего увеличения электропроводности не наблюдается. При концентрации

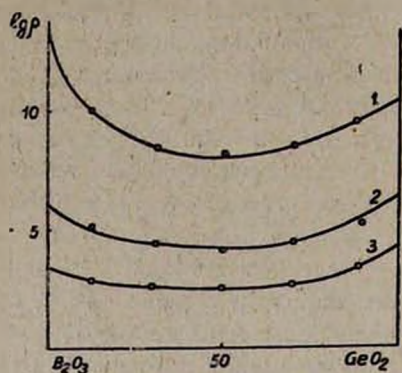


Рис. 7. Изотермы  $\lg \rho$  стекол в системе  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ . 1—300°, 2—700°, 3—1400°.

более 60 мол. % предполагается существование тетраэдрической сетки  $\text{GeO}_4$ , которая постепенно уплотняется с увеличением содержания  $\text{GeO}_2$ , что соответственно приводит к уменьшению удельной электропроводности.

Однако следует отметить, что некоторые исследователи имеют иную точку зрения относительно постоянства координационного числа атомов германия в системе  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ . В частности, Морозов с сотр. [107] предполагают появление шестикоординированного гер-

мания в структуре стекол системы  $\text{B}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$  при концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  свыше 75 мол. %. Их предположение основано на данных ИК спектров отражения.

В присутствии модификаторов структура борогерманатной основы претерпевает существенные изменения, связанные с координационными переходами атомов бора и германия [88, 109—123]. Подробное исследование свойств и строения щелочных борогерманатных стекол приведено в работах [110—114]. Полученные данные позволили авторам провести разграничение области существования шестикоординированного германия в зависимости от содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  и щелочного окисла. Ими показано, что введение  $\text{B}_2\text{O}_3$  в щелочногерманатную основу сопровождается разрушением октаэдрических группировок германия с образованием четырехкоординированного бора, а область существования  $\text{GeO}_6$  расширяется с повышением концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$ . Преимущественное положение атомов бора в сравнении с атомами германия в возможности увеличения своего координационного числа объясняется большой силой поля катиона бора. Так, например, в системе  $\text{Na}_2\text{O—GeO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$  область существования октаэдров германия  $\text{GeO}_6$  при 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  ограничивается содержанием 10 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , при 20 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ —25 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а при 30 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ —до 30—40 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Используя богатый материал по изучению боратных стекол, авторы работы [113] вывели следующие структурные правила для стекол системы  $\text{R}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ .

1. При введении в борогерманатные стекла щелочного окисла бор из тройной координации переходит в четверную, а германий становится шестикоординированным.

2. В борогерманатных стеклах, содержащих окислы щелочных металлов, не могут существовать следующие виды связей:  $\text{BO}_4\text{—BO}_4$ ,

$\text{GeO}_3\text{—GeO}_6$ ,  $\text{BO}_4\text{—GeO}_6$ . Энергетически устойчивыми являются связи  $\text{BO}_3\text{—BO}_4$ ,  $\text{BO}_4\text{—GeO}_4$ ,  $\text{BO}_3\text{—GeO}_6$ ,  $\text{GeO}_4\text{—GeO}_6$ .

3. Немостиковые ионы кислорода характерны для групп  $\text{BO}_3$  и  $\text{GeO}_4$  и не могут принадлежать группам  $\text{BO}_4$  и  $\text{GeO}_6$ .

Сделано также предположение о возможности возникновения промежуточных связей между тетраэдрами  $\text{BO}_4$  и  $\text{GeO}_4$  исходя из данных ИК спектров стекол системы  $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4$ .

Влиянию окислов щелочноземельных металлов на структурное состояние борогерманатных стекол посвящены работы [116—121], в которых на кривых зависимости свойство—остаток выявлены экстремальные точки, соответствующие содержанию 25—30 мол. %  $\text{RO}$ . Появление этих точек интерпретировано с позиции координационных превращений атомов бора и германия. Авторами отмечена также склонность стекол систем  $\text{RO—B}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$  ( $\text{RO—MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ) к расслаиванию, увеличивающаяся с ростом силы поля модифицирующего катиона.

Появление экстремальных значений электропроводности обнаружено и у стекол системы  $\text{RbO—B}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ , что позволило сделать заключение относительно координационных переходов атомов В и Ge при введении в борогерманатную составляющую  $\text{PbO}$  [122].

Наиболее полное представление о структурном состоянии свинцово-борогерманатных стекол дано в работе [123]. Основываясь на данных ИК спектров отражения, авторы указывают на сохранение индивидуальной германатной и боратной составляющих. В частности, в области составов с 10 мол. %  $\text{PbO}$  структура стекол или представляется состоящей из областей, близких по составу к  $6\text{GeO}_2\cdot\text{PbO}$ , или областей высокоборатной фазы, где предполагается сохранение тройной координации бора и не исключается возможность появления шестикординированного германия. Образование значительных количеств  $\text{BO}_4$  отмечается при исследовании разреза с 40 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Общую картину структурных перестроек вдоль этого разреза определяет образование германатов, близких по составу к  $6\text{GeO}_2\cdot\text{PbO}$ , областей боратов с четырехкординированным бором и высокосвинцовых германатов.

Из других изученных борогерманатных систем следует отметить систему  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$  [83, 123]. В этих работах также высказывается предположение о повышении координационных чисел у атомов бора и германия в зависимости от содержания компонентов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Полухин, Физ. и хим. стекла, 8, 338 (1982).
2. А. О. Иванов, К. С. Евстропьев, ДАН СССР, 145, 797 (1962).
3. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, ч. 1—3, Изд. «Мир», М., 1969.
4. I. F. Sarver, F. A. Hummel, J. Am. Ceram. Soc., 43, 336 (1960).
5. H. Bohm, Naturwiss, 55, 648 (1966).
6. I. White, E. R. Shaw, I. F. Cormin, Amer. Mineral, 48, 580 (1958).
7. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов, под. ред. Власова и Флоринской, Изд. «Химия», Л., 1972.

8. Р. Г. Гребенщиков, Структурная аналогия соединений типа  $\text{AlSiV}\text{O}_4$  с полиморфизмом кремнезема, в сб. «Успехи физики и химии силикатов», Изд. «Наука», Л., 1976.
9. В. В. Обухов-Денисов, Н. Н. Соболев, В. П. Черемисинов, Опт. и спектр. 8, 505 (1960).
10. Л. Н. Демянец, А. Н. Лобачев, Г. А. Емельченко, Германаты редкоземельных элементов, Изд. «Наука», М., 1980.
11. В. В. Обухов-Денисов, Н. Н. Соболев, В. П. Черемисинов, Изв. АН СССР, сер. физ., 22, 1083 (1958).
12. О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская, Свойства стекол и стеклообразных расплавов, Справочник, т. II, Изд. «Наука», Л., 1975.
13. I. H. Konnert, I. Karle, G. A. Ferdusson, Sci., 179, 4069 (1973).
14. B. T. Chen, G. Su, Phys. Chem. Glasses, 12, 33 (1971).
15. W. Baur, Acta Cryst., 9, 515 (1956).
16. G. A. Ferdusson, Maryin Hass, Ceram. Soc., 53, 109 (1970).
17. E. Lorch, Proc. Phys. Soc. London Solid State Phys., 2, 229 (1969).
18. I. Zarrucki, Verres et Refract., 11, 3 (1957).
19. I. Zarrucki, F. Naudin, Verres et Refract., 14, 113 (1960).
20. G. S. Smifh, Acta Cryst., 17, 842 (1964).
21. W. Baur, Acta Cryst., 9, 515 (1964).
22. А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, ДАН СССР, 213, 1121 (1973).
23. А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, ДАН СССР, 219, 145 (1974).
24. А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, Неорг. матер., 12, 1411 (1976).
25. С. В. Немилов, А. О. Иванов, ЖПХ, 36, 2541 (1963).
26. С. В. Немилов, ЖПХ, 43, 2602 (1970).
27. С. В. Немилов, ЖПХ, 45, 256 (1972).
28. H. Bohn, J. Appl. Phys., 43, 1103 (1972).
29. E. F. Riebling, S. D. Gabelling, J. Elektr. Soc., 112, 822 (1965).
30. I. Mackenzie, J. Chem. Phys., 29, 605 (1958).
31. А. Д. Акопян, К. А. Костянян, Арм. хим. ж., 23, 990, (1970).
32. L. Merker, H. Wondratseher, Glastechn. Ber., 30, 4711 (1957).
33. А. А. Маргарян, В. П. Торосян, А. Л. Григорян, Арм. хим. ж., 29, 970, (1976).
34. К. А. Костянян, Г. Т. Шахмурдян, Ф. С. Даллакян, С. Б. Гукасян, Новые неорганические стекла, Матер. расширенного заседания секции новых стекол научного совета Госкомитета СМ СССР по науке и технике, проведенного на базе Рижского политехнического института, 26—27 апреля 1979 г., Рига, стр. 36.
35. С. Б. Гукасян, К. А. Костянян, ДАН Арм.ССР, 67, 101 (1978).
36. M. K. Murthy, B. Scrogge, Phys. а Chem. Glasses, 6, 162 (1965).
37. Н. А. Торонов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева, Диаграммы состояния силикатных систем, Справочник, Изд. «Наука», Л., т. I, 1969.
38. К. С. Евстропьев, А. О. Иванов, Опытнo-мех. пром., № 9, 1 (1959).
39. А. О. Иванов, К. С. Евстропьев, А. М. Дорохова, Опытнo-мех. пром., № 1, 31 (1962).
40. M. K. Murthy, I. Ayuago, J. Am. Ceram. Soc., 47, 444 (1964).
41. E. F. Riedling, J. Am. Ceram. Soc., 57, 436 (1974).
42. С. В. Немилов, ЖПХ, 43, 2602 (1970).
43. I. E. Shelby, J. Am. Chem. Soc., 57, 436 (1974).
44. А. Д. Акопян, К. А. Костянян, Арм. хим. ж., 28, 168 (1973).
45. E. F. Riebling, J. Amer. Ceram. Soc., 51, 143 (1968).
46. N. Ingry, O. Lungren, Acta Chem. Scand., 17, 617 (1963).
47. U. Gunnetti, Bull. Soc. Chim. Belges., 63, 460 (1964).
48. М. М. Шульц, В. А. Столярова, Г. А. Семенов, Б. А. Шахматин, Физ. и хим. стекла, 5, 651 651 (1979).
49. К. А. Костянян, А. Д. Акопян, Арм. хим. ж., 31, 21 (1979).
50. В. Н. Морозов, Неорг. матер., 5, 979 (1969).
51. О. К. Геокчян, К. А. Костянян, Арм. хим. ж., 24, 387 (1971).

52. О. К. Геокчян, К. А. Костанян, А. М. Шевяков, Ю. П. Тарлаков, Арм. хим. ж., 27, 644 (1974).
53. О. К. Геокчян, Канд. дисс., Ереван, ЕрПИ. 1972.
54. О. К. Геокчян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 24, 310 (1971).
55. С. В. Немилов, Н. В. Романова, Стеклооб. состояние, Труды пятого всесоюз. совещ., Изд. «Наука», Л., 1971, стр. 294.
56. Ю. С. Крупкин, П. П. Дгебуадзе, Изв. АН СССР, Неорг. мат., 5, 1478 (1969).
57. А. А. Венедиктов, в сб. «Структура и физико-химические свойства неорганических стекол», Изд. «Химия», стр. 264, 1974.
58. И. П. Алексеева, Г. О. Карапетян, Л. В. Максимов, ЖСХ, 18, 74 (1977).
59. Я. С. Бабович, ДАН СССР, 145, 1028 (1962); Опт. и спектр., 13, 459 (1962).
60. М. К. Murthy, F. M. Kirdy, Phys. Chem. Glasses, 5, 114 (1964).
61. К. С. Евстропьев, Ю. С. Крупин, Д. Т. Галимов, А. М. Шевяков, И. В. Иконицкий, ДАН СССР, 188, 1104 (1969).
62. В. А. Колесова, Физ. и хим. стекла, 5, 367 (1979).
63. С. Б. Гукасян, К. А. Костанян, И. А. Мухитдинова, О. В. Януш, ЖПС, 38, 487 (1982).
64. Д. Г. Галимов, Г. О. Карапетян, В. К. Павловский, Д. М. Юцин, ЖСХ, 10, 274 (1969).
65. Д. Г. Галимов, Г. О. Карапетян, Д. М. Юцин, Стеклообразное состояние, 1969, Тр. всесоюз. совещ., Изд. «Наука», 1971, Л., стр. 208.
66. Д. Г. Галимов, Г. О. Карапетян, В. К. Пиловский, Д. М. Юцин, ЖСХ, 9, 990 (1968).
67. Е. И. Галант, Д. Г. Галимов, Г. О. Карапетян, А. Л. Фейшахрит, Д. М. Юцин, ЖПС, 10, 56 (1969).
68. В. А. Тюлькин, Н. И. Шалуненко, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 7, 2203 (1971).
69. R. A. Weeks, T. Purcell, J. Chem. Phys., 43, 483 (1965).
70. И. П. Алексеева, Е. Г. Макарова, В. Н. Морозов, И. Н. Морозов, Неорг. матер., 12, 145 (1976).
71. С. С. Касимова, В. А. Маииков, Д. М. Юцин, ДАН СССР, 6, 1318 (1972).
72. S. Sakka, K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids., 49, 3 (1982).
73. В. Н. Сигаев, И. Н. Ямзин, Физ. и хим. стекла, 4, 256 (1978).
74. А. Д. Акопян, в сб. «Стеклообразное состояние», Ереван, АН Арм.ССР, стр. 75, 1974.
75. А. Д. Акопян, Канд. дисс., Ереван, ЕрПИ, 1973.
76. К. А. Костанян, А. Д. Акопян, Арм. хим. ж., 25, 296 (1972).
77. А. Д. Акопян, К. А. Костанян, Ю. П. Тарлаков, А. М. Шевяков, Арм. хим. ж., 24, 956 (1971).
78. А. Д. Акопян, К. А. Костанян, Ю. П. Тарлаков, А. М. Шевяков, Арм. хим. ж., 26, 638 (1973).
79. С. В. Немилов, Тр. IV всесоюз. совещ., Изд. «Наука», М.—Л., 1965, стр. 62.
80. С. В. Немилов, Н. В. Комарова, Неорг. матер., 9, 1624 (1973).
81. О. В. Мазурин, Электрические свойства стекла (Тр. ЛТИ, 1962, 62).
82. F. Gauthier, J. Gombert, J. Non(Cryst. Solids, 49, 1 (1982).
83. С. В. Немилов, Н. В. Комарова, Физ. и хим. стекла, 2, 262 (1976).
84. У. Я. Седмалис, Я. Я. Большой, В. М. Козюков, Изв. АН Литв. ССР, сер. хим., № 5, 525 (1978).
85. А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, М. Г. Манвелян, Т. А. Сидоров, В. П. Торосян, ДАН СССР, 227, 1368 (1976).
86. S. Urnes, Phys. Chem. Glasses, 12, 82 (1971).
87. K. O. Nandssen, S. Urnes, Phys. Chem. Glasses, 19, 34 (1974).
88. Л. А. Гречаник, М. Р. Гордова, В. Я. Лившиц, Г. О. Карапетян, М. Д. Ходаковский, Физ. и хим. стекла, 8, 205 (1983).
89. I. A. Topping, M. K. Murthy, J. Amer. Ceram. Soc., 57, 281 (1974).
90. I. A. Topping, N. Goneron, M. K. Murthy, J. Amer. Ceram. Soc., 57, 193 (1974).
91. M. K. Murthy, I. T. Haruourn, I. A. Topping, Amer. Ceram. Sos., 52, 390 (1973).
92. K. Nassan, D. Z. Chadwick, J. Amer. Ceram. Soc., 65, 107 (1982).

93. В. М. Мальцев, С. А. Кутален, Д. А. Романенко, ЖПХ, 8, 1595 (1975).
94. С. Н. Chung, D. Lerad, I. D. Mackenzie, J. Mater. Sci., 16, 22 (1981).
95. H. Gahlmann, J. Non-Cryst. Solids, 73, 355 (1974).
96. С. С. Касимова, С. П. Лунькин, Е. М. Милуков, Физ. и хим. стекла, 2, 503 (1976).
97. J. A. Toppling, M. K. Murthy, J. Canad. Ceram. Soc., 43, 53 (1974).
98. С. Б. Гукасян, К. А. Костанян, ДАН АН Арм.ССР, 68, № 4, 236 (1979).
99. E. F. Riebling, J. Amer. Ceram. Soc., 51, 406 (1968).
100. A. Wittaman, H. Novotny, N. Munster, Monatshefte fur Chemie, 90, 700 (1959).
101. В. А. Колесова, А. М. Калинина, Физ. и хим. стекла, 1, 70 (1975).
102. Е. Н. Галант, Физ. и хим. стекла, 6, 121 (1980).
103. M. K. Marthy, C. Sorogge, Phys. Chem. Glasses, 7, 68 (1966).
104. E. F. Riebling, J. Amer. Ceram. Soc., 47, 473 (1964).
105. J. E. Sheldy, J. Appl. Phys. 45, 72 (1974).
106. J. F. Baugner, P. I. Bray, Phys. Chem. Glasses, 13, 63 (1972).
107. В. Н. Морозов, В. Н. Полухин, Н. В. Лобонова, Е. Г. Макарова, Физ. и хим. стекла, 2, 219 (1976).
108. О. К. Геокчян, А. Г. Амбарцумян, Ф. С. Даллакян, Тез. докл. к IV Всесоюз. симпоз. по электрическим свойствам и строению стекла, Ереван, 1977, стр. 47.
109. E. F. Riebling, P. E. Blaszyk, J. Amer. Ceram. Soc., 90, 641 (1967).
110. А. С. Евстропьев, Ю. С. Крупкин, Д. Г. Галимов, Ю. П. Тарлаков, ЖПС, № 4, 655 (1970).
111. Ю. С. Крупкин, К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР, сер. хим., 7, 1591 (1971).
112. Ю. С. Крупкин, А. М. Шевяков, Изв. АН СССР, сер. хим., 6, 1545, (1970).
113. T. Ioshimura, I. Fujiwara, M. Ihara, J. Ceram. Soc. Jap., 79, 428 (1971).
114. Р. М. Оганесян, Исследование фторсодержащих германатных стекол и разработка на их основе материалов, прозрачных в ИК области спектра, Автореферат канд. дисс., Л., 1976.
115. К. А. Костанян, В. Г. Джавадян, Физ. и хим. стекла, 3, 73 (1977).
116. В. Г. Джавадян, К. А. Костанян, Физ. и хим. стекла, 3, 529 (1977).
117. В. Г. Джавадян, Тез. докл. к IV Всесоюз. симпоз. по электрическим свойствам и строению стекла, Ереван, 1977.
118. В. Г. Джавадян, Материалы VI республ. совещ. по неорг. химии Изд. ЕГУ, 1978, стр. 40.
119. В. Г. Джавадян, К. А. Костанян, Л. Г. Унанян, Арм. хим. ж., 31, 746 (1978).
120. К. А. Костанян, В. Г. Джавадян, Арм. хим. ж., 31, 816 (1978).
121. Н. Н. Сирота, И. А. Афонская, С. И. Сазанова, Изв. АН БССР, сер. физ-мат, № 4, 105 (1975).
122. И. А. Афонская, В. И. Морозов, ВИНТИ, 1976, № 21 Деп. 9 с.
123. А. М. Ефимов, Н. П. Рочова, Физ. и хим. стекла, 2, 21 (1976).
124. E. F. Riebling, J. Chem. Phys., 39, 1889, 3022 (1963).

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ С АТОМОМ УГЛЕРОДА ГРАФИТА ИЗ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

**А. В. КИСЕЛЕВ** и Д. Л. МАРКОСЯН

Институт физической химии АН СССР, Москва

Поступило 27 IX 1984

Методом газовой хроматографии определены удерживаемые объемы ряда циклических спиртов жесткой структуры при малых (нулевых) заполнениях поверхности одноатомного адсорбента с однородной плоской поверхностью—графитированной термической сажи. Из сопоставления величин удерживаемых объемов, определенных экспериментально с молекулярно-статистическими расчетами константы Генри для опорной молекулы (трет-бутанола) найдены параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомом углерода графитированной термической сажи в форме (6,8, exp). Проверена возможность переноса этого потенциала на адсорбцию молекул изомеров метилциклогексанола и ароматических спиртов.

Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылок 14.

Графитированная термическая сажа (ГТС), особенно обработанная водородом вблизи 1000° (ОВГТС), представляет собой неспецифический одноатомный адсорбент с однородной плоской поверхностью. Адсорбция на таком адсорбенте как молекул углеводородов, так и кислородсодержащих органических соединений происходит неспецифически и определяется, в основном, геометрией молекулы и поляризуетостью ее звеньев.

Молекулярно-статистические расчеты константы Генри  $K_1$ , равной равновесной величине удерживаемого объема  $V_{A,1}$ , отнесенной к единице площади поверхности адсорбента для предельно малой (нулевой) пробы, для адсорбции молекул углеводородов, проведенные в ряде работ [1—4], позволяют предсказывать удерживание молекул с известной структурой и идентифицировать соответствующие компоненты смесей. На основании измеренных величин удерживаемых объемов можно определить некоторые параметры структуры молекул—двугранные углы для жестких молекул, барьеры и равновесные углы в молекулах с внутренним вращением [2—5].

Константа Генри  $K_1$  в молекулярно-статистической теории квазижестких молекул дается уравнением

$$K_1 = \frac{1}{8\pi^2 A} \int \cdots \int \left[ \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) - 1 \right] \sin \theta d\theta dx dy dz d\varphi d\psi, \quad [1-4]$$

где  $A$  — удельная поверхность адсорбента,  $x, y, z$  — декартовы координаты центра масс молекулы,  $\theta, \varphi, \psi$  — эйлеровы углы, определяющие ориентацию молекулы относительно поверхности.  $K_1$  связана через кон-

фигурационный интеграл с потенциальной функцией  $\Phi$  межмолекулярного взаимодействия, которая зависит от координат каждого атома молекулы и эйлеровых углов, определяющих ориентацию молекулы относительно поверхности и приближенно выражается в виде суммы атом-атомных потенциалов (ААП) межмолекулярного взаимодействия каждого атома молекулы с каждым атомом углерода ГТС. В расчетах термодинамических характеристик адсорбции *n*-алканов выбирались в качестве силовых центров как атомы, так и звенья  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  [1]. Число таких ААП в случае одноатомного адсорбента наименьшее, что позволяет выявить влияние электронной конфигурации атома на параметры ААП. Они рассчитываются на основании поляризуемостей и диамагнитных восприимчивостей атомов или звеньев молекулы, атомов адсорбента и равновесных расстояний и уточняются путем сопоставления рассчитанных значений  $K_1$  с определенными экспериментально величинами  $V_{A,1}$  для немногих опорных молекул. Таким путем были определены ААП межмолекулярного взаимодействия атомов Н и С в разных электронных состояниях молекул углеводородов, звеньев  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  с атомом С ГТС [1—3], а также атома О в эфирной и карбонильной группах с атомом С ОВГТС [4], в форме потенциала Бакингема-Корнера (6, 8, exp) [1—3].

В настоящей работе ставилась задача определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомом углерода ОВГТС и проверки возможности переноса этого потенциала на другие подобные молекулы.

### Экспериментальная часть

Методика эксперимента подробно описана в [4]. В качестве адсорбента использовалась ГТС Sterling FTFF, предварительно обработанная в токе водорода при  $1000^\circ$  в течение 22 ч для удаления поверхностных окислов. После такой обработки хроматографические пики исследуемых веществ становятся симметричными, и времена удерживания практически не зависят от величины вводимой малой пробы. В качестве адсорбатов использовались органические спирты с жестким скелетом, не имеющие внутренних вращений и перегруппировок. Газохроматографические измерения  $V_{A,1}$  проводились на хроматографе ЛХМ-8МД, приспособленном для физико-химических измерений с пламенно-ионизационным детектором. Применялась стеклянная колонна длиной 40 см и внутренним диаметром 2,5 мм с фракцией ОВГТС от 0,3 до 0,5 мм. Определяемые величины  $V_{A,1}$ , благодаря быстрому установлению равновесия в колонне и близости к идеальному состоянию газа-носителя, можно было принять равными соответствующим константам Генри  $K_1$ . Ошибка эксперимента составляла 5—6%.

Теплоты адсорбции рассчитывались из зависимостей  $K_1$  от температуры методом наименьших квадратов по формуле  $\ln K_1 = A + B/T$ , где энтропийная константа  $A$  и связанная с дифференциальным молярным изменением внутренней энергии  $-\Delta \bar{U}_1$  константа  $B$  приняты независящими от температуры [1, 6].

## Обсуждение результатов

При адсорбции полярных молекул спиртов следовало бы учесть в общей энергии межмолекулярного взаимодействия с ОВГТС также вклад электростатического индукционного взаимодействия — поляризации адсорбента диполями адсорбированных молекул. Однако сравнение экспериментальных величин  $V_{A,1}$  для адсорбции разных классов кислородсодержащих молекул (циклических эфиров, кетонов и спиртов [4]) на ОВГТС и соответствующих углеводородных аналогов на ГТС показало, что вклад в общую энергию адсорбции электростатического индукционного взаимодействия, по-видимому, весьма мал по сравнению с дисперсионным взаимодействием.

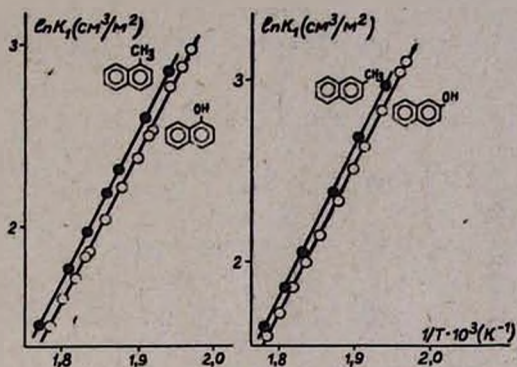


Рис. 1. Экспериментальные зависимости константы Генри  $K_1$  от  $1/T$  для адсорбции на ОВГТС  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов и соответствующих им по структуре  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталинов. Величины  $K_1$  выражены в  $\text{см}^3/\text{м}^2$ . Черные точки — данные, взятые из работы [6].

На рис. 1 представлены зависимости  $K_1$  от температуры для адсорбции двух пар спиртов и соответствующих углеводородов: 1)  $\alpha$ -нафтол и  $\alpha$ -метилнафталин, 2)  $\beta$ -нафтол и  $\beta$ -метилнафталин. Экспериментальные данные для углеводородов взяты из работы [6]. Из рисунка видно, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы адсорбируются слабее углеводородных аналогов в связи с меньшей поляризуемостью группы OH по сравнению с  $\text{CH}_3$  (поляризуемости групп OH и  $\text{CH}_3$  равны  $1,00 \cdot 10^{-30}$  и  $2,26 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ , соответственно [7]). Отметим, что температуры кипения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов намного выше, чем  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталинов (так, для  $\alpha$ -нафтола она равна  $288^\circ$ , а для  $\alpha$ -метилнафталена —  $245^\circ$ ). Подобное соотношение времен удерживания наблюдается при сравнении фенола с толуолом, трет-бутанола с неопентаном и др.

В качестве опорной молекулы для определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомом С ОВГТС была выбрана квазижесткая молекула трет-бутанола (микроволновое исследование этой молекулы проводилось в работе [8]).

В связи с тем, что поляризуемость и диамагнитная восприимчивость группы OH почти такие же, что и для атома С (для атома С эти величины соответственно равны  $0,96 \cdot 10^{-30}$  и  $-12,3 \cdot 10^{-36} \text{ м}^3$ , а для

группы ОН диамагнитная восприимчивость равна  $-12,1 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$  [9]), можно для определения потенциала  $\Phi_{\text{ОН} \dots \text{С(ОВГТС)}}$  принять за основу неуточненные параметры для атома С, находящегося в электронной конфигурации  $sp^3$  [1]:

$$\Phi_{\text{С}(sp^3) \dots \text{С(ГТС)}}^+ = -1,59 \cdot 10^{-3} \cdot r^{-5} - 2,47 \cdot 10^{-5} \cdot r^{-8} + 2,18 \cdot 10^5 \exp(-35,7r) \quad (1)$$

где расстояние  $r$  выражено в нм, а  $\Phi$  получается в кДж/моль.

Экспериментальные величины  $\ln K_1$ , определенные при разных температурах для адсорбции молекулы *трет*-бутанола на ОВГТС, показаны точками, а результат молекулярно-статистического расчета  $K_1$  с использованием потенциала из уравнения (1) и ранее полученных потенциалов для атомов С и Н [1—3] —пунктирной линией (рис. 2).

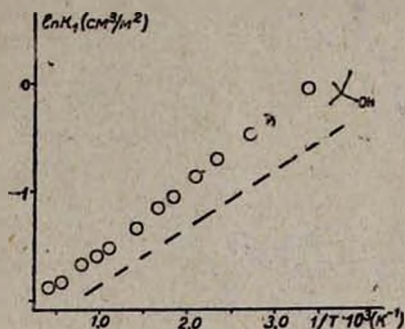


Рис. 2. Рассчитанная (кривая) и опытные (точки) значения константы Генри  $K_1$  ( $\text{см}^3/\text{м}^2$ ) для адсорбции *трет*-бутанола на ОВГТС. Пунктирная кривая вычислена с использованием потенциала, представленного уравнением (1) и ранее полученных потенциалов для атомов С и Н [1—3].

Рассчитанные этим способом значения  $K_1$  оказались заметно ниже экспериментальных из-за того, что значение равновесного расстояния  $r_0$  ОН...С в расчетах принималось равным значению  $r_0$  С...С (0,382 нм), что, по-видимому, больше величины  $r_0$  ОН...С, которая в литературе не обнаружена.

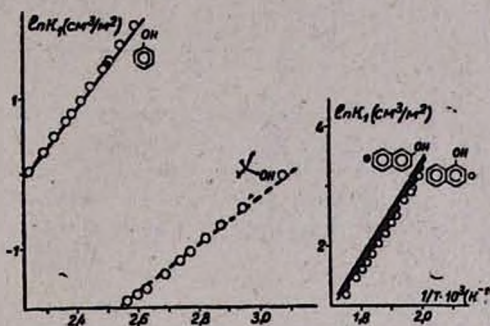
Для того, чтобы расчет удовлетворял экспериментальным данным, следует в значения параметров уравнения (1) ввести соответствующую поправку [1—3]. С учетом поправки, равной 1,61, получаем следующее выражение для потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомом С ОВГТС:

$$\Phi_{\text{ОН} \dots \text{С(ОВГТС)}} = -2,56 \cdot 10^{-3} \cdot r^{-6} - 3,98 \cdot 10^{-5} \cdot r^{-8} + 3,51 \cdot 10^5 \exp(-35,7r) \quad (2)$$

Для проверки возможности переноса потенциальной функции, выраженной уравнением (2), были проведены хроматографические измерения и молекулярно-статистические расчеты для адсорбции фенола и  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов на ОВГТС (структуры этих молекул исследовались в [10, 11]). В расчетах эти молекулы принимались плоскими с углами в бензольном кольце  $120^\circ$  и с длинами связей С—С, С—О, С—Н и О—Н, равными 1,39, 1,36, 1,09 и 0,96 Å, соответственно. Для группы ОН применялся потенциал по уравнению (2), а для атомов С и Н—потенциалы, полученные в [1—3].

Зависимости  $K_1$  от температуры для адсорбции этих молекул представлены на рис. 3. Точки представляют экспериментальные данные, а сплошные линии—результаты молекулярно-статистического расчета. Пунктирная линия представляет значения  $K_1$ , вычисленные для опорного вещества—*трет*-бутанола с учетом поправочного коэффициента. Как видно из рисунка, результаты расчета согласуются с соответствующими экспериментальными значениями в пределах погрешности опытных адсорбционных данных. Так как молекулы  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов плоские, то незначительная разница в величинах удерживаемых объемов объясняется отличием их температур кипения. Расчеты для этих молекул также близки, причем рассчитанные и экспериментальные данные для  $\alpha$ -нафтола меньше, чем для  $\beta$ -нафтола.

Рис. 3. Рассчитанные (сплошные кривые) и опытные (точки) значения константы Генри  $K_1$  ( $\text{см}^3/\text{м}^2$ ) для адсорбции фенола и  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов на ОВГТС. Пунктирная кривая рассчитана для адсорбции опорного вещества—*трет*-бутанола, с использованием потенциала, представленного уравнением (2) и ранее полученных потенциалов для атомов С и Н [1—3]. Для адсорбции фенола черная точка—значение  $K_1$  ( $\text{см}^3/\text{м}^2$ ), взятое из [14].



Определенная выше потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия  $\varphi_{\text{ОН...С(ОВГТС)}}$  проверялась также на молекулах *цис*- и *транс*-2-, 3- и 4-метилциклогексанолов. Данные о структурах этих соединений в литературе не обнаружены. Проведенные конформационные исследования в [12] показывают, что эти молекулы находятся в форме кресла. Для *цис*-2- и 4-, а также *транс*-3-метилциклогексанола возможны по два изомера, отличающиеся взаимным, аксиальным или экваториальным расположением групп ОН и  $\text{CH}_3$ . В *транс*-2- и 4-метилциклогексанолах и *цис*-3-метилциклогексаноле ОН и  $\text{CH}_3$  группы занимают наиболее выгодные экваториальные положения с минимальной энергией [12].

Теоретически возможно и одновременное аксиальное расположение этих групп, что энергетически невыгодно. Поэтому изомер исключен из рассмотрения. В расчетах для рассматриваемых молекул были использованы данные о структурных параметрах молекул метилциклогексана [13] и *трет*-бутанола [8].

На рис. 4 сопоставлены рассчитанные, с использованием тех же потенциалов, и экспериментальные значения  $K_1$  при разных температурах для адсорбции *цис*- и *транс*-2-, 3- и 4-метилциклогексанолов на ОВГТС. Расчеты для адсорбции *цис*-2 и 4-, а также *транс*-3-метилциклогексанола проведены для двух возможных форм, отличающихся взаимным расположением групп ОН и  $\text{CH}_3$ . Как видно из рис. 4, молекулярно-статистические расчеты удовлетворительно описывают экспериментальные данные для адсорбции этих молекул.

Аналитические разделения этих изомеров показаны на рис. 5: *цис*- и *транс*-изомеры метилциклогексанолов на колонне с ОВГТС делятся до нулевой линии.

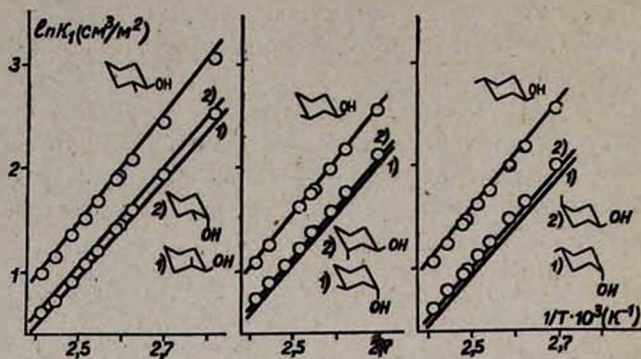


Рис. 4. Рассчитанные (кривые) и опытные (точки) значения константы Генри  $K_1$  ( $\text{см}^3/\text{м}^2$ ) для адсорбции *цис*- и *транс*-2, 3- и 4-метилциклогексанолов на ОВГТС. Кривые 1) и 2) представляют расчеты  $K_1$  ( $\text{см}^3/\text{м}^2$ ) для адсорбции *цис*-2- и 4-*транс*-3-метилциклогексанолов для двух возможных конформаций с экваториальным и аксиальным расположением группы OH.

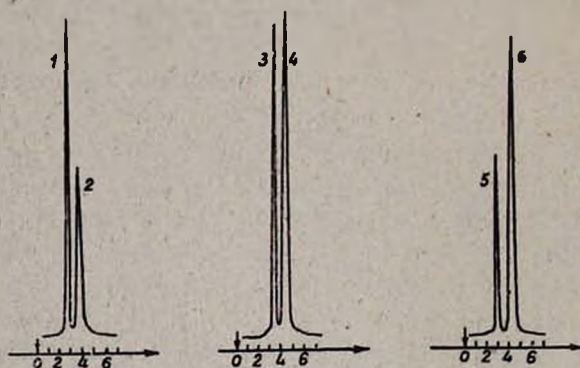


Рис. 5. Хроматограммы смесей на ОВГТС: стеклянная наполненная колонна  $40 \text{ см} \times 2,5 \text{ мм}$ , скорость газа-носителя (азота)  $25 \text{ см}^3/\text{мин}$ , температура колонны  $120^\circ$ . 1 — *цис*-2-, 2 — *транс*-2-, 3 — *транс*-3-, 4 — *цис*-3-, 5 — *цис*-4-, 6 — *транс*-4-метилциклогексанол.

Из рис. 4 и 5 видно, что наблюдается увеличение времени удерживания при переходе от *цис*- к *транс*-изомеру для 2- и 4-метилциклогексанолов и от *транс*- к *цис*- для 3-метилциклогексанола вследствие увеличения количества групп, занимающих экваториальные положения, обеспечивающих более благоприятное расположение молекулы на плоской поверхности ОВГТС по сравнению с молекулой, имеющей одну из групп в аксиальном положении, что приподнимает молекулу над плоскостью, увеличивая, тем самым, расстояние каждого атома от поверхности и уменьшая адсорбцию.

Величины удерживаемых объемов  $V_{A,1}$  при  $120^\circ$  для адсорбции метилциклогексанолов на ОВГТС приведены в табл. 1. Как видим, *цис*-

2- и 4-метилциклогексанола удерживаются меньше *транс*-3-метилциклогексанола, выгоднее располагающегося на плоскости, чем *цис*-формы, в которых группы OH и CH<sub>3</sub> ориентированы по одну сторону связи C—C или линии, проходящей через атомы C, валентно-несвязанные с этими группами. Далее выходит *транс*-2-метилциклогексанол и потом практически вместе, *цис*- и *транс*-3- и 4-метилциклогексанола. Большее удерживание последних объясняется увеличением числа возможных контактов с поверхностью адсорбента с увеличением симметричности молекулы.

Таблица 1

Удерживаемые объемы  $V_{A,1}$ , см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> при адсорбции  
*цис*- 2-, 3- и 4-метилциклогексанолов на ОВГТС

| <i>цис</i> - |      |      | <i>транс</i> - |      |      |
|--------------|------|------|----------------|------|------|
| 2-           | 3-   | 4-   | 2-             | 3    | 4-   |
| 3,35         | 5,87 | 3,49 | 5,42           | 3,97 | 5,76 |

В табл. 2 приведены результаты расчета— $\Delta\bar{U}_1$  для исследованных адсорбатов и соответствующие экспериментальные значения, полученные из линейно-аппроксимированной зависимости  $\ln K_1$  от  $1/T$  [1, 6]. В пределах погрешности измерений рассчитанные и опытные значения совпадают.

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментально полученные значения  
дифференциального изменения внутренней энергии при адсорбции  
циклических спиртов на ОВГТС (кДж/моль)

| Адсорбат                               | T, °K<br>(средняя) | Расчет | Опыт |
|----------------------------------------|--------------------|--------|------|
| <i>трет</i> -Бутанол                   | 363                | 26,0   | 26,6 |
| Фенол                                  | 415                | 44,5   | 46,5 |
| $\alpha$ -Нафтол                       | 535                | 68,2   | 68,2 |
| $\beta$ -Нафтол                        | 535                | 68,2   | 68,5 |
| <i>цис</i> -2-Метилциклогексанол (МЦГ) | 383                | 39,7   | 40,1 |
| <i>транс</i> -2-МЦГ                    | 383                | 42,7   | 43,0 |
| <i>цис</i> -3-МЦГ                      | 393                | 42,4   | 43,4 |
| <i>транс</i> -3-МЦГ                    | 393                | 40,0   | 41,5 |
| <i>цис</i> -4-МЦГ                      | 393                | 39,6   | 40,3 |
| <i>транс</i> -4-МЦГ                    | 393                | 42,1   | 43,4 |

Таким образом, приведенные примеры показывают, насколько чувствительна адсорбция на плоской одноатомной поверхности ОВГТС к геометрии молекул спиртов; полученный по опорной молекуле потенциал межмолекулярного взаимодействия  $\varphi_{OH...C(ОВГТС)}$  вместе с потенциалами для атомов C и H молекул углеводородов в пределах ошиб-

ки экспериментальных данных удовлетворительно описывает зависимость  $K_1$  от температуры в широкой области газохроматографических измерений при адсорбции спиртов.

ՀԻՊՐՈՔՍԻԼԱՅԻՆ ԽՄԻՐԻ ԵՎ ԳՐԱՖԻՏԻ ԱՄԽԱՄՆԻ ԱՏՈՄԻ ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ՖՈՒՆԿՑԻԱՅԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԳԱՋԱՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻՑ

Ա. Վ. ԿԻՍԵԼՅՈՎ և Դ. Լ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Գազաքրոմատոգրաֆիական մեթոդով որոշված են մի շարք ցիկլիկ սպիրտների կլանվող ծավալները միատոմ ադսորբենտի՝ գրաֆիտացված ջերմային ածխի, համասեռ, հարթ մակերեսի վրա:

Համեմատելով կլանվող ծավալները և մոլեկուլային-վիճակագրային հաշվարկներով ստացված Հենրիի հաստատունը երրորդային բուտանոլի մոլեկուլի համար, որոշված են հիդրօքսիլային խմբի և գրաֆիտացված ջերմային ածխի ածխածնի ատոմի միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալ ֆունկցիայի պարամետրերը (6,8, exp) ձևով: Այդ պոտենցիալի աշխատանքի հնարավորությունը ստուգված է մեթիլցիկլոհեքսանոլի իզոմերների և արոմատիկ սպիրտների կլանման օրինակի վրա:

# DETERMINATION OF THE PARAMETERS OF THE INTERMOLECULAR INTERACTION OF THE POTENTIAL FUNCTION BETWEEN HYDROXYL GROUPS AND GRAPHITE CARBON ATOMS FROM GAS CHROMATOGRAPHY DATA

A. V. KISELEV and D. L. MARKOSYAN

The retention volumes of a number of cyclic alcohols on a mono-atomic adsorbent with a homogeneous flat surface (graphitized thermal carbon black) have been determined by gas chromatography.

A comparison of experimental values of retention volumes with results of molecular-statistical calculation of the Henry constants for a reference molecule (*tert*-butanol) rendered possible the determination of the parameters of the intermolecular interaction potential of hydroxyl groups with carbon atoms of graphitized thermal carbon black in the form of 6.8 exp.

The possibility of the extension of this potential to the adsorption of molecules of methylcyclohexanol isomers and aromatic alcohols has been checked.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях, Изд. «Химия», М., 1975.
2. А. В. Kiselev, D. P. Poshkus, Faraday Symposium, 15, 13 (1980).
3. А. В. Киселев, в кн.: «Физическая химия. Современные проблемы», под ред. акад. Я. М. Колотыркина, Изд. «Химия», М., 1982, стр. 180.

4. A. V. Kiselev, D. L. Markosyan, *Chromatographia*, 17, 526 (1983).
5. A. B. Киселев, Р. С. Петрова, ДАН СССР, 272, 1415 (1983).
6. E. V. Kalashnikova, A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova, D. P. Poshkus, *Chromatographia*, 12, 799 (1979).
7. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Изд. «Химия», Л., 1974, стр. 339.
8. Ч. О. Каджар, Г. А. Абдуллаев, Л. М. Иманов, Изв. АН АзССР, сер. физ.-мат. наук, № 4, 46 (1971).
9. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 341.
10. T. Pedersen, N. Larsen, L. Nygaard, *J. Mol. Struct.* 4, 59 (1969).
11. H. C. Watson, A. Hargreaves, *Acta Crystall.* 11, 556 (1958),
12. Э. Илиел, Н. Аллинжер, С. Энжиал, Г. Моррисон, Конформационный анализ, Изд. «Мир», М., 1969, стр. 80.
13. H. I. Gelse, H. R. Buys, F. C. Mijlhoff, *J. Mol. Struct.*, 9, 447 (1971).
14. Е. Б. Полотнюк, Канд. дисс., М., 1982.

Армянский химический журнал, т. 38, № 1, стр. 37—43 (1985 г.)

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952+547.333

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### CLXXIX. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ 3,2-ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-АЛКЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН, В. В. ГРИГОРЯН,  
Г. А. ПАНОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1983

Методом ПМР спектроскопии изучена сравнительная скорость термической изомеризации продуктов 3,2-перегруппировки (I—VIII) в продукты 1,2-перегруппировки Стивенса (IX—XIV). Установлено, что заместители в  $\alpha$ -положении к азоту ускоряют термическую изомеризацию в порядке:  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$ , а  $\beta$ -заместители —  $\text{C}_6\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3$ . Показано, что  $\alpha$ -заместители электроотрицательного характера по своему влиянию на скорость термической изомеризации располагаются в следующем порядке:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} > \text{CH}_3\text{CO} > \text{COOCH}_3 > \text{CONH}_2 \gg \text{C}\equiv\text{N}$ .

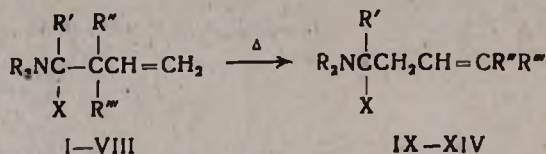
Табл. 3, библиограф. ссылки 10.

Продукты 3,2-перегруппировки Стивенса солей аммония, содержащих наряду с фенацильной, ацетонильной или карбалкоксиметильной 3-метил-2-бутенильную или фенилаллильную группу, при нагревании подвергаются термической изомеризации с образованием продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса [1—4].

Показано, что наличие метильного [4] или аллильного [5] заместителя в  $\alpha$ -положении к азоту в указанных соединениях оказывает благоприятное влияние на ход термической изомеризации.

Джемисон и Оллис [3] изучили влияние  $\alpha$ -заместителей, таких как бензоил, *p*-нитрофенил, карбметоксил и ацетил, на скорость термической изомеризации продуктов перегруппировки четвертичных аммониевых солей, содержащих 3-мстил-2-бутенильную или 3-фенилаллильную группу. При этом они наблюдали явно выраженный эффект заместителя. На примере производных флуорена ими изучена и стереохимия термической изомеризации [6].

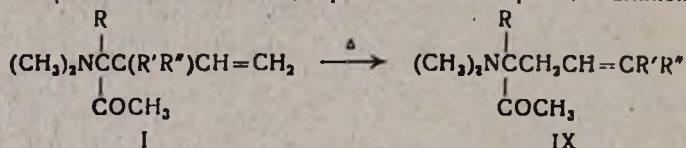
Настоящее сообщение посвящено изучению влияния структурных факторов на скорость термической изомеризации соединений I—VIII (табл. 1—3).



С этой целью через определенные промежутки времени брались пробы, снимались ПМР спектры и определялось соотношение исходных веществ и продуктов их термической изомеризации.

Таблица 1

Влияние  $\alpha$ - и  $\beta$ -заместителей на ход термической изомеризации аминокетонов Ia—з

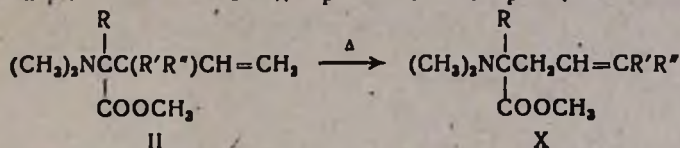


| Соединение | Исходное соединение I              |                 |                                                  | Температура реакции, °C | Продолжительность, мин (ч) | Продукт термич. изом. (IX) | Процентное соотношение |     |
|------------|------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|-----|
|            | R                                  | R'              | R''                                              |                         |                            |                            | I                      | IX  |
| Ia         | H                                  | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                                  | 160                     | 1                          | IXa                        | 75                     | 25  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | 3                          |                            | 60                     | 40  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | 6                          |                            | 44                     | 56  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | 10                         |                            | 30                     | 70  |
| Iб         | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                                  | 160                     | 1                          | IXб                        | 20                     | 80  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | 3                          |                            | 0                      | 100 |
| Iв         | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                                  | 160                     | 1                          | IXв                        | 15                     | 85  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | 3                          |                            | 0                      | 100 |
| Iг         | H                                  | H               | CH <sub>3</sub>                                  | 180                     | (3)                        | —                          | 100                    | 0   |
| Iд         | H                                  | H               | CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 180                     | (1)                        | IXд                        | 60                     | 40  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | (2)                        |                            | 28                     | 72  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | (4,5)                      |                            | 10                     | 90  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | (5,5)                      |                            | 7                      | 93  |
| Iе         | CH <sub>3</sub>                    | H               | CH <sub>3</sub>                                  | 180                     | (1)                        | IXе                        | 90                     | 10  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | (3)                        |                            | 75                     | 25  |
| Iж         | H                                  | H               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | 160                     | 1                          | IXж                        | 70                     | 30  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | 3                          |                            | 55                     | 45  |
| Iз         | CH <sub>3</sub>                    | H               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | 160                     | 10                         |                            | 7                      | 93  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | 1                          | IXз                        | 6                      | 94  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | 3                          |                            | 0                      | 100 |

Данные табл. 1,2 свидетельствуют, что введение метильного или аллильного заместителя в  $\alpha$ -положение к азоту сильно увеличивает окорость термической изомеризации, что особенно заметно у аминоэфиров II, причем большее ускоряющее действие оказывает аллильный заместитель (табл. 2).

Таблица 2

Влияние  $\alpha$ - и  $\beta$ -заместителей на ход термической изомеризации аминоэфиров II-з

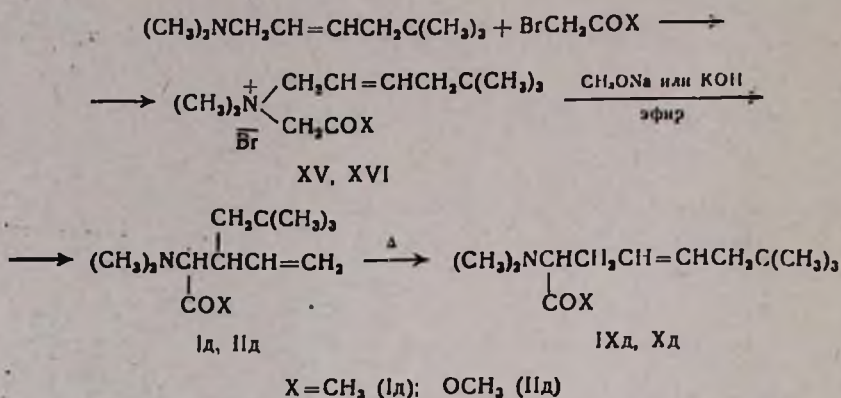


| Соединение | Исходное соединение II             |                 |                                                  | Температура реакции, °C | Продолжительность, мин (ч) | Продукт термич. изомер. (X) | Процентное соотношение |     |
|------------|------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------|-----|
|            | R                                  | R'              | R''                                              |                         |                            |                             | II                     | X   |
| IIa        | H                                  | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                                  | 180                     | (1)                        | Ха                          | 92                     | 8   |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | (5)                        |                             | 65                     | 35  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | (15)                       |                             | 20                     | 80  |
| IIб        | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                                  | 140                     | 15                         | Хб                          | 70                     | 30  |
|            |                                    |                 |                                                  | 160                     | 15                         |                             | 10                     | 90  |
|            |                                    |                 |                                                  | 160                     | 20                         |                             | 3                      | 97  |
| IIв        | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                                  | 140                     | 15                         | Хв                          | 8                      | 92  |
|            |                                    |                 |                                                  | 160                     | 5                          |                             | 0                      | 100 |
| IIг        | H                                  | H               | CH <sub>3</sub>                                  | 180                     | (10)                       | —                           | 100                    | 0   |
| IIд        | CH <sub>3</sub>                    | H               | CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 180                     | (5,5)                      | Хд                          | 98                     | 2   |
| IIе        | CH <sub>3</sub>                    | H               | CH <sub>3</sub>                                  | 180                     | (1)                        | Хе                          | 100                    | 0   |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | (3)                        |                             | 97                     | 3   |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | (5)                        |                             | 95                     | 5   |
| IIж        | H                                  | H               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | 180                     | 5                          | Хж                          | 60                     | 40  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | 10                         |                             | 30                     | 70  |
|            |                                    |                 |                                                  |                         | 15                         |                             | 95                     | 5   |
| IIз        | CH <sub>3</sub>                    | H               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | 140                     | 15                         | Хз                          | 55                     | 45  |
|            |                                    |                 |                                                  | 160                     | 15                         |                             | 5                      | 95  |

Из этих таблиц видно также, что и заместители в  $\beta$ -положении к азоту оказывают сильное влияние на скорость термической изомеризации. Так, соединение Iг не изомеризуется даже при 3-часовом нагревании при 180° и осмоляется, в то время как соединение Iж уже при 160° почти полностью изомеризуется за 10 мин. Аналогичная картина наблюдается и при замене водорода в  $\beta$ -положении соединения Iг на метильную группу (соединение Ia, табл. 1). У карбметоксианалогов (II а, г, ж) соединений Ia, г, ж наблюдается та же закономерность с той лишь разницей, что они более устойчивы к термической изомеризации (табл. 2). Аминоэфир II г не изомеризуется даже при 10-часовом нагревании при 180°.

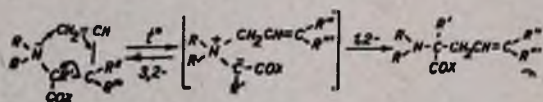
Различное влияние метильного и фенильного заместителей в  $\beta$ -положении в соединениях Iг, ж, а также II г, ж (табл. 1 и 2) на ход тер-

мической изомеризации может быть обусловлено как пространственными, так и электронными факторами. Если бы определяющую роль играли пространственные факторы, то замена фенильной группы в Iж и IIж на более объемистую трет-бутильную (Id и IID) должна была ускорить термическую изомеризацию.



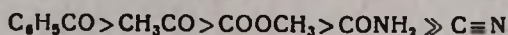
Опыты показали, что соединение Id в отличие от Ig подвергается термической изомеризации, однако намного медленнее, чем Iж, а аминоэфир IID практически не изомеризуется (~2%).

На основании полученных данных можно предположить, что β-заместители оказывают на скорость термической изомеризации, в основном, электронное влияние. Эти данные согласуются с ранее предложенной нами для термической изомеризации схемой [2], согласно которой следует ожидать, что фенильная группа или две метильные группы в β-положении к азоту (Ia, ж, IIa, ж) могут способствовать стадии разрыва C—C связи при образовании промежуточного илида, который далее при высокой температуре постепенно превращается в термодинамически более устойчивый продукт 1,2-перегруппировки.



Приведенные в таблице данные свидетельствуют, что природа алкильных групп у азота также оказывает влияние на скорость термической изомеризации. Так, при замене метильных групп у азота в Ia и IIa на этильные (V, VI) (табл. 3) скорость изомеризации увеличивается довольно сильно.

В табл. 3 сравниваются также данные термической изомеризации соединений, содержащих в α-положении электроотрицательные заместители. Согласно приведенным данным, эти группы по способности ускорять термическую изомеризацию можно расположить в следующем порядке:

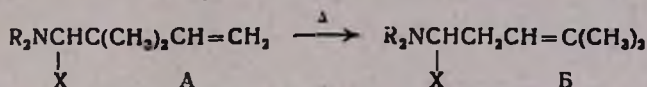


Таким образом, полученные данные говорят в пользу предложенной схемы термической изомеризации [2].

Оллис и др. [3] для термической изомеризации предлагают две схемы, одна из которых является повторением ранее предложенной нами [2] схемы, другая же включает промежуточное образование радикальной пары.

Таблица 3

Влияние электроотрицательных  $\alpha$ -заместителей (X) на ход термической изомеризации соединений I—VIII



| Соединение | Исходное соединение А         |                                 | Температура реакции, °С | Продолжительность, мин (ч) | Продукт термической изомеризации, (Б) | Процентное соотношение |    |
|------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------------|----|
|            | R                             | X                               |                         |                            |                                       | A                      | B  |
| Ia         | CH <sub>3</sub>               | COCH <sub>3</sub>               | 160                     | 3                          | IXa                                   | 60                     | 40 |
|            |                               |                                 |                         | 6                          |                                       | 44                     | 56 |
|            |                               |                                 |                         | 10                         |                                       | 30                     | 70 |
| IIa        | CH <sub>3</sub>               | COOCH <sub>3</sub>              | 180                     | (1)                        | Xa                                    | 92                     | 8  |
|            |                               |                                 |                         | (5)                        |                                       | 65                     | 35 |
|            |                               |                                 |                         | (15)                       |                                       | 20                     | 80 |
| III        | CH <sub>3</sub>               | COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 160                     | (3)                        | XI                                    | 30                     | 70 |
|            |                               |                                 |                         | (6)                        |                                       | 15                     | 85 |
|            |                               |                                 |                         | (10)                       |                                       | 7                      | 93 |
| IVa        | CH <sub>3</sub>               | C≡N                             | 180                     | (5)                        | —                                     | 100                    | 0  |
| V          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | COCH <sub>3</sub>               | 160                     | 1                          | XII                                   | 70                     | 30 |
|            |                               |                                 |                         | 3                          |                                       | 30                     | 70 |
|            |                               |                                 |                         | 6                          |                                       | 7                      | 93 |
| VI         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | COOCH <sub>3</sub>              | 180                     | (1)                        | XIII                                  | 65                     | 35 |
|            |                               |                                 |                         | (3)                        |                                       | 35                     | 65 |
|            |                               |                                 |                         | (5)                        |                                       | 18                     | 82 |
| VII        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CONH <sub>2</sub>               | 180                     | (1)                        | XIV                                   | 75                     | 25 |
|            |                               |                                 |                         | (3)                        |                                       | 47                     | 53 |
|            |                               |                                 |                         | (5)                        |                                       | 30                     | 70 |
| VIII       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C≡N                             | 180                     | (3)                        | —                                     | 100                    | 0  |

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-10, спектры ЛМР—в CCl<sub>4</sub> на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ГМДС. ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка—силиконовый эластомер Е-301, 5% на хроматоне N-AW-HMDC (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 160—180°, l=2 м, d=3 мм.

Исходные аминокетоны и продукты их термической изомеризации описаны ранее [2, 4, 5, 7—9], за исключением Id, IIд и IXд.

Стивенсовская перегруппировка бромистого диметил(5,5-диметил-2-гексенил)ацетониламмония (XV). К 5 г (0,018 моля) соли, полученной взаимодействием диметил(5,5-диметил-2-гексенил)аминa [10] с эквимолярным количеством бромацетона в эфире, добавляется 15 мл абс.

эфира, 2 г (0,036 моля) порошкообразного едкого кали и несколько капель ДМСО (для начала реакции). Реакционная колба время от времени встряхивается и охлаждается. После окончания экзотермической реакции в реакционную смесь добавляется вода и отделяется эфирный слой, водный экстрагируется эфиром. Перегонкой получено 3 г (79%) 3-диметиламино-4-винил-6,6-диметил-2-гептанона (Id), т. кип. 80—81°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4590. Найдено %: C 73,62; H 11,96; N 6,70.  $C_{13}H_{25}NO$ . Вычислено %: C 73,93; H 11,84; N 6,63. ИК спектр,  $см^{-1}$ : 925, 1645, 3080 ( $CH=CH_2$ ), 1715 ( $COCH_3$ ). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 0,88 с и 0,91 с (9H,  $CH_3C$ ), 1,0—1,3 м (2H,  $CH_2$ ), 1,96 с и 2,07 с (3H,  $CH_3CO$ ), 2,30 с и 2,36 с (6H,  $NCH_3$ ), 2,6—3,2 м (2H,  $CHCH$ ), 4,80—5,20 м (2H,  $CH_2=$ ), 5,35—5,95 м (1H,  $CH=$ ).

Перегруппировка бромистого диметил(5,5-диметил-2-гексенил)карбметоксиметиламмония (XVI). К 9,2 г (0,03 моля) соли, полученной взаимодействием диметил(5,5-диметил-2-гексенил)амин [10] с метиловым эфиром бромуксусной кислоты в эфире, добавляется эфирная суспензия 0,06 моля метилата натрия и несколько капель ДМСО. Аналогично предыдущему получено 3,8 г (57%) метилового эфира 2-диметиламино-3-винил-5,5-диметилгексановой кислоты (IId), т. кип. 93—94°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4530. Найдено %: C 68,96; H 10,92; N 6,24.  $C_{13}H_{25}NO_2$ . Вычислено %: C 68,72; H 11,01; N 6,17. ИК спектр,  $см^{-1}$ : 920, 1640, 3090 ( $CH=CH_2$ ), 1730 ( $C=O$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 0,86 с и 0,90 с (9H,  $CH_3C$ ), 1,0—1,3 м (2H,  $CH_2$ ), 2,20 с и 2,24 с (6H,  $NCH_3$ ), 2,5—3,0 м (2H,  $CHCH$ ), 3,56 с и 3,65 с (3H,  $OCH_3$ ), 4,85—5,15 м (2H,  $CH_2=$ ), 5,3—5,9 м (1H,  $CH=$ ).

Термическая изомеризация 3-диметиламино-4-винил-6,6-диметил-2-гептанона (Id) в 3-диметиламино-8,8-диметил-5-нонен-2-он (IXd). 2 г (0,09 моля) аминокетона Id нагревалось при 180° 7 ч, затем перегонялось. Получено 1,3 г (65%) аминокетона IXd, т. кип. 101—102°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4640. Найдено %: C 74,12; H 12,09; N 6,85.  $C_{13}H_{25}NO$ . Вычислено %: C 73,93; H 11,84; N 6,63. ИК спектр,  $см^{-1}$ : 1680 ( $C=C$ ), 1710 ( $COCH_3$ ). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 0,84 с (9H,  $CH_3C$ ), 1,82 д [2H,  $CH_2C(CH_3)_2$ ,  $J$  5,8 Гц], 2,06 с (3H,  $COCH_3$ ), 2,25 с (6H,  $NCH_3$ ), 2,1—2,3 м (2H,  $CH_2CHCO$ ), 2,7—3,0 м (1H,  $NCH$ ), 5,2—5,5 м (2H,  $CH=$ ).

В аналогичных условиях из 2 г (0,0088 моля) аминокефира IId получено 1,84 г (92%) смеси аминокефира IId и продукта его термической изомеризации—метилового эфира 2-диметиламино-7,7-диметил-4-октеновой кислоты (Xd) с процентным соотношением ~ 98 : 2 (ГЖХ, ПМР).

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXIX. ԿԱՌՈՒՑՎԱՄՔԱՅԻՆ ԳՈՐԾՈՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՅԻՎԵՆՍՅԱՆ 3,2-ՎԵՐԱՆՄԱՎՈՐՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ԻՃՈՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԳԱՌՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ս. Տ. ՔՈԶԱՐՅԱՆ, Ո. Մ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ

ՄՄԻ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է ստիվենսյան 3,2-վերախմբավորման արգասիքները 1,2-վերախմբավորման արգասիքների շեր-

մային իզոմերացման համեմատական արագությունը: Հաստատված է, որ սպիրտի նկատմամբ  $\alpha$ -դիրքում գտնվող տեղակալիչները ջերմային իզոմերացումն արագացնում են հետևյալ կարգով՝  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$ , իսկ  $\beta$ -տեղակալիչները՝  $\text{C}_6\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{CH}_3$ : Ցույց է տրված նաև, որ էլեկտրաբացասական բնույթ ունեցող  $\alpha$ -տեղակալիչները ջերմային իզոմերացման վրա ունեցած իրենց ազդեցությամբ դասվում են հետևյալ կարգով՝  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} > \text{CH}_3\text{CO} > \text{COOCH}_3 > \text{CONH}_2 \gg \text{C}\equiv\text{N}$ .

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

### CLXXIX. THE INFLUENCE OF STRUCTURAL FACTORS ON THE THERMIC ISOMERIZATION RATE OF THE STEVENS 3,2-REARRANGEMENT PRODUCTS

S. T. KOCHARIAN, V. S. VOSKANIAN, V. V. GRIGORIAN.  
G. A. PANOSSIAN and A. T. BABAYAN

The comparative thermic isomerization rate of the Stevens 3,2-rearrangement products into those of 1,2-rearrangement has been investigated NMR spectroscopy. It has been established that the thermal isomerization is promoted by substituents at the  $\alpha$ -position as regards to nitrogen in the following order:  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH} > \text{CH}_3 > \text{H}$ , while in the case of  $\beta$ -substituents:  $\text{C}_6\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{CH}_3$ . It has been shown also that  $\alpha$ -substituents of electronegative nature are situated as follows:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} > \text{CH}_3\text{CO} > \text{COOCH}_3 > \text{CONH}_2 \gg \text{C}\equiv\text{N}$  regarding their influence upon the thermic isomerization.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. W. Jemison, W. D. Ollis, Chem. Comm., 1969, 294.
2. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 30, 233 (1977).
3. R. W. Jemison, T. Laird, W. D. Ollis, J. J. Sutherland, J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, 1458.
4. С. Т. Кочарян, В. В. Григорян, В. С. Восканян, Г. А. Паносян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 17, 1811 (1981).
5. С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, В. В. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 35, 316 (1982).
6. R. W. Jemison, W. D. Ollis, J. J. Sutherland, J. Tannock, J. Chem. Soc., Perkin I, 1980, 1462.
7. С. Т. Кочарян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 42 (1976).
8. С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 29, 421 (1976).
9. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, К. П. Кирамиджян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 23, 602 (1970).
10. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Ж. Г. Гегелян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 25 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ  
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙCLXXXIII. КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ОСНОВАНИЕМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ  
ЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛ(3-ФЕНИЛПРОПАРГИЛ) (3- $\alpha$ -  
НАФТИЛПРОПАРГИЛ)АММОНИЯА. Т. БАБАЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН, К. Г. ШАХАТУНИ,  
С. В. ЛИНДЕМАН и Ю. Т. СТРУЧКОВИнститут органической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР, Москва

Поступило 3 I 1984

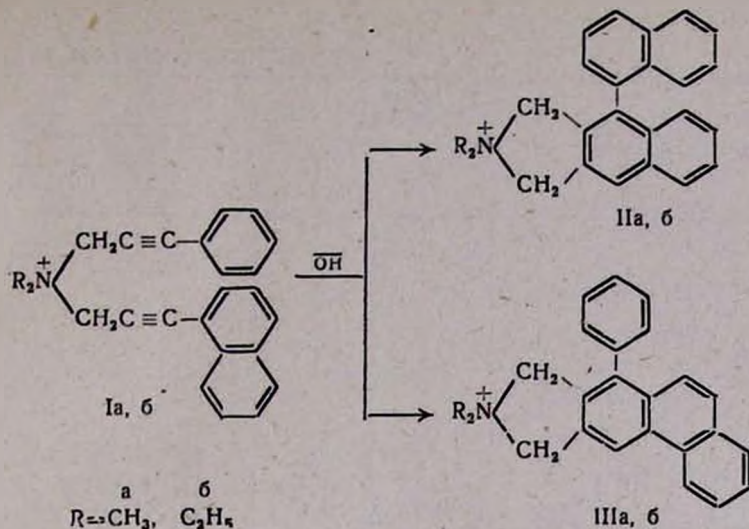
Установлено, что при катализируемой основанием диеновой конденсации солей диалкил(3-фенилпропаргил) (3- $\alpha$ -нафтилпропаргил)аммония в роли потенциального диенового фрагмента выступает в основном 3-фенилпропаргильная группа, приводя к образованию солей 2,2-диалкил-4- $\alpha$ -нафтилбенз[1]изоиндолина. Выход второго возможного продукта циклизации с участием в роли диенового фрагмента 3- $\alpha$ -нафтилпропаргильной группы незначителен. Структура основного продукта циклизации IIa расшифрована методом тяжелого атома и уточнена методом наименьших квадратов дополнительно в изотропном и анизотропном приближении для неводородных атомов и с учетом вклада в  $F_{\text{вмч}}$  атомов H органического катиона. Окончательное значение  $R=0,062$  ( $R_w=0,071$ ) по 1574 отражения с  $1 > 2\sigma$ . Кристаллы IIa моноклинные,  $a=10,253$  (2),  $b=33,861$  (6),  $c=6,6222$  (7) Å;  $\beta=92,51$  (1)°,  $V=2297$  (1) Å<sup>3</sup>, пространственная группа  $C_2$ ,  $Z=4$   $[C_{24}H_{22}N]^+Br^-$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $d_{\text{вмч}}=1,307$  г/см<sup>3</sup>.

Рис. 2, табл. 4, библиографические ссылки 2.

Ранее было показано, что при одновременном присутствии 3-алкилпропаргильной и 3-фенилпропаргильной групп в молекулах аммониевых солей в качестве диенового фрагмента в реакцию циклизации в основном вступает последняя [1].

В настоящей работе показано, что при циклизации солей Ia, б в качестве диенового компонента в основном выступает 3-фенилпропаргильная группа, при этом образуются циклические продукты IIa, б с выходами 64 и 73%, соответственно. Выходы продуктов циклизации III a, б, полученных с участием 3- $\alpha$ -нафтилпропаргильной группы в роли диенового компонента, составляют лишь 5—7%.

Структура основных продуктов на примере диметильного аналога IIa доказана методом рентгеноструктурного анализа, а III a, б—ИК и УФ спектральными методами. Данные, относящиеся к исходным солям и продуктам их циклизации, приведены в табл. 1. Следует отметить, что исходные соли Ia, б плохо растворяются в воде, поэтому циклизацию осуществляли в водно-спиртовом растворе в присутствии 0,4 г-эква щелочи на моль взятой соли. Соль Ia циклизуется при нагревании (90—92°) в течение 2—3 ч. Циклизация соли Ib протекает с саморазогреванием, однако для полного осуществления реакции требуется нагревание в течение 1—1,5 ч.



Исходные соли получены взаимодействием диалкил(3- $\alpha$ -нафтилпропаргил)аминов с бромистым 3-фенилпропаргиллом в среде ацетонитрила. Амины получены по реакции Манниха. Амины, соли Ia, б и продукты их циклизации описываются впервые. Данные, относящиеся к аминам, приведены в табл. 2.

### Экспериментальная часть и расшифровка структуры

Кристаллы IIa моноклинные,  $a = 10,253$  (2),  $b = 33,861$  (6),  $c = 6,6222$  (7) Å,  $\beta = 92,51$  (1)°,  $V = 2297$  (1) Å<sup>3</sup>; пространственная группа  $C_2$ ,  $Z = 4$  [ $C_{20}H_{22}N$ ]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>.  $C_2H_5OH$ ,  $d_{\text{вмч}} = 1,307$  г/см<sup>3</sup>,

Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1738 независимых отражений измерены при 20° на автоматическом четырехкружном дифрактометре „Хилгер-Уоттс“ ( $\lambda_{Cu K\alpha}$ , графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$  — сканирование,  $\theta_{\text{max}} = 65^\circ$ ). Структура расшифрована методом тяжелого атома и уточнена методом наименьших квадратов последовательно в изотропном и анизотропном приближении для неводородных атомов и с учетом вклада в  $F_{\text{вмч}}$  атомов H органического катиона. Все расчеты выполнены на ЭВМ «Эклипс S/200» по программам EXTL, модифицированным Яновским и Герром (ИНЭОС АН СССР). Координаты неводородных атомов и их эквивалентные изотропные температурные параметры приведены в табл. 3, геометрия катиона IIa с нумерацией атомов показана на рис. 1. Длины связей и валентные углы органического катиона IIa и сольватной молекулы этанола приведены в табл. 4.

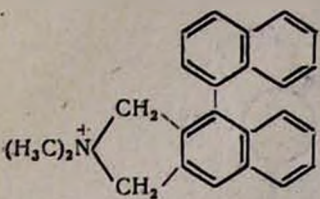
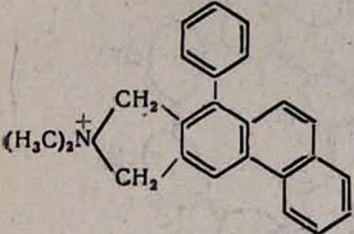
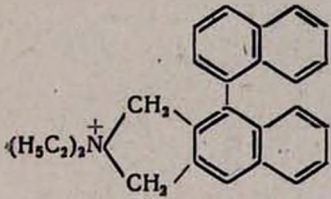
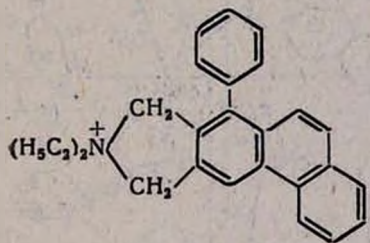
### Обсуждение результатов

Конформация органического катиона не является неожиданной. Взаимный поворот его бинафтильных частей составляет 99,6° от плоской *цис*-конформации. Атом N выходит из плоскости остальных атомов пятичленного цикла на 0,46(1) Å. Таким образом, этот цикл принимает конформацию конверта с углом перегиба 31,1°. В кристалле можно выде-

| Исходная соль                                                                                                                                                                                                                        | найдено<br>вычислено, % |                     | ИКС, $\text{см}^{-1}$<br>(УФС, $\text{н.м}$ )                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                      | $\overline{\text{Br}}$  | N                   |                                                                                  |
| $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\  \text{(H}_3\text{C)}_2\text{N}^+ \diagup \\  \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $ <p>1a гигроскоп.</p> | $\frac{19,52}{19,80}$   | $\frac{3,54}{3,47}$ | 760, 780, 880, 1510, 1570,<br>1590, 1820, 1890, 2240,<br>3020<br>(205, 225, 300) |
| $  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5 \\  \text{(H}_3\text{C)}_2\text{N}^+ \diagup \\  \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $ <p>1б гигроскоп.</p> | $\frac{18,81}{18,52}$   | $\frac{3,46}{3,24}$ | 730, 750, 770, 1590, 1720,<br>2235<br>(210, 230, 290, 300, 310)                  |

лить области, где превалирует ионное взаимодействие молекул (в данном случае ионов), сопровождающееся образованием Н-связей, и области, где взаимодействие имеет преимущественно гидрофобный характер. На рис. 2 показано, что аммонийные атомы N, анионы  $\text{Br}^-$  и молекулы этанола локализованы в слоях, прилегающих к плоскостям  $\pi$ , а углеводородные части молекул—в слоях, прилегающих к плоскостям  $\sigma$ . Окружение атомов N в гидрофильных слоях, помимо четырех ковалентно свя-

циклизации солей Ia, б в соли IIa, б, IIIa, б

| Продукт циклизации<br>(т, пл., °C)                                                                   | Выход, % | Найдено, % |      | ИКС, см <sup>-1</sup><br>(УФС, н.м, с)                                                                        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                      |          | Br         | N    |                                                                                                               |
| <br>IIa (182—183)   | 64       | 19,60      | 3,78 | 740, 785, 850, 890,<br>1510, 1590, 3020, 3050<br>(220, 290)                                                   |
| <br>IIIa (259—261)  | 5        | 19,54      | 3,67 | 720, 760, 870, 1500,<br>1570, 1590<br>255 (75000), 300 (18000),<br>332 (590), 345 (490).                      |
| <br>IIб (157—159)   | 73       | 18,19      | 3,15 | 730, 770, 850, 1500,<br>1580<br>(220, 262, 275, 280)                                                          |
| <br>IIIб (238—239) | 7        | 18,68      | 3,42 | 750, 800, 870, 1510,<br>1570, 3030, 3050<br>218 (85000), 260 (96000),<br>300 (28000), 340 (500),<br>350 (370) |

занных атомов углерода, дополняется тремя анионами Br<sup>-</sup>, центрирующими три грани координационного тетраэдра N (углы BrNBr 109,0 ..... 117,9 (2)°), При этом из-за экранирования атома азота атомами C расстояния N<sup>+</sup>....Br<sup>-</sup> превышают сумму соответствующих вандерваальсовых радиусов (3,45 Å [2]) и составляют 4,049—4,171 (9) Å. Четвертая грань координационного тетраэдра N экранирована от ионов Br<sup>-</sup> нафтильным ядром той же молекулы. Окружение анионов

$\text{Br}^-$  тремя атомами N также близко к тетраэдрическому (углы  $\text{NBrN}$  107,5—112,1 (2)°). Четвертое положение в координационном тетраэдре занято сольватной молекулой этанола, вероятно, образующей с ним  $\text{H}$ -связь  $\text{Br}^- \dots \text{H}-\text{O}$  (расстояние  $\text{Br}^- \dots \text{O}(\text{S})$  3,26 (1) Å).

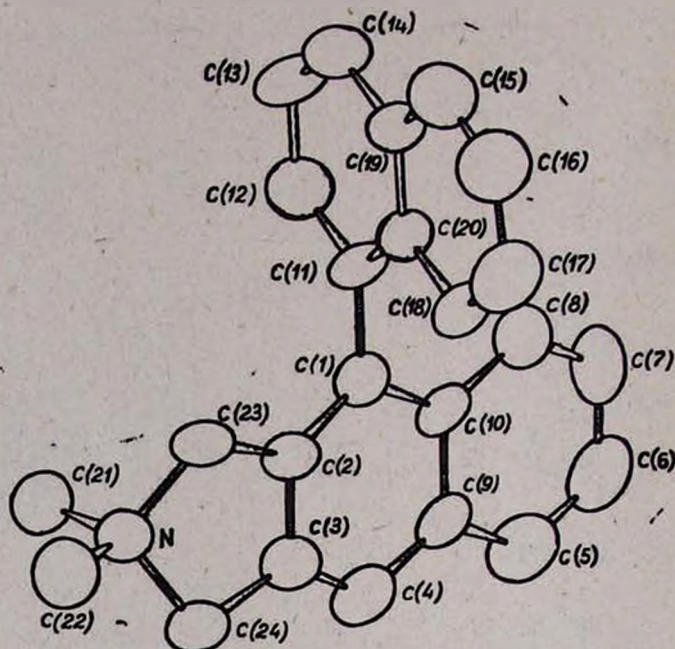


Рис. 1.

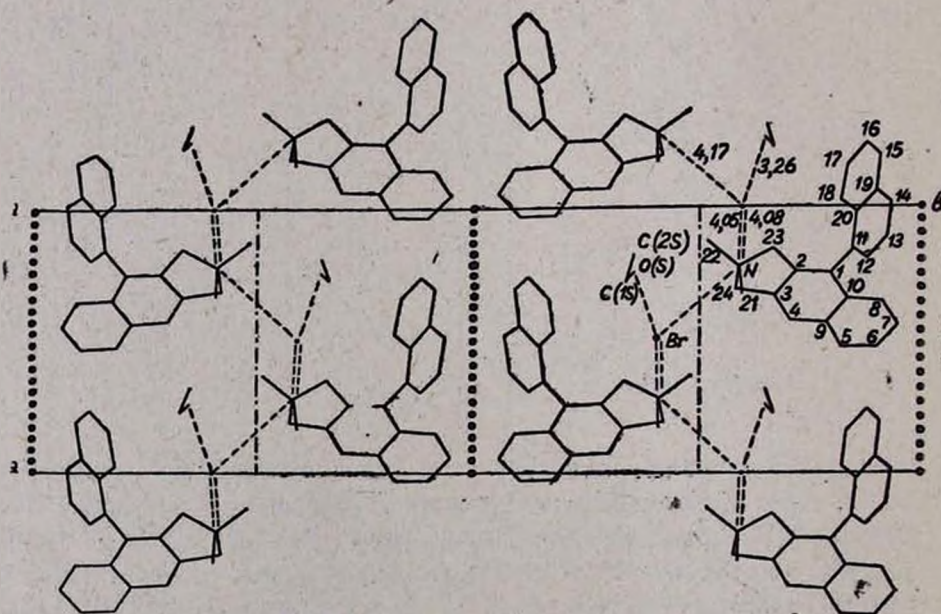


Рис. 2.

| Исходные амины                                                                                               | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/3 мм | $n_D^{20}$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------------|------------|
| $(H_3C)_2NCH_2C \equiv C-$  | 78       | 145—146             | 1,6139     |
| $(H_3C)_2NCH_2C \equiv C-$  | 65       | 150—153             | 1,6032     |

Таблица 2

| <div>найдено<br/>вычислено</div> <div>%</div> |                                 |                                 | ИК спектр, $\text{см}^{-1}$                     | Т. пл.<br>пикрата,<br>$^{\circ}\text{C}$ |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------|
| C                                             | H                               | N                               |                                                 |                                          |
| <div>84,91</div> <div>86,12</div>             | <div>7,88</div> <div>7,17</div> | <div>6,75</div> <div>6,51</div> | 720, 780, 1500, 1510,<br>1600, 2225, 3070, 3080 | 178—179                                  |
| <div>82,39</div> <div>81,85</div>             | <div>7,78</div> <div>8,01</div> | <div>5,65</div> <div>5,91</div> | 750, 780, 1500, 1580,<br>3030, 3090             | 145—146                                  |

Координаты ( $\times 10^4$ ) неводородных атомов и их эквивалентные  
изотропные температурные параметры

$$B_{\text{изо}} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} B_{ij} (\vec{a}_i \vec{a}_j) a_i^* a_j^* (\text{\AA}^2)$$

| Атом    | x          | y          | z          | B        |
|---------|------------|------------|------------|----------|
| Br      | 1/2        | 7004,3 (3) | 0          | 5,79 (3) |
| N       | 2292 (9)   | 7922 (2)   | 123 (14)   | 4,5 (2)  |
| C (1)   | 2507 (9)   | 8951 (3)   | 1603 (15)  | 3,8 (3)  |
| C (2)   | 2478 (10)  | 8563 (3)   | 1511 (16)  | 3,8 (3)  |
| C (3)   | 3349 (11)  | 8325 (3)   | 2647 (19)  | 4,2 (3)  |
| C (4)   | 4302 (10)  | 8484 (4)   | 3910 (16)  | 4,9 (3)  |
| C (5)   | 5270 (10)  | 9080 (4)   | 5488 (20)  | 5,4 (4)  |
| C (6)   | 5321 (11)  | 9481 (4)   | 5709 (18)  | 5,6 (4)  |
| C (7)   | 4468 (11)  | 9722 (4)   | 4533 (20)  | 5,4 (3)  |
| C (8)   | 3543 (10)  | 9551 (3)   | 3256 (17)  | 4,4 (3)  |
| C (9)   | 4358 (10)  | 8896 (3)   | 4165 (15)  | 3,8 (3)  |
| C (10)  | 3472 (9)   | 9144 (3)   | 2977 (14)  | 3,6 (2)  |
| C (11)  | 1598 (9)   | 9210 (3)   | 340 (14)   | 3,4 (2)  |
| C (12)  | 1993 (11)  | 9369 (4)   | —1479 (21) | 4,8 (3)  |
| C (13)  | 1168 (12)  | 9594 (3)   | —2736 (18) | 5,1 (3)  |
| C (14)  | —97 (11)   | 9647 (3)   | —2221 (18) | 4,8 (3)  |
| C (15)  | —1887 (10) | 9542 (3)   | 88 (22)    | 5,4 (4)  |
| C (16)  | —2356 (12) | 9382 (4)   | 1741 (25)  | 5,8 (4)  |
| C (17)  | —1492 (12) | 9157 (4)   | 3107 (21)  | 5,8 (4)  |
| C (18)  | —210 (10)  | 9097 (3)   | 2642 (16)  | 4,2 (3)  |
| C (19)  | —577 (10)  | 9489 (3)   | —430 (17)  | 3,8 (3)  |
| C (20)  | 272 (8)    | 9261 (3)   | 856 (15)   | 3,5 (2)  |
| C (21)  | 3196 (13)  | 7942 (4)   | —1573 (20) | 5,6 (4)  |
| C (22)  | 1370 (13)  | 7575 (4)   | —109 (22)  | 6,4 (4)  |
| C (23)  | 1557 (11)  | 8309 (3)   | 262 (18)   | 4,4 (3)  |
| C (24)  | 3122 (12)  | 7895 (3)   | 2119 (19)  | 5,2 (3)  |
| O (S)*  | 2325 (13)  | 6697 (4)   | 1976 (21)  | 9,8 (4)  |
| C (1S)* | 2800 (24)  | 6656 (8)   | 4057 (34)  | 11,6 (9) |
| C (2S)* | 1851 (27)  | 6743 (9)   | 5447 (47)  | 14 (1)   |

\* Атомы сольватной молекулы этанола.

*Циклизация бромистого диметил(3-фенилпропаргил)(3-α-нафтилпропаргил)аммония (Ia).* К раствору 4 г (0,01 моля) соли Ia в 6 мл воды и 3,5 мл этанола прибавляют 2 мл 2,1 н раствора едкого кали. Реакционную смесь нагревают при 90—92° 2—3 ч, затем подкисляют бромистоводородной кислотой и под низким давлением отгоняют растворитель досуха. При нагревании абс. этанолом экстрагируют органическую соль. Затем из охлажденного спиртового раствора фильтрованием выделяют 2,6 г (64%) бромистого 2,2-диметил-4-α-нафтилбенз[f]изоиндолиния

(IIa). Из маточного раствора эфирным осаждением выделяют 0,2 г (5%) бромистого 2,2-диметил-4-фенилнафт[1]изоиндолиния (IIIa).

Таблица 4  
Длины связей  $d$  (Å) и валентные углы  $\omega$  (град.)

| Связь         | $d$      | Угол                 | $\omega$   |
|---------------|----------|----------------------|------------|
| N—C (21)      | 1,49 (2) | C (21) NC (22)       | 111,5 (9)  |
| N—C (22)      | 1,51 (2) | C (21) NC (23)       | 109,5 (9)  |
| N—C (23)      | 1,52 (1) | C (21) NC (24)       | 108,1 (9)  |
| N—C (24)      | 1,54 (2) | C (22) NC (23)       | 111,6 (9)  |
| C (1)—C (2)   | 1,35 (1) | C (22) NC (24)       | 111,0 (9)  |
| C (1)—C (10)  | 1,45 (1) | C (23) NC (24)       | 104,9 (8)  |
| C (1)—C (11)  | 1,49 (1) | C (2) C (1) C (10)   | 117,8 (9)  |
| C (2)—C (3)   | 1,40 (2) | C (2) C (1) C (11)   | 122,0 (9)  |
| C (2)—C (23)  | 1,50 (2) | C (10) C (1) C (11)  | 120,3 (8)  |
| C (3)—C (4)   | 1,37 (2) | C (1) C (2) C (3)    | 122,6 (10) |
| C (3)—C (24)  | 1,52 (2) | C (1) C (2) C (23)   | 127,6 (9)  |
| C (4)—C (9)   | 1,41 (2) | C (3) C (2) C (23)   | 109,8 (9)  |
| C (5)—C (9)   | 1,40 (2) | C (2) C (3) C (4)    | 121,7 (10) |
| C (5)—C (6)   | 1,37 (2) | C (2) C (3) C (24)   | 110,1 (10) |
| C (6)—C (7)   | 1,41 (2) | C (4) C (3) C (24)   | 128,1 (11) |
| C (7)—C (8)   | 1,37 (2) | C (3) C (4) C (9)    | 119,1 (10) |
| C (8)—C (10)  | 1,39 (2) | C (6) C (5) C (9)    | 122,0 (11) |
| C (9)—C (10)  | 1,44 (1) | C (5) C (6) C (7)    | 119,9 (11) |
| C (11)—C (12) | 1,40 (2) | C (6) C (7) C (8)    | 119,1 (11) |
| C (11)—C (20) | 1,43 (1) | C (7) C (8) C (10)   | 122,0 (10) |
| C (12)—C (13) | 1,39 (2) | C (4) C (9) C (5)    | 122,6 (10) |
| C (13)—C (14) | 1,37 (2) | C (4) C (9) C (10)   | 119,3 (9)  |
| C (14)—C (19) | 1,41 (2) | C (5) C (9) C (10)   | 118,1 (10) |
| C (15)—C (16) | 1,33 (2) | C (1) C (10) C (8)   | 122,3 (9)  |
| C (15)—C (19) | 1,41 (2) | C (1) C (10) C (9)   | 119,3 (9)  |
| C (16)—C (17) | 1,45 (2) | C (8) C (10) C (9)   | 118,3 (9)  |
| C (17)—C (18) | 1,38 (2) | C (1) C (11) C (12)  | 120,4 (9)  |
| C (18)—C (20) | 1,42 (1) | C (1) C (11) C (20)  | 120,9 (8)  |
| C (19)—C (20) | 1,42 (1) | C (12) C (11) C (20) | 118,5 (9)  |
| O (S)—C (1S)  | 1,45 (3) | C (11) C (12) C (13) | 122,5 (11) |
| C (1S)—C (2S) | 1,40 (4) | C (12) C (13) C (14) | 118,9 (11) |
|               |          | C (13) C (14) C (19) | 121,9 (10) |
|               |          | C (16) C (15) C (19) | 121,9 (12) |
|               |          | C (15) C (16) C (17) | 119,6 (13) |
|               |          | C (16) C (17) C (18) | 120,0 (12) |
|               |          | C (17) C (18) C (20) | 120,0 (10) |
|               |          | C (14) C (19) C (15) | 121,7 (10) |
|               |          | C (14) C (19) C (20) | 119,0 (9)  |
|               |          | C (15) C (19) C (20) | 119,3 (10) |
|               |          | C (11) C (20) C (18) | 121,7 (9)  |
|               |          | C (11) C (20) C (19) | 119,1 (9)  |
|               |          | C (18) C (20) C (19) | 119,2 (9)  |
|               |          | NC (23) C (2)        | 103,1 (8)  |
|               |          | NC (24) C (3)        | 102,3 (9)  |
|               |          | O (S) C (1S) C (2S)  | 113,0 (21) |

Циклизация бромистого диэтил(3-фенилпропаргил)(3- $\alpha$ -нафтилпропаргил)аммония (I6). К раствору 1,8 г (0,0041 моля) соли I6 в 2 мл воды и 1 мл этанола прибавляют 1 мл 2,1 н раствора едкого кали. Температура реакционной смеси поднимается до 65°. Затем реакционную смесь нагревают при 90—92° 1—1,5 ч для обеспечения полноты реакции. Фильтрованием выделяют 1,3 г (73%) бромистого 2,2-диэтил-4- $\alpha$ -нафтилбенз[f]изоиндолиния (II6). После стояния маточного раствора выделяют 0,13 г (7%) бромистого 2,2-диэтил-4-фенилнафт[f]изоиндолиния (III6).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXXIII. ԴԻԱԿԻԼ(3-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ)(3- $\alpha$ -ՆԱՖԹԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԻՄԲՈՎ ԿԱՏԱԻԶՎՈՂ ՆԵՐՄՈԼԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԱՑՈՒՄ

Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Է. Շ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Ժ. Գ. ՇԱԽԱՏՈՒՆԻ, Ս. Վ. ԼԻՆԵՄԱՆ  
և ՅԱ. Տ. ՍՏՐՈՒԶԻԿՈՎ

Հաստատված է, որ դիալկիլ(3-ֆենիլպրոպարգիլ)(3- $\alpha$ -նաֆթիլպրոպարգիլ)ամոնիումային աղերի հիմքով կատալիզվող դիենային կոնդենսացման ռեակցիայում որպես պոտենցիալ դիենային ֆրագմենտ հիմնականում մասնակցում է 3-ֆենիլպրոպարգիլ խումբը, առաջացնելով 2,2-դիալկիլ-4- $\alpha$ -նաֆթիլբենզ[f] իզոինդոլինիումային աղեր, որոնցից հնարավոր արգասիքի ելքն աննշան է: Հիմնական միացության կառուցվածքն ապացուցվել է ռենտգենա-կառուցվածքային անալիզի եղանակով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXXIII. BASE-CATALYZED INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF DIALKYL-(3-PHENYLPROPARGYL)(3- $\alpha$ -NAPHTHYLPROPARGYL)AMMONIUM SALTS

A. T. BABAYAN, E. O. CHUKHAJIAN, C. G. SHAKHATUNY  
S. V. LINDEMAN and Yu. T. STRUCHKOV

It has been shown that in the case of base-catalyzed dienic condensation reactions of dialkyl(3-phenylpropargyl)(3- $\alpha$ -naphthylpropargyl)-ammonium salts mainly the 3-phenylpropargylic group participates in the role of the dienic fragment forming 2,2-dialkyl-4- $\alpha$ -naphthylbenz[f]isoindolinium salts. The yield of the second possible product is insignificant.

The structure of the main product has been confirmed by a method of X-ray structural analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, Г. Л. Габриелян, Арм. хим. ж., 29, 173' (1976).
2. Л. Полинг, Природа химической связи, М.—Л., 1947.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ  
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙCLXXXIV. КОМПЛЕКСЫ БРОМА И ЙОДА С МОНОАММОНИЕВЫМИ  
СОЛЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ 2,3-НЕПРЕДЕЛЬНУЮ ГРУППУН. Г. ХАЧАТРЯН, А. Х. ГЮЛЫАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН,  
Ф. С. КИНОЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 XII 1983

Показано, что моноаммониевые соли, содержащие кратную связь в 2,3-положении боковой цепи, при взаимодействии с бромом и йодом образуют устойчивые молекулярные комплексы.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

1,4-бис-Третичные и бис-четвертичные аммониевые соли, содержащие 2,3-непределённую общую группу, при взаимодействии с бромом и йодом образуют устойчивые молекулярные комплексы [1—3]. Устойчивость комплексов объяснялась координацией первоначально образовавшегося аниона  $\text{Hal}_3^-$  с кратной связью общего радикала [3].

В данной работе показано, что аммониевые соли, содержащие 4-бром-2-, 4-бром-3-метил-2-, 4-бром-3-хлор-2-бутенильные, 3-фенил-2-пропенильную, а также 3-хлор-2-бутенильную группу при взаимодействии с бромом образуют устойчивые молекулярные комплексы состава соль—галоген 1 : 1. Комплексы аналогичного состава образуются и при взаимодействии аммониевых солей с 2-бутинильной и 3-фенилпропинильной группой с 5% раствором йода. Надо отметить, что эти комплексы, по сравнению с комплексами брома, менее устойчивы и при обработке легко теряют молекулярный йод, регенерируя исходную аммониевую соль. Данные о полученных комплексах приведены в таблице.

Комплексы моноаммониевых солей с галогенами по своим свойствам близки к комплексам 1,4-бис-аммониевых солей. Они не растворимы в большинстве органических растворителей и в воде, растворимы в диметилсульфоксиде, ацетоне и ацетонитриле. В растворах комплексы неустойчивы, быстро (3—5 мин) разлагаются с выпадением в осадок исходных аммониевых солей.

Исследование комплексов брома с аммониевыми солями, содержащими 4-бром-3-метил-2-бутенильную и 3-фенил-2-пропенильную группы, с помощью спектроскопии КР показало наличие в них анионов  $\text{Br}_3^-$  (поглощения в области 165 и 190  $\text{см}^{-1}$ ) [4]. По-видимому, и в этом случае образуются комплексы типа «полигалогенидов аммония», в которых, как и в случае 1,4-бис-аммониевых солей [3], анион  $\text{Hal}_3^-$  дополнительно координирован с кратной связью непределённого радикала, о чем свидетельствует исчезновение или понижение интенсивностей полос поглощений кратных связей ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ) в ИК спектрах комплексов.

## Комплексы галогенов с моноаммониевыми солями

Таблица

| Исходное соединение                                                                                                                                                           |                     |                                                                       | Галоген<br>комплексооб-<br>разования | Комплекс |                               |              |                |                       |                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------|-------------------------------|--------------|----------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Структурная формула                                                                                                                                                           | УФ<br>спектр,<br>нм | ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$<br>(КР спектр, $\text{см}^{-1}$ ) |                                      | выход, % | т. пл.,<br>$^{\circ}\text{C}$ | N, %         |                | УФ спектр,<br>нм      | ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$<br>(КР спектр, $\text{см}^{-1}$ ) |
|                                                                                                                                                                               |                     |                                                                       |                                      |          |                               | найде-<br>но | вычис-<br>лено |                       |                                                                       |
| 1                                                                                                                                                                             | 2                   | 3                                                                     | 4                                    | 5        | 6                             | 7            | 8              | 9                     | 10                                                                    |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$<br>$\text{Br}^-$                                                                                       | 200                 | 945, 1660, 3020                                                       | $\text{Br}_2$                        | 70       | 123                           | 3,41         | 3,23           | 213, 262,<br>253, 275 | 930, 3030<br>C=C не обнаружено                                        |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$<br>$\text{Br}^-$                                                                              | 202                 | 945, 1660, 3020                                                       | $\text{Br}_2$                        | 92       | 51—52                         | 2,73         | 2,95           | 213, 262,<br>273      | 935, 3025<br>C=C не обнаружено                                        |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$<br>$\text{Br}^-$                                                                    | 203                 | 805, 1670, 3020                                                       | $\text{Br}_2$                        | 97       | 72—73                         | 3,50         | 3,15           | 215, 263,<br>273      | 810, 1660 (следы)<br>3020                                             |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$<br>$\text{Br}^-$                                                           | 203                 | 805, 1670 (1670)                                                      | $\text{Br}_2$                        | 76       | 79—80                         | 3,10         | 2,86           | 215, 263,<br>273      | 805, 1670 (следы)<br>(165, 190, 1660 следы)                           |
|  $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$<br>$\text{Br}^-$ | 200                 | 830, 1665                                                             | $\text{Br}_2$                        | 95       | стекло-<br>видное             | 2,49         | 2,86           | 213, 263,<br>273      | 820, 1635 (следы)                                                     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{Br}$<br>$\text{Br}^-$                                                                                      | 203                 | 970, 1650, 3030                                                       | $\text{Br}_2$                        | 96       | стекло-<br>видное             | 3,40         | 3,00           | 215, 260,<br>270      | 985, 3030<br>C=C не обнаружено                                        |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$<br>$\text{Br}^-$                                                                                       | 255, 295            | 705, 745, 770,<br>940, 1580, 1650,<br>3015, 3065, 3090                | $\text{Br}_2$                        | 96       | 140—141                       | 3,16         | 3,37           | 270                   | 705, 775, 930, 1580<br>3035<br>C=C не обнаружено                      |

| 1                                                                                             | 2        | 3                                   | 4  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------------------------------|----|
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ $\text{Br}^-$ | 205, 258 | 710, 770, 950,<br>1590, 1665 (1665) | Br |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$ $\text{Br}^-$         | 205      | 950, 1660, 3015                     | Br |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ $\text{I}^-$                 | 248      | 2250                                | I  |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ $\text{Br}^-$                | 245      | 2250                                | I  |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ $\text{Br}^-$       | 245      | 705, 770, 1570,<br>1590, 2240       |    |

## Продолжение таблицы

|   | 5  | 6       | 7    | 8    | 9                | 10                                                              |
|---|----|---------|------|------|------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1 | 80 | 91—92   | 3,36 | 3,06 | 265              | 710, 770, 1590, 950,<br>1650 (следы);<br>(165, 190, 1650 следы) |
| 2 | 90 | 63—64   | 3,73 | 3,63 | 268              | 950, 3015, 1660<br>(следы)                                      |
| 3 | 52 | 111—112 | 2,82 | 2,84 | 235, 295,<br>360 | 2250 (следы)                                                    |
| 4 | 40 | 105—106 | 3,38 | 3,14 | 295, 362         | C≡C не обнаружено                                               |
| 5 | 50 | 38—39   | 2,89 | 2,76 | 244, 292,<br>360 | (следы)                                                         |

сов. Неполное исчезновение поглощений, характерных для кратных связей в ИК спектрах некоторых комплексов, и неустойчивость комплексов с йодом говорят о том, что эта координация в моноаммониевых солях выражена слабее, чем в 1,4-бис-аммониевых солях, что, по-видимому, связано с меньшей электрофильностью кратных связей. В УФ спектрах комплексов появляются максимумы в области 215—275 (комплексы с бромом), 290 и 360 нм (комплексы с йодом), характерные для комплексов с переносом заряда [5].

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 в вазелиновом масле или в виде брикетов с KBr, УФ спектры—на приборе «Specord UV-VIS», Растворитель для исходных аммониевых солей—вода, для комплексов—ацетонитрил. КР спектры получены от линии 5415 Å Ag + лазера.

*Общее описание получения комплексов.* К водному раствору 0,01 моля моноаммониевой соли в 25 мл воды прикапывалось эквивалентное количество брома или 5% спиртового раствора йода. Через 4 ч осевший комплекс фильтровался, промывался водой и сушился. Данные приведены в таблице.

### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱԴՐՈՒՄ

CLXXXIV. ԲՐՈՄԻ ԵՎ ՅՈԴԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ 2,3-ՉԱԳԵՑԱՅ ԿՈՒՄՐ ՊՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄՈՆՈԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՀԵՏ

Ն. Ղ. ԿԱԶԱՏՐԻԱՆ, Ա. Կ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐԻԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿԻԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ  
Լ. Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2,3-դիրքում չհագեցած կապ պարունակող մոնոամոնիումային աղերը բրոմի և յոդի հետ փոխազդելիս առաջացնում են կայուն մոլեկուլային կոմպլեքսներ: Կոմպլեքսների կայունությունը բացատրվում է ամոնիումային ազոտի մոտ առաջացած  $\text{Hlg}_3^-$  անիոնի լրացուցիչ կոորդինացումով չհագեցած կապի հետ:

### INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXXIV. COMPLEXES OF MONOAMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-UNSATURATED GROUPS WITH BROMINE AND IODINE

N. G. KHACHATRIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN, T. A. SAAKIAN,  
F. S. KINOYAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that monoammonium salts containing unsaturated bonds at 2,3-positions form stable molecular complexes on interaction with bromine and iodine. The stability of these complexes is explained by the additional coordination of  $\text{Hlg}_3^-$  ion formed at the ammonium nitrogen with the unsaturated bond.

1. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
2. А. Х. Гюльназарян, Ф. С. Киноян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 117 (1982).
3. А. Х. Гюльназарян, Н. Г. Хачатрян, Т. А. Спакян, Ф. С. Киноян, И. А. Гарбузова, В. Т. Алексанян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 37, 297 (1984).
4. W. B. Person, G. R. Anderson, J. N. Fordemwalt, J. Chem. Phys., 35, 908 (1961); G. C. Hayward, P. J. Handra, Spectrochem. Acta, 23A, 2309 (1957).
5. О. В. Свердлова, Электронные спектры в органической химии, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 188.

Армянский химический журнал, т. 38, № 1, стр. 57—61 (1985 г.)

УДК 547.972

## ФЛАВОНОИДЫ ДУБРОВНИКА БЕЛОВОЙЛОЧНОГО (TEUCRIUM POLIUM L., LAMIACEAE)

Г. Б. ОГАНЕСЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1983

Из наземной части дубровника беловойлочного выделены два флавонона, строение которых изучено с помощью физико-химических методов и химических превращений. Библ. ссылок 24.

Дубровник беловойлочный с давних времен использовался в народной медицине Армении при расстройствах желудочно-кишечного тракта, язвенной болезни, катарах дизентерийного типа, желтухе, водянке, бесплодии и ряде других заболеваний [1—4]. В современной научной литературе упоминается об антигрибковых [5], антидиабетических [6], гипотензивных [7] свойствах и возбуждающем действии дубровника беловойлочного и галеновых препаратов из него на нервно-мышечные аппараты кишечника и матки, в последнем случае приближающемуся по своему эффекту к действию спорыньи [8].

Некоторые авторы полагают, что спазмолитическое и гипотензивное действие препаратов дубровника связано с наличием флавоноидов [7, 9]. В этом плане интересно было выделение и изучение флавоноидов дубровника беловойлочного, произрастающего в Армении.

Из эфирной фракции метанольного экстракта растения нами выделены два вещества (I и II), которые на основании качественных реакций, ИК и УФ спектров были отнесены к флавонам [10, 11]. При ацетилировании вещество I образует триацетат (III).

Анализ УФ спектров I с диагностическими добавками указал на наличие двух вицинальных гидроксильных групп в кольце В при 3' и 4' углеродных атомах и гидроксильной группы в кольце А при 5 углеродном атоме [12, 13].

Сплавление вещества I со щелочью [14] привело к образованию 3,4-диоксибензойной кислоты (IV), идентифицированной по т. пл. и ка-

чественной реакции с  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  [15], а также по спектру ПМР диацетата кислоты V. Это подтвердило положение гидроксильных групп в кольце В. Вещество I, по данным спектра ПМР, содержит также две группы  $\text{OCH}_3$ , положение которых при  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_7$  определено на основании положительной реакции Баргеллини [16] и отрицательной гоосипетоновой реакции [10] для деметилированного производного вещества I (VI) [17]. Этот вывод подтвержден наличием в масс-спектре соединения I характеристического для 6-оксифлавонов иона с  $m/z$  181 [18] и преобладанием интенсивности молекулярного иона с  $m/z$  330 над ионом  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$  с  $m/z$  315, характерным для 5-окси-6,7-диметоксифлавонов [19].

Таким образом, вещество I имеет строение 5,3',4'-триокси-6,7-диметоксифлавона. Впервые оно было выделено из шалфея лекарственного под названием 7-метилловый эфир 6-метоксильтеолина [17]. Вещество это известно также под названием цирсилиол [20], которое чаще употребляется в литературе. Из растений рода дубровник цирсилиол выделен впервые.

Вещество II по брутто-формуле, т. пл., УФ спектру с диагностическими добавками и масс-спектру соответствует известному в литературе 5,4'-диокси-6,7-диметоксифлавоу, который также имеет несколько названий: цирсимаритин [21], скрофулеин [22] и 6-метоксигенкванин [18]. Ранее вещество это было выделено из дубровника белойочной [18].

### Экспериментальная часть

ТСХ проведена на пластинках «Silufol» в системе хлороформ—метанол 19:1 с добавлением 1 капли уксусной кислоты. Обнаружение пятен парами йода. Для колоночной хроматографии использован силикагель марки L (ЧССР, 100/250 меш). Температура плавления определена на приборе «Бозниус-72». Спектры ПМР сняты на приборе «Varian A-60A». Химические сдвиги приведены в м. д. (δ шкала) относительно внутреннего стандарта ТМС, а КССВ—в Гц. Масс-спектры получены на масс-спектрометрах МХ-1303 и МХ-1320 с системой прямого ввода образца в источник ионов. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры—на приборе UV-VIS в метаноле.

**Выделение флавонов.** 5,9 кг воздушно-сухого измельченного сырья (надземная часть растения), собранного в период цветения 27.06.1974 г. окрестностях села Нор Гехи Егвардского района Арм.ССР, исчерпывающе экстрагировали метанолом. Сгущенное до 1 л извлечение разбавили водой (1:1), промыли бензолом, а затем экстрагировали кипящим эфиром. При сгущении эфирного извлечения выпал светло-желтый кристаллический осадок вещества I (цирсилиол) (1,7 г), т. пл. 276—279° (ацетон),  $R_f$  0,34, ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3470—3400 (ОН), 1650 ( $\text{C}=\text{O}$  γ-пирона), 1595, 1570 ( $\text{C}=\text{C}$  аромат, ядра), 1280, 1260 ( $=\text{COC}$ ), 1215 (СО фенола), 1125 ( $\text{OCH}_3$ ). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 253, 276, 343; (+ $\text{CH}_3\text{ONa}$ ), 270, 400 (+ $\text{NaOAc}$ ), 377, 420 (пл.); (+ $\text{NaOAc} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ), 370 (+ $\text{AlCl}_3$ ), 435, (+ $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ ), 377; (+ $\text{ZrOCl}_2$ ) 422; (+ $\text{ZrOCl}_2$  + лимонная кислота) 345. Спектр ПМР, а) ДМСО: 12,8 с

(1H, COOH), 7,5 м (2H, C<sub>2</sub>, —H, C<sub>6</sub>, —H), 7,0 д (1H, C<sub>5</sub>, —H, 8), 6,9 с (1H, C<sub>5</sub>—H), 6,58 с (1H, C<sub>3</sub>—H); б) пиридин: 4,00 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 3,87 с (3H, OCH<sub>3</sub>). Масс-спектр: 330 (M<sup>+</sup>) (100%), 315 (M-CH<sub>3</sub>) (63), 301 (15), 299 (9), 287 (14), 284 (14), 181 (10), 153 (16), 135 (7). Найдено %: С 61,90; Н 3,89. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено %: С 61,82; Н 4,27. М 330, 282.

Маточный эфирный раствор сгустили (27,28 г), часть смолки (2,5 г) нанесли на колонку с силикагелем (80 г) и колонку промыли смесью хлороформ-эфир (15%) с последующим градиентным уменьшением концентрации эфира. При промывании колонки чистым хлороформом из элюата выпали светло-желтые игольчатые кристаллы вещества II (цироимаритин) (0,04 г), т. пл. 258—260°, R<sub>f</sub> 0,46. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3400—3100 (ОН), 1650 (C=O,  $\gamma$ -пирона), 1595, 1560 (C=C аромат. ядра), 1260 (=COC), 1180, 1125 (OCH<sub>3</sub>). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм: 277, 334, (+CH<sub>3</sub>ONa), 277, 377; (+NaOAc) 344, 391; (+NaOAc+H<sub>3</sub>BCl<sub>3</sub>) 377; (+AlCl<sub>3</sub>) 362; (+AlCl<sub>3</sub>+HCl) 357; (+ZrOCl<sub>2</sub>) 369; (+ZrOCl<sub>2</sub>+лимонная кислота) 340. M<sup>+</sup> 314 (масс-спектр) соответствует молекулярной массе цирсимартина C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>.

Триацетат цирсилиола (III). 100 мг I ацетилювали обычным способом уксусным ангидридом в пиридине [23]. Получили 110 мг триацетата I (III), т. пл. 176—177° (этанол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1750 (C=O сложн. эфира). Спектр ПМР, CDCl<sub>3</sub>: 7,71 м (2H, C<sub>6</sub>—H, C<sub>2</sub>, —H), 7,37 м (1H, C<sub>5</sub>, —H), 6,87 с (1H, C<sub>8</sub>—H), 6,53 с (1H, C<sub>3</sub>—H), 3,95 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 3,83 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 2,45 с (3H, CH<sub>3</sub>COO), 2,30 с (6H, 2CH<sub>3</sub>COO). M<sup>+</sup> 456 (масс-спектр, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>).

Щелочная деструкция цирсилиола. 100 мг I растворили в расплаве 10 г безводного едкого кали (220—240°). Через 5 мин расплав охладили, растворили в 50 мл воды, нейтрализовали конц. соляной кислотой до pH 5 и экстрагировали этилацетатом. После удаления растворителя темно-коричневую смолку хроматографировали на колонке с силикагелем (8 г). Элюированием смесью хлороформ-метанол (5%) выделили 60 мг 3,4-диоксибензойной кислоты (IV), т. пл. 204—205°; R<sub>f</sub> 0,25. M<sup>+</sup> 154 (масс-спектр, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>).

Диацетат 3,4-диоксибензойной кислоты (V). 52 мг IV ацетилювали обычным способом [23]. Получили 50 мг диацетата V, т. пл. 160—162° (этилацетат—бензол). Спектр ПМР, CDCl<sub>3</sub>: 10,70 с (1H, COOH), 8,00 д. д (1H, C<sub>6</sub>, —H, 8 и 2), 7,91 с (1H, C<sub>2</sub>, —H), 7,28 д (1H, C<sub>5</sub>, —H), 2,3 с (6H, 2CH<sub>3</sub>COO). M<sup>+</sup> 238 (масс-спектр, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>).

Деметилирование цирсилиола. 11,5 мг цирсилиола (I) нагревали с 10 мл бромистоводородной кислоты (47,5%) на кипящей водяной бане 4 ч, контролируя образование продукта реакции по ТСХ. Затем реакционную смесь охладили, добавили 20 мл этилацетата, промыли водой до pH 5 и высушили над безводным сульфатом натрия. При удалении растворителя из раствора выпало кристаллическое вещество VI (8 мг), идентифицированное как 6-оксилитеолин по т. пл. (328—330° с разл.) [24] и УФ спектру,  $\lambda_{\max}$ , нм: 235 (пл.), 245 (пл.), 284, 349 [11]. R<sub>f</sub> 0,27.

# ԽԵՆԿՈՂՎՈՒԶԱԿԻ (TEUCRIUM POLIUM L., LAMIACEAE) ՖԼԱՎՈՆՈԻԴՆԵՐ

Գ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Վ. Հ. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ

Խենկողկուզակի վերերկրյա մասի մեթանոլային էքստրակտից անջատված են երկու ֆլավոնոիդներ՝ ցիրսիլիոլ (5,3',4'-տրիօքսի-6,7-դիմեթօքսիֆլավոն) և ցիրսիմարիտին (5,4''-դիօքսի-6,7-դիմեթօքսիֆլավոն), որոնց կառուցվածքը որոշված է ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրությունների (ԻԿ-, ՈՒՄ-, ՄՄՌ-սպեկտրոսկոպիա և մասս-սպեկտրոմետրիա) և քիմիական փոխարկումների միջոցով: Ցիրսիլիոլը խենկողկուզակում հայտնաբերված է առաջին անգամ:

## FLAVONOIDS OF CAT THYME (TEUCRIUM POLIUM L., LAMIACEAE)

G. B. HOVHANNISSIAN and V. A. MNATSAKANIAN

Two flavonoids: cirsiol (5,3',4'-trioxy-6,7-dimethoxyflavon) and cirsimaritin (5,4'-dioxy-6,7-dimethoxyflavon) have been isolated from the overground part of cat thyme. The structures of these compounds have been determined by means of physico-chemical investigations (IR-, UV-, PMR-spectroscopy and mass-spectrometry) and chemical conversions. In this plant cirsiol has been discovered for the first time.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Амирдовлат Амасиаци, Ангятац анпет, Мхитарнан тпаран, Вена, 1927 (арм.).
2. А. Х. Роллов, Дикорастущие растения. Кавказа, их распространение, свойства и применение, Изд. Кавказского филоксерного комитета, Тифлис, 1908.
3. С. Я. Золотницкая, Лекарственные ресурсы флоры Армении, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1965, т. 2, стр. 238.
4. Лекарственные растения Армении и их лечебные препараты, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1949, стр. 73.
5. G. M. Wassel, S. S. Ahmed, Pharmazie, 29, 351 (1974).
6. F. G. Sulman, E. Meczel, Harokach Hatvri, 9, 6 (1962); [С. А., 57, 11308b (1962)].
7. Н. А. Дамиров, Тр. 1-го Всесоюз. съезда фармацевтов, М., 1970, стр. 285.
8. Т. С. Татевосян, Тр. Ереванского мед. ин-та, вып. 12, 39 (1962).
9. E. Neumann, Planta med., 13, 331 (1965).
10. В. А. Бандюкова, А. Л. Шинкаренко, Качественный анализ флавоноидов в растительном материале при помощи хроматографии на бумаге. Пятигорск, 1972.
11. Л. К. Клышев, В. А. Бандюкова, Л. С. Аюкина, Флавоноиды растений, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1978.
12. T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas, The systematic identification of flavonoids, Springer Verlag, N. Y., 1970, p. 41.
13. L. Hörhammer, K. Hansel, Archiv der Pharmazie, 234/56, 276 (1951).
14. Н. Цв. Николаев, В. И. Литвиненко, Ч. П. Ковалев, ХПС, 1973, 148.
15. Dictionary of organic compounds, N. Y, Oxford University Press, 1946, p. 539.
16. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. А. Вайсберпера, Изд. «Химия», М., 1967, кн. 1, стр. 69.
17. C. H. Briescorn, W. Biechele, Archiv der Pharmazie, 304, 557 (1971).
18. C. H. Briescorn, W. Biechele, Tetrah. Lett., 1969, 2603.
19. M. Goudard, J. Favre-Bonvin, J. Strellsky, M. Nogradi, J. Chopin, Phytochem., 18, 186 (1979).
20. N. Morita, M. Shimizu, M. Arizawa, Phytochem., 12, 421 (1973).

21. N. Morita, M. Shlizu, Yakugaku Zasshi, 83, 615 (1963); [[C. A., 59, 15374d (1963)].
22. С. Г. Ахмедов, Азерб. хим. ж. № 5, 80 (1968).
23. Г. Б. Оганесян, В. А. Мнацаканян, ХПС, 1977, 215.
24. W. Herz, P. S. Santhanam, H. Wagner, L. Höer, L. Hörhammer, L. Farkas, Chem. Ber., 103, 1822 (1970).

Армянский химический журнал, т. 38, № 1, стр. 61—63 (1985 г.)

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.391.31261

# ВЛИЯНИЕ АМИНОСПИРТОВ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧЕННОГО В МАССЕ

Л. Х. СИМОНЯН, Ж. А. ПОГОСОВА и Г. Э. САФАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 VII 1983

Дилатометрические исследования полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии системы перекись бензоила—фенилдиэтанол-амин (ПБ—ФДЭоЛА) [1] привели к следующим результатам:  $W_{\text{пол}} \sim [\text{ПБ}]^{1/2} [\text{ФДЭоЛА}]^{1/2}$ , под влиянием ФДЭоЛА распад ПБ значительно больше, чем без амина, амин не меняет механизма квадратичного обрыва цепи, инициирование идет только за счет бимолекулярной реакции ПБ—ФДЭоЛА.

На основании уравнения Флори-Хаггинса, связывающего температуру осаждения полимера с молекулярной массой [2], исследовано молекулярно-массовое распределение полиметилметакрилата (ПММА), полученного в присутствии аминоспиртов

$$\frac{1}{T_{\text{см}}} = \frac{1}{\theta} \left( 1 + \frac{b}{M^{0.5}} \right)$$

$\theta$ —температура, при которой в данном растворителе осаждается полимер с бесконечной массой,  $T_{\text{см}}$  — критическая температура смешения полимера с данной молекулярной массой.

Если  $M \rightarrow \infty$ , то уравнение принимает вид:

$$\frac{1}{T_{\text{см}}} = \frac{1}{\theta} \quad \text{или} \quad T_{\text{см}} = \theta$$

Температурное фракционирование ПММА проводили на приборе ТОП-1. В качестве  $\theta$ -растворителя для ПММА был выбран *n*-бутанол. Для данной системы  $\theta = 351 \text{ K}$ ,  $b = 106$ , скорость охлаждения —  $0,256 \text{ град/мин}$ , Концентрации исследуемых растворов  $1-4 \cdot 10^{-4} \text{ г/100 мл}$ .

Для нахождения  $T_{см}$  использовано эмпирическое уравнение, связывающее температуру с ЭДС термопары:

$$T_{см} = a + b \cdot E + cE^2$$

$$a = 82,277337 \cdot 10^{-2}, \quad b = 5,1506198, \quad c = 1,465537 \cdot 10^{-2}$$

На рис. 1 приведены дифференциальные кривые температурного осаждения ПМПА в зависимости от концентрации ФДЭоЛА.

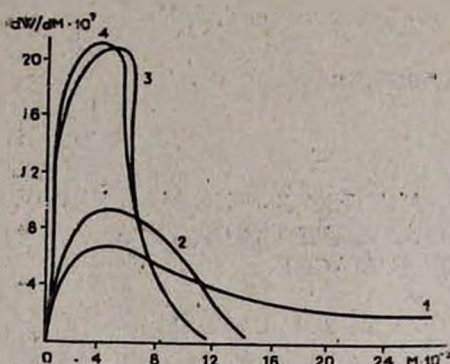


Рис. 1. Дифференциальные кривые ММР полиметилметакрилата в зависимости от концентрации ФДЭоЛА. [ФДЭоЛА], моль/л: 1 — 0, 2 — 0,00125, 3 — 0,00250, 4 — 0,00500.

Как видно из данных таблицы, ФДЭоЛА более эффективно регулирует среднемассовую и среднечисленную молекулярные массы, чем ЭДЭоЛА. Одновременно наблюдается сужение ММР, параметр Шульца уменьшается от 2,7 до 1.

Таблица  
Молекулярные характеристики образцов ПММА в зависимости от условий их получения

|        | Амин   | $[A] \cdot 10^{-2}$ моль/л | $M_w \cdot 10^{-5}$ | $M_n \cdot 10^{-5}$ | $M_v \cdot 10^{-5}$ | $\frac{M_w}{M_n} - 1$ | $[\eta] \cdot 100$ см <sup>3</sup> /г |
|--------|--------|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| азот   | ФДЭоЛА | 0                          | 9,56                | 2,60                | 6,53                | 2,68                  | 1,50                                  |
|        |        | 1,25                       | 4,80                | 1,85                | 4,81                | 1,58                  | 1,28                                  |
|        |        | 2,50                       | 2,89                | 1,58                | 2,11                | 0,83                  | 0,83                                  |
|        |        | 5,00                       | 2,81                | 1,38                | 1,05                | 1,04                  | 0,58                                  |
| воздух | ЭДЭоЛА | 0,0                        | 9,56                | 2,60                | 6,53                | 2,68                  | 1,50                                  |
|        |        | 6,7                        | 4,73                | 2,15                | 4,25                | 1,20                  | 1,80                                  |
|        |        | 8,9                        | 3,90                | 2,13                | 2,72                | 0,83                  | 0,95                                  |
| воздух | ФДЭоЛА | 0                          | 0,78                | 0,54                | 0,789               | 0,44                  | 0,59                                  |
|        |        | 5                          | 0,69                | 0,50                | 0,673               | 0,27                  | 0,46                                  |

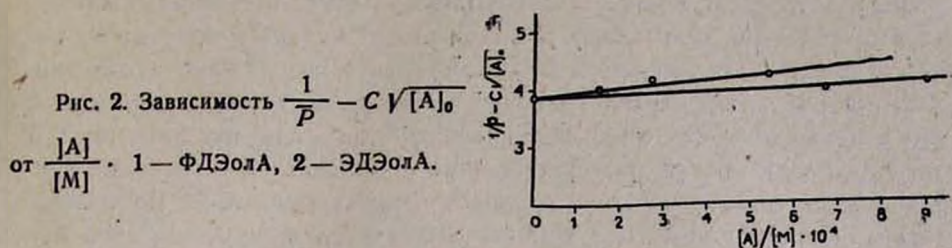
Для вычисления констант передачи цепи исследуемых аминов использовано уравнение из [3]:

$$\frac{1}{\bar{P}} - C \sqrt{[A]_0} = C_A \frac{[A]}{[M]} + C_X \frac{[X]}{[M]}$$

Графическое решение приведенного уравнения дано на рис. 2. Для ФДЭоЛА  $C = 18 \cdot 10^{-2}$ , для ЭДЭоЛА  $9,7 \cdot 10^{-2}$ . Величину среднечисленной степени полимеризации  $\bar{P}$  вычисляем из значения среднечисленной молекулярной массы  $\bar{M}$ .

Спектроскопические исследования образцов ПММА, полимеризованных в присутствии и без амина, показали, что амин не входит в цепь полимера, в крайнем случае амин может образовать концевую группу.

Все вышеизложенное относится к полимеризации ММА в инертной среде. Была проведена также полимеризация ММА в атмосфере воздуха в присутствии и в отсутствие амина. Из таблицы видно, что в этом случае полимеры имеют почти одинаковое молекулярно-массовое распределение.



Отсюда можно заключить, что кислород воздуха является намного более эффективным передатчиком радикального процесса, и вклад аминов в передачу цепи практически несущественен.

Из всего вышеизложенного вытекает, что аминоспирты можно в довольно широком интервале использовать для варьирования молекулярно-массовым распределением ПММА, ФДЭоЛА является более эффективным передатчиком, чем ЭДЭоЛА и что исследованные амины не влияют на структуру и состав макромолекулы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Бейлерян Ж. А. Погосян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 31, 782 (1978).
2. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y. (1953).
3. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1972, стр. 245.

Армянский химический журнал, т. 38, № 1, стр. 63—65 (1985 г.)

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.91.73+546.57+546.98

## О ЗАВИСИМОСТИ АКТИВИРУЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ МЕТАЛЛОВ. I В ПОДГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА НАНЕСЕННЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ПАЛЛАДИЯ

Обобщение результатов работ по изучению нанесенных на различные носители палладиевых, палладий-серебряных, палладий-медных и палладий-золотых катализаторов [1—12] показывает, что для каждого носителя существует определенный интервал содержания палладия («область активируемости»), в котором он способен активироваться

металлами I Б подгруппы (табл.). Границы этих областей содержания палладия в основном находятся от 0,05 до 1,0% палладия от веса носителя, причем, чем меньше удельная поверхность носителя, тем в сторону меньших содержаний палладия сдвинуты ее границы.

Активирующее влияние металлов I Б подгруппы объясняется увеличением удельной поверхности палладия из-за разбавления его слоя, вызванным конкуренцией скоростей осаждения солей палладия и этих металлов при приготовлении катализаторов [11, 12]. Верхний предел «области активируемости» может определяться тем, что адсорбционные центры носителя в основном покрываются кристаллическими образованиями палладия, металлы I Б подгруппы приходят в контакт с палладием и вследствие электронного взаимодействия снижают его активность [11]. Нижний предел «области активируемости» обусловлен тем, что палладий образует очень разбавленный слой, поэтому металлы I Б подгруппы осаждаются преимущественно отдельно от палладия, не приводя к разбавлению его слоя, следовательно, и активации. Возможное электронное взаимодействие этих металлов с палладием, особенно при их больших количествах, приводит к понижению каталитической активности.

Таблица

Влияние металлов I Б подгруппы на активность  
Pd/носитель катализаторы

| Носитель                       | Уд. пов.<br>м <sup>2</sup> /г | Добав.<br>металл | Содержание<br>Pd, % | Активирующее<br>влияние |
|--------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------|-------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 380                           | Ag               | 1,0                 | есть                    |
|                                |                               |                  | 0,2                 | есть по [2]             |
|                                |                               |                  | 0,1                 | есть                    |
|                                | 210                           | Cu               | 0,3                 | есть                    |
|                                |                               |                  | 0,2                 | есть по [9]             |
|                                |                               |                  | 0,1                 | есть                    |
|                                | 380                           | Au               | 1,0                 | нет                     |
|                                |                               |                  | 0,2                 | есть по [3]             |
| Актив.<br>уголь                | 380                           | Ag               | 1,0                 | нет                     |
|                                |                               |                  | 0,2                 | есть по [5]             |
| Графит                         | 2,1                           | Ag               | 0,2                 | нет                     |
|                                |                               |                  | 0,1                 | нет по [8]              |
|                                |                               |                  | 0,05                | есть                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60                            | Ag               | 0,5                 | есть                    |
|                                |                               |                  | 0,1                 | есть по [7]             |
|                                |                               |                  | 0,03                | нет                     |
|                                |                               | Cu               | 0,1                 | есть                    |
|                                |                               |                  | 0,2                 | нет по [10]             |

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. O. Cinneide, K. A. Clarke. J. Catal., 26, 233 (1972).
2. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780, 1631 (1959).
3. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, А. М. Айказян, Изв. АН Арм.ССР, 16, 315 (1963); 17, 368 (1964).

4. Каталитические реакции в жидкой фазе; Тр. II Всесоюзной конференции АН Казах. ССР, Алма-Ата, 1967, стр. 250.
5. А. А. Алчуджян, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 20, 487, 786 (1967).
6. А. А. Алчуджян, Н. З. Едигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 3 (1968).
7. А. А. Алчуджян, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 284, 463 (1968).
8. А. Ш. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 284 (1980).
9. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Крестостурян, 33, 278 (1980).
10. А. Ш. Григорян, А. М. Айказян, Е. Т. Крестостурян, 33, 811 (1980).
11. А. Ш. Григорян, Арм. хим. ж., 34, 199, 271 (1981).
12. А. Ш. Григорян, В. Р. Исрелян, А. М. Айказян, Н. В. Маляян, Арм. хим. ж., 36, 430 (1983).

А. Ш. ГРИГОРЯН,  
А. М. АЙКАЗЯН

Ереванский политехнический институт  
им. К. Маркса

Поступило 24 X 1983

*Армянский химический журнал, 38, № 1, стр. 65—66 (1985 г.)*

## Х Р О Н И К А

### VII ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ АЦЕТИЛЕНА (22—24 октября 1984 г., Ереван)

С 22 по 24 октября 1984 г. в Ереване состоялась VII очередная Всесоюзная конференция по химии ацетилена, организованная Научным советом по тонкому органическому синтезу АН СССР, Институтом органической химии АН Армянской ССР и Армянским республиканским управлением Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева.

Важная роль ускорения научно-технического прогресса в химизации народного хозяйства страны принадлежит органической химии, в частности, одному из основных и традиционных ее разделов—химии ацетилена и его производных, которая давно оправдала себя практическим выходом в промышленность и продолжает бурно развиваться.

На конференции присутствовало более 400 человек из 33 городов страны, представляющих академические и отраслевые институты, научно-производственные объединения, заводы, конструкторские организации и высшие учебные заведения. За три дня работы конференции было заслушано 15 пленарных докладов и обсуждено 188 стендовых сообщений. Тематика конференции охватывала проблемы синтеза и реакционной способности, строения и физико-химических свойств, практического применения и разработки технологии ацетиленов.

Со времени VI Всесоюзной конференции (1979 г., Баку) значительно возрос уровень фундаментальных и прикладных исследований в области химии ацетилена и его производных; за истекший период выполнены крупные исследования, имеющие важное народнохозяйственное значение.

VII конференция показала, что основным направлением развития химии ацетилена за последние годы является получение на базе ацетилена и его производных органических веществ различных классов, об-

ладающих новыми потенциальными возможностями в их практическом использовании в лабораторном органическом синтезе и химической технологии.

Увеличилось количество работ по направленному синтезу веществ с ценным комплексом свойств с применением металлокомплексных катализаторов, суперосновных каталитических систем и межфазного катализа, а также фотохимического синтеза. Дальнейшее развитие получили различные методы функционализации ацетиленовых соединений путем введения и модификации кислородных, азотистых, сернистых, галогенных, фосфорных и других функций.

Особого внимания заслуживают успешные синтезы на основе ацетиленов природных соединений и их аналогов. Большой интерес представляют работы по синтезу биологически активных веществ для нужд медицины и сельского хозяйства, а также по получению дефицитных органических реактивов, полупроводниковых материалов и др. для научных исследований и новой техники. Значительно расширились исследования по полимеризации ацетиленов и синтезу элементоорганических соединений.

Успешному проведению данной конференции способствовала большая организационная работа, проведенная Оргкомитетом, активная помощь партийных и советских органов, Отделения химических наук и Президиума АН Армянской ССР.

VII Всесоюзная конференция по химии ацетилена вызвала большой интерес химической общественности и явилась новым стимулом для развития синтетической органической химии (тонкого органического синтеза) в СССР.

МАЦОЯН С. Г.

## УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

|                                                                                        |                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Агрохимия                                                                              | Агрохим.                       |
| Армянский химический журнал                                                            | Арм. хим. ж.                   |
| Биохимия                                                                               | Биохим.                        |
| Бюллетень изобретений                                                                  | Бюлл. изобр.                   |
| Вестники государственных университетов, например,<br>Ленинградского                    | Вест. ЛГУ                      |
| Высокомолекулярные соединения                                                          | ВМС                            |
| Доклады Академии наук СССР                                                             | ДАН СССР                       |
| Доклады Академий наук союзных республик, например,<br>Армянской ССР                    | ДАН АрмССР                     |
| Журнал аналитической химии                                                             | ЖАХ                            |
| Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Мен-<br>делеева                      | ЖВХО им. Д. И. Мен-<br>делеева |
| Журнал неорганической химии                                                            | ЖНХ                            |
| Журнал общей химии                                                                     | ЖОХ                            |
| Журнал органической химии                                                              | ЖОРХ                           |
| Журнал прикладной химии                                                                | ЖПХ                            |
| Журнал структурной химии                                                               | ЖСХ                            |
| Журнал физической химии                                                                | ЖФХ                            |
| Журнал химической промышленности                                                       | Ж. хим. пром.                  |
| Заводская лаборатория                                                                  | Зав. лаб.                      |
| Известия Академии наук СССР, Отделение химических<br>наук                              | Изв. АН СССР, ОХН              |
| Известия Академии наук СССР, серия химических наук                                     | Изв. АН СССР, ХН               |
| Известия Академий наук союзных республик, например,<br>Армянской ССР, серия химическая | Изв. АН АрмССР,<br>сер. хим.   |
| Каучук и резина                                                                        | Кауч. и рез.                   |
| Кинетика и катализ                                                                     | Кин. и кат.                    |
| Коллоидный журнал                                                                      | Колл. ж.                       |
| Нефтехимия                                                                             | Нефтехим.                      |
| Оптика и спектроскопия                                                                 | Опт. и спектр.                 |
| Пластические массы                                                                     | Пласт. массы                   |
| Промышленность Армении                                                                 | Пром. Армении                  |
| Промышленность неорганической химии                                                    | Пром. неорг. хим.              |
| Промышленность органической химии                                                      | Пром. орг. хим.                |
| Реакционная способность органических соединений                                        | Реакц. способн. орг. соедин.,  |
| Реферативный журнал „Химия“                                                            | РЖХ                            |
| Сборник „Органические реакции“                                                         | Орг. реакции                   |
| Синтезы гетероциклических соединений                                                   | Синт. гетер. соедин.           |
| Синтезы органических препаратов                                                        | Синт. орг. преп.               |
| Словарь органических соединений                                                        | Словарь орг. соедин.           |
| Синтетический каучук                                                                   | Синт. кауч.                    |
| Теоретическая и экспериментальная химия                                                | ТЭХ                            |
| Украинский химический журнал                                                           | Укр. хим. ж.                   |
| Успехи химии                                                                           | Усп. хим.                      |

Ученые записки государственных университетов, например, Московского  
Фармакология и токсикология  
Химико-фармацевтический журнал  
Химическая промышленность  
Химия гетероциклических соединений  
Химия в сельском хозяйстве  
Химия природных соединений  
Электрохимия

Уч. зап. МГУ  
Фарм. и токс.  
Хим.-фарм. ж.  
Хим. пром  
ХГС  
Хим. в с. х.  
ХПС  
Электрохим.

Acta Chemica Scandinavica  
Acta Crystallographica  
Analytical Chemistry  
Angewandte Chemie  
Angewandte Chemie, International Edition  
Annalen der Chemie Justus Liebig  
Annales de chimie (Paris)  
Annali di chimica (Rome)  
Australian Journal of Chemistry  
Beilstein's Handbuch der organischen Chemie  
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft  
Biochemical Journal  
Biochemische Zeitschrift  
Bulletin de la société chimique de France  
Bulletin of the Chemical Society of Japan  
Canadian Journal of Chemistry  
Chemical Abstracts  
Chemical Reviews  
Chemical Communications  
Chemical and Engineering News  
Chimie analytique  
Chemiker Zeitung  
Chemische Berichte  
Chemisches Zentralblatt  
Chemistry and Industry  
Collection of the Czechoslovak Chemical Communications  
Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences  
Gazzetta chimica italiana  
Helvetica Chimica Acta  
Indian Journal of Chemistry  
Industrial and Engineering Chemistry  
Journal of the American Chemical Society  
Journal of Biological Chemistry  
Journal of Chemical Education  
Journal of Chemical Physics  
Journal de chimie physique  
Journal of the Chemical Society (London)  
Journal of the Electrochemical Society  
Journal of the Heterocyclic Chemistry  
Journal of the Indian Chemical Society  
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry  
Journal of Organic Chemistry  
Journal of Organometallic Chemistry  
Journal of Physical Chemistry  
Journal of Polymer Science

Acta Chem. Scand.  
Acta Cryst.  
Anal. Chem.  
Angew. Chem.  
Angew. Chem. Int. Ed.  
Ann.  
Ann. chim.  
Ann. chim. (Rome)  
Austral. J. Chem.  
Beilst.  
Ber.  
Biochem. J.  
Biochem. Z.  
Bull. soc. chim. France  
Bull. Chem. Soc. Japan  
Can. J. Chem.  
C. A.  
Chem. Rev.  
Chem. Commun.  
Chem. Eng. News  
Chém. analyt.  
Chem. Ztg.  
Chem. Ber.  
Zbl  
Chem. and Ind.  
Coll.  
  
C. r.  
Gazz. chim. Ital.  
Helv. Chim. Acta  
Indian J. Chem.  
Ind. Eng. Chem.  
J. Am. Chem. Soc.  
J. Biol. Chem.  
J. Chem. Educ.  
J. Chem. Phys.  
J. chim. phys.  
J. Chem. Soc.  
J. Electrochem. Soc.  
J. Heterocycl. Chem.  
J. Indian Chem. Soc.  
J. Inorg. Nucl. Chem.  
J. Org. Chem.  
J. Organomet. Chem.  
J. Phys. Chem.  
J. Pol. Sci.

Journal für praktische Chemie  
 Justus Liebig's Annalen der Chemie  
 Makromolekulare Chemie  
 Monatshefte für Chemie  
 Nature (London)  
 Naturwissenschaften  
 Organic Mass Spectrometry  
 Organic Magnetic Resonance  
 Proceedings of Chemical Society  
 Proceedings of the Royal Society (London)  
 Quarterly Reviews (London)  
 Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas  
 Roczniki Chemii  
 Tetrahedron  
 Tetrahedron Letters  
 Transactions of the Faraday Society  
 Zeitschrift für analytische Chemie „Fresenius“  
 Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie  
 Zeitschrift für Chemie  
 Zeitschrift für Elektrochemie  
 Zeitschrift für Naturforschung  
 Zeitschrift für physikalische Chemie (DDR) (BBR)  
 Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seyler's

J. pr. Chem.  
 Lieb. Ann.  
 Makromol. Chem.  
 Monatsh.  
 Nature  
 Naturwiss.  
 OMS  
 OMR  
 Proc. Chem. Soc.  
 Proc. Roy. Soc.  
 Quart. Rev.  
 Rec. trav. chim.  
 Roczn. chem.  
 Tetrah.  
 Tetrah. Lett.  
 Trans. Far. Soc.  
 Z. anal. Chem.  
 Z. anorg. Chem.  
 Z. Chem.  
 Z. Elektrochem.  
 Z. Naturf.  
 Z. phys. Chem.  
 Z. physiol. Chem.

Не вошедшие в список журналы и периодические издания сокращаются  
 в соответствии с сокращениями, принятыми в журнале.

**Ֆիզիկական բիմիա**

Սողոմոնյան Բ. Մ., Սիմոնյան Գ. Ս. — Աղբյուրների և բնական պեղումների — բարդային ամենապարզ համակարգով հարուցված պոլիմերման կինետիկան դիմեթիլֆորմալդեհային լուծույթում . . . . .

3

**Առարգանական բիմիա**

Կոստանյան Կ. Ա., Հակոբյան Ա. Ջ., Ջավադյան Վ. Գ. — Գերմանական ապակեներ . . . . .

6

**Կիսեկյան Վ. Ա.**, Մարկոսյան Դ. Լ. — Հեղբորային խմբի և դաֆիլի ածխածնի առաջի միջնակուլային փոխադրության պոլիմերի ֆունկցիոնալ պարամետրերի որոշումը զազաքրոմատոգրաֆիական ալյալներին

20

**Օրգանական բիմիա**

Քոչարյան Ս. Տ., Ոսկանյան Ո. Ս., Գրիգորյան Վ. Վ., Փանոսյան Հ. Ա., Բաբայան Ա. Թ. — Հեազոտոլթյունների ամենների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում, CLXXIX. Կառուցվածքային գործոնների ազդեցությունը ամոնիային 3,3-դեբութիլմիդրման արգասիքների շերտային իզոմերացման արագության վրա . . . . .

37

Բաբայան Ա. Թ., Չուխաջյան Է. Հ., Շախասունի Բ. Գ., Լիզդեման Ս. Վ., Ստրուկով Յու. Յ. — Հեազոտոլթյունների ամոնիների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում, CLXXXIII. Դիալիլի(3-ֆենիլպրոպարգիլ)-(3-ս-նեֆիլպրոպարգիլ)ամոնիումային աղերի հիմքով կառուցվող ներմուծակուլային ցիկլացում . . . . .

46

Խաչարյան Ն. Ղ., Գյուլնազարյան Ա. Խ., Սահակյան Յ. Ա., Բիցոյան Յ. Ս., Բաբայան Ա. Թ. — Հեազոտոլթյունների ամոնիների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում, CLXXXIV. Բթմի և յոգի կոմպլեքսները 2,3-չհագեցած խումբ պարունակող մոնոամոնիումային աղերի հետ . . .

53

Հովհաննիսյան Գ. Բ., Մնացականյան Վ. Հ. — Խնկոզդակակի (Teucrium polium L., Lamaceae) ֆլավոնոիդներ . . . . .

57

**Կարև հազորգումներ**

Սիմոնյան Լ. Խ., Պողոսով Ժ. Ա., Սաֆարյան Գ. Է. — Ամենապարզների ազդեցությունը զանգվածում ստացված պոլիմեթիլմեթակրիլատի մուլեկուլառային բնութագրի վրա . . . . .

61

**Նամակներ խմբագրությունը**

Գրիգորյան Ա. Շ., Հայկազյան Ա. Մ. — Նստեցված պուլպիումական կառուցվածքները վրա պարբերական համակարգի 18 էնթալպիայի մեծացման ազդեցության պուլպիումի պարունակությունների կախվածությունը մասին . . . . .

65

**Խ Ե Կ Ե**

Արեալների բնության Նվերված VII Համամիութենական կոնֆերանս (22-24 հոկտեմբեր, Երևան) . . . . .

65

# СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

## Физическая химия

- Согомонян Б. М., Симонян Г. О. — Кинетика полимеризации акрилонитрила иницированной системой пероксид бензоила — третичные аминоспирты в растворе диметилформамида . . . . . 3

## Неорганическая химия

- Костянян К. А., Акопян А. Д., Джавадян В. Г. — Германатные стекла . . . . . 6
- Киселев А. В.**, Маркосян Д. Л. — Определение параметров потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомом углерода графита из газохроматографических данных . . . . . 29

## Органическая химия

- Кочарян С. Т., Восканян В. С., Григорян В. В., Паносян Г. А., Бабаян А. Т.<sup>2</sup> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLXXIX. Влияние структурных факторов на скорость термической изомеризации продуктов 3,2-перегруппировки Стивенса четвертичных аммониевых солей, содержащих 2-алкенильную группу . . . . . 37
- Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Шахатуни К. Г., Линдеман С. В., Стручков Ю. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLXXXIII. Катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация солей диалкил(3-фенилпропаргил)(3-а-нафтилпропаргил)аммония]. . . . . 44
- Хачатрян Н. Г., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Киоян Ф. С., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений, CLXXXIV. Комплексы брома и йода с моноаммониевыми солями, содержащими 2,3-непределную группу. . . . . 53
- Оганесян Г. Б., Мнацаканян В. А. — Флавоноиды дубровника беловойлочного (*Teucrium Pollum* L., Lamiaceae) . . . . . 57

## Краткие сообщения

- Симонян Л. Х., Погосова Ж. А., Сафарян Г. Э. — Влияние аминоспиртов на молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата, полученного в массе . . . . . 61

## Письма в редакцию

- Григорян А. Ш., Айказян А. М. — О зависимости активирующего влияния металлов IB подгруппы периодической системы на нанесенные палладиевые катализаторы от содержания палладия . . . . . 63

## Х р о н и к а

- VII Всесоюзная конференция по химии ацетилена (22—24 октября 1984 г., Ереван . . . . . 66

# CONTENTS

## Physical Chemistry

- Soghomonian B. M., Simontan G. S.* — The Kinetics of Acrylonitrile Polymerization Initiated with Benzoyl Peroxide—tert.Aminoalkohol Systems in Dimethylformamide Solutions . . . . . 3

## Inorganic Chemistry

- Kostanian K. K., Akopian A. J., Javadian V. G.* — Germanate Glasses . . . 6
- Kiselev A. V.*, *Markosyan D. L.* — Determination of the Parameters of the Intermolecular Interaction of the Potential Function between Hydroxyl Groups and Graphite Carbon Atoms from Gas Chromatography Data 29

## Organic Chemistry

- Kocharian S. T., Voskanian V. S., Grigorian V. V., Panossian G. A., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXXIX. The Influence of Structural Factors on the Thermal Isomerization Rate of the Stevens 3,2-Rearrangement Products . . 37
- Babayan A. T., Chukhajian E. O., Shakhatury C. G., Lindeman S. V., Struchkov Yu. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXXXIII. Base-Catalyzed Intramolecular Cyclization of Dialkyl(3-Phenylpropargyl)(3- $\alpha$ -Naphthylpropargyl)Ammonium Salts . . 44
- Khachatryan N. G., Gyulnazarian A. Kh., Saakian T. A., Kinoyan F. S., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXXXIV. Complexes of Monoammonium Salts Containing 2,3-Unsatrated Groups with Bromine and Iodine . . . . . 53
- Hovhannissian G. B., Mnatsakanian V. A.* — Flavonoids of Cat Thyme (*Teucrium Polium* L., Lamiaceae) . . . . . 57

## Short Communications

- Simontan L. Kh., Poghosova Zh. A., Safarian G. E.* — The Influence of Amino Alcohols on the Molecular-Bulk Characteristics of Polymethylmethacrylate . . . . . 61

## Letters to the Editor

- Grigorian A. Sh., Aykazian A. M.* — On the Existence of Activation Regions of Palladium Catalysts Supported by Metals of IB Subgroup of the Periodic System . . . . . 63

## Chronicle

- VII Conferenc Chemical Acetylene (22—24 octember, 1984, Yerevan) . . . . . 65

1. В «Армянском химическом журнале» печатаются статьи по вопросам общей, органической, физической, аналитической химии, химии высокомолекулярных соединений и химической технологии.

2. Представляемые работы должны содержать новые, ранее не опубликованные данные. Название статьи должно отражать ее конкретное содержание и содержать ключевые слова.

3. Журнал печатает также письма в редакцию, в которых содержатся новые важные данные, требующие срочной публикации. По специальному заказу редакция печатаются итоговые (обзорные) статьи.

4. Объем статьи не должен превышать восьми машинописных страниц, включая таблицы и литературу, письма в редакцию—двух машинописных страниц (без рисунков и таблиц).

5. Рукописи статей представляются в редакцию в двух экземплярах, напечатанных через два интервала. Статьи должны быть снабжены индексом универсальной десятичной классификации (УДК).

6. При оформлении статей необходимо придерживаться следующего порядка: УДК; заглавие; инициалы и фамилии авторов; полное название учреждения и город; дата поступления статьи, аннотация (для статьи) с изложением краткого содержания работы (примерно полстраницы машинописного текста), в конце количество рис., табл. и библиографических ссылок, описание и обсуждение результатов работы; экспериментальная часть; литература.

7. Подписи к рисункам, армянское и английское резюме печатаются на отдельных страницах. Таблицы и рисунки нумеруются в порядке упоминания в тексте. На полях статьи указываются места их расположения. Таблицы должны иметь заголовки, поясняющие их содержание. Необходимо придерживаться следующего порядка чередования граф в таблицах: номер соединения (римскими цифрами без скобок); название соединения или радикал в общей формуле; выход, %; т. кип., °C/мм, т. пл., °C (в скобках указывается растворитель для кристаллизации); физико-химические константы— $n$ ,  $M R_D$ , анализ (найдено %: C; H и т. д., формула, вычислено %: C, H и т. д.), характеристики полос спектров, т. пл. различных производных, °C.

Следует обращать особое внимание на тщательную проверку формул новых соединений в анализах.

Рисунки (не более четырех) представляются тщательно выполненными тушью (в 2 экз.). На обратной стороне каждого рисунка следует указать его номер, фамилию первого автора. Размер сложных рисунков должен быть не более 10×10 см, простых—4×5 см.

Химические формулы должны быть четко вписаны в текст, а сложные формулы даются, кроме того, в виде отдельно выполненного рисунка. Формулы и соединения следует нумеровать римскими цифрами. Спектральные данные должны быть оформлены следующим образом.

а) На спектрограммах электронных спектров по нижней оси абсцисс откладываются длины волн (в  $\mu\text{m}$ ) в возрастающем порядке слева направо; по верхней оси абсцисс могут быть даны, кроме того, волновые числа (в  $\text{cm}^{-1}$ ). По оси ординат слева откладывается логарифм коэффициента молярной экстинкции, в случае необходимости—коэффициент молярной экстинкции. В тексте положения экстремумов обозначаются  $\lambda_{\text{макс}}$  и  $\lambda_{\text{мин}}$  (в  $\mu\text{m}$ ).

б) При изображении инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния света на нижней оси абсцисс откладываются волновые числа (в  $\text{cm}^{-1}$ ) в равномерной шкале или в соответствии со шкалой спектрометра, в нисходящем порядке слева направо; по верхней оси абсцисс могут быть даны длины волн (в  $\mu\text{m}$ ). По оси ординат слева дается пропускание, % (для ИК спектров) или интенсивность (для КРС спектров).

в) На спектрограммах ЯМР приводятся по оси абсцисс миллионные доли поля ( $\text{м. д.}$ ): максимум сигнала растворителя или сигнал стандарта могут быть вне пределов рисунка. Рекомендуется приводить уменьшенные фотокопии экспериментальных спектров. При описании спектров указывается сокращенно: с—синглет, д—дублет, т—триплет, к—квартет, м—мультиплет. Химические сдвиги протонов приводятся в шкале  $\delta$ , например:  $\delta$  5,24 м (2Н). Химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и другие приводятся в соответствии с рекомендациями ИЮПАК (сдвиг в слабое поле со знаком +, в сильное со знаком —, например:  $\delta_{\text{с}}$  115 м. д.,  $\delta_{\text{р}}$  — 24 м.-д.).

г) Масс-спектры приводятся в виде числовых величин  $m/e$  и относительных интенсивностей ионного тока.

д) Для приводимых спектров указываются марка прибора, растворитель, концентрация вещества, интервал измерения. Для ИК спектров, кроме того, указывается толщина слоя и призма. В случае различной толщины слоя для разных участков спектра это отмечается на спектрограмме.

е) Точные величины волновых чисел или длины волн максимумов поглощения помещать в экспериментальной части.

Газожидкостные хроматограммы (ГЖХ) приводятся в исключительных случаях. Тонкослойные хроматограммы (ТСХ) не приводятся.

В начале экспериментальной части для ГЖХ указывается марка прибора (и детектор) и условия съемки (температура, длина и диаметр колонки, стационарная фаза, твердый инертный носитель, содержание стационарной фазы в процентах от твердого носителя, газ-носитель), для ТСХ—адсорбент, элюент, проявитель.

8. К статье прилагаются резюме на армянском и английском языках (примерно полстраницы машинописного текста) в напечатанном виде, включающие название статьи, инициалы и фамилии авторов, а также направление учреждения и акт экспертизы.

9. Статья должна быть подписана всеми авторами; необходимо также указать полный адрес, фамилию, имя и отчество автора, с которым следует вести переписку, его телефон (домашний и служебный).

10. Список цитируемой литературы должен быть оформлен следующим образом: порядковый номер ссылки (без скобки), инициалы и фамилии всех авторов, сокращенное название журнала, номер тома (подчеркнуть), страница, год (в скобках). Если журнал не имеет тома, после сокращенного названия журнала ставится год (подчеркнуть), затем страница. Номер выпуска приводится только в том случае, если том не имеет общей нумерации. В ссылках на книги указываются инициалы и фамилии авторов (или редакторов), название книги, издательство, место, год издания и цитируемая страница. Ссылки на патенты оформляются по следующему образцу: Пат. США № (год); Авт. свид. № (год); Бюлл. изобр. № (год). Ссылаться на неопубликованные работы не разрешается.

11. Следует пользоваться стандартными сокращениями и символами тривиальных названий химических соединений и групп. Все вновь полученные соединения должны быть названы.

12. Формулы и уравнения должны быть написаны четко и аккуратно. Заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные отметить двумя черточками сверху. Курсивные буквы надо подчеркивать волнистой линией, греческие буквы обводить красным карандашом, латинские—синим.

13. Размерность единиц дается в соответствии с Международной системой единиц СИ: г, кг; мг; м, см, мм (микрометр, микрон), нм (нонометр, миллимикрон); А (ангстрем); с (секунда), мин, ч (час); Гц (Герц) МГц (мега-Герц); Э (Эрстед), Гс (Гаусс), В (вольт), эВ (электрон-Вольт), А (Ампер), Ом, Па (Паскаль), МПа (мега-Паскаль), гПа (гекта-Паскаль) Дж (Джоуль).

14. В случае возвращения автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в редакцию вместе с новым текстом. При задержке авторами статьи более чем на месяц без уважительной причины первоначальная дата поступления не сохраняется.

15. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

16. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок типографии, никаких изменений в текст вносить не разрешается.