

Издается с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ա Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Շ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Գովաթյան,
Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Ստեփանյան (պատ. քարտուղար),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագրի)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Аюбян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Манташян,
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Оганески И. К., Гукосян П. С.</i> — Восстановление оксида железа водородом, активированным карбидами вольфрама	3
<i>Алоян А. К., Арцруни Г. К., Арутюнян Г. А., Азмян В. В.</i> — Изменение спинового состояния оксида магния при каталитическом распаде силана и фосфина	8

Неорганическая химия

<i>Хачамирза А. А., Николаев Б. В., Симолян Б. Н., Апресян Л. П., Согомолян К. Ж., Бабаян Р. М.</i> — Исследование влияния механической активации на физико-химические свойства гидрооксидов и оксида алюминия	14
<i>Билкин Г. Г., Аветисян М. С., Туманян Н. П.</i> — О характере взаимодействия в системе коллоидный кремнезем — полиэтиленовый	20
<i>Мовсесян М. С.</i> — Пути интенсификации процесса варки стекла	24

Органическая химия

<i>Азбалин С. Г., Микаелян Г. С., Киноян Ф. С., Аташян С. М.</i> — Реакции шифровых оснований с азоралем	28
<i>Гукосян А. О., Галстян Л. Х., Аббас Ш. С., Аветисян А. А., Карпетян А. А., Амтилян М. Ю., Стручков Ю. Т.</i> — Исследования в области (тригалондметил)карбинолов. VI К вопросу о региоселективности раскрытия гем-диалорпоксидов нуклеофильными реагентами. Кристаллическая и молекулярная структура 1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксида	33
<i>Мхитарян А. В., Мацлян Н. Ш., Аветисян А. А.</i> — Конформационный анализ 3-галондзамещенных-2-ацетилендиоксигексен-2-онол	38
<i>Мхитарян А. В., Мацлян Н. Ш., Морозов В. Ф., Айрич Ш. А., Аветисян А. А.</i> — Потенциалы внутреннего вращения амино- и гидроксигрупп в циклогексеновых системах	44
<i>Матиняни А. А., Аракелова Э. Р., Вагансарян А. С., Авакян А. Н., Мхитарян А. А.</i> — Структурные изменения в юнацетилене под действием высоких давлений и деформаций сдвига	48
<i>Маргарян К. С., Саргисян С. А., Пыжов В. К., Димчялян А. А., Погосян Г. М.</i> — Анодная сополимеризация акриловой кислоты и триакрилонитрилгексагидро-симм-триазина на стальном электроде	52

Краткие сообщения

<i>Аветисян А. А., Гезалян Р. И., Мокисян Р. А., Меликян Г. С.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Конденсация замещенных 3-циан-6-лактонов с ароматическими альдегидами	57
--	----

Письма в редакцию

<i>Багдасарян Г. Б., Саркисова Е. А., Инджикян М. Г.</i> — Восстановительное дебромирование этил-α-бромэтилового эфира тетраалкилдиборанами	60
<i>Условные сокращения названий некоторых журналов и справочников</i>	62
<i>Правила для авторов</i>	65

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Hovhanissian Ts. K., Ghukassian P. S.* — The Reduction of Ferric Oxide by Hydrogen Activated by Tungsten Carbides 3
- Apoyan A. K., Arisrouni G. K., Haroutyunian G. A., Azatian V. V.* — Spin State Changes of Magnesium Oxide During the Catalytic Decomposition SiL AnE and Phosphine 8

Inorganic Chemistry

- Khanamirova A. A., Nibeghossian B. V., Simonian B. N., Aprislian L. P., Soghomonian K. Zh., Babayants R. M.* — Study of Influence of Mechanical Activation on the Physico-Chemical Properties of Hydroxides and Aluminium Oxide 14
- Balayan H. G., Avetissian M. S., Toumanian N. P.* — On Nature of Interaction in Silica-Polyethylenimine Colloidal System 20
- Moussissian M. S.* — Ways of Intensification of Glass work Process 24

Organic Chemistry

- Aghbalian S. G., Mikaelian G. S., Kinoyan F. S., Atashian S. M.* — The Reaction of Schill Bases with Chloral 26
- Ghukassian H. H., Galstian L. Kh., Abbas Sh. S., Avetissian A. A., Karapetian H. A., Antipin M. Yu., Struchkov Yu. T.* — Investigation in Field of Trihalomethylcarbinols. VI. On the Regioselectivity of Ring Opening in *gem*-Dichloroepoxides by Nucleophilic Reagents. The Crystal and Molecular Structure of 1,1,3,3,3-Pentachloropropylene Oxide 33
- Mkhitarian A. V., Mallian N. Sh., Avetissian A. A.* — Conformational Analysis in 3-Haloidsubstituted-2-acetylcyclohexen-2-ones 38
- Mkhitarian A. V., Mallian N. Sh., Morosov V. F., Hayrian Sh. A., Avetissian A. A.* — Potentials of Internal Rotation of Amino- and Hydroxy-groups in Cyclohexenone Systems 44
- Mantashian A. H., Arakelova E. R., Vahansarian A. S., Avakian A. N., Mkhitarian H. A.* — The Study of Structural Distortion in Polyacetylene under High Pressure and Shear Deformation 48
- Margarian K. S., Sargsstan S. H., Pyskov V. K., Dantellian A. A., Poghosian G. M.* — Copolymerization of Acrylic Acid and Triacryloylhexahydro-*s*-triazine on Steel Anode 52

Short Communications

- Avetissian A. A., Gezalian R. I., Moussissian R. A., Melikian G. S.* — Investigations of Unsaturated Lactones. The Reaction of Substituted 3-cyano- β -Lactones with Aromatic Aldehydes 57

Letters of the Editor

- Baghdasarian H. B., Sarkisova E. A., Injikian M. H.* — Reductive Debromination of the Ethyl- α -bromoethyl Ether by Tetraalkyldiborane 60
- Conditional Abbreviations of the Titles of Some Periodicals and Reference Books 62
- Rules for Authors 65

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ,
АКТИВИРОВАННЫМ КАРБИДАМИ ВОЛЬФРАМА

Ц. К. ОГАНЕСЯН и П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 I 1989

Изучены закономерности восстановления оксида железа водородом при 573—673 К. Показано, что водород, активированный карбидами вольфрама (WC и $WC_{0,5}$), вступает в реакции восстановления при сравнительно низких температурах. Более активным является $WC_{0,5}$. Установлено промотирующее действие водяного пара на процесс частичного восстановления Fe_2O_3 при 573 К.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 13.

Как было показано в работах [1, 2], внедрение атома углерода в структуру некоторых неблагородных металлов придает им каталитическую активность благородных металлов.

Показано также, что присутствие WC активизирует молекулярный водород и при сравнительно низких температурах в процессе $WO_3 + H_2$ [3] образуется H_xWO_3 .

Присутствие карбидов различных металлов промотирует также реакцию восстановления оксидов водородом [4], в частности, восстановление Fe_2O_3 при $T > 673$ К.

В работе [5] показано, что карбиды металлов вызывают реакцию окисления водорода, проявляя при этом различную активность. На примере карбида титана показано [6], что скорость окисления водорода сильно зависит также от дефицита углерода в карбидной подрешетке. При изменении x в TiC_x от 1 до 0,6 скорость процесса увеличивается \sim в 10 раз. На примере дегидрирования этилбензола в стирол [7] при изменениях в узком диапазоне от $x = 1$ до $x = 0,8$ показано, что наличие вакансии в подрешетке углерода приводит к увеличению скорости процесса. Таким образом, каталитическая активность карбидов зависит как от природы металла, так и от дефицита углерода в карбидной подрешетке. Исходя из вышесказанного, в настоящей работе поставлена задача изучить влияние добавок карбидов вольфрама (WC и $WC_{0,5}$) на кинетику восстановления оксида железа водородом в области температур 573—673 К. Изучено также влияние паров воды на процесс восстановления при $T = 573$ К.

Методика и результаты эксперимента

Эксперименты проводились на проточной установке. Реактор из пирексового стекла диаметром 0.015 м устанавливался вертикально в электропечи. Температура печи регулировалась с помощью терморегулятора КВП-503 с точностью до $\pm 1^\circ$.

Водород подавался из баллона. С целью очистки его предварительно пропускали через змеевик, погруженный в жидкий азот. Скорость потока водорода 25 см³/мин.

Карбиды были получены в ИХФ АН АрмССР по методике, описанной в [8]. Образцы размельчались в агатовой ступке. Был использован оксид железа марки «ч.д.а.». Размеры частиц Fe₂O₃ и карбидов определялись на электронном микроскопе. Характеристики используемых веществ приведены в таблице. Добавки карбидов вводили в оксид железа механическим перемешиванием в присутствии спирта, после чего образцы сушили при 423 К для удаления спирта, затем размельчали.

Таблица

Образец	Средний размер частиц, мкм	Плотность, кг/м ³	Содержание, %				Удельная поверхность, м ² /г
			Fe	C _{связ.}	C _{своб.}	O ₂	
WC	10—20	15600	94,17	5,83	—		3·10 ⁻³
W ₂ C	10—20	17200	97	3	—		3·10 ⁻³
Fe ₂ O ₃	1—2	5240	70			30	18

Согласно данным работы [4], скорость восстановления оксида железа в зависимости от концентрации карбида достигает наибольшего значения при четырех об. % карбида. В наших экспериментах использовалось именно такое соотношение.

В опытах использовались таблетированные образцы Fe₂O₃ + WC и Fe₂O₃ + WC_{0,5} с навеской 100 мг и толщиной 0,2 мм. Полученные образцы помещались в реактор. После каждого эксперимента образцы охлаждались в потоке водорода и взвешивались с точностью до 10⁻⁵ г. Степень восстановления в процентах рассчитывалась по формуле:

$$\alpha \% = \frac{\Delta m \cdot 160}{m \cdot 48} \cdot 100,$$

где Δm —изменение массы образца в ходе восстановления, m —исходная масса образца, 48—масса кислорода в моле Fe₂O₃, 160—молярный вес Fe₂O₃.

Данные, полученные при T=513 К, приведены на рис. 1, из которого видно, что чистый Fe₂O₃ практически не восстанавливается при этой температуре. Присутствие же карбидов приводит к восстановлению, причем скорость восстановления в присутствии W₂C в 2 раза больше, чем в присутствии WC.

На рис. 2 приведены данные, полученные при 623 К. Как видно, чистый Fe₂O₃ практически не восстанавливается до времени опыта 20—25 мин, затем происходит восстановление и при $t = 120$ мин восстанавливается 30—33%. С дальнейшим увеличением времени контакта степень восстановления практически не меняется.

При наличии карбидов с самого начала процесса наблюдается восстановление оксида. Отношение начальных скоростей составляет:

$$W_{WC_{0,5}} : W_{WC} = 2.5.$$

Глубина восстановления при этом также разная. С добавками $WC_{0,5}$ она больше и составляет 75%.

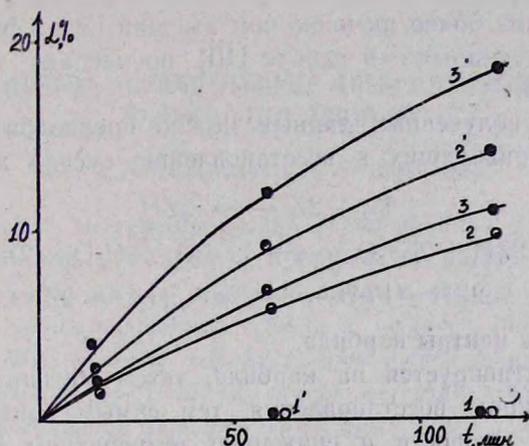


Рис. 1. Кинетические кривые восстановления водородом: 1 — Fe_2O_3 , 2 — $Fe_2O_3 + WC$ и 3 — $Fe_2O_3 + WC_{0,5}$, 1', 2', 3' — те же в присутствии паров воды. $T_p = 573 K$, $W_{H_2} = 25 \text{ мл/мин}$.

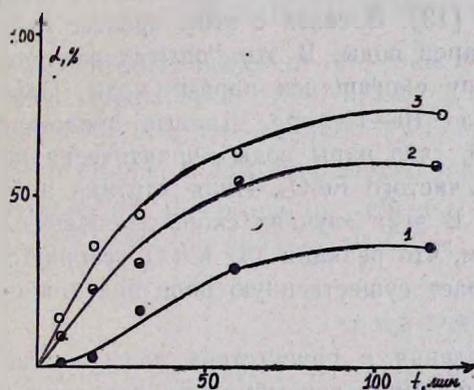


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления: 1 — Fe_2O_3 , 2 — $Fe_2O_3 + WC$, 3 — $Fe_2O_3 + WC_{0,5}$. $T_p = 623 K$, $W_{H_2} = 25 \text{ мл/мин}$.

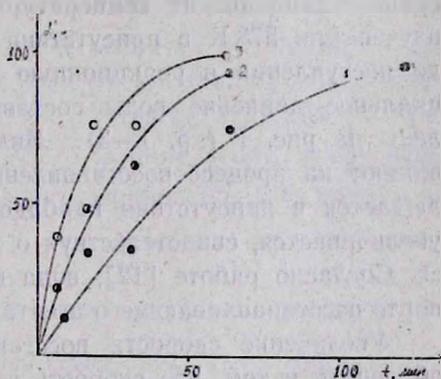
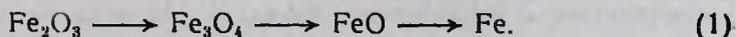


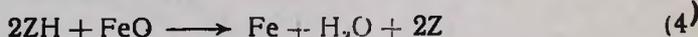
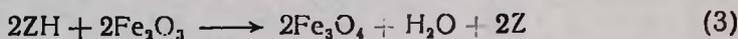
Рис. 3. Кинетические кривые восстановления: 1 — Fe_2O_3 , 2 — $Fe_2O_3 + WC$ и 3 — $Fe_2O_3 + WC_{0,5}$. $T_p = 673 K$, $W_{H_2} = 25 \text{ мл/мин}$.

Проведен рентгенофазовый анализ твердого продукта на ДРОН. При этом наряду с фазой Fe_2O_3 обнаруживаются фазы Fe_3O_4 , FeO и Fe . Таким образом, полученные данные согласуются с принципом последовательного превращения Байкова [9] о переходе высшего оксида к низшему, затем к чистому веществу:



Результаты исследования кинетики восстановления оксида железа водородом при 673 К представлены на рис. 3. Из приведенных данных видно, что с самого начала эксперимента наблюдается восстановление оксида. Начальные скорости восстановления разные: $W_{(Fe_2O_3 + WC_{0,5})} : W_{(Fe_2O_3 + WC)} : W_{Fe_2O_3} = 5 : 2,5 : 1$. Времена достижения полного восстановления также отличаются. Быстрее всего достигает полного восстановления образец, содержащий $WC_{0,5}$, причем низший карбид вольфрама более активен, чем высший. Этот факт согласуется с данными, полученными в работе [10] по распаду метана на карбиде вольфрама.

Исходя из полученных данных можно предположить следующий ряд реакций, приводящих к восстановлению оксида железа:



где Z—активные центры карбида.

Водород активируется на карбиде, затем мигрирует на Fe_2O_3 и вступает в реакцию восстановления, тем самым приводя к увеличению суммарной скорости и снижению температуры восстановления.

В работах [11, 12] было показано, что пары воды, а также некоторые инертные для данного процесса соединения положительно влияют на процесс передачи активного водорода с катализатора к реагирующим молекулам. Это наиболее наглядно проявляется при сравнительно низких температурах [13]. В связи с этим процесс был изучен при 573 К в присутствии паров воды. В этих опытах водород до поступления в реакционную зону обогащался парами воды. Парциальное давление воды составляло 10—15 *торр*. Данные представлены на рис. 1 (кр. 1—3). Видно, что пары воды практически не влияют на процесс восстановления чистого Fe_2O_3 . Иная картина наблюдается в присутствии карбидов. В этих случаях скорость процесса увеличивается, свидетельствуя о том, что реакции (3) и (4) ускоряются. Согласно работе [12], вода играет существенную роль при транспорте восстанавливающего агента.

Увеличение скорости восстановления в присутствии воды можно объяснить и тем, что скорость гетерогенной рекомбинации атомарного водорода на поверхностях с адсорбированными молекулами воды уменьшается.

В работе [4] при исследовании влияния карбидов переходных металлов на кинетику восстановления оксида железа водородом рассмотрен электронный механизм катализа и сделано предположение, что ответственным за каталитическое действие карбидов являются валентные электроны атомов углерода, делокализующиеся в тем большей степени, чем выше порядковый номер переходного металла, входящего в состав карбида.

В нашем случае, по всей вероятности, делокализация электронов увеличивается с увеличением дефицита углерода (в области гомоген-

ности) в углеродной подрешетке карбида. С этим может быть связан и тот факт, что карбид с дефицитом углерода более активен как в процессе окисления водорода [6], так и в процессе восстановления Fe_2O_3 , чем стехиометрический карбид.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории кинетики СВС процессов ИХФ АН АрмССР А. А. Чатилян и Г. А. Персисяну за синтез и измерения, проведенные на электронном микроскопе.

ԵՐԿԱԹԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՎՈԼՖՐԱՄԻ ԿԱՐԲԻԴՆԵՐՈՎ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՋՐԱՄԵՆՈՎ

Մ. Կ. ՀՈՎՀԱՆԻՍՅԱՆ և Պ. Ս. ԳՈՒԿԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են երկաթի օքսիդի վերականգնման օրինաչափությունները շրաձնով $T=573-673K$: Ցույց է տրված, որ վոլֆրամի կարբիդներով ակտիվացրած շրաձիներ մտնում է վերականգնման ռեակցիայի մեջ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանում: Ցույց է տրված նաև, որ վոլֆրամի ցածր կարբիդը՝ WC -ը ավելի ակտիվ է, քան բարձր կարբիդը՝ $WC_0.5$:

Հայտնաբերված է, որ $T=573K$ շրային գոլորշին ունի դրական ազդեցություն Fe_2O_3 -ի մասնակի վերականգնման վրա:

THE REDUCTION OF FERRIC OXIDE BY HYDROGEN ACTIVATED BY TUNGSTEN CARBIDES

Ts. K. HOVHANISSIAN and P. S. GHUKASSIAN

The regularities of the reduction of ferric oxide by hydrogen has been studied at $T=573-673K$. It has been shown that hydrogen, activated by tungsten carbides (WC and $WC_{0.5}$) reacts at relatively low temperatures. It has been shown that $WC_{0.5}$ is more active. It has been established the promoting effects of water vapours on the process of partial reduction of Fe_2O_3 at $573K$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Muller J. M., Gault F. G. — Bull. soc. chim. France, 1970, № 2, p. 416.
2. Во́йн Н. — Electrochim. Acta, 1970, v. 15, № 12, p. 1273.
3. Lev R. B., Budart M. — Science, 1973, v. 181, № 4099, p. 547.
4. Қлимак З. А., Самсонов Г. В. — Кин. и кат., 1970, т. 6, вып. 11, с. 1394.
5. Ильченко Н. И., Максимова Н. П. — ТЭХ, 1979, т. 15, № 5, с. 528.
6. Оганесян Ц. К., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 1, с. 41.
7. Высокотемпературные карбиды/под ред. Г. В. Самсонова, Киев. Наукова думка, 1975.
8. Харатян С. Л., Сардарян Ю. С., Саркисян А. А., Мержанов А. Г. — Хим. физика, 1984, т. 3, № 11, с. 1604.
9. Байков А. А. — Металлург. 1929, № 3, с. 5.
10. Харатян С. Л., Чатилян А. А., Мержанов А. Г. — Хим. физика. 1987, т. 6, № 2, с. 225.

11. Boudart M., Vannic M. A., Benson J. F. — Z. phys. Chem., 1969, v. 64, № (1—4), p. 171.
12. Benson J. E., Kohn H. W., Boudard B. J. — J. Catal, 1966, v. 5, № 3, p. 307.
13. Поладян Е. А., Гукасян П. С., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 507.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 8—14 (1990 г.)

УДК 541.127:542.941.4:546.281

ИЗМЕНЕНИЕ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ ОКСИДА МАГНИЯ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАСПАДЕ СИЛАНА И ФОСФИНА

А. К. АПОЯН, Г. К. АРЦРУНИ, Г. А. АРУТЮНЯН и В. В. АЗАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 III 1989

Установлено, что каталитический, низкотемпературный ($T_0=293$ К) распад на образцах из порошкообразного оксида магния характерен не только для силана, но и для газообразного гидрида—фосфина. Распад газообразных гидридов приводит к качественному, обратимому изменению спинового состояния оксида магния. Определена зависимость от температуры и времени реакции интенсивности линии ЭПР спектра MgO , которая образуется при разложении SiH_4 . Исследовано также влияние H_2O , O_2 , CH_4 , NH_3 и других газообразных компонентов на спиновое состояние MgO .

Рис. 4, библиографических ссылок 12.

Процесс осаждения неорганических покрытий из газовой фазы является одним из основных в современной тонкопленочной технологии. Разложение газа или газовой смеси, содержащей необходимые для полупроводниковых структур элементы (например, кремний, фосфор), проводят обычно в термическом или плазмохимическом режиме, применяя лазерное иницирование [1, 2]. В работах [3, 4] показана возможность проведения каталитического распада силана на поверхности реактора, покрытого оксидом магния. Было установлено, что разложение SiH_4 с осаждением конденсированного продукта протекает уже при комнатной температуре и сопровождается предварительной значительной адсорбцией газа на поверхности катализатора. Однако к настоящему времени не определены кинетические характеристики каталитического процесса, структура и свойства осаждаемого продукта, не установлена общность полученного результата для других газообразных гидридов и катализаторов на основе оксидов металла.

В работе поставлена задача методом ЭПР спектроскопии определить изменение состояния катализатора—прессованной таблетки MgO при распаде силана и фосфина. Исследовано также влияние газообразных компонентов на ЭПР спектральные характеристики катализатора.

Методика и результаты эксперимента

Реактор представляет собой ампулу из специального оптического кварцевого стекла ($\alpha=1,0$ см, $V=42,0$ см³), соединенную с вакуумной установкой с помощью гибкой трубки. Помещенный в нагреваемую съемной электропечью секцию катализатор по ходу проведения опыта можно перемещать в холодную зону поворотом шлифа. После охлаждения образца реактор помещают в резонатор спектрометра РЭ-1306 для регистрации сигналов ЭПР. Критерием понижения температуры таблетки до комнатной является стабилизация интенсивности непрерывности регистрируемых спектров ЭПР. В качестве катализатора использовали прессованную таблетку из порошка оксида магния. Серией опытов установлено, что катализирующие свойства спрессованного и порошкового MgO качественно не отличаются. Таблетка прессовалась из порошка MgO («х.ч.») с размерами частиц $65 \div 100$ мк при давлении 60 атм, в течение 15 мин, из стандартной навески 97,5 мг. Удельная поверхность ($S_{уд}$) таблетки, измеренная по методу БЭТ адсорбцией Ag, составляла 55 м²/г.

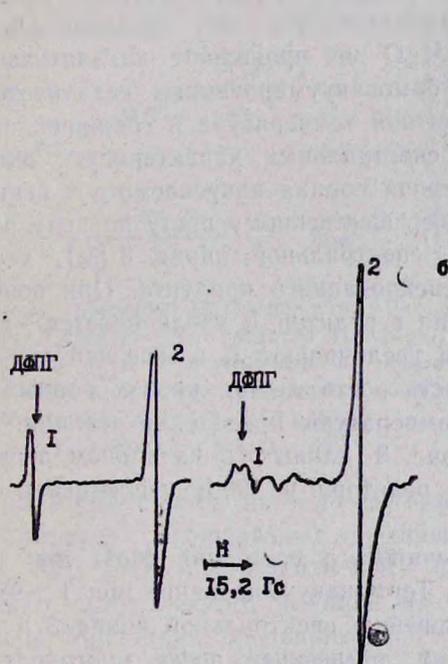


Рис. 1. Спектры ЭПР таблеток из порошка MgO, термовакуумированных при 723 (а) и 893 К (б).

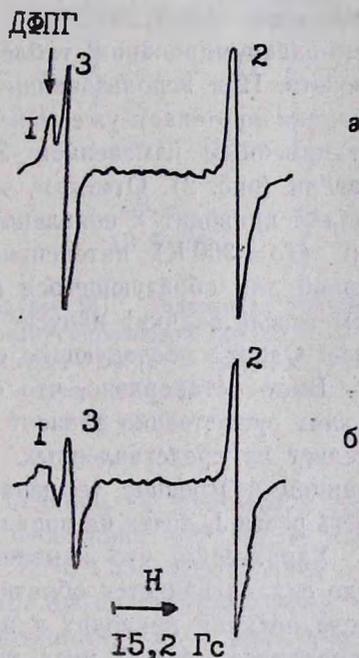


Рис. 2. Спектры ЭПР таблеток из порошка MgO, термовакуумированных при 723 (а) и 893 К (б) после контакта с SiH₄ и PH₃ ($P_0 = 2,66$ кПа, $T_0 = 293$ К).

Полученные таблетки перед опытами термовакуумируют, что приводит к росту интенсивности спектральных линий (рис. 1). Отметим, что при этом интенсивность составляющей I спектра растет значительно существеннее. Понижение температуры после термовакуумирования не влияет на параметры спектра ЭПР катализаторов. Рост интенсивности

спектральных линий обусловлен, возможно, увеличением концентрации F—центров, представляющих собой кислородные вакансии [5—7]. Отличия в спектрах, полученных при различных температурах обработки, можно объяснить изменением структуры таблетки, обусловленным, в частности, процессом спекания порошка при более высоких температурах [8]. Образцы, обработанные при температурах выше 1223 К, из-за полного спекания порошка не изменяют своих спектральных характеристик при контакте с газообразными гидридами. В дальнейших опытах использовали катализаторы, термовакuumированные при 723 и 893 К.

Исследование закономерностей изменения спинового состояния при каталитическом распаде силана проводят в интервале температур 293—593 К, т. к. известно [1—4, 9, 10], что выше 593 К силан и фосфин распадаются в термическом режиме. Давление силана и фосфина (отечественного производства, имеющие степень чистоты 99,9%) в реакционном сосуде варьируют в диапазоне от 1,33 до 4 *кПа*.

Опыты проводят методом напуска в статических условиях. За ходом реакции следят по увеличению давления реагирующей смеси и изменению спектров ЭПР. Установлено, что без предварительного термовакuumирования таблетки MgO не проявляют каталитических свойств. При использовании же термовакuumированных катализаторов реакция протекает уже при комнатной температуре и сопровождается качественным изменением ЭПР спектральных характеристик оксида магния (рис. 2). Отметим, что первая порция напускаемого в реактор силана приводит к появлению и незначительному росту по ходу реакции ($T_0=300$ К) интенсивности спектральной линии 3 (J_3), характерной для образующегося конденсированного продукта. При повторном (после окачки) напуске силана в реактор J_3 увеличивается ~ в 1,5 раза. Однако последующие опыты увеличивают J_3 в меньшей степени.

Было установлено, что скорость роста J_3 при прочих равных условиях существенно зависит от температуры проведения реакции. Как следует из представленных на рис. 3 данных, в начальном периоде реакции повышение температуры реактора на 90 К увеличивает скорость роста J_3 почти на порядок.

Характерно, что изменение спинового состояния MgO при распаде силана является обратимым. Термовакuumирование при $T > 983$ К после реакции приводит к исчезновению спектральной линии 3 и восстанавливает белый цвет таблетки, темнеющей после многократных напусков силана.

Опыты показали, что MgO проявляет катализирующие свойства по отношению и к другому газообразному гидриду—фосфину. Установлено, что как и в случае с силаном, PH_3 распадается на поверхности таблетки MgO уже при комнатной температуре. Каталитическая реакция приводит к появлению новой спектральной линии в ЭПР спектре MgO, по своим характеристикам идентичной с составляющей 3, образующейся при распаде силана (рис. 2). Как и в опытах с силаном, последующие напуски фосфина в реактор сначала резко увеличивают J_3 , а затем происходит замедление роста интенсивности.

Нагрев находящейся в атмосфере SiH_4 или PH_3 ($P_0 = 1,33 \div 2,66$ кПа, $T_0 = 300$ К) таблетки MgO на 70—80 К приводит к заметному обратимому увеличению спектральных линий 1 и 2.

Отдельными опытами установлено, что распад газообразных гидридов на MgO обусловлен не большой удельной поверхностью таблетки, а ее структурными особенностями. Например, на образцах из аэросила ($S_{уд} = 175$ м²/г) каталитический распад SiH_4 и PH_3 не наблюдался.

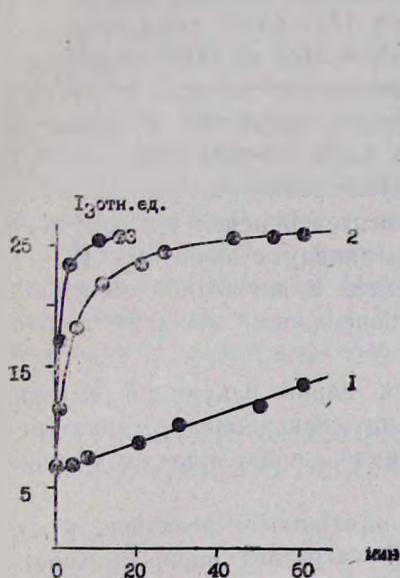


Рис. 3. Изменение интенсивности линии 3 спектра ЭПР таблетки из порошка MgO , вакуумированной при 893 К в процессе каталитического распада SiH_4 ($P_0 = 2,66$ кПа). К: 1 — $T_0 = 293$; 2 — 383; 3 — 503.

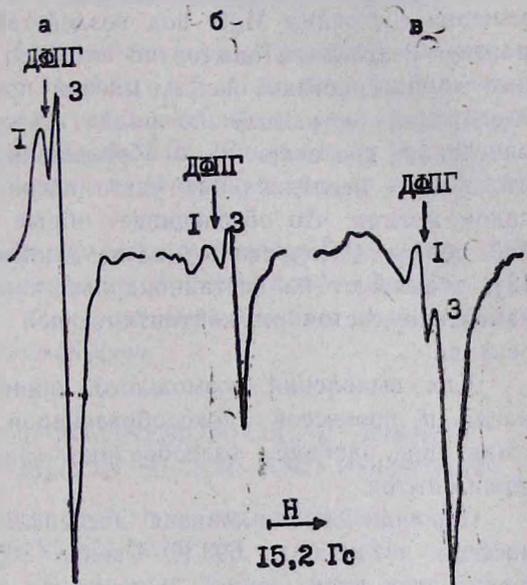


Рис. 4. Спектры ЭПР таблетки из порошка MgO , термовакuumированной при 893 К: а — после контакта с PH_3 ($P_0 = 2,66$ кПа, $T_0 = 293$ К), б — после напуска O_2 , в — после откачки O_2 .

В серии опытов изучали возможное влияние на спиновое состояние образца газообразных соединений. Показано, что Ar , N_2 , CO_2 , CH_4 , NH_3 и H_2 в интервале 293 ÷ 625 К, $P_0 = 1,33$ —6,66 кПа не оказывают существенного влияния на спектральные характеристики образцов MgO (как предварительно обработанных, так и уже прореагировавших с SiH_4 и PH_3), и лишь в некоторых случаях (CO_2 и H_2 при давлениях 100 торр) незначительно понижают интенсивность составляющей 1. В атмосфере указанных выше газов с повышением температуры, как и следовало ожидать, интенсивность спектральных линий 1 и 2 образца MgO уменьшается.

При напуске кислорода на вакуумированные при 723 К таблетки MgO интенсивность спектральной линии 1 сначала воспроизводимо увеличивается на 10%, но затем в течение 30 мин уменьшается до первоначального значения. Установлено также, что при напуске O_2 на предварительно вакуумированный при 723 К и вступивший в контакт с PH_3 катализатор, в отличие от прореагировавшего с силаном

образца, более существенно изменяет свои ЭПР спектральные параметры, которые по своей форме близки к параметрам, характерным для таблетки MgO , вакуумированной при 893 К (рис. 4).

Наиболее существенное влияние на спиновое состояние MgO оказывают пары воды. Из полученных данных следует, что в прямой зависимости от концентрации H_2O и времени контакта растет интенсивность линии 2 спектра ЭПР предварительно термовакуумированной таблетки MgO . Вместе с тем, влияние паров воды на приведенные в контакт с силаном образцы проявляется заметно слабее. Изменение состояния MgO под воздействием H_2O имеет обратимый характер. Результаты опытов по влиянию O_2 и H_2O на ЭПР спектральные характеристики оксида магния представляют интерес и для исследований по выявлению роли гетерогенных факторов в процессах окисления, протекающих с образованием воды. Известно [3, 11, 12], что в этих исследованиях часто используют реакторы, покрытые оксидом магния, что обеспечивает обрыв носителей цепей в диффузионной области. Полученные нами данные, наряду с работами [3, 11, 12], указывают на нестационарный характер и возможное обратимое изменение состояния контактирующей поверхности по ходу цепной реакции.

Для выявления возможного влияния паров вакуумной смазки, масла и процессов коксообразования на спектральные характеристики при распаде газообразных гидридов проводили следующие серии опытов.

Порошок оксида магния нагревали в открытом реакторе, в атмосфере воздуха до 693 К. Спектр ЭПР нагретого порошка характеризовался лишь линией 2, после же нагрева появлялась и линия 1. Затем реакционный сосуд охлаждали и на внутреннюю стенку наносили вакуумную смазку (марки «Silicone», имеющей давление паров $1,33 \cdot 10^{-7}$ кПа) и опять нагревали до 693 К без вакуумирования. Зарегистрированный после такой процедуры спектр ЭПР образца по форме и интенсивности был идентичен спектру MgO в реакторе без смазки после нагрева до 693 К. Характерно, что последующее вакуумирование реактора со смазкой до $1,33 \cdot 10^{-3}$ — $1,33 \cdot 10^{-4}$ кПа при комнатной температуре также не влияло на спектральные характеристики образца.

Для сопоставления с приведенными выше данными проводили опыты с активированным коксом, имеющим спектр ЭПР при тех же значениях магнитного поля (3300 Гс), что и MgO . При напуске в реактор с коксом, температуру которого варьировали в широком диапазоне, силан не распадается, не наблюдается также изменения формы и интенсивности спектральных линий. К тому же, измерения показали, что g -факторы MgO и кокса несколько отличаются (2,0042 и 2,0035, соответственно). Характерно также, что напуск кислорода в реактор с коксом, в отличие от опыта с MgO , уменьшает интенсивность спектральной линии 1 более чем на порядок.

Таким образом, органические примеси и процессы коксообразования не влияют заметно как на спектральные характеристики ис-

пользуемых образцов MgO , так и на изменение этих характеристик под влиянием распада газообразных гидридов.

Авторы благодарят Р. К. Мнацаканяна за полезное обсуждение работы.

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՍՊԻՆԱՅԻՆ ՎԻՃԱԿԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԻԼԱՆԻ ԵՎ ՖՈՍՖՈՐԻՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԱՐԱԿԱՅՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Կ. ԱՓՈՅԱՆ, Գ. Կ. ԱՐՏՐՈՒՆԻ, Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ ԵՎ Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ

Հաստատված է, որ ցածր ջերմաստիճանային ($T_0 = 293K$) քայքայումը MgO -ի վրա բնորոշ է ոչ միայն սիլանի, այլ նաև ֆոսֆինի համար: Ցույց է տրվել, որ հիդրիդների քայքայումը տեղի ունի միայն ջերմավակումային մշակման ենթարկված MgO -ի վրա: Ինչպես SiH_4 -ի՝ այնպես էլ PH_3 -ի քայքայումը բերում է մագնեզիումի օքսիդի սպինային բնութագրի որակական դարձելի փոփոխության:

Որոշվել է SiH_4 -ի քայքայման հետևանքով մագնեզիումի օքսիդի էՊՄ սպեկտրի նոր բաղադրիչի կախվածությունը ջերմաստիճանից: Ուսումնասիրվել է նաև H_2O , O_2 , CH_4 , NH_3 և այլ գազային նյութերի ազդեցությունը մագնեզիումի օքսիդի սպինային վիճակի վրա:

SPIN STATE CHANGES OF MAGNESIUM OXIDE DURING THE CATALYTIC DECOMPOSITION SILANE AND PHOSPHINE

A. K. APOYAN, G. K. ARTSROUNI, G. A. HAROUTYUNIAN
and V. V. AZATIAN

Investigations have shown that catalytical low temperature ($T_0 = 293 K$) decomposition of samples, prepared from powdered MgO , is characteristic not only of silane but also of gaseous hydride-phosphine. Decomposition of the latter leads to the reversible change of spin state of MgO . A relationship between intensity of ESR signal of MgO (appeared as a result of SiH_4 decomposition) and temperature as well as the reaction time has been determined. The influence of H_2O , O_2 , CH_4 , NH_3 and other gaseous components on spin state of MgO has been studied, as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аморфные полупроводники/под ред. М. Бродски, М., Мир, 1982.
2. Физика гидрогенизированного аморфного кремния.—Вып. 1. Структура, приготовление и приборы/под ред. Дж. Джоунпулоса и Дж. Люковски. М., Мир, 1987.
3. Арутюнян Г. А. — Закономерности некоторых разрешенных пламен и нестационарные состояния контактирующей поверхности. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ИХФ АН АрмССР, 1980.
4. Азатян В. В., Арутюнян Г. А., Калканов В. А., Мартоян Г. А., Шавард А. А.— Хим. физика, 1982, № 8, с. 1105.
5. Shvets V. A., Kuznetsov A. V., Fenin V. A., Kazansky V. B. — J. Chem. Soc., Far. Trans., 1985, v. 81, № 11, p. 2919.
6. Wertz J., Auzins P., Weeks P. A., Silsbee R. H. — Physical Review, 1957, v. 107, № 6, p. 151.

7. Boudart M., Delbonille A. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 19, p. 6522.
8. Li Nan, Ke Chang-ming — Sci. Sintes, 1984, v. 16, № 2, p. 91.
9. Purnell S. N., Walsh R. — Proc. Roy. Soc., 1966, ser. A2'3, p. 543.
10. Farrow R. F. C. — J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, № 7, p. 899.
11. Азатян В. В., Арутюнян Г. А., Мартоян Г. А., Налбандян А. Б., Шавард А. А. — Кив. и кат., 1980, т. 21, № 6, с. 1592.
12. Азатян В. В. — Новые закономерности в газофазных разветвленно-цепных процессах. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. М., ИХФ АН СССР, 1979.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 14—19 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862.22:661.862.23:621.926.085:669.712.004.82

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А. А. ХАНАМИРОВА, Б. В. НИКОГОСЯН, **Б. Н. СИМОНЯН**,

Л. П. АПРЕСЯН, К. Ж. СОГОМОНЯН и Р. М. БАБАЯНЦ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 IX 1987

Исследовано влияние механической обработки в планетарной мельнице на дисперсность, фазовый состав различных гидроксидов алюминия и технического глинозема, удаление примеси щелочных ионов при промывке водой, а также на процесс термического разложения гидроксидов алюминия. Показано, что в оптимальных условиях такой обработки получается малощелочной тонкодисперсный глубокопрокаленный глинозем, находящий широкое применение в народном хозяйстве.

Табл. 3, библиограф. ссылок 8.

Известно, что при механическом измельчении твердых тел происходит не только их диспергирование, но и образование новых дефектов на поверхности и в объеме частиц, аккумулятивное и их активирование [1, 2]. Нами было исследовано поведение при обработке в планетарной мельнице крупнодисперсных технических гидроксида и оксида алюминия, получаемых из бокситов традиционным способом, и тонкодисперсного гидроксида алюминия, выделяемого [3] из отходов производства конденсаторной фольги («анодных шламов»).

Изучены технический гидроксид алюминия (ТГА), представленный гидраргиллитом (ГГ) с содержанием основной примеси 0,43% R_2O (по Na_2O)*, технический глинозем (ТГ), состоящий из 35% $\alpha-Al_2O_3$ и 65% $\gamma-Al_2O_3$ и содержащий 0,39% R_2O (по Na_2O), и гидроксид алюминия, полученный путем промывки анодных шламов горячей (80°) дистиллированной водой при масс. отн. Т:Ж = 1:4

* Содержание примесей в гидроксидах алюминия приводится в пересчете на Al_2O_3 .

(АГА), представленный байеритом (БР) с содержанием 0,33% R_2O .

Механическая обработка исследуемых проб проводилась в центробежной планетарной мельнице при скоростях планетарного вращения барабанов (W) 190—320 об/мин, продолжительности (τ) 5—60 мин, постоянной массе измельчающих шаров (Q), массе загружаемых ТГА, ТГ или АГА (q) 0,5—20 г, массе добавки хлорида аммония (q_1) 0—2% (по отношению к q). Термическое разложение гидроксидов алюминия проводилось в силитовой печи при постоянной скорости подъема температуры 7 град/мин до задаваемых значений. Для определения размеров монокристаллов и агрегатов, содержания в пробах ТГА и АГА остаточных содержаний ГГ и БР и структурно разупорядоченных фаз (СРФ), фазово-минералогического состава исходного ТГ и активированного глинозема применялись кристаллооптический [4] и рентгенографический методы, для определения примеси щелочи—методы химического и пламенно-фотометрического анализов [4].

Из рассмотрения экспериментального материала можно заключить следующее.

При обработке в мельнице ТГА и ТГ увеличивается дисперсность их частиц, нарушается кристаллическая структура и тем в большей степени, чем выше значения W , τ и Q/q (табл. 1). Нарушение кристаллической структуры ТГА приводит к превращению ГГ в разупорядоченную фазу того же брутто-состава $Al(OH)_3$ и с тем же основным мотивом, что и исходная проба, о чем свидетельствует уменьшение и уширение пиков на дифрактограммах механически активированных проб по сравнению с дифрактограммой исходного ТГА. Нарушение кристаллической структуры ТГ сопровождается уменьшением устойчивости кристаллических решеток $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$, преобразованием их в кристаллические решетки стабильных для данных условий менее плотных низкотемпературных фаз, смещением фазовых равновесий. При этом $\alpha-Al_2O_3$ с плотностью (D , г/см³) 3,95 по мере увеличения интенсивности механического воздействия последовательно трансформируется в $\gamma_b-Al_2O_3$ с $D = 3,70$, $\gamma_{II}-Al_2O_3$ с $D = 3,35$ и в $AlOOH$ (бемит) с $D = 3,15$. При больших значениях W и Q/q как процесс диспергирования, так и структурные нарушения ТГА и ТГ завершаются в основном за первые 5 мин обработки. Примесь щелочи, входящей в состав остатков маточного раствора, включенного в кристаллическую структуру ТГА и ТГ и заполняющего межкристалльное пространство в сростках кристаллов [5] в результате разрушения последних в процессе механической обработки, передвигается на их поверхность, с которой она удаляется при промывке активированных ТГА и ТГ горячей (80°) дистиллированной водой при масс. отн. Т:Ж = 1:10 (табл. 1). Измельчение ТГА и ТГ в планетарной мельнице в присутствии хлорида аммония, нейтрализующего высвобождающуюся щелочь уже в барабанах мельницы, способствует более полному ее удалению при дальнейшей промывке водой активированных проб. Кратковременная (5 мин) механическая обработка ТГА в планетарной мельнице (табл. 1) приводит к значительно боль-

шему диспергированию, разупорядочению его кристаллической структуры и миграции щелочи, чем длительное (6—10 ч) термическое воздействие на него при температурах 250—350° [6].

Таблица 1

Влияние условий механической активации технического гидроксида алюминия и технического глинозема на их дисперсность и содержание примеси щелочи

Условия механической активации			Характеристика промытых активированных проб					
W, об/мин	q, г	τ, мин	СРФ (для ТГА) или α-Al ₂ O ₃ (для ТГ), %	размер монокристаллов, мкм	агрегаты		R ₂ O (по Na ₂ O), %	Удаление R ₂ O, %
					размер, мкм	количество фракции < 15 мкм, %		
технический гидроксид алюминия								
—	—	—	0	4—13	13—105	10	0,170	60,5
190	0,5	5	92	1—5,2	4—60	60	0,132	69,3
		30	95	1—5,2	4—60	60	0,085 (0,015*)	80,2 (96,5*)
260	20	5	17	3—13	4—95	15	0,167	61,2
		60	60	2—7,8	4—80	35	0,144 (0,052*)	66,5 (87,9*)
320	0,5	30	47	3—10,4	4—75	35	0,135 (0,050*)	68,6 (88,4*)
		5	99	1—5,2	4—40	70	0,070	93,7
320	20	15	99	1—5,2	4—40	70	0,00	100
		5	45	3—13	4—80	20	0,154	64,2
		60	93	2—7,8	4—65	45	0,076	82,3
технический глинозем								
—	—	—	35	4—13	13—110	10	0,180	54,2
190	0,5	5	5	1—3	4—40	80	0,116	70,6
		15	2	1—3	4—35	83	0,085 (0,063*)	78,5 (84,0*)
260	20	30	14	1—5,2	4—45	60	0,156	60,5
		60	10	1—5,2	4—40	65	0,147	62,5
320	0,5	60	6	1—3	4—40	70	0,118 (0,070*)	70,1 (82,3*)
		5	0	1—3	4—35	85	0,090	77,2
320	20	15	0	1—3	4—30	90	0,056	85,8
		30	4	1—5,2	4—40	70	0,114 (0,067*)	73,7 (83,0*)

* Механическая активация с q₁ = 20%.

Повышение значений W, τ и Q/q при механической активации тонкодисперсного АГА способствует увеличению количества отдельных монокристаллов (при больших значениях Q/q) и количества мелкой фракции агрегатов за счет измельченной фракции (≤ 10 мкм),

однако мало влияет на размеры монокристаллов, в основном находящихся в узком интервале 0,5—2 мкм (табл. 2). Даже в самых интенсивных условиях механической обработки АГА не удалось получить монокристаллы меньшего, чем 0,5—1 мкм размера, являющегося, по видимому, пределом сухого тонкого измельчения гидроксида алюминия [7]. При длительной интенсивной обработке АГА наблюдается не измельчение, а агрегирование частиц, т. е. имеет место «масштабный фактор» [7], когда прочность частиц увеличивается при приближении их к критическому размеру и высокодисперсные частицы под действием ван-дер-ваальсовских сил начинают взаимодействовать друг с другом. Однако и после прекращения диспергирования продолжается механическая активация частиц АГА и удаление из них примеси щелочных ионов при промывке горячей (80°) дистиллированной водой при масс. отн. Т:Ж = 1:5.

Таблица 2

Влияние условий механической активации гидроксида алюминия, выделенного из анодных шламов, на его дисперсность и содержание примеси щелочи

Условия механической активации			Характеристика промытого активированного гидроксида алюминия						
W, об/мин	q, г	τ, мин	монокристаллы		агрегаты		R ₂ O (по Na ₂ O), %	Удаление R ₂ O, %	
			размер, мкм	количество, %	размер, мкм	количество фракций (мкм), %			
190	0,5	—	0,5—5,2	0	3—10,4	60	30	0,130	60,6
		5	0,5—2	6	3—7,8	83	11	0,070	78,8
		60	0,5—2	7	3—5,2	93	—	0,041	87,6
	20	5	0,5—2	0	3—7,8	73	27	0,090	72,7
		60	0,5—2	0	3—7,8	81	19	0,060	81,8
		5	0,5—2	8	3—7,8	83	9	0,056	83,0
320	0,5	60	0,5—1	10	3—5,2	90	—	0,035	89,4
		5	0,5—2	0	3—7,8	3	17	0,072	78,2
	20	60	0,5—2	0	3—7,8	88	12	0,067	79,7

При термическом разложении активированных ГГ и БР фазовые превращения их в α-Al₂O₃ происходят с большей скоростью, при меньших экспозициях и более низких температурах, чем исходных проб ТГА и АГА (табл. 3). Это может быть объяснено более высоким энергетическим состоянием активированных проб, освобождением аккумулированной энергии, происходящим при их нагревании, достаточной подвижности атомов для образования равновесных при данной температуре фаз [1, 2]. Так, например, глубокопрокаленный глинозем, содержащий 100% α-Al₂O₃, получается при нагревании исходного АГА при 1200—1350° в течение 24—14 ч [8], а активированного в самых мягких условиях—при 1125° и продолжительности 3—5 ч (табл. 3).

Из АГА и ТГА, подвергнутых механической активации при τ = 30 мин, q = 20 г и, соответственно, при W = 190 и 260 об/мин,



$q_1 = 0$ и $0,2$ г, промывке водой и термическому разложению при температуре 1125° без минерализатора (для АГА) или в присутствии смешанного минерализатора ($0,3\% \text{ MgO} + 2,5\% \text{ NH}_4\text{Cl}$) (для ТГА), образуется малощелочной ($\sim 0,07\% \text{ R}_2\text{O}$) высокодисперсный (95% частиц ≤ 2 мкм) глубокопрокаленный глинозем. Такой глинозем удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к глинозему для специальной корундовой керамики и огнеупоров [3, 4] и других ответственных областей народного хозяйства. В определенных условиях механической активации ТГ ($W = 260$ об/мин, $\tau = 60$ мин, $q = 20$ г, $q_1 = 0,4$ г) из него также может быть получен малощелочной ($\sim 0,07\% \text{ R}_2\text{O}$) дисперсный (80% частиц ≤ 15 мкм) глинозем, пригодный для производства огнеупорных масс и пластинчатого корунда.

Таблица 3

Влияние механической активации на образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термическом разложении гидроксидов алюминия

Условия механической активации			Температура и продолжительность нагревания, ч								
W, об/мин	q, г	τ , мин	1125°					1175°			
			0,5	1	3	5	7	1	3	5	7
технический гидроксид алюминия											
—	—	—	0	1	12	21	35	13	25	36	45
	0,5	5	13	20	34	45	58	35	50	63	75
190		30	16	23	42	54	65	39	57	69	81
	20	60	7	11	30	41	52	27	44	56	65
260	20	30	6	11	31	45	55	32	55	68	79
	0,5	5	51	80	100	100	100	96	100	100	100
320		15	75	100	100	100	100	100	100	100	100
	20	60	40	52	75	90	100	60	100	100	100
гидроксид алюминия из анодных шламов											
—	—	—	0	0	0	0	0				
		5	11	20	70	100					
190	20	15	25	44	100	100					
		60	47	68	100	100					

Таким образом, показано, что при механической обработке ТГА и ТГ в планетарной мельнице имеет место их диспергирование, нарушение кристаллической структуры с образованием структурно разупорядоченной фазы (для ТГА) и низкотемпературных фаз с меньшей плотностью (для ТГ), миграция щелочных ионов из межкристалльного пространства на поверхность кристаллов. При аналогичной обработке АГА также наблюдаются механическая активация и высвобождение примеси щелочи, но диспергирование и нарушение кристаллической структуры менее значительны, чем для ТГА, по-видимому, благодаря «масштабному фактору». Предложен эффективный спо-

сод получения малощелочного высокодисперсного глубокопрокаленного глинозема из технических гидроксида и оксида алюминия и из отходов производства фольги, использующий для интенсификации всех стадий этого процесса изменение физико-химических свойств ТГА, ТГ и АГА в оптимальных условиях их механической активации.

**ՀԻՂՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ՄԵՆԱՆԻԿԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ
ԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ**

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Բ. Վ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ, **Բ. Ն. ՍԻՄՈՆԻԱՆ**, Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ,
Կ. Ժ. ՍՈՂՈՄՈՆԻԱՆ և Ի. Մ. ԲԱԲԱՅԱՆՑ

Ուսումնասիրված է պլանետար աղացում մեխանիկական մշակման ազդեցությունը տարբեր հիդրօքսիդների և ալյումինի տեխնիկական օքսիդի մանրատվածության, ֆազային կառուցվածքի վրա, շրոճ մշակելուց հետո հիմնային իոններից խառնուրդի հեռացման, ինչպես նաև ալյումինի հիդրօքսիդների թերմիկ քայքայման պրոցեսի վրա: Ցույց է տրված, որ նման մշակման օպտիմալ պայմաններում ստացվում է ցածր հիմնայնություն, խիստ մանրատված, խորը թրծված կավահող, որը լայն կիրառություն է գտել ժողովրդական տնտեսության մեջ:

**STUDY OF INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION
ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF HYDROXIDES
AND ALUMINIUM OXIDE**

A. A. KHANAMIROVA, B. V. NIKOGHOSSIAN, **B. N. SIMONIAN**,
L. P. APRESSIAN, K. Zh. SOGHOMONIAN and R. M. BABAYANTS

The influence of mechanical activation on dispersity, phase composition of aluminium oxide and hydroxide, removal of impurities by water washing, as well as on the thermal decomposition aluminium hydroxide has been studied in a planetary centrifugal mill.

It has been shown that at optimal conditions of such treatment a poor-alkaline and fine disperse alumina is obtained which is widely used in the industry.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ходиков Г. С. — Физика измельчения. М., Наука, 1972, 307 с.
2. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г. — Усп. хим., 1971, т. 40, № 10, с. 1833.
3. Ханамирова А. А., Никогосян Б. В., Апресян Л. П., Симонян Б. Н. — Комплексное использование минерального сырья, 1984, № 1, с. 62.
4. Глинозем. ГОСТ 6912-74, 13583.5-81, 25733-83, 25734-83; СТ СЭВ 455-77.
5. Ханамирова А. А. — Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1983, 243 с.
6. Ханамирова А. А., Никогосян Б. В., Апресян Л. П., Симонян Б. Н. — Комплексное использование минерального сырья, 1985, № 2, с. 56.
7. Ребиндер П. А. — Физико-химическая механика. Новая область науки. М., Знание, 1958, сер. IV, № 39—40, с. 3.
8. Ханамирова А. А., Симонян Б. Н., Никогосян Б. В., Апресян Л. П. — Комплексное использование минерального сырья, 1984, № 4, с. 57.

О ХАРАКТЕРЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ
КОЛЛОИДНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ—ПОЛИЭТИЛЕНИМИН

Г. Г. БАЛАЯН, М. С. АВЕТИСЯН и Н. П. ТУМАНЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван

Поступило 19 II 1988

Рассмотрена система коллоидный кремнезем—полиэтиленимин. Изучена зависимость характеристической вязкости системы от соотношения компонентов при различных значениях рН. Показано, что в слабокислой среде образуются прочные агрегаты, не распадающиеся на составные части при предельном разбавлении коллоидного раствора. В кислой и щелочной средах характер взаимодействия носит обратимый характер.

Рис. 2, библиограф. ссылок 5.

Флокуляция коллоидного кремнезема растворами полимеров изучена достаточно обстоятельно [1]. Среди полимерных флокулянтов особое место занимают полиэлектролиты, способные образовывать мостиковые связи между частицами коллоидного кремнезема за счет электростатического взаимодействия. Интересное явление было обнаружено при использовании в качестве флокулянта полиэтиленимина (ПЭИ). Оно заключалось во флокуляции коллоидного кремнезема при небольших концентрациях ПЭИ и рестабиллизации коллоидной системы с ростом концентрации ПЭИ [2, 3]. В работе [3] на основе модельных представлений исследованной системы предложены соотношения, связывающие величины критических концентраций флокуляции (ККФ) и рестабиллизации (ККР) коллоидного кремнезема с молекулярной массой полиэлектролита при его различной степени ионизации. Представленные соотношения качественно описывают полученные в указанной работе экспериментальные результаты.

При выводе этих соотношений авторами работы [3] было сделано предположение, что взаимодействие между положительно заряженными макромолекулами ПЭИ (А) и отрицательно заряженными частицами кремнезоля (В) идет с образованием агрегатов переменного состава типа $A_m B_k$, где m и k —число макромолекул ПЭИ и частиц кремнезоля в агрегатах, соответственно. При концентрациях ПЭИ ниже ККФ в системе присутствуют агрегаты типа $A_1 B_{n_0}$ и частицы типа В, выше ККР—агрегаты типа $A_n B_1$ и макромолекулы ПЭИ (n_0 и n —максимально возможное число частиц кремнезоля и макромолекул ПЭИ, которое может связываться с одной макромолекулой ПЭИ или одной частицей кремнезоля, соответственно). В области флокуляции могут присутствовать агрегаты с достаточно большими значениями m и k . ККФ и ККР были определены как концентрации, при которых в системе присутствуют только агрегаты типа $A_1 B_{n_0}$ и $A_n B_1$.

В настоящей работе экспериментально проверено предположение относительно структуры системы коллоидный кремнезем—ПЭИ при

концентрациях ПЭИ выше ККР, т. е. наличие в системе только агрегатов типа A_nB_1 и макромолекул ПЭИ.

Такая проверка могла бы быть сделана измерениями любой аддитивной величины C типа $C = \sum_i x_i C_i$, где x_i — мольная доля i -го компонента, а C_i — некоторая величина, характеризующая i -тый компонент. В качестве такой величины нами была выбрана характеристическая вязкость $[\eta]$, связанная с $[\eta_i]$ — характеристической вязкостью i -го компонента — соотношением [4]:

$$[\eta] = \sum_i y_i [\eta_i], \quad (1)$$

где $y_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$ (m_i — масса i -го компонента).

Если в системе кремнезоль—ПЭИ действительно присутствуют два типа частиц, то $[\eta]$ должна линейно зависеть от относительной массовой доли одного из компонентов. Покажем, что это имеет место при концентрациях ПЭИ выше ККР. Допустим, что в некотором объеме V имеются N_1 макромолекул ПЭИ и N_2 частиц кремнезоля. Тогда N_2 частиц кремнезоля должны адсорбировать nN_2 макромолекул ПЭИ и в системе будут присутствовать $(N_1 - nN_2)$ макромолекул ПЭИ и N_2 агрегатов типа A_nB_1 .

Обозначим через M_1 и M_2 молекулярные массы полиэлектролита и частиц кремнезоля. Тогда:

$$y_1 = \frac{N_1 M_1}{N_1 M_1 + N_2 M_2} \quad (2)$$

$$y_2 = 1 - y_1 \quad (3)$$

Выразим через y_1 массовую долю макромолекул ПЭИ, не связанных с частицами кремнезоля. $y_2' = 1 - y_1$ будет соответствовать массовой доле агрегатов типа A_nB_1 . Пусть $[\eta_1]$ и $[\eta_2]$ — характеристическая вязкость ПЭИ и агрегатов типа A_nB_1 , соответственно. Тогда, согласно (1),

$$[\eta] = y_1' [\eta_1] + y_2 [\eta_2], \quad (4)$$

где

$$y_1' = \frac{M_1 (N_1 - nN_2)}{M_1 N_1 + M_2 N_2} = y_1 - p y_2, \quad (5)$$

$$y_2' = y_2 + p y_2, \quad p = nM_1/M_2. \quad (6)$$

Согласно сделанным предположениям относительно состава исследуемой системы, характеристическая вязкость $[\eta]$ смеси в соответствии с (4), (5) и (6) будет зависеть от y_2 следующим образом:

$$[\eta] = [\eta_1] + y_2 (1 + p) ([\eta_2] - [\eta_1]) \quad (7)$$

Линейная зависимость характеристической вязкости должна наблюдаться и в случае, когда макромолекулы ПЭИ слабо взаимо-

действуют (или не взаимодействуют) с частицами кремнезоля, т. е. по мере разбавления системы растворителем должна происходить диссоциация агрегатов и в очень разбавленной области практически должны отсутствовать агрегаты типа A_nB_1 . В этом случае характеристическая вязкость выразится следующим соотношением:

$$[\eta] = [\eta_1] + y_2([\eta'_2] - [\eta_1]), \quad (8)$$

где $[\eta'_2]$ — характеристическая вязкость кремнезоля.

Наличие в системе частиц, отличных от вышеуказанных типов, т. е. частиц кремнезоля, в общем случае должно приводить к нарушению линейной зависимости $[\eta] = f(y_2)$.

Эксперименты были проведены с использованием в качестве исходных веществ деионизированного (на катионите КУ-2-8 в H^+ -форме) кремнезоля с удельной поверхностью частиц $3,3 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$ и водных растворов ПЭИ с молекулярной массой 70000. Методика приготовления раствором ПЭИ изложена в работе [3]. Растворы смесей кремнезоль-ПЭИ с различным соотношением компонентов готовили по следующей методике. В определенный объем кремнезоля с известной концентрацией по диоксиду кремния (не превышающей $5 \cdot 10^{-2} \text{ кг/л}$) при интенсивном перемешивании вводили определенный объем раствора ПЭИ (с концентрацией не более $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ кг/л}$). При этом вначале наблюдалось помутнение кремнезоля (флокуляция), затем его просветление (рестабилизация). Величину рН смеси корректировали 0,1 N растворами HCl и NaOH.

Измерение характеристической вязкости проводили капиллярным вискозиметром типа Уббелодде при 298 К. Для исключения полиэлектролитного набухания при измерениях $[\eta]$ разбавление исходных смесей кремнезоль-ПЭИ проводили 0,1 N раствором хлорида натрия. Все измерения проводили при концентрациях ПЭИ выше ККР. Ниже ККФ, вследствие ее низких значений ($0,02-0,04$) $\cdot 10^{-3} \text{ кг/л}$, не удастся исследовать концентрационную зависимость характеристической вязкости системы и произвести экстраполяцию к $y_2 = 0$.

Как видно из рис. 1, экспериментальные точки, как и предполагалось, хорошо ложатся на прямую. Кривые 1 и 3 при их экстраполяции к $y_2 = 1$ принимают значения $[\eta]$, близкие к характеристической вязкости кремнезоля $[\eta'_2]$ (без ПЭИ), и соответствуют системам с рН 2,3 и 8,3. Кривая 2 при $y_2 = 1$ принимает значение $[\eta]$, лежащее значительно выше характеристической вязкости кремнезоля. Этот факт свидетельствует в пользу механизма взаимодействия в системе кремнезоль-ПЭИ, предложенного при интерпретации экспериментальных результатов в работе [3]. Отсюда следует, что кр. 1 и 3 подчиняются уравнению (8), а кр. 2—уравнению (7) (аналогичный ход кривой нами был обнаружен и при рН среды 6,3). При рН 5,6 агрегаты, очевидно, сохраняются при предельном разбавлении системы и с помощью измерений характеристической вязкости удается их обнаружить.

Прохождение кр. 1 и 3 через точку $y_2 = 1$ и $[\eta] = [\eta'_2]$ можно объяснить тем, что при рН 2,3 и 8,3 разбавление системы ведет к рас-

паду имеющихся в системе агрегатов, т. е. в кислой и щелочной средах взаимодействие в системе кремнезоль—ПЭИ недостаточно сильное (обратимая адсорбция макромолекул ПЭИ на частицах кремнезоля). Это можно понять, рассмотрев зависимость степени ионизации макромолекул ПЭИ и поверхности коллоидных частиц SiO_2 от рН среды, представленную на рис. 2 [1, 5]. Как видно из рисунка, при низких рН степень ионизации поверхности частиц кремнезоля минимальна, при относительно высоких значениях рН (выше 8) резко снижается степень

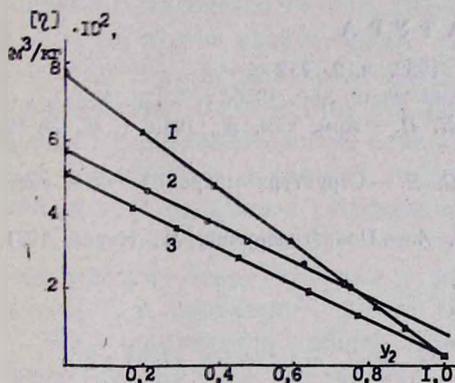


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ системы кремнезоль—ПЭИ от массовой доли кремнезоля (y_2) при различных значениях рН среды: 1 — рН—2,3; 2 — 5,6; 3 — 8,3.

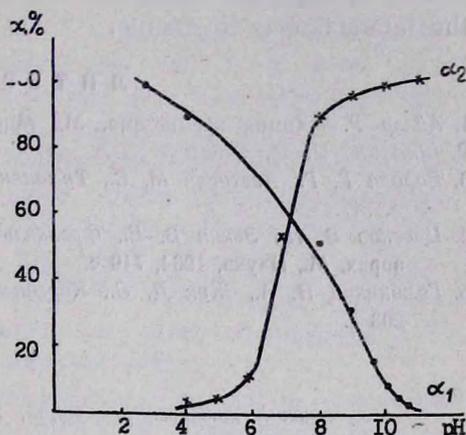


Рис. 2. Зависимость степени ионизации макромолекул ПЭИ (α_1) и поверхности частиц кремнезоля (α_2) от рН среды.

ионизации макромолекул ПЭИ. В обоих случаях это должно приводить к ослаблению электростатического взаимодействия в системе кремнезоль—ПЭИ. Наиболее сильно электростатическое взаимодействие компонентов системы должно проявляться, по-видимому, в области рН 5—7. Исходя из полученных результатов, взаимодействие в указанной области значений рН носит необратимый характер.

ՓՈՒՆԴԻՑՈՒԹՅԱՆ ԲՆՈՒՅԹԸ ԿՈՂՈՒԴ ՍԻՆՏԵՏԻՄ-ՊՈԼԻԹԵՒԵՆՆԻՄԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Հ. Գ. ԲԱՍՏԱՆ, Մ. Ս. ՍԱՆՏԻՍՅԱՆ և Ն. Պ. ԹՈՒՄԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կոլոիդ սիլիցիում-պոլիէթիլենիմին համակարգը: Հետազոտված է բնութագրական մածուցիկության կախվածությունը համակարգում կոմպոնենտների հարաբերությունից տարբեր թթվայնության դեպքում: Յուրջ է տրված, որ թույլ թթվային միջավայրում առաջանում են կայուն ագրեգատներ, որոնք կայուն են նույնիսկ կոլոիդ համակարգի անվերջ նոսրացման դեպքում: Թթվային և հիմնային միջավայրում փոխազդեցությունը կրում է հետադարձ բնույթ:

ON NATURE OF INTERACTION IN SILICA-POLYETHYLENIMINE COLLOIDAL SYSTEM

H. G. BALAYAN, M. S. AVETISSIAN and P. N. TOUMANIAN

Silica-polyethylenimine colloidal system has been investigated. A relationship between characteristic viscosity and components ratio at various pH values has been studied. It has been shown that in slightly acidified medium the strong aggregates are formed which do not disintegrate at marginal dilution of colloidal solution. In acid or base media the interaction is reversible.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Айлер Р. — Химия кремнезема. М., Мир, 1982, ч. 2, 712 с.
2. Lindquist G. M., Stratton R. A. — J. Colloid Interf. Sci., 1976, v. 55, p. 45.
3. Балаян Г. Г., Аветисян М. С., Туманян Н. П. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 12, с. 747.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. — Структура макромолекул в растворах. М., Наука, 1964, 719 с.
5. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. — Полиэтиленимин. М., Наука, 1971, 203 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 24—28 (1990 г.)

УДК 666.1.02

ПУТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ВАРКИ СТЕКЛА

М. С. МОВСИСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VII 1988

Проанализирован процесс варки традиционной и химически активированной шихты. Показано, что при варке традиционной шихты в температурном интервале 500—900° часть тепла расходуется на разложение отдельных компонентов шихты и на силикатообразование. На кривой ДТА традиционной шихты состава листового стекла имеются довольно интенсивные эндотермические эффекты при 550 и 845°, соответствующие реакциям силикатообразования, отсутствующим на кривой ДТА химически активированной шихты. Это означает, что в химически активированной шихте силикатообразование протекает в процессе её приготовления при низких температурах до 50—70°.

Указанное позволяет снизить температуру варки стекла, уменьшить удельный расход тепла и повысить производительность стекловаренных печей.

Рис. 1, библиограф. ссылки 5.

Интенсификация процесса варки стекла осуществляется в основном двумя путями: 1. усовершенствование стекловаренных печей и отдельных их узлов, конструкций горелок, дозировочного, смешительного и другого оборудования, а также автоматизация и компьютеризация всех узлов линии стекловарения; 2. усовершенствование процессов приготовления шихты, замена химически менее инертных компонентов более активными, разработка и внедрение в производство новых способов приготовления стекольных шихт, их гранулирование и т. п.

В последние годы широкое распространение получило второе направление, которое в основном делится на сухой и мокрый способы приготовления шихты. Сухой способ подготовки шихты основывается на обработке шихтообразующих компонентов (измельчение, просеивание, дозировка и т. п.) и их перемешивании в смесителях до получения в какой-то степени гомогенной массы. Мокрый способ основывается на обработке шихтообразующих компонентов, их перемешивании и получении готовой шихты в жидкой среде, или же осаждении из растворов шихты желаемого состава стекла.

В настоящее время во всем мире в стекольной промышленности широко применяется сухой способ подготовки шихты, несмотря на то, что он не может удовлетворить дальнейшее развитие указанной области, повысить производительность стекловаренных печей и культуру производства. Дело в том, что при сухом способе готовая стекольная шихта представляет собой механическую смесь сухих порошкообразных компонентов, в которой частицы находятся во взвешенном состоянии, в виде отдельных островков. При транспортировке и загрузке в печь эти частицы сепарируются, отделяются и располагаются по удельным массам—более тяжелые в нижнюю, а легкие—в верхнюю часть шихты, т. е. происходит процесс её расслаивания.

Для обеспечения общей гомогенности стекломассы в расплаве требуется увеличить время варки до 10—12 ч, а иногда до 16 ч, что приводит к увеличению удельного расхода топлива. Этот метод не в состоянии ощутимо сократить энергетические расходы и повысить производительность стекловаренных печей даже при идеальном варианте работы смесительного и другого оборудования, а также при замене менее активных компонентов более активными (замена карбоната натрия каустиком). Для выяснения необходимо проанализировать процесс варки традиционной шихты.

При загрузке шихты в стекловаренную печь в горячей печной атмосфере она подвергается изменению: удаляется свободная и связанная вода из кристаллогидратов; карбонаты, нитраты, сульфаты разлагаются на оксид металла и ангидриды (CO_2 , NO_2 , SO_2 и т. п.) с одновременным протеканием реакций силикатообразования, далее—стеклообразования. Все вышеуказанные реакции эндотермические и сопровождаются поглощением тепла, что видно из характера кривой ДТА традиционной шихты (рис., кр. 1), снятой до 1000° . Теплота разложения и силикатообразования (Q) равна сумме теплот всех реакций (q разл. + q силик.), т. е. при наличии n число реакций $Q = \sum q_n$. Процессы разложения и силикатообразования протекают в температурном интервале $700\text{—}900^\circ$, для чего необходимо сжигание огромного количества топлива. Далее при повышении температуры свыше 1000° происходит размягчение силикатов и плавление общей массы, т. е. идет процесс стеклообразования.

Из вышесказанного следует, что в случае проведения силикатообразования в процессе подготовки шихты при низких температурах (до 100°) на варку такой шихты потребуются более низкие температуры, чем при традиционной шихте, или же при варке в одинаковых

температурных режимах ускорится процесс варки и повысится производительность стекловаренных печей. Такими свойствами обладают синтетические стекольные шихты, полученные соосаждением [1, 2], гидротермальная [3] и химически активированная шихты [4, 5].

Институтом общей и неорганической химии АН АрмССР совместно с Государственным институтом стекла (ГИС) была разработана совершенно новая, не имеющая в мире аналога, технология подготовки гранулированной химически активированной шихты состава листового стекла. Технология основана на растворении некондиционных кварцевых песков в содо-каустической среде с переводом SiO_2 породы в жидкую фазу, затем карбонизация щелочно-силикатного раствора, дошихтовка, фильтрация и отделение готовой шихты [4, 5].

В указанных шихтах, уже в процессе их приготовления в жидкой среде, происходит взаимодействие между шихтообразующими компонентами с образованием простых и сложных гидросиликатов, а также протекает частичное стеклообразование.

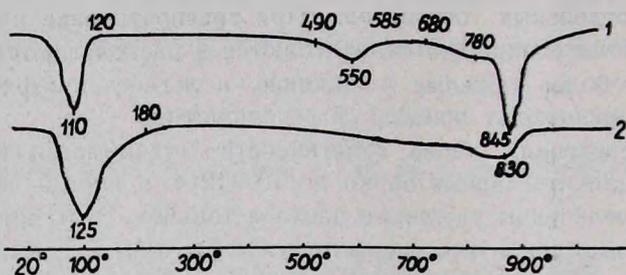


Рис. Кривые ДТА: 1 — традиционная шихта; 2 — химически активированная шихта.

На рисунке (кр. 2) приведена кривая ДТА химически активированной шихты. Как следует из кривых ДТА традиционной (кр. 1) и химически активированной шихты (кр. 2), на кривой традиционной шихты имеются эндотермические эффекты при 110, 550, 845°, тогда как на кривой химически активированной шихты эндотермические эффекты в средних и высоких температурных областях отсутствуют или мало заметны. За счет этого уменьшается удельный расход топлива при варке химически активированной шихты.

На действующей линии Опытного завода ИОНХ АН АрмССР было получено около 400 т гранулированной химически активированной шихты состава листового стекла, а в ГИСе в лабораторных, полупромышленных и промышленных условиях проведено исследование и изучение варочных и других свойств указанной шихты. Исследования показали, что транспортировка гранулированной химически активированной шихты любым видом транспорта и на большие расстояния не приводит к изменению гранулометрического и химического составов шихты, а варка показала преимущество такой шихты перед традиционной.

Следует отметить, что разработанная технология [5] сложна по отношению к традиционной и включает ряд дополнительных операций.

Согласно экономическим расчетам на предпроектные проработки, сделанные в ГИПРОСТЕКЛО, себестоимость одной т гранулированной химически активированной шихты в 3—3,5 раза превышает себестоимость негранулированной традиционной шихты. Однако себестоимость одной т готовой продукции (стекломассы), полученной при варке химически активированной шихты, на 22 руб. ниже себестоимости стекломассы из традиционной шихты. Этот показатель был бы намного выше, если бы при расчете учитывался удельный съём стекломассы.

Промышленная варка химически активированной шихты показала: повышение производительности линии на 30—40%, увеличение КИС на 25—30% и удельного съёма стекломассы на 8—12%, ликвидацию пыления и расслаивания шихты при транспортировке и варке, улучшение санитарных условий и культуры производства.

ԱՊԱԿՈՒ ԵՓՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԻՆՏԵՆՍԻՖԻԿԱՑԻԱՅԻ ՈՒՂԻՆԵՐԸ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Անալիզի է ենթարկված տրադիցիոն և քիմիապես ակտիվացված բովախառնուրդի եփման պրոցեսը: Ցույց է տրված, որ տրադիցիոն բովախառնուրդի եփման ընթացքում ջերմության մի մասը ծախսվում է բովախառնուրդի առանձին բաղադրանյութերի քայքայման և սիլիկատագոյացման վրա ջերմաստիճանների 500—900° միջակայքում: Տրադիցիոն բովախառնուրդի ԴԹԱ կորի վրա թերթավոր ապակու բաղադրուկումը ունի բավականին ինտենսիվ էնդոթերմիկ էֆեկտ 550 և 845°-ում սիլիկատագոյացման ռեակցիային համապատասխանող, որոնք բացակայում են քիմիապես ակտիվացված բովախառնուրդի ԴԹԱ կորի վրա: Դա նշանակում է, որ քիմիապես ակտիվացված բովախառնուրդում սիլիկատագոյացումը ընթանում է նրա պատրաստման պրոցեսում ցածր ջերմաստիճաններում մինչև 50—70°: Վերը նշածը թույլ է տալիս իջեցնել ապակու եփման ջերմաստիճանը, պակասեցնել ջերմության տեսակարար ծախսը և բարձրացնել ապակու եփման վառարանների արտադրողականությունը:

WAYS OF INTENSIFICATION OF GLASS WORK PROCESS

M. S. MOVSISSIAN

The glass work process of traditionally and chemically activated batches has been analysed. It has been shown, that some heat is spent for decomposition of certain batch components and for silicate formation during traditional glass work at 500—900°C. On DTA diagram of traditional batch composition of sheet glass the intensive endo—thermic effects at 550—845°C are present, corresponding to silicate formation reactions, which are absent on DTA diagram of chemically activated batch. It is implied, that in the chemically activated batch silicate formation takes place during the process of its preparation at low temperatures up to 50—70°C. It makes possible to lower the glass work temperature, decrease the specific heat consumption and increase the yield of glass work furnaces.

ЛИТЕРАТУРА

1. Roy R. — J. Amer. Ceram. Soc., 1969, т. 52, № 6, р. 52.
2. Разработка технологии производства соосажденных шихт для стекол оптического качества. Сб. НИР и ОКР химии и хим. технологии, 1981, № 8, с. 15.
3. Г. С. Мелконян—Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья «каназит» на основе горных пород и продуктов их переработки. Ереван, Айастан, 1977.
4. Авт. свид. 1255590 (1986), СССР/Мовсисян М. С., Киракосян Р. М.—Бюлл. изобр., 1986, № 33.
5. Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц.—Стекло и керамика, 1987, № 3, с. 10.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 28—32 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.446+547.551+547.571

РЕАКЦИИ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ С ХЛОРАЛЕМ

С. Г. АГБАЛЯН, Г. С. МИКАЕЛЯН, Ф. С. КИНОЯН и С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 II 1989

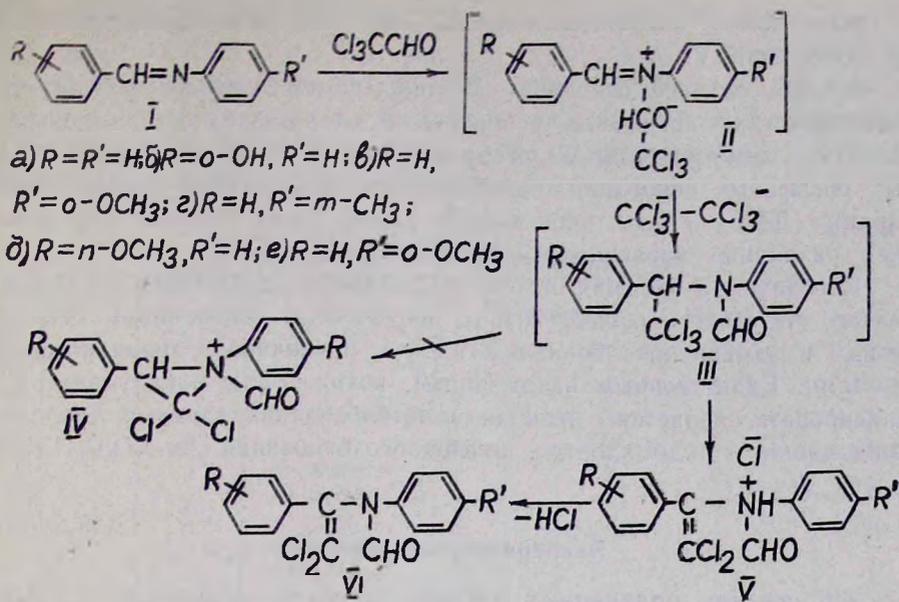
Установлено, что взаимодействие шиффовых оснований с хлоралем приводит к образованию α (N-формиланилино)- β , β -дихлорстиролов или их гидрохлоридов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

Хлораль используется для N-формилирования некоторых аминов [1] и π -электронно-избыточных гетероциклических соединений, причем установлено, что формильная группа вступает в положение с наибольшей электронной плотностью [2]. Известно также, что хлораль взаимодействует с замещенными этиленами по концевому ненасыщенному углеродному атому, образуя хлороспирты [3].

Исходя из изложенных фактов было интересно исследовать поведение хлорала по отношению к шиффовым основаниям—субстратам, содержащим $C=N$ связь.

Нами установлено, что при сплавлении (120—140°) или кипячении в ледяной уксусной кислоте шиффовых оснований с хлоралем образуются соединения, которые, согласно данным элементного анализа, являются аддуктами 1:1. Можно предположить, что хлораль атакует атом азота шиффовых оснований, т. е. положение с наибольшей электронной плотностью. Образовавшийся биполярный ион II способен образовать продукт N-формилирования-С-трихлорметилирования III, гидрохлорид дихлоразиридина IV или изомерную ему соль V.



Согласно элементному анализу, конечные продукты содержат три атома хлора, один из которых является ионным, что согласуется лишь с вероятными структурами IV и V. Выбор между ними был сделан на основании данных ИК и УФ спектроскопии*. Так, в ИК спектрах зафиксировано исчезновение полосы поглощения, характерной для С=N связи шиффовых оснований в области 1625 см⁻¹, и возникновение новых полос поглощения, характерных для N-формильной группы (2730, 1680—1700) и аммониевой соли (2200—2700), а также для С=CCl₂ связи, сопряженной с ароматическим ядром и атомом азота (1510—1515). Значительное снижение частоты поглощения закономерно, поскольку известно, что сопряжение с фенильной группой снижает частоту поглощения двойной связи с 1645 см⁻¹ примерно на 40, с атомом азота—на 60, с двумя атомами хлора—на 25 см⁻¹ [4—5].

Подобно другим соединениям с концевыми дихлорметиленовыми группами [6], атомы хлора в соединениях VI не замещаются нуклеофилами, например, гидразином, аммиаком и этилатом натрия. Реакция гидрохлоридов V с гидразингидратом приводит к образованию гидразонов VII, что подтверждает наличие N-формильной группы. Судя по характерному триплету пиков с m/e 94, 278 и 294 в гидразоне VII (R=OH) сделан вывод о наличии в молекуле двух атомов хлора.

Установлено, что при взаимодействии солей V с водно-спиртовым раствором аммиака образуются соответствующие основания VI, в которых отсутствует ионный хлор. В ИК спектрах VI сохраняется полоса поглощения С=CCl₂ связи, однако исчезает полоса поглощения аммониевой соли. Кроме того, в УФ спектрах гидрохлоридов V наб-

* Плохая растворимость синтезированных соединений не дала возможности получения корректных спектров ПМР.

людается полоса поглощения при 325—330 нм, отсутствующая в спектрах оснований VI.

В ряде случаев основания VI образуются непосредственно при взаимодействии шиффовых оснований с хлоралем. Можно предположить, что интермедиаты V дегидрохлорируются под действием исходных шиффовых оснований, подобно тому, как α -трихлорметилбензиланилин (ДДТ) и его производные дегидрохлорируются под действием различных органических оснований [7]

Исследуемая реакция имеет, по-видимому, достаточно общий характер, её удалось осуществить с шиффовыми основаниями бензальдегида и замещенных бензальдегидов с различными ароматическими аминами. Единственным исключением, которое нам пока удалось зафиксировать, является реакция *m*-нитробензальанилина с хлоралем, приводящая к гидрохлориду шиффового основания $[m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NHC}_6\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$.

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений сняты на приборах „UR-20“ и „Specord-75“, УФ спектры — на „Specord UV-Vis“. Значения R_f определены на пластинках „Silufol UV-254“, элюент—ацетон, проявитель — пары йода.

Гидрохлориды α -(N-формиланилино)- β,β -дихлорстиролов (V). К 10 ммоль шиффова основания I а, б, в, растворенного в ледяной уксусной кислоте (5 мл), прибавляли хлораль (1,47 г, 10 ммоль) и кипятили 5 ч. Холодную реакционную массу при перемешивании вылили на 300 мл сухого эфира. Осадок фильтровали, сушили, затем кипятили в 20 мл ацетона и фильтровали горячим (табл. 1). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1510—1515 ($\text{C}=\text{CCl}_2$); 1680—1700, 2730—2740 ($\text{CH}=\text{O}$); 2200—2700 (HN^+); 3070, 1580, 1595, 710, 760 (аром.). УФ спектры (этанол), λ_{max} , нм: 205, 235—255, 325—330.

Таблица 1

Гидрохлориды Va в

Соединение	Т, пл., °C	Выход, %	Найдено, %					Вычислено, %					R_f
			C	H	N	Cl	Cl ⁻	C	H	N	Cl	Cl ⁻	
Va	>360 из ацетона	90	55,2	4,1	4,5	31,9	10,9	54,8	4,0	4,3	32,4	10,8	0,63
Vб	>360 из ацетона	91	52,5	4,0	4,3	29,2	10,2	52,3	3,5	4,1	30,6	10,2	0,78
Vв	89 из смеси хлороформ-эфир	73	54,2	3,6	4,0	29,5	9,5	53,7	3,7	4,0	29,7	9,9	0,74

α -(N-Формиланилино)- β,β -дихлорстиролы (VI). а) При взаимодействии 10 ммоль шиффовых оснований I г-е с хлоралем (1,47 г, 10 ммоль) в условиях предыдущего опыта выделяли VI г-е (табл. 2). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1510—1515 ($\text{C}=\text{CCl}_2$); 1670—1700, 2730—2740

($\text{C}=\text{O}$); 3070, 1595, 1580, 760, 730, 710 (аром.). УФ спектры (этанол), λ_{max} , н.м.: 205, 235—255 (аром.). б) Суспензию 5 ммоль V а-в в 5 мл спирта нагревали до 40—50°, затем прибавляли по каплям водный раствор аммиака до щелочной реакции, через 3 ч фильтровали осадок основания VI а-в, тщательно промывали водой. Очищали кипячением в спирте и вновь фильтровали горячим.

Таблица 2

α-(N-Формиланилино)-β,β-дихлорстиролы (VIa-e)

Соединение	R	R ¹	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %				R _f
					C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
VIa	H	H	>360 из водного спирта	95			5,1	24,2			4,7	24,2	0,70
VIб	o-OH	H	>360 из водного спирта	90			4,3	23,1			4,5	23,0	0,72
VIв	H	p-OCH ₃	73 из смеси хлороформ-эфир	83			4,6	21,0			4,3	22,0	0,78
VIг	H	m-CH ₃	>360 из водного спирта	73	62,3	4,6	4,7	23,1	62,8	4,3	4,3	23,2	0,68
VIд	p-OCH ₃	H	185 из спирта	18	60,1	4,1	4,5	21,8	60,0	4,0	4,1	22,0	0,74
VIe	H	c-CH ₃	>360 из водного спирта	60			4,9	23,7			4,3	23,2	0,76

Гидразоны α-(N-формиланилино)-β,β-дихлорстиролов (VII). К 5 ммоль соответствующего V прибавляли 5 мл этанола, 2 мл уксусной кислоты и 4 мл 99% гидразингидрата. Реакционную смесь выдерживали 3 ч при 50°, затем выливали на 100 мл холодной воды. Осадок фильтровали, многократно промывали водой, перекристаллизовали (табл. 3). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1520—1515 ($\text{C}=\text{CCl}_2$); 1650—1630 ($\text{C}=\text{N}$); 3360—3380, 3200 (NH_2); 3070, 1595, 750, 730, 710 (аром.). Масс-спектр соединения VII (R=OH, R'=H), м/е 291, 278, 134, 94, 93, 77.

Таблица 3

Гидразоны VIIa-в

Соединение	R	R ¹	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	Cl	N	Cl
VIIa	H	H	155 из водного спирта	82	13,6	23,3	13,7	23,1
VIIб	o-OH	H	210 из спирта	71	13,2	22,6	13,0	21,9
VIIв	p-CH ₃ O	H	215 на бензола	90	12,6		12,5	

Гидрохлорид м-нитробензальанилина. К 2,26 г (10 ммоль) м-нитробензальанилина добавляли 5 мл ледяной уксусной кислоты, затем по каплям 1,47 г (10 ммоль) хлорала. Смесь кипятили 3 ч, затем растворили в ацетоне и вылили на эфир. После фильтрования и промывания сухим эфиром получили 1,24 г (47%) гидрохлорида м-нитробензальанилина с т. пл. 217° (ацетон-эфир). Найдено, %: Cl 13,5; Cl- 13,4; N 10,8. $C_{13}H_{11}N_2O_2Cl$. Вычислено, %: Cl 13,4; N 10,7.

б) К 2,26 г (10 ммоль) м-нитробензальанилина добавляли 1,47 г (10 ммоль) хлорала и выдерживали 6 ч при 140°. Гидрохлорид м-нитробензальанилина выделяли описанным способом. Получили 1,95 г (74%), т. пл. 217° (ацетон—эфир), не дает депрессии т. пл. с гидрохлоридом, полученным взаимодействием м-нитробензальдегида с хлористым водородом.

ՇԻՖՖԻ ՀԻՄՔԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՔԼՈՐԱԼԻ ՀԵՏ

Ս. Գ. ԱՂԲԱԼԻԱՆ, Գ. Ս. ՄԻԿԱԵԼԻԱՆ, Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ և Ս. Մ. ԱՏԱՇԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ Շիֆֆի հիմքերի և քլորալի փոխազդեցության գեպ-քով առաջանում են α(N-ֆորմիլանիլինո)-β,β-դիքլորոստիրոլներ կամ նրանց համապատասխան հիդրոքլորիդներ:

THE REACTIONS OF SCHIFF BASES WITH CHLORAL

S. G. AGHBALIAN, G. S. MIKAELIAN, F. S. KINOYAN and S. M. ATASHIAN

It has been shown that α-(N-formylanilino)-β,β-dichlorostyrenes or their hydrochlorides are formed during the reaction of Schiff bases with chloral.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Blucke F. F., Lu C. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 15, p. 3933.
2. *Анисимова В. А., Авдюкина Н. И., Пожарский А. Ф., Симонов А. М., Таланова Л. Н.* — ХГС, 1980, № 4, с. 528.
3. *Gill R., Wallace B.* — J. C. S. Chem. Comm., 1977, № 11, p. 380.
4. *Беллами Л.* — Новые данные по ИК спектроскопии сложных молекул. М., Мир, 1971, с. 37.
5. *Поткин В. И., Кабердин Р. В., Ольдекоп Ю. А.* — ЖОрХ, 1986, т. 22, № 7, с. 1389.
6. *Фрейдлина Р. Х.* — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 11, с. 1333.
7. *Forrest J. F., Stephenson O., Waters W. A.* — J. Chem. Soc., 1946, № 11, p. 333.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
(ТРИГАЛОИДМЕТИЛ)КАРБИНОЛОВVI. К ВОПРОСУ О РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ РАСКРЫТИЯ ГЕМ-ДИХЛОР-
ЭПОКСИДОВ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА 1,1,3,3,3-ПЕНТАХЛОРПРОПИЛЕНОКСИДАА. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН, Ш. С. АББАС, А. А. АВЕТИСЯН,
А. А. КАРАПЕТЯН, М. Ю. АНТИПИН и Ю. Т. СТРУЧКОВЕреванский государственный университет
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IV 1989

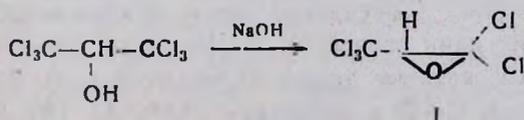
Проведено рентгеноструктурное исследование 1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксида. Показано, что связь С(2)—О(1) отличается от соответствующего значения, обнаруженного в эпоксидах. Молекулы в кристалле связаны слабыми межмолекулярными водородными связями типа С—Н...О.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Ранее было показано, что раскрытие генерированных из арил(трихлорметил)карбинолов *in situ* 1,1-дихлор-2-арилэтиленоксидов 1,3- и 1,4-динуклеофилов происходит у углеродного атома, связанного с арильной группой [1, 2]. Имеющиеся литературные данные, полученные спектральными исследованиями, в совокупности с квантохимическими расчетами показывают, что эпоксиуглеродные атомы, независимо от природы заместителей, всегда электронодефицитны, причем значения электронных плотностей у этих атомов резко не отличаются [3].

Причину наблюдаемого региоселективного раскрытия цикла можно было бы отнести к экранированию объемистыми атомами хлора соседнего углеродного атома. Наряду с этим в литературе имеются также сведения о том, что в трехчленных карбо- и гетероциклах на прочность внутрициклических связей влияет природа заместителей [4—6]. Для выяснения причины региоселективности раскрытия гемдихлорэпоксидов немаловажно изучение строения производных эпоксидов.

Повышенная реакционная способность 1,1-дихлор-2-арилэтиленоксидов и, следовательно, их нестабильность исключают возможность выделения этих соединений и определения их пространственной структуры. По этой причине для рентгеноструктурного исследования в качестве модельного соединения нами синтезирован единственный стабильный несимметричный гем-дихлорэпоксид—1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксид [7].



Экспериментальная часть

Монокристаллы соединения I выращивали непосредственно на дифрактометре «Синтекс P2,₁» с низкотемпературной приставкой медленным охлаждением жидкости вблизи точки плавления ($\approx -30^\circ$), запаянной в тонкостенный капилляр диаметром 0,2 мм. Далее выращенный монокристалл охлаждали до -60° , при которой проводили дифракционный эксперимент.

Кристаллы моноклинные: $a = 8,209$ (2), $b = 17,516$ (4), $c = 5,830$ (2) Å, $\beta = 71,55$ (2) $^\circ$, $V = 795,2$ (4) Å³, $M = 230,5$, $d_{\text{теор.}} = 1,94$ г/см³, $z = 4$, пр. группа $P2_1/c$.

Из 1056 отражений ($\lambda \text{ MoK}\alpha$, $\Theta/2\Theta$ — сканирование, $2\Theta < 48^\circ$) в структурных расчетах использовано 990 независимых и ненулевых отражений. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в блок-диагональном анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы H, положения которых локализованы в разностном синтезе, включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательные значения фактора расхождимости $R = 0,029$ и $R_w = 0,033$ по 990 отражениям с $F^2 \geq 4,5$. Координаты атомов с эквивалентными изотропными температурными параметрами приведены в таблице.

Таблица

Координаты атомов $\times 10^4$ ($\times 10^3$ для атома H) и их эквивалентные изотропные температурные параметры

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{изотр. экв.}} / \text{Å}^2$
O (1)	4259 (3)	2843 (1)	2738 (4)	3,14 (6)
C (2)	5371 (4)	3457 (2)	2494 (5)	2,60 (9)
C (3)	3745 (4)	3465 (2)	4438 (5)	2,5 (8)
C (4)	2135 (4)	3896 (2)	4516 (5)	2,72 (9)
Cl (5)	5851 (1)	4001,8 (5)	-113 (2)	4,14 (3)
Cl (6)	7233 (1)	3254,8 (5)	3242 (2)	3,88 (3)
Cl (7)	1689 (1)	3932,3 (6)	1781 (1)	4,51 (3)
Cl (8)	2874 (1)	4828,4 (5)	5529 (2)	4,39 (3)
Cl (9)	394 (1)	3443,8 (6)	6696 (2)	4,68 (3)
H (3)	382 (3)	333 (1)	604 (4)	2,4 (6)

Строение молекулы

Перспективный вид молекулы 1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксида и ее основные геометрические параметры показаны на рис. 1.

Геометрические характеристики соединения I обнаруживают особенности, свойственные для трехчленных эпоксидов [4—6,8]. В частности, асимметрия эпоксидного цикла проявляется в существенно разных значениях длин связей C—O [O (1)—C (2) 1,389 (4) и O (1)—C (3) 1,452 (4) Å], которые также отличаются и от характерного значения длины связи C—O в эпоксидах (1,446 Å) [8]. От стандартного

значения 1,446 Å отличается и значение длины связи С (2) — С (3) в цикле (1,443 (3) Å). В целом, характер и значения отмеченных отклонений длин связей в эпоксидном цикле согласуются с экспериментальным фактом влияния природы заместителей на геометрию трехчленных колец, установленным в [4, 5]. Так, по-видимому, наибольшее сокращение связи С (2) — О (1) на 0,06 Å, по сравнению с соответствующим стандартным значением, вызвано тем, что в это сокращение вносят вклад оба фактора: наличие вицинальной связи с

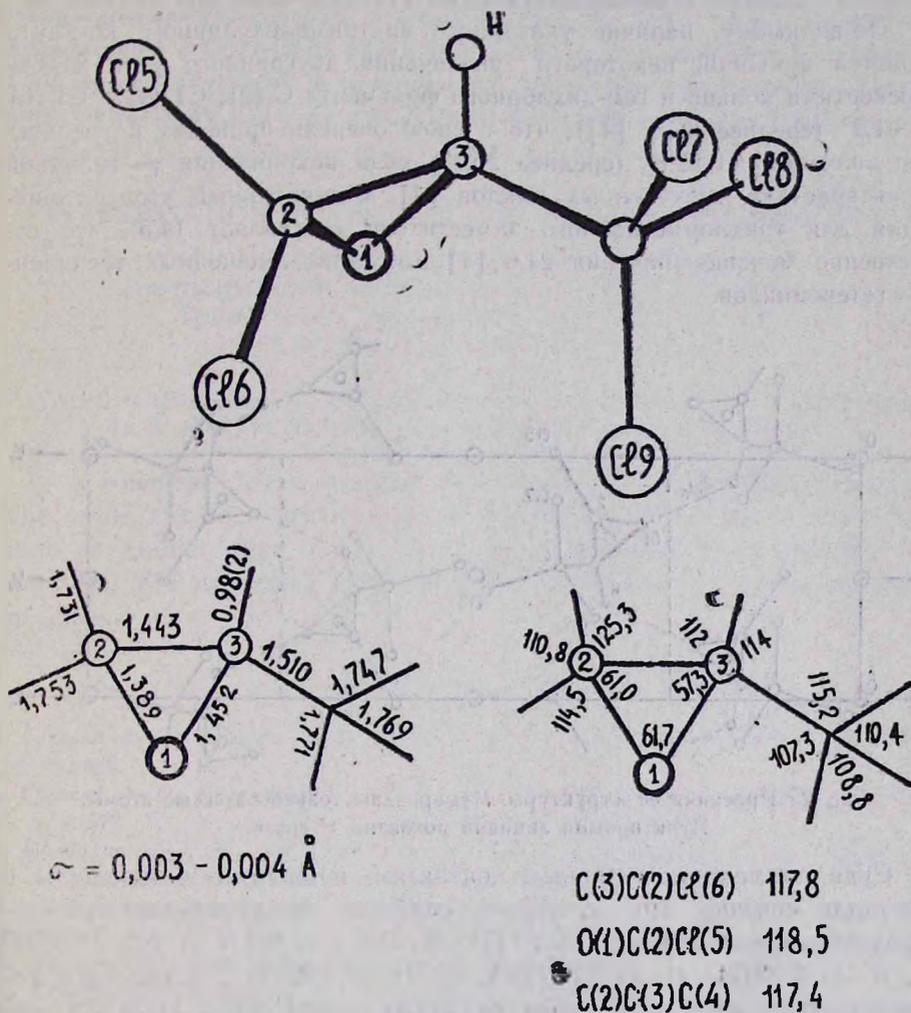


Рис. 1. Геометрия молекулы 1,1,3,3,3-пентахлорпропиленоксида с нумерацией атомов и длинами связей.

π -донорными гем-дихлор заместителями и противоположной связи с π -акцепторным трихлорметильным заместителем. Для двух остальных связей цикла, для которых отклонения от стандартных значений относительно невелики (0,023 Å для связи С (2) — С (3) и 0,006 Å для связи О (1) — С (3)), деформирующее влияние заместителей отчасти взаимно компенсируется. Длины связей С (2) — С (3) 1,731 (3) и

С (4) — С1 (7) 1,747 (3). А сокращены по сравнению с соответствующими стандартными значениями, равными 1,755 и 1,768 Å [8]. Это, возможно, вызвано наличием в структуре внутримолекулярного сокращенного контакта С1 (5)...С1 (7) длиной 3,243 (3) Å. Об этом свидетельствуют и искажения валентных углов с участием этих атомов — С1 (5) — С (2) — С (3) 125,3 (2), С1 (5) — С (2) — О (1) 118,5 (2), С (2) — С (3) — С (4) 127,4 (3) и С (3) — С (4) — С1 (7) 115,2 (2)°. Остальные длины связей и валентные углы в молекуле находятся в хорошем согласии с соответствующими стандартными значениями [8].

По-видимому, наличие указанного внутримолекулярного контакта является причиной некоторого увеличения двугранного угла между плоскостями кольца и гем-дихлорного фрагмента С (2), С1 (5) и С1 (6) до 91,2° (среднее 88,3° [4]), что в свою очередь приводит к увеличению значения до 22,8° (среднее 20,2°) угла искривления γ — типичной характеристики трехчленных циклов [4]. Рассчитанный угол искривления для трихлорметильного заместителя составляет 14,5°, что существенно меньше значения 21,6 [4] для монозамещенных трехчленных гетероциклов.

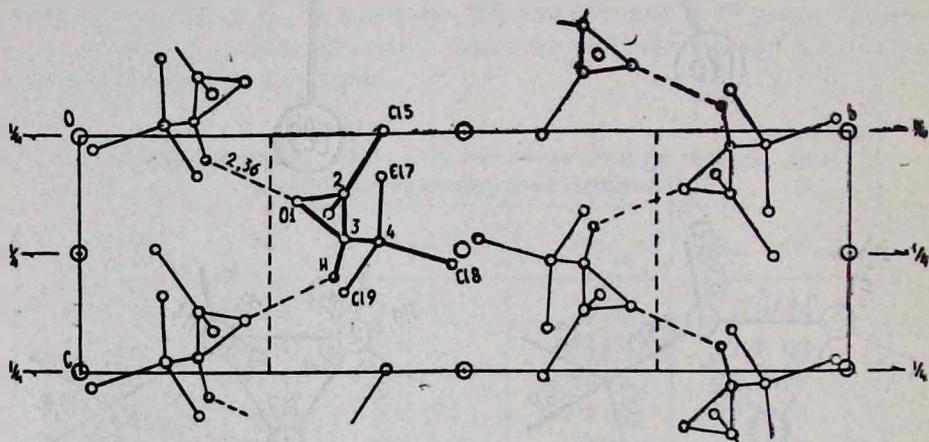


Рис. 2. Проекция bc структуры. Нумерованы только базисные атомы. Пунктирными линиями показаны Н-связи.

Судя по межмолекулярным контактам, по-видимому, молекулы в кристалле связаны друг с другом слабыми межмолекулярными водородными связями С (3) — Н...О (1) ($x, 0,5 - y, 0,5 + z$) (С...О 3,105 (3), С — Н 0,98 (2), Н...О 2,36 (2) Å, С — Н...О 132 (2)°) с участием активированного из-за окружения полярных связей атома Н (3). За счет этих связей молекулы образуют цепи вдоль оси \bar{c} . Расположение молекул в кристалле показано на рис. 2.

Как следует из полученных данных, неблагоприятные условия для подступа нуклеофила к β -эпоксиуглеродному центру создаются как стерическим экранированием этого атома объемистыми заместителями, так и упрочением связи С — О с участием β -углеродного атома, что проявляется в укорочении этой связи. Напротив, связь О (1) — С (3) с участием α -углеродного атома удлинена по сравнению с О (1) — С (2), т. е. ослаблена в большей степени.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՄԵԹԻԼԿԱՐԲԵՆՈՒՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ

VJ. ՆՈՒԳԼԵՆՅԱԿ ԲԵԱԳՆՆՏՆԵՐՈՎ ՀԵՄ-ԳԻՔԼՈՐԷՊՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՏԵՂԸՏՐՈՂԱԿԱՆ ԺԵՂՔՄԱՆ-
ՀԱՐՑԻ ԱՌՆՁՈՒԹՅԱՄԲ: 1,1,3,3,3-ՊԵՆՏԱՔԼՈՐՊՐՈՊԻԼԵՆՕՔՍԻԴԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԵՎ
ՄՈՒԿԻՈՒԼԱՑԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Շ. Ս. ԱՐՔԱՍ. Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ,
Հ. Ա. ԿԱՐՊԵՏՅԱՆ, Մ. ՅՈՒ. ԱՆՏԻՊԻՆ, Լ. ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐԱԻԶԿՈՎ

Իննտգնեստրուկտուր անալիզի մեթոդով ցույց է տրված, որ 1,1,3,3,3-պենտաքլորոպրոպիլենօքսիդի էպօքսիդային C(2)-O(1) կապը զգալիորեն հրկարացված է C(3)-O(1) կապի նկատմամբ, որն էլ պատճառ է հանդիսանում նրանց ճեղքման՝ α -ածխածնային կենտրոնով: Մոլեկուլները բյուրեղում կապված են C-H...O տիպի թույլ միջմոլեկուլային կապերով:

INVESTIGATION IN FIELD OF TRIHALOMETHYLCARBINOLS

VI. ON THE REGIOSELECTIVITY OF RING OPENING IN *gem*-DICHLOROEOXIDES BY NUCLEOPHILIC REAGENTS. THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF 1,1,3,3,3-PENTACHLOROPROPYLENE OXIDE

A. H. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN, Sh. S. ABBAS, A. A. AVETISSIAN,
H. A. KARAPETIAN, M. Yu. ANTIPIN and Yu. T. STRUCHKOV

A complete X-ray structure analysis of 1,1,3,3,3-pentachloropropylene oxide has been carried out. It has been shown that C(2)—O(1) bond is shorter than C(3)—O(1) bond differing from standarts for epoxides. The molecules form the dimers on account of hydrogen bonds presence.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аветисян А. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 11, с. 685.
2. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аветисян А. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 9, с. 572.
3. Мулдахметов З. М., Алябергенев К. А., Май И. И., Фазылов С. Х. — Структура производных окиси этилена. Алма-Ата, Наука, 1973. с. 12.
4. Allen F. H. — Tetrah., 1982, v. 38, № 18, p. 2843.
5. Allen F. H. — Acta Cryst., 1980, v. B36, № 1, p. 81.
6. Allen F. H. — Acta Cryst., 1981, v. B37, № 4, p. 890.
7. Neunhoeffer O., Spange A. — Ann., 1960, v. 632, № 1—3, p. 22.
8. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. — J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1987, p. S1.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 3-ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ-2-АЦЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-2-ОНОВ

А. В. МХИТАРЯН, Н. Ш. МАИЛЯН и А. А. АВЕТИСЯН

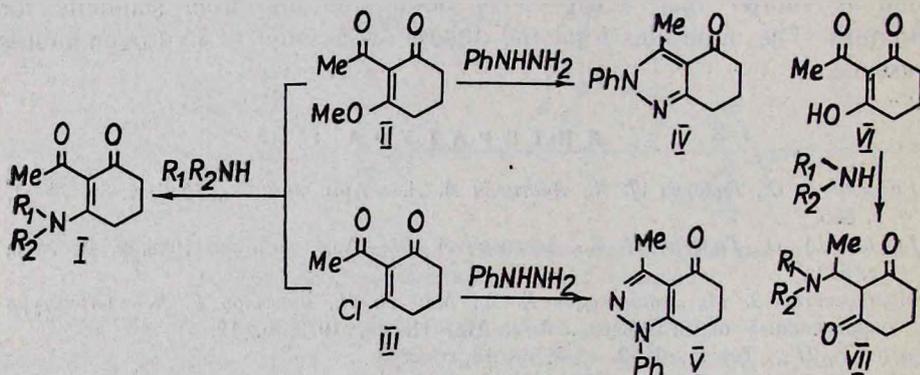
Ереванский государственный университет
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XII 1988

Методом ППДП/2 проведен конформационный анализ 3-хлор- и 3-фтор-2-ацетилциклогексен-2-онов-1. Показано, что реакционная способность и физико-химические свойства первого соединения обусловлены стерическим торможением эффективного кросс-сопряжения в молекуле и предсказаны некоторые свойства фторзамещенного аналога.

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

Природа β -заместителя в производных 2-ацетилциклогексен-2-онов-1 (I—III) оказывает сильное влияние на их реакционную способность. С реагентами на карбонильную группу соединения II и III образуют структурно-изомерные продукты IV и V. В то же время как II, так и III реагируют с аминами, давая енаминдикетоны (ЕДК) I [1, 2], тогда как трикетоны VI образуют структурно-изомерные ЕДК VII [3]. Имеются также другие различия в реакционной способности этих соединений.



Ранее были изучены вопросы конформационной подвижности и реакционной способности ЕДК I и эфира II [4, 5]. Целью настоящей работы является объяснение особенностей строения и химического поведения хлорида III и предсказание свойств пока не известного дикетофторида X. Поскольку реакционная способность и физико-химические свойства этих молекул могут находиться в прямой зависимости от ориентации ацетильной группы, т. е. от степени ее участия в системе сопряжения, нами проведен их конформационный анализ.

Геометрические параметры кольца взяты из работы [6]. Углы с заместителями приняты равными 120° , $\angle(C=O) - 1,215$, $\angle(C-Cl) - 1,69$, $\angle(C-F) - 1,30$ Å.

Угол φ отсчитывался от *s-транс*-конформации.

Расчеты, проведенные методом ППДП/2, для III показывают на наличие двух пологих, энергетически почти равных минимумов, локализованных при $\varphi = \pm 80^\circ$ (рис.). Изменение угла φ от 30 до 120° приводит к изменению энергии на $7,1$, а от -30 до -120 —на $10,2$ кДж/моль. Переходы между конформациями запрещены из-за разделяющих их высоких барьеров ($\varphi = 0$, $\Delta E = 60$ кДж/моль и $\varphi = 180^\circ$, $\Delta E = 305$ кДж/моль). Рассчитанные статистические веса примерно одинаковы, что предполагает зависимость образования того или иного конформера или же их смеси от условий эксперимента.

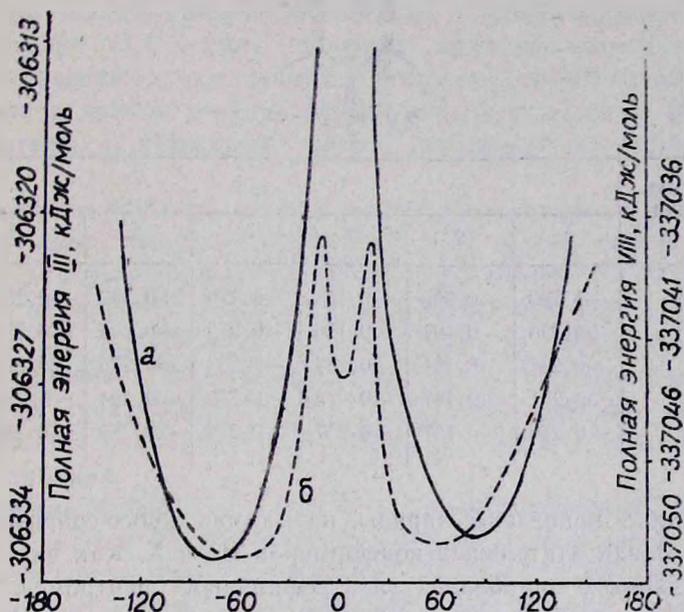


Рис. Зависимость полной энергии от угла вращения φ для соединений III (а) и X (б).

Для оценки степени сопряжения нами был вычислен средний квадрат косинуса ориентации ацетильной группы. По определению

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} d\varphi}$$

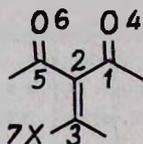
Из расчета следует, что средний угол ориентации ацетильной группы составляет $\sim 70^\circ$. Энергия сопряжения медленно убывает при малых значениях межплоскостного угла, а затем это уменьшение происходит очень резко. Таким образом, в III нарушается условие эффективного кросс-сопряжения, вследствие чего химические превращения не требуют значительной энергии активации. Действительно, реакции соединения III с аминами или реагентами на карбонильную груп-

пу протекают при комнатной температуре в течение 0,5—1 ч. Реакции, присущие для дезацетильного аналога, характерны также и для III.

Реакционная способность III, очевидно, должна определяться конформационным состоянием в исходной молекуле, т. к. в процессе реакции ее структура не может сильно измениться из-за необходимых для этого больших энергетических затрат.

Таблица

Распределение заряда на атомах кросс-сопряженной системы для конформеров III и X

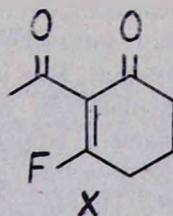
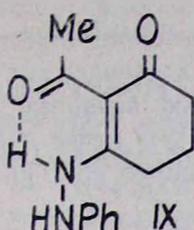
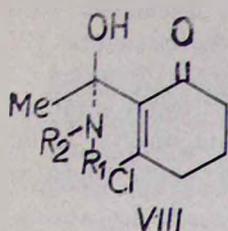


Конформации, углы в минимумах	ρ, e						
	1	2	3	4	5	6	7
III (+80°)	+0,269	-0,099	+0,153	-0,270	+0,292	-0,283	-0,128
III (-80°)	+0,270	-0,101	+0,156	-0,273	+0,292	-0,284	-0,127
X (0°)	+0,267	-0,151	+0,284	-0,264	+0,275	-0,273	-0,180
X (+60°)	+0,271	-0,147	+0,274	-0,279	+0,294	-0,286	-0,178
X (-60°)	+0,266	-0,157	+0,277	-0,274	+0,289	-0,280	-0,176

В таблице приведены заряды на атомах кросс-сопряженной системы для предпочтительных конформеров III и X. Как видно из приведенных данных, наиболее электрофильным центром в молекуле хлорида III является углеродный атом С—5 и, следовательно, атака, например аминов, должна проходить по этому центру с образованием промежуточного продукта присоединения VIII. Поскольку конечным продуктом реакции является ЕДК I, то следует заключить, что в данной реакции имеет место внутримолекулярная атака аминогруппы по нуклеофильному центру С—3. По-видимому, эти процессы идут очень быстро, т. к. промежуточный продукт VIII экспериментально зафиксировать не удалось. Движущей силой такой атаки, очевидно, является то, что в конечном продукте создаются условия для эффективного кросс-сопряжения в молекуле. Иначе говоря, реакция аминов с соединением III представляет собой двустадийный процесс, в котором интермедиат является продуктом реакции на первой стадии и исходным соединением—на второй.

С другой стороны, становится понятным образование изомерных гетероциклов IV и V соответственно из II и III. Из экспериментальных данных известно, что реакция эфира II с фенилгидразином идет через образование промежуточного продукта IX, который был выделен и охарактеризован. Однако он оказался неустойчивым и при слабом нагревании легко дегидратировался в конечный индазолон V [1]. Такой ход реакции, по-видимому, свидетельствует о наличии до-

статочной глубокой потенциальной ямы в активированном комплексе, позволяющей изолировать интермедиат.



Промежуточный продукт реакции III с фенилгидразином должен иметь строение VIII в силу большей нуклеофильности центра при С—5, по сравнению с остальными. Однако в отличие от аминов, роль нуклеофила в данной реакции играет второй атом азота фенилгидразиновой группы, в результате чего и образуется изомерный индазол V.

Результаты расчетов хорошо согласуются также с данными физико-химического анализа хлорида III. Так, полоса вблизи 1720 см^{-1} может быть с уверенностью отнесена к колебанию $\text{C}=\text{O}$ ацетильной группы, а не является следствием взаимодействий двух карбонильных групп, как это альтернативно предполагалось в работе [2]. С другой стороны, наличие в УФ спектре соединения III лишь одной полосы при 237 нм , характерной также и для дезацетильного аналога [7], свидетельствует о полном выключении ацетильной группы из системы кросс-сопряжения.

Экспериментальные данные и конформационные расчеты систем типа I—III и VI [1—5, 8, 9], позволяют выдвинуть гипотезу о зависимости числа полос поглощения в ближней УФ области от их геометрического строения. Отсутствие в их спектрах второй полосы поглощения, связанной с переносом заряда на CO ацетильной группы (например, в II и III), свидетельствует не только о значительном выводе ацетильной группы из плоскости сопряжения, но и может рассматриваться как критерий повышенной реакционной способности таких систем.

Зависимость полной энергии от конформационного угла φ для соединения X выявила два пологих минимума, локализованных при $\varphi = \pm 60^\circ$, и один узкий минимум, локализованный вблизи нуля (рис.). Энергетическое различие между минимумами составляет 7 кДж/моль . Переходы между конформациями происходят с преодолением барьера в $12,5\text{ кДж/моль}$. В интервале значений угла φ от 30 до 120° и от -30 до -120° изменения в значении энергии равны $5,7\text{ кДж/моль}$, т. е. минимумы X более пологи по сравнению с III. Что касается узкого и более высокоэнергетического минимума при $\varphi = 0$, то отклонение угла φ на $\pm 15^\circ$ приводит к изменению энергии на $5,9\text{ кДж/моль}$. Расчет показал, что конформация с $\varphi = 0$ реализуется с вероятностью 0,01.

Таким образом, переходы между конформациями, соответствующими $\varphi = \pm 60^\circ$, происходят через промежуточное состояние с $\varphi = 0$, поскольку барьер, разделяющий эти конформации при $\varphi = 180^\circ$, равен $38,9\text{ кДж/моль}$.

Средний угол отклонения ацетильной группы от плоскости сопряжения составляет $\pm 55^\circ$. Поскольку углы вращения могут изменяться в широких пределах без существенных энергетических затрат, то следует ожидать, что в растворах возможно как смещение положения минимума, так и изменение относительной стабильности конформеров. При этом можно предположить, что в среде с большей диэлектрической проницаемостью полярный конформер будет стабилизирован в большей степени, чем менее полярный. Для оценки полярности конформеров нами вычислен средний квадрат их дипольного момента. По определению

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{\int_0^\pi \rho^2 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \sin^2 \varphi d\varphi}{\int_0^\pi e^{-\frac{\Delta E}{kT}} d\varphi}$$

Расчет показал, что средний дипольный момент в конформациях $\pm 60^\circ$ равен 4,98, а в конформациях вблизи нуля—6,17 D, т. е. в полярных растворителях плоская форма будет стабилизирована в большей степени. Поэтому в УФ спектрах X в среде с большей диэлектрической проницаемостью следует ожидать наличия второй полосы поглощения или хотя бы коротковолнового плеча, связанного с переносом заряда на ацетильную группу, а в ИК спектрах—отсутствие полос выше 1700 см^{-1} .

Реакционная способность X будет определяться разностью энергий соответствующих активированных комплексов, поскольку скорость перехода между конформерами при $\varphi = \pm 60^\circ$ и $\varphi = 0$ вследствие малого барьера интерконверсии, очевидно, должна быть значительно больше скоростей образования продуктов. При таком быстром обмене между конформерами отношение выхода продуктов, получаемых из них, не зависит от относительной заселенности конформеров, а определяется лишь разницей свободных энергий их активированных комплексов. Иначе говоря, реакция конформеров $\pm 60^\circ$ может идти через переходное состояние конформера при $\varphi = 0$ и, наоборот, т. е. в данном случае основную роль будет играть термодинамический фактор.

Из приведенных в таблице данных видно, что нуклеофильность центров при С-3 и С-5 меняется в обратном порядке при переходе от конформера с $\varphi = 0$ к конформерам при $\varphi = \pm 60^\circ$. Это означает, что конформер с минимумом вблизи нуля будет реагировать, например, с фенилгидразином через промежуточное состояние IX, а конформеры при $\varphi = \pm 60^\circ$ —через промежуточное состояние VIII. Исходя из экспериментальных данных, касающихся реакционной способности II и III, можно заключить, что энергия промежуточного состояния IX меньше по сравнению с VIII. Поэтому следует ожидать, что реакционная способность фторида X будет подобна реакционной способности эфира II.

3-ՀԱԼՈԳԵՆՏԻՂԱԿԱԿԱԿԱՄ-2-ԱՑԵՏԻԼՑԻԿԼՈՂԵՔՍԵՆ-2-ՕՆԵՐԻ
ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ԱՆԱԼԻԶ

Ա. Վ. ՄԻԽԱՐՅԱՆ, Ն. Շ. ՄԱՅԻՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Քվանտաբխիական մեթոդով կատարված է 3-քլոր- և 3-ֆտոր-2-ացետիլցիկլոհեքսեն-2-օների կոնֆորմացիոն անալիզ: Ցույց է տրված, որ առաջին միացությունն ունի ակոնիտիկ ռոտացիոն և ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները պայմանավորված են մոլեկուլում էֆեկտիվ կոոսու-զուգորդման տարածական արգելակումով: Կանխագուշակված են ֆտորտեղակաված անալոգի որոշ հատկությունները:

CONFORMATIONAL ANALYSIS IN 3-HALOIDSUBSTITUTED-
2-ACETYLCYCLOHEXEN-2-ONES

A. V. MKHITARIAN, N. Sh. MAILIAN and A. A. AVETISSIAN

The conformational analysis of 3-chloro (I)- and 3-fluorine-2-acetylcyclohexen-2-ones (II) by virtue of CNDO/2 method was made. It was shown that the reactivity and physico-chemical properties of the compounds (I) due to decelerating of effective cross-conjugation. Some properties of fluorine substituted compound were predicted.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ахрем А. А., Моисеенков А. М., Лахвич Ф. А., Андабурская М. Б., Мхитарян А. В., Седлецкая Т. Н., Петухов В. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 3, с. 594.
2. Ахрем А. А., Моисеенков А. М., Лахвич Ф. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, № 12, с. 2786.
3. Страков А. Я., Страутзеле М. Т., Стракова И. А., Гудринице Э. Ю. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1967, № 5, с. 563.
4. Мхитарян А. В., Морозов В. Ф., Айрян Ш. А. — Арм. хим., ж., 1979, т. 32, № 3, с. 171.
5. Мхитарян А. В., Самвелян С. Х., Морозов В. Ф., Айрян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 6, с. 446.
6. Yamada Kasutoshi, Kohmoto Shigeo, Yamasaki Michio, Llad Hirotsada — J. Fac. Eng. Chiba Univ., 1974, v. 26, № 49, p. 125.
7. Benson W. R., Pohland A. E. — J. Org. Chem., 1964, v. 29, № 1, p. 385.
8. Ахрем А. А., Моисеенков А. М., Лахвич Ф. А., Криворучко В. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, № 9, с. 2013.
9. Smith H. — J. Chem. Soc., 1953, p. 803.

ПОТЕНЦИАЛЫ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ АМИНО- И ГИДРОКСИГРУПП В ЦИКЛОГЕКСЕНОВЫХ СИСТЕМАХ

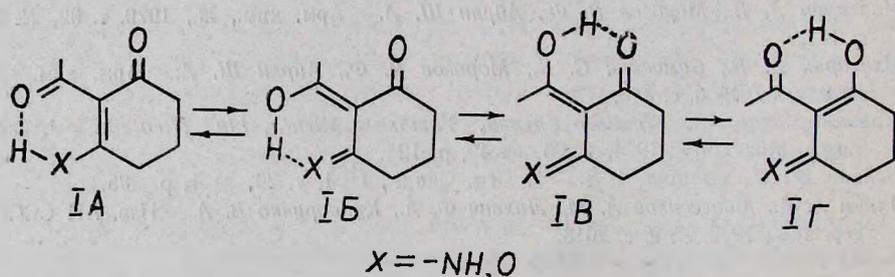
А. В. МХИТАРЯН, Н. Ш. МАИЛЯН, В. Ф. МОРОЗОВ,
Ш. А. АЙРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

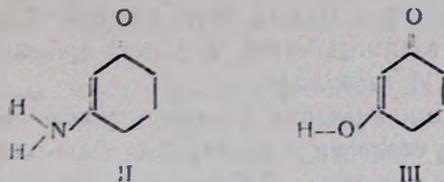
Поступило 5 XII 1988

Предложено эмпирическое описание внутреннего вращения вокруг связей С-N и С-О в замещенных циклогексенонах. Параметры этих функций определены с учетом результатов квантовохимических расчетов 3-амино и 3-оксициклогексен-2-онов-1. Рис. 3, библиографические ссылки 4.

Теоретическое изучение прототропии в системах типа IА-IГ требует знания не только геометрии этих структур, но и их конформационного поведения. Несмотря на то, что полуэмпирические методы квантовой химии более обоснованы, чем метод атом-атомных потенциальных функций (ААПФ), последний часто применяется при изучении конформаций больших и средних молекул. Это связано с тем, что метод относительно прост и требует значительно меньше машинного времени. Иногда целесообразно комбинировать эти методы, как, например, в случае изучения прототропных систем IА-IГ, выявляя при этом с помощью метода ААПФ наиболее предпочтительные конформации различных таутомеров. Однако в методе ААПФ имеется трудно определяемый член, именуемый торсионным, без учета которого расчетные данные становятся ненадежными.



Ранее [1] нами было предложено эмпирическое описание внутреннего вращения вокруг связи С-С в α, β -ненасыщенных карбонильных соединениях. Неопределенность в выборе торсионных потенциалов вращения вокруг связей С-N и С-O, где атом углерода является тригональным, побудила нас предпринять попытку определения этих потенциалов в модельных соединениях II и III.



Как и ранее, подбор параметров торсионной энергии проводился по независимым данным из расчетов конформационной энергии методом ППДП/2 и вклада в конформационную энергию невалентных и электростатических взаимодействий в методе ААПФ. Метод нахождения параметров торсионных потенциалов описан в [1].

Геометрия кольца в расчетах взята из [2]. Геометрия вращающихся групп NH_2 и OH была определена в системе координат, начало которой выбрано на атоме C_3 (рис. 1). Ось z направлена по связи $\text{C}_3\text{—C}_2$, а ось y расположена в плоскости атомов $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$ и направлена так, чтобы координаты этих атомов были бы отрицательны. Ось x выбрана по правилу правой системы координат.

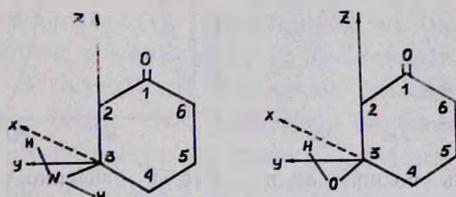


Рис. 1. Геометрия 3-амино- и 3-гидроксициклогексен-2-он-1.

В расчетах использовалось пирамидальное строение группировки вокруг атома азота, поскольку оно оказалось выгоднее плоского на $54,1$ кДж/моль.

Исходная конформация II определена такой конфигурацией аминогруппы, когда атомы водорода аминогруппы располагаются симметрично относительно плоскости yz . Тогда торсионный потенциал поворота аминогруппы вокруг C—N связи будет четным.

Углы с заместителями при $\text{C}=\text{C}$ двойной связи приняты равными 120° . $\angle \text{HNN} = 106^\circ$, $l(\text{N—H}) = 1,012 \text{ \AA}$, $l(\text{C}=\text{C—H}) = 1,08 \text{ \AA}$.

Варьирование длины связи C—N в интервале $1,38\text{—}1,43 \text{ \AA}$ с шагом в $0,01 \text{ \AA}$ выявило оптимальную длину этой связи, равную $1,40 \text{ \AA}$.

Оптимальная ориентация аминогруппы относительно плоскости двойных связей выявлена на основании рассмотрения потенциальной кривой в координатах полная энергия ($E_{\text{полн.}}$)—угол поворота (φ) аминогруппы вокруг связи C—N (рис. 2). Из зависимости $E_{\text{полн.}}$ от угла φ следует, что минимумам энергии соответствуют конформации при $\varphi = 0$ и 180° , причем энергии в этих точках отличаются незначительно (2 кДж/моль). Однако повороты аминогруппы по часовой стрелке и против нее энергетически неэквивалентны и при переходе из одной конформации в другую преодолевают барьеры соответственно в $30,4$ и 21 кДж/моль. Это различие в барьерах, очевидно, связано с характером изменения невалентных взаимодействий при

вращении аминокруппы в ту или иную сторону. Так, разность в энергиях невалентных взаимодействий в точках максимумов при $\varphi = 90^\circ$ и 270° составляет 7,11 кДж/моль.

Полученные нами значения барьеров вращения аминокруппы находятся в хорошем согласии с величинами барьеров вращения метиламинной группы в молекуле 3-метиламиноциклогексен-2-она-1, которые были получены методом ЧПДП/2 и равны соответственно 33,5 и 26,1 кДж/моль [2].

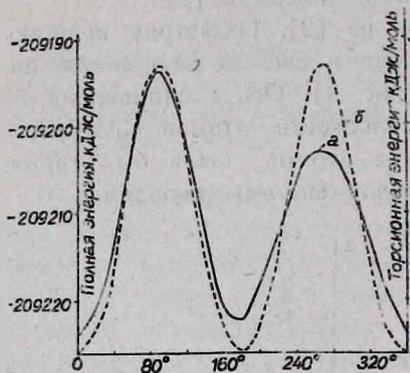


Рис. 2. Зависимость полной (а) и торсионной (б) энергий от угла вращения φ для соединения II.

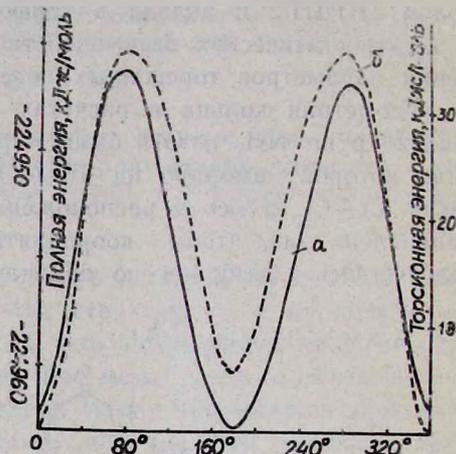


Рис. 3. Зависимость полной (а) и торсионной (б) энергий от угла вращения φ для соединения III.

Расчет торсионной энергии для вращения вокруг связи С—N в II проведен по 22 точкам и ограничен четырьмя гармониками разложения в ряд Фурье.

Параметры потенциальных кривых вида (6—12), используемые при расчетах невалентных взаимодействий, приведены в [1]. Равновесная энергия и равновесное расстояние для взаимодействий N...N равны соответственно 0,846 кДж/моль и 0,32 нм [3].

Торсионный потенциал вращения аминокруппы в II определяется выражением, в котором существенную роль играет второй член, ответственный за сопряжение [4] (значения коэффициентов указаны в кДж/моль).

$$U_{\text{торс.}}(\varphi) = 0,24(1 - \cos \varphi) + 16,47(1 - \cos 2\varphi) - 0,16(1 - \cos 3\varphi) - 1,25(1 - \cos 4\varphi).$$

График этой зависимости приведен на рис. 2. Торсионные энергии в минимумах при $\varphi = 0$ и 180° почти не отличаются (0,16 кДж/моль), а барьер, разделяющий эти конформации, равен 33 кДж/моль. Поскольку на относительную стабильность указанных конформаций, а также на величину барьера члены с иной периодичностью, чем второй, почти не влияют, то имеет смысл ограничить торсионный потенциал членом с двукратной периодичностью.

Исходная конформация для ОН-группы выбрана так, чтобы атом водорода лежал бы в плоскости yz и имел положительную проекцию на ось z .

Зависимость $E_{\text{повн.}}$ от конформационного угла φ для соединения III показала, что минимумам энергии соответствуют конформации при $\varphi = 0$ и 180° , а максимумы лежат при 80 и 285° (рис. 3). Энергетическое различие между минимумами составляет $0,8$, а между максимумами— $0,5$ кДж/моль, что сопоставимо с порядком погрешностей расчетов. Барьер, разделяющий вышеуказанные конформации, равен $15,5$ кДж/моль.

Расчет торсионной энергии для вращения вокруг связи С—О, в которой атом углерода является тригональным, проведен по 24 точкам. Кривая, построенная суммированием четырех гармоник ряда Фурье, показывает, что доминирующую роль в торсионном потенциале играет второе слагаемое.

$$L_{\text{торс.}}(\varphi) = 0,39(1 - \cos \varphi) + 16(1 - \cos 2\varphi) + 2,49(1 - \cos 3\varphi) + 1,98(1 - \cos 4\varphi).$$

График этой зависимости, приведенный на рис. 3, показывает, что торсионные энергии в минимумах не одинаковы. Их разность равна $5,75$ кДж/моль. В отличие от остальных случаев, максимумы кривой лежат при 80 и 280° , что является следствием существенного вклада в торсионный потенциал третьей гармоники ($2,49$ для ОН, по сравнению с $0,16$ для NH_2 и $0,4$ для SH [1]).

Как и следовало ожидать, при смещении начала отсчета вращения гидроксильной группы на 180° коэффициенты при нечетных гармониках меняют знак. При этом, естественно, меняется и положение максимумов, которые располагаются при 100 и 260° . Торсионный барьер, разделяющий предпочтительные конформации и отсчитанный от глобального минимума энергии, равен $35,55$ кДж/моль.

Из приведенных данных следует, что нечетные члены влияют как на относительную стабильность вышеуказанных конформаций, так и на величину барьера, разделяющего их. Поэтому в конформационных расчетах торсионный потенциал вращения ОН группы целесообразно использовать полностью в виде разложения по четырем гармоникам.

ԱՄԻՆՈ ԵՎ ՀԻԴՐՕՔՍԻ ԽՄՐԵՐԻ ՆԵՐՔԻՆ ՊՏՈՒՅՏՆԵՐԻ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼՆԵՐԸ ՑԻԿԼՈՂԵՔՍԵՆՈՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ

Ա. Վ. ՄԵԻՔԱՐՅԱՆ, Ի. Ե. ՄԱԼՅԱՆ, Վ. Յ. ՄՈՐՈՁՈՎ, Դ. Ա. ՀԱՅՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Առաջարկված են տեղակայված ցիկլոհեքսենոններում C-N և C-O կապերի շուրջը ներքին պտույտները նկարագրող էմպիրիկ պոտենցիալ ֆունկցիաներ:

Այդ ֆունկցիաների բնութագրական մեծությունները հաշվված են 3-ամինո- և 3-հիդրօքսիցիկլոհեքսենոնների քվանտաքիմիական հաշվարկների միջոցով:

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

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

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

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

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

УДК 541.095

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИАЦЕТИЛЕНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА

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

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

Поступило 26 IV 1988

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

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 12.

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

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

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

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

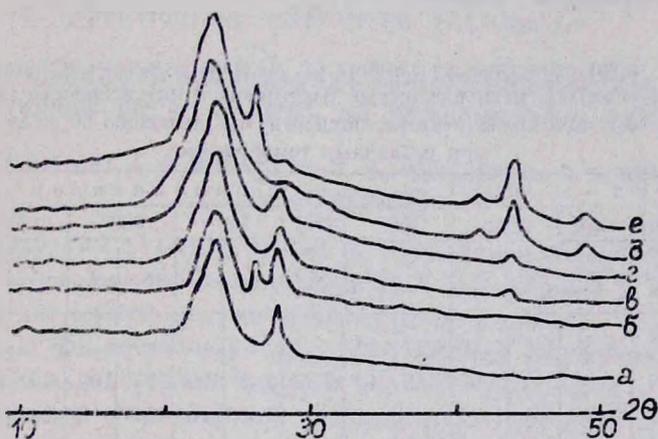


Рис. Дифрактограммы поликристаллических образцов полиацетилена, подвергнутых давлению (P , кбар) в сочетании с деформацией сдвига (θ): а) $P=9$, $\theta=0$; б) $P=5$, $\theta=0$, H_2O ; в) $P=17$, $\theta=5$; г) $P=17$, $\theta=10$; д) $P=17$, $\theta=30$; е) $P=17$, $\theta=100$.

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

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

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

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

Таблица

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

Графит				Алмаз		Полиацетилен											
гекс.		ромбоэдр.		гекс.		150°		400°		700°		900°		1200°		1400°	
hkl	d	hkl	d	hkl	d	d	J	d	J	d	J	d	J	d	J	d	J
002	3,37	003	3,35	100	2,18	3,71	100										
100	2,13	101	2,09	002	2,06	3,39	43	3,37	3,36	100	3,35	100	3,37	101	3,36	100	
101	2,04	012	1,96	101	1,93				2,04	15	2,09	8	2,18	2	2,19	1	
102	1,80	106	1,67	102	1,0				1,98	10	1,98	10	2,10	3	2,10	1	
004	1,68	0,15	1,47						1,67	12	1,81	15	2,04	2	2,04	3	
103	1,54												1,98	11	1,98	5	
													1,81	5	1,81	3	
													1,68	7	1,68	14	
													1,50	1			
													1,47	1			

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

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

Экспериментальная часть

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

ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻՍԻ ԲԱՐՁՐ ՃՆՇՄԱՆ ԵՎ ԴԵՖՈՐՄԱՑԻԱՅԻ ՇԵՂՄԱՆ ՏԱԿ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Է. Բ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ, Ա. Ս. ՎԱՀԱՆՍԱՐՅԱՆ, Ա. Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ
Լ Ա. Ա. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ

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

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

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

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

Л И Т Е Р А Т У Р А

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

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

УДК 541.138:542.952

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

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 X 1988

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

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

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

сим. триазин (ТГТ)—вода, интенсификация процесса и изучение физико-механических характеристик полученных ПП.

Показано, что при электролизе в гальваностатическом и потенциостатическом режимах системы АК—ТГТ—вода—персульфат калия (ПК) на стальном электроде образуются равномерные ПП трехмерного строения. В данном случае потенциостатический режим не имел преимуществ перед гальваностатическим, поэтому оказалось целесообразным дальнейшие исследования проводить в гальваностатическом режиме электролиза. В ИК спектрах полученных пленок обнаружена серия полос поглощения в областях $1500\text{--}1600$ и 1380 см^{-1} , характерных для валентных колебаний триазинового цикла, $3500\text{--}3600$ и $2500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ —для ОН-группы, $1710, 1720\text{ см}^{-1}$ —для $\text{C}=\text{O}$ -группы, а также 1460 и 1470 см^{-1} —для —CH_2 -группы.

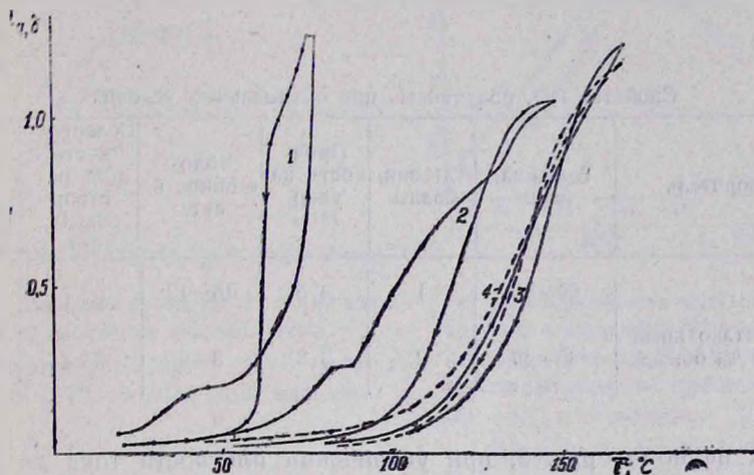


Рис. 1. Повторно-циклическая температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (↑ — нагрев, ↓ — охлаждение). Циклы сняты с промежутком времени 24 ч.

В ходе исследования повторно-циклической зависимости угла диэлектрических потерь от температуры обнаружено сильное влияние остаточной влаги на положение ветви дипольно-сегментальных потерь (рис. 1, циклы 1—4). При этом фактически в ходе термообработки из полимера удаляется влага, приводящая к пластифицирующему эффекту, и усиливается взаимодействие карбоксильных групп. Потеря влаги подтверждается также данными ИК спектров (уменьшение интенсивности полос поглощения ассоциированной воды в области $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) и данными ДТГ. Исходное эластичное ПП при термообработке до 170° (согласно ДТГ, выделение влаги продолжается до 275° , при этом потеря массы составляет 10%) приобретает хрупкость вследствие потери воды-пластификатора и образования дополнительных сшивок за счет водородных связей карбоксильных групп. Диэлектрические характеристики образца при этом стабилизируются на третьем цикле, в частности, $\text{tg } \delta_{2,0}$ снижается от 0,07 в исходном образце полимера до 0,028 в термообработанном, а область относительно низких диэлектрических потерь расширяется от 50 до 100° .

Соответственно температура стеклования полимера повышается с 50—60° (цикл 1) до 111—126° (цикл 3). Смещение цикла при повторных наблюдениях зависимости $\lg \delta - T$ следует отнести на счет поверхностного удаления влаги (разница в прямом и обратном ходе ветвей цикла) и последующего изменения характеристик образца (смещение цикла) в результате перераспределения влаги из глубинных слоев. При анодной поляризации происходит растворение стального анода с образованием Fe^{2+} -ионов, которые с персульфат-ионом составляют окислительно-восстановительную иницирующую систему. Роль инициатора, приводящего к образованию полимерного покрытия на аноде, выполняют сульфатные анион-радикалы. Поскольку эти реакции протекают в приэлектродном слое при адсорбции мономеров [3], происходит полимеризация с образованием прочно сцепленного покрытия (табл.).

Таблица

Свойства ПП, полученных при оптимальных условиях

Растворитель	Толщина, мкм	Адгезия, баллы	Прочность на удар, Н·м	Водостойкость, сут.	Солеустойкость (3% раствор NaCl), сут.	Стойкость в орг. растворе, сут.
вода	60—70	1	4,5	10—12	5—7	15—19
водно-метанольный (50:50) % об.	40—45	2	3,8	8—9	3—4	12—14

Как видно из рис. 2, при увеличении плотности тока до $10 \text{ A}/\text{м}^2$ как масса, так и толщина покрытий возрастают, при дальнейшем увеличении ($j > 10 \text{ A}/\text{м}^2$) оба параметра снижаются, при этом ухудшается качество покрытий из-за наплывов. Это объясняется тем, что при увеличении плотности тока скорость образования ион-радикалов резко увеличивается, часть радикалов уходит с поверхности в раствор и там начинается процесс полимеризации, а для получения качественного ПП процесс должен ограничиваться только полимеризацией на поверхности. Влияние концентрации инициатора на массу ПП представлено на рис. 3 (кр. 2). Оптимальная концентрация ПК равна 0,07 масс.%. При увеличении концентрации выше указанной возрастает скорость полимеризации и начинает действовать солевой эффект [4]. Оба фактора благоприятствуют росту макромолекул в объеме. При увеличении времени до 60 с масса ПП линейно возрастает, после чего наступает насыщение (рис. 3, кр. 1). Такое явление объясняется тем, что поверхность металла полностью блокируется полимером, затрудняя дальнейший рост. Известно, что на электрохимическую реакцию инициирования и топологию полимеризации может влиять также природа растворителя [5]. В этой связи нами исследовано влияние метанола на массу полученного на аноде ПП. Как видно из рис. 4, при увеличении содержания метанола в смешанном растворителе масса закономерно падает, что, по-видимому, объясняет-

ся образованием продукта окисления метанола—муравьиного альдегида, ингибирующего полимеризацию [4], а также конкуренцией метанола с мономером в адсорбционных процессах. Следует отметить, что при добавлении метанола с уменьшением массы ухудшается и адгезия ПП. Показано, что скорость образования ПП на поверхности стального анода возрастает с увеличением концентрации мономеров. Оптимальной концентрацией основного мономера АК является 3—3,5 моль/л. При дальнейшем повышении концентрации мономеров увеличения роста скорости не наблюдается.

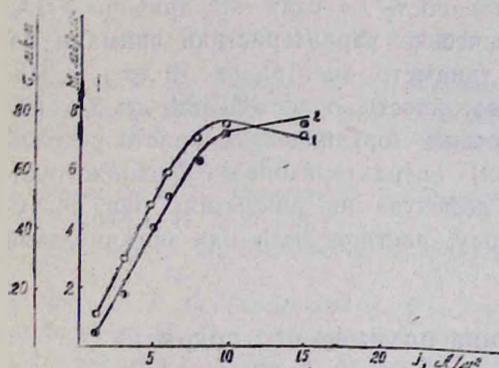


Рис. 2. Зависимость массы (1) и толщины (2) ПП от плотности анодного тока, $\tau_{\text{эл.}} = 60$ с. Состав раствора в воде (моль/л), АК—3, ТГГТ—0,1, ПК—0,07 масс. %.

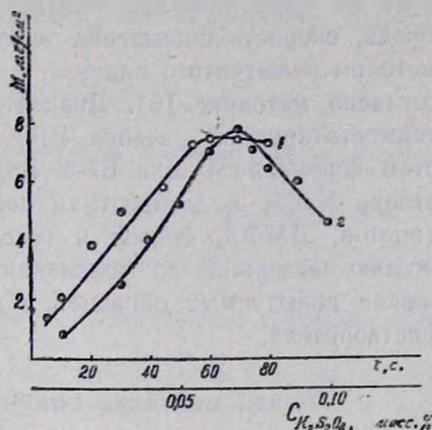


Рис. 3. Зависимость массы ПП от времени электролиза (1) и от концентрации персульфата калия при продолжительности процесса 60 с. (2). $C_{\text{АК}} = 3$ моль/л, $C_{\text{ТГГТ}} = 0,1$ моль/л, $j = 10$ А/м².

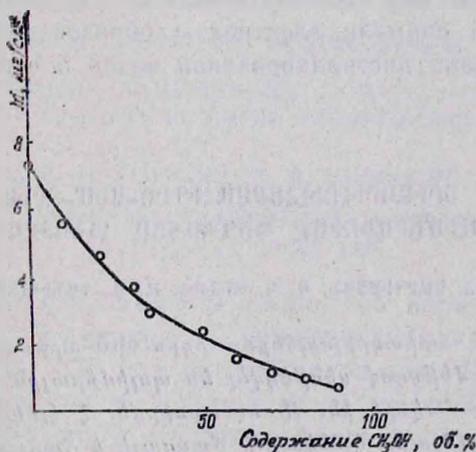


Рис. 4. Зависимость массы ПП от состава водно-метанольного раствора. $j = 10$ А/м², $\tau_{\text{эл.}} = 60$ с. $C_{\text{АК}} = 3$ моль/л, $C_{\text{ТГГТ}} = 0,1$ моль/л, ПК—0,07 масс. %.

Экспериментальная часть

В качестве источника питания использовали гальваностат ТЕС-23, для регистрации потенциалов—потенциостат марки П-5827М. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1. Толщину покрытий определяли микрометрическим (марки ИЧ 10МН) и магнитным (ИТП-1) методами. ИК спектры полимеров снимали на спектрометре «Спекорд UV-VIS», используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг. ТГА пленок проводили на воздухе на дериватографе «МОМ» (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей, скорость повышения температуры $5^{\circ}/мин$. Адгезию определяли методом решетчатого надреза, а прочность на удар—на приборе У-1А, согласно методике [6]. Диэлектрические характеристики снимали на термостатируемой ячейке ЯД-4 (диаметр электродов 10 мм) с мостом переменного тока Е7-4. Водостойкость, солестойкость (в 3% растворе NaCl) и стойкость к действию органических растворителей (ацетон, ДМФА, бензол и гексан) характеризовали продолжительностью выдержки до появления дефектов на покрытиях при погружении испытуемых образцов в воду, раствор соли или органический растворитель.

Общая методика получения полимерного покрытия

Электролиз водного раствора АК, ТГГТ проводили в стеклянной электролитической ячейке емкостью 50 мл при 20° . В качестве анода использовали пластину из стали-3 площадью $8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, а в качестве катода—стеклоуглеродные или платиновые пластины. Стальные пластины перед употреблением зашкуривали, обезжиривали ацетоном или эфиром и тщательно промывали дистиллированной водой. Параметры процесса приведены под соответствующими рисунками. После окончания электролиза снимали электрод с образовавшимся покрытием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы.

**ԱԿՐԻԼԱԹՔՎԻ ԵՎ ՏՐԻԱԿՐԻԼՈՒԼԶԵՔՍԱԶԻԴԻՐՈՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ԱՆՈՒԱՑԻՆ
ՀԱՄԱՊՈՒԽԵՐԱՑՈՒՄԸ ՊՈՂՊԱՏՅԱ ԷԼԵԿՏՐՈԴ ՎՐԱ**

Կ. Ս. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Կ. ՊԵՏՈՎ, Ա. Ա. ԴԱՆԻՆՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ակրիլաթքվի և տրիակրիլոիլհեքսահիդրո-սիմ-տրիազինի հիման վրա էլեկտրաթմիական մեթոդով սինթեզվել են պոլիմերային ծածկույթներ պողպատյա էլեկտրոդի մակերեսին: Ուսումնասիրվել է էլեկտրոլիզի հիմնական գործոնների ազդեցությունը ծածկույթի մասսայի և հաստության վրա: Որոշված են ծածկույթի ստացման օպտիմալ պայմանները: Բերված են ստացված ծածկույթների ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունները:

COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID AND TRIACRYLOYLHEXAHYDRO-s-TRIAZINE ON STEEL ANODE

K. S. MARGARIAN, S. H. SARGSIAN, V. K. PYZHOV,
A. A. DANIELIAN and G. M. POGHOSSIAN

A cross-linked polymeric coating has been obtained by the method of electro-initiated copolymerization of acrylic acid and triacryloylhexahydro-s-triazine on steel anode. The influence of the main factors of electrolysis on thickness as well as on characteristic weight has been studied. Physical and mechanical characteristics of the polymeric coatings are given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Мышленникова В. А. — Электрохимические полимерные покрытия. Л., Химия, 1982, 126 с.
2. Безуглый В. Д., Алексеева Т. А., Шаповал В. А. — Электросинтез мономеров. М., Наука, 1980, с. 183.
3. Маргарян К. С., Саргсян С. А., Погосян Г. М., Васильев Ю. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 511.
4. Ковальчук Е. П., Миркин Л. А., Лаврищев Л. П. — ЛКМ и их применение, 1980, № 2, с. 15.
5. Шаповал Г. С., Городыский А. В. — Усп. хим., 1973, т. 42, № 5, с. 854.
6. Кирикина М. И. — Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1977, 240 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 1, стр. 57—59 (1990 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-ЦИАН- δ -ЛАКТОНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Р. И. ГЕЗАЛЯН, Р. А. МОВСИСЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

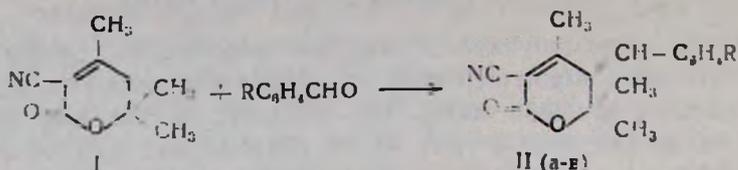
Поступило 30 XII 1988

В литературе опубликованы работы по исследованию конденсации непредельных γ -лактонов с ароматическими альдегидами с образованием арилиден- [1] или стирилбутенолидов [2]. Аналогичные реакции в ряду δ -лактонов практически не изучены. Описано взаимодействие валеролактона с этиловым эфиром муравьиной кислоты [3].

В настоящей работе изучена конденсация 3-циан-4,6,6-триметилдигидропирана-2 [4] с ароматическими альдегидами. Такая реакция представляется интересной потому, что некоторые производные 3-цианпиранов-2 являются ростостимуляторами высших растений.

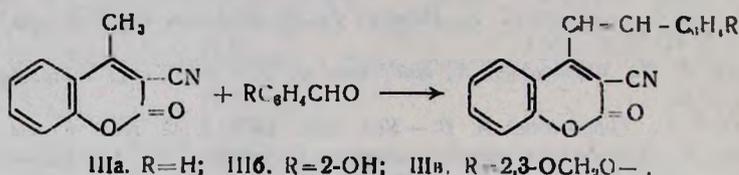
Следует учесть, что 3-циан-4-метилпираны-2 в реакции конденсации обладают двумя реакционными центрами и могут образовать

4-стирил- или 5-арилденпироны-2. Однако выяснилось, что конденсация протекает по метиленовой группе лактонного кольца с образованием соответствующих арилденпиронов-2 с выходами 70—80%.



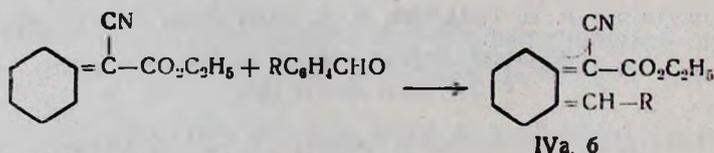
Ia. R=H; IIб. R=3-OCH₃, 4-OH; IIв. R=2,3-OCH₂-O-

Для определения возможности аналогичной реакции метильной группы при C₄, нами был введен в реакцию 3-циан-4-метилкумарин [6], в котором метиленовая группа при C₁₅ блокирована. Найдено, что это соединение в аналогичных условиях образует 4-стирил-3-цианкумарин с выходами 50—65%.



Полученные данные свидетельствуют о том, что для лактонов I направление реакции, приводящей к образованию 5-арилден-δ-лактонов II, является более предпочтительным, чем аналогичная реакция образования 4-стирил-δ-лактонов.

Нами была использована вышеуказанная закономерность для получения новых производных сорбиновой кислоты, учитывая их практическое применение [6]. Для реализации этой цели мы использовали легкодоступный этиловый эфир циклогексилиденуксусной кислоты, ациклического аналога непредельных лактонов I. Как и предполагалось, конденсация этого эфира с ароматическими альдегидами приводит к производным сорбиновой кислоты по схеме:



IVa. R=H; IVб. R=2,3-OCH₂O-

Интересно отметить, что в аналогичных условиях моноарилденцикланоны димеризуются, а диарилденцикланоны присоединяют одну молекулу циклогексанона, т. е. в обоих случаях имеет место уплотнение по Михаэлю [7].

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin Elmer 12 В», рабочая частота 60 МГц. ИК спектры записаны на спектрофотометре «UR-20» в вазелиновом масле.

Общая методика получения замещенных δ -лактонов II—IV. К 10 мл раствора 0,05 г гидроокиси натрия в абсолютном этаноле добавляют 0,01 моля δ -лактона и 0,011 моля соответствующего альдегида. Смесь кипятят 3 ч с обратным холодильником, подкисляют разбавленным (1:1) раствором соляной кислоты, осадок фильтруют и перекристаллизовывают из спирта (таблица).

Замещенные δ -лактоны II—IV

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
IIa	61,5	192	76,20	6,27	5,71	75,86	5,98	5,53
IIб	70,2	180—182	68,41	6,04	4,90	68,20	5,73	4,68
IIв	74,5	188—190	73,58	5,59	4,45	73,19	5,81	4,74
IIIa	64,8	215—220	78,33	3,79	4,86	79,10	4,07	5,13
IIIб	51,1	210	74,90	3,55	4,53	74,73	3,84	4,84
IIIв	48,4	220—222	76,51	4,27	4,71	76,17	4,16	4,44
IVa	36,5	67—68	77,11	7,25	5,09	76,83	6,82	4,98
IVб	33,8	86—88	69,87	5,68	4,56	70,13	5,90	4,31

ИК спектры, ν , см^{-1} : 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1720 (CO лакт.), 2240 (CN), ПМР спектры (DMCO), δ , м. д.: 1,4 с (6H, 2CH_3); 3,06 с (3H, CH_3); 6,75—7,60 м (5H, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Челлар Н. С., Бабюкская Л. А., Игнатенко А. И., Каклюгина Т. Я. — Химия и химическая технология, Ереван, ЕГУ, 1983, № 2, с. 97.
2. Perjessy A., Avetissian A. A., Akhnazarian A. A., Melikian G. S. — Coll., 1989, v. 54, № 6, с. 1666.
3. Mazal S., Jonas J. — Материалы IX Симпозиума по химии гетероциклических соединений, Братислава, 1987, с. 236.
4. Аветисян А. А., Каспарян Б. К., Джанджапанян А. Н., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 5, с. 341.
5. Schroeder C. H., Link K. P. — J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1886.
6. Икрини М. А., Симонов В. Д. — Сорбиновая кислота и ее производные. М., Химия, 1977.
7. Тимеченко М. Н., Харченко В. Г. — ЖОХ, 1956, т. 29, № 6, с. 1909.

Перегонкой реакционной смеси получено 8,2 г (78,5%) бром(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 65—67°/6 мм, n_D^{20} 1,4420 [3]. М., определен- ный титрованием,—208. Вычислено М_р 205.

Спектр ПМР снят на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц, внешний стандарт TMS.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 9, с. 809.
2. Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 3, с. 246.
3. McCusker P. A., Bright J. H. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, № 10, p. 2261.

Г. Б. БАГДАСАРЯН
Е. А. САРКИЦОВА
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VII 1989

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ НЕКОТОРЫХ ЖУРНАЛОВ И СПРАВОЧНИКОВ

Армянский химический журнал	Арм. хим. ж.
Биохимия	Биохимия
Бюллетень изобретений	Бюлл. изобр.
Вестники государственных университетов, например, Ленинградского	Вест. ЛГУ
Высокомолекулярные соединения	ВМС
Доклады Академии наук СССР	ДАН СССР
Доклады Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР	ДАН АрмССР
Журнал аналитической химии	ЖАХ
Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Мен- делеева	ЖВХО
Журнал неорганической химии	ЖНХ
Журнал общей химии	ЖОХ
Журнал органической химии	ЖОрХ
Журнал прикладной спектроскопии	ЖПС
Журнал прикладной химии	ЖПХ
Журнал Русского физико-химического общества	ЖРФХО, ЖРХО
Журнал структурной химии	ЖСХ
Журнал физической химии	ЖФХ
Журнал химической промышленности	Ж. хим. пром.
Заводская лаборатория	Зав. лаб.
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	Изв. АН СССР, ОХН
Известия Академий наук союзных республик, например, Армянской ССР, серия химическая	Изв. АН АрмССР, сер. хим.
Известия вузов, серия химия и химическая технология	Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.
Каучук и резина	Каучук и резина
Кипетика и катализ	Кин. и кат.
Коллоидный журнал	Колл. ж.
Нефтехимия	Нефтехимия
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.
Теоретическая и экспериментальная химия	ТЭХ
Успехи химии	Усп. хим.

Ученые записки государственных университетов, например, Ереванского

Фармакология и токсикология

Химико-фармацевтический журнал

Химическая промышленность

Химия гетероциклических соединений

Химия природных соединений

Химия в сельском хозяйстве

Экспериментальная и клиническая медицина АН АрмССР

Электрохимия

Accounts of chemical Research

Acta Chemica Scandinavica

Acta chimica academiae scientiarum Hungaricae

Acta Crystallographica

Analitica Chimica Acta

Analytical Chemistry

Angewandte Chemie

Angewandte Chemie, International Edition

Annalen der Chemie (Justus Liebig's Annalen der Chemie)

Annales de chimie (Paris)

Annali di chimica (Rome)

Arkiv for Kemi

Australian Journal of Chemistry

Beilstein's Handbuch der organischen Chemie

Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft (до 1974 г)

Biochemical Journal

Biochemische Zeitschrift

Biochemistry

Bulletin de la société chimique de France

Bulletin des Sociétés chimiques Belges

Bulletin of the Chemical Society of Japan

Canadian Journal of Chemistry

Chemical Abstracts

Chemical Communications

Chemical and Engineering News

Chemical Reviews

Chemicke Zvesty

Chemicker Zeitung

Chemicki listy

Chemische Berichte

Chemisches Zentralblatt

Chemistry and Industry

Chemistry Letters

Chimie analytique

Collection of 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

Inorganic Chemistry

Journal of the American Chemical Society

Уч. зап. ЕГУ

Фарм. и токс.

Хим.-фарм. ж.

Хим. пром.

XГС

XПС

Химия в сельск.хоз-ве.

Экспер. и клин. мед.

Электрохимия

Accounts chem. Res.

Acta Chem. Scand.

Acta chim. acad. sci.

Hung.

Acta Cryst.

Anal. Chim. Acta

Anal. Chem.

Angew. Chem.

Angew. Chem. Int. Ed.

Lieb. Ann.

Ann. chim.

Ann. chim. (Rome)

Ark. Kemi

Austral. J. Chem.

Beilst.

Ber.

Biochem. J.

Biochem. Z.

Biochemistry

Bull. soc. chim. France

Bull. Soc. chim. Belg.

Bull. Chem. Soc. Japan

Can. J. Chem

C. A.

Chem. Commun.

Chem. Eng. News

Chem. Rev.

Chem. Zvesti

Chem. Ztg.

Chem. listy

Chem. Ber.

Zbl.

Chem. Ind.

Chem. Lett.

Chim. analyt.

Coll. Czech. Chem.

Commun.

C. r.

Gazz. chim. Ital

Helv. Chim. Acta

Indian J. Chem.

Ind. Eng. Chem.

Inorg. Chem.

J. Am. Chem. Soc.

Journal of Applied Chemistry	J. Appl. Chem.
Journal of Biological Chemistry	J. Biol. Chem.
Journal of Chemical Education	J. Chem. Educ.
Journal of Chemical Physics	J. Chem. Phys.
Journal of the Chemical Society (London)	J. Chem. Soc.
Journal de chimie physique et de physicochimie biologique	J. chim. phys.
Journal of the Electrochemical Society	J. Electrochem. Soc.
Journal of Heterocyclic Chemistry	J. Heterocycl. Chem.
Journal of the Indian Chemical Society	J. Indian Chem. Soc.
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry	J. Inorg. Nucl. Chem.
Journal of Molecular Spectroscopy	J. Mol. Spectr.
Journal of Organic Chemistry	J. Org. Chem.
Journal of Organometallic Chemistry	J. Organomet. Chem.
Journal of Physical Chemistry	J. Phys. Chem.
Journal of Polymer Science	J. Polym. Sci.
Journal für praktische Chemie	J. pr. Chem.
Justus Liebig's Annalen der Chemie	Lieb. Ann.
Makromolekulare Chemie	Makromol. Chem.
Monatshefte für Chemie	Monatsh. Chem.
Nature (London)	Nature
Naturwissenschaften	Naturwiss.
Nouveau Journal de Chimie	Nouv. J. Chim.
Organic Mass Spectrometry	OMS
Organic Magnetic Resonance	OMR
Organic Preparations and Procedures International	Org. Prep. Proc.
Proceedings of the Chemical Society	Proc. Chem. Soc.
Proceedings of the Royal Society (London)	Proc. Roy. Soc.
Pure and Applied Chemistry	Pure Appl. Chem.
Quarterly Reviews (London)	Quart. Rev.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	Rec. trav. chim.
Ročzniki Chemii	Ročzn. chem.
Spectrochimica acta	Spectrochim. acta
Tetrahedron	Tetrah.
Tetrahedron Letters	Tetrah. Lett.
Transactions of the Faraday Society	Trans. Far. Soc.
Zeitschrift für analytische Chemie	Z. analyt. Chem.
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie	Z. anorg. allg. Chem.
Zeitschrift für Chemie	Z. Chem.
Zeitschrift für Elektrochemie	Z. Elektrochem.
Zeitschrift für Naturforschung	Z. Naturforsch.
Zeitschrift für physikalische Chemie (DDR) (BDR)	Z. phys. Chem. (DDR) (BDR)
Zeitschrift für physiologische Chemie, Hoppe—Seylers	Z. physiol. Chem.

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

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. «Армянский химический журнал» публикует статьи, письма в редакцию и обзоры, посвященные вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии высокомолекулярных соединений и биологически активных веществ.

2. Представленные работы должны содержать новые, ранее не опубликованные данные. Статьи, материал которых лишь дополняет ранее опубликованные данные, в журнале не публикуются.

3. «Письма в редакцию» должны содержать изложение существенно новых результатов, имеющих широкую значимость и требующих закрепления приоритета. В «Письмах» нежелательно наличие таблиц и графического материала. Экспериментальные данные и ссылки на литературу приводятся только те, которые необходимы для подтверждения основного вывода авторов.

4. Авторы, желающие опубликовать обзорную работу, должны предварительно согласовать с редакцией её тематику, представив краткую аннотацию (1—2 с. машинописного текста). В научных обзорах желательно освещать темы, посвященные актуальным проблемам химии.

5. Как правило, объем оригинальной статьи не должен превышать 8 стр., обзорной—25 стр. (включая список литературы, таблицы, рисунки и подписи к ним), писем в редакцию—2 стр. машинописного текста.

6. Рукопись представляется в двух экземплярах (один из них—обязательно **первый**), подписанных всеми авторами, с приложением обычной документации, точного адреса и телефона лица, с которым следует вести переписку.

7. Текст статьи должен быть напечатан через два интервала. Заголовки не подчеркиваются. Формулы и буквенные обозначения следует четко вписывать черными чернилами или тушью. Сложные схемы реакций необходимо тщательно вычерчивать на отдельных листах.

Формулы и все обозначения четко вписываются от руки чернилами.

Если заглавные и строчные буквы одинаковы по начертанию, напр., V и v, Z и z, K и k, необходимо заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками, а строчные отметить двумя черточками сверху. Курсивные буквы надо подчеркивать волнистой линией, греческие буквы—красным карандашом, латинские—синим.

Индексы, показатели степеней и линии связей должны стоять точно на нужных местах и не вызывать ни малейшего сомнения при наборе.

8. Текст статьи должен начинаться с указания индекса УДК (сверху, справа). Затем печатается заглавие статьи (просим обратить внимание на максимальную информативность заголовка, полностью раскрывающего суть работы), ниже которого следует перечисление инициалов и фамилий авторов, полное название учреждения и города, дата поступления статьи. Далее следует краткая аннотация статьи, в которой должны быть изложены основные результаты работы (примерно полстраницы машинописного текста). Аннотация не должна содержать без пояснения термины и формулы, смысл которых может быть понят только из текста статьи; в конце аннотации указывается количество рисунков, таблиц и библиографических ссылок.

Ниже печатается описание и обсуждение результатов работы, экспериментальная часть, список литературы.

9. К статье на отдельных листах прилагаются английское и армянское резюме, отражающие основное содержание работы (~ на полстраницы машинописного текста). Следует обратить особое внимание на соответствие в написании инициалов и фамилий авторов в армянском и английском текстах.

10. Количество рисунков должно быть минимальным (не более четырех), не допускается дублирование материала в рисунках, таблицах и в тексте. Рисунки должны быть отчетливо и аккуратно выполнены черной тушью. Надписи на рисунках должны быть по возможности заменены арабскими цифрами, расшифровка которых дается в подписи к рисунку. Рекомендуется применение нескольких масштабных шкал для объединения различных кривых в один рисунок. На осях координат обязательно указываются откладываемые величины и единицы их измерения. Размер сложных рисунков должен быть не более 10×10 см, простых—4×5 см. Рисунки

и подписи к ним прилагаются в двух экземплярах в отдельном конверте, а в тексте на полях указывается место рисунка. На обороте каждого рисунка нужно указать фамилии авторов, название статьи и номер рисунка.

11. Все таблицы печатаются на отдельных листах. Каждая таблица должна иметь свой заголовок и порядковый номер, на который дается ссылка в тексте. Необходимо придерживаться следующего порядка чередования граф в таблицах: номер соединения (римскими цифрами без скобок); название соединения или радикала в общей формуле (структурные формулы в таблицах приводить не рекомендуется); выход, %; т. кип., °С/мм; т. пл., °С (в скобках указывается множитель для перекристаллизации); физико-химические константы—d, пр. анализ (N₂ найдено, %; C; H; и т. д., брутто-формула. Вычислено, %: C; H; и т. д.), молекулярная масса (M, найдено, вычислено), спектральные характеристики, т. пл. различных производных, °С.

Все вновь полученные соединения должны быть названы. Формулы или названия соединений, часто упоминающиеся в тексте, нумеруются римскими цифрами, которые и используются в дальнейшем (без скобок) вместо полного названия или формулы, но с вспомогательным словом (например, «кетон IX»).

Использование различных номенклатур в публикуемых работах не допускается. Рекомендуется пользоваться номенклатурой ИЮПАК (см. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М., ВИНТИ, 1979, т. 2).

12. Спектроскопические данные рекомендуется оформлять следующим образом:

а) На спектрограммах электронных спектров по нижней оси абсцисс откладываются длины волны (в нм) в возрастающем порядке, слева направо; по верхней оси абсцисс могут быть даны, кроме того, волновые числа (в см⁻¹). По оси ординат слева откладывается логарифм коэффициента молярной экстинкции, в случае необходимости—коэффициент молярной экстинкции. В тексте и таблицах положения экстремумов обозначаются λ_{\max} и λ_{\min} (в нм).

б) При изображении инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния света на нижней оси абсцисс откладываются волновые числа (в см⁻¹, в нисходящем порядке слева направо) или частоты в соответствии со шкалой спектрометра; по верхней оси абсцисс могут быть даны длины волны (в мкм). По оси ординат слева дается пропускание, %, либо оптическая плотность (для ИК спектров) или интенсивность (для КРС спектров).

в) На спектрограммах ЯМР приводятся по оси абсцисс миллионные доли поля (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 δ , например: δ 5.24 м (2H). Химические сдвиги ядер ¹³C, ³¹P и другие приводятся в соответствии с рекомендациями ИЮПАК (сдвиг в слабое поле обозначают +, в сильное — со знаком —), например: δ_C 115 м, д., δ_P — 24 м, д.

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

д) Данные рентгеноструктурного анализа представляются в виде рисунков и таблиц. Рекомендуется приводить лишь данные для части молекулы, представляющей интерес в связи с химическим исследованием.

13. Физические константы, спектральные и аналитические характеристики, а также выходы синтезированных веществ следует обобщать в таблицах. Для отдельных соединений эти данные приводятся в «Экспериментальной части» по следующей форме: «Получают 2.7 г (44%) соединения V, т. кип. 142°/3 мм; n_D^{20} 1.5126; d_4^{20} 0.8534. R_f 0.41 (спирт-эфир, 5:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=N), 3200—3400 (O—H). УФ спектр (спирт), λ_{\max} , нм (lg ϵ): 250 (2, 8). Спектр ПМР (CD₃OD), δ , м. д.: 7.35 д (1H, CH=N, J=6,7), 6.3 м (1H, CH=C), 4.1 с (2H, Ag. CH₂N). Найдено, %: C 77.38; H 8.81; N 6.45; OH 8.8. M 199. C₁₂H₂₁NO. Вычислено, %: C 77.25; H 9.00; N 6.35; OH 8.8; M 195. Пикрат, т. пл. 149° (этанол-эфир). Найдено, %: N 12.80. C₅H₅N · C₆H₅N₃O₇. Вычислено, %: N 12.55.

В брутто-формулах на первом месте приводится углерод, на втором—водород; символы остальных элементов располагаются в алфавитном порядке. Брутто-формулы гидроклоридов, пикратов и аналогичных аддуктов записываются в виде $C_5H_5N \cdot HCl$; $C_5H_5N \cdot C_6H_3N$ и т. д.

В экспериментальной части 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.

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

14. Размерность единиц дается в соответствии с международной системой единиц СИ: г, кг, мг; см, мкм (микрометр, микрон); нм (нанометр, миллимикрон), нк (пикометр) Å (ангстрем); с (секунда), мин, ч (час); Гц (герц), МГц (мегагерц); Э (эрстед), Гс (гаусс), В (вольт), эВ (электронвольт), А (ампер), Ом, Па (паскаль), МПа (мегапаскаль), гПа (гектапаскаль), Дж (джоуль), К (кельвин), °С (градус Цельсия).

Используются следующие сокращения: моль, г-ат, г-экв. н (нормальный), г/см³, г/л, г-экв/л, М (молекулярная масса).

Можно применять в формулах следующие условные обозначения: алкил—Alk, арил—Ar, гетерил—Het, галоген—Hlg, CH_3 —Me, C_2H_5 —Et, C_3H_7 —Pr (*i*-Pr), C_4H_9 —Bu (соответственно: *s*-Bu, *i*-Bu, *t*-Bu), C_6H_5 —Ph, CH_3CO —Ac, мезитил—Ms, тозил—Ts.

15. Цитируемая литература должна быть пронумерована строго в порядке упоминания в тексте и приводится в квадратных скобках, например [15]. Все ссылки даются в оригинальном написании. Ссылается на неопубликованные работы не разрешается (См. образец оформления списка литературы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Журналы—фамилии и инициалы всех авторов, сокращ. название журнала, год, том, номер, страница.

а) Шаврыгина О. А., Максим С. М.—Хим.—фарм. ж., 1970, т. 4, № 3, с. 24.

б) Bates H. A., Deng Ping Nan—J. Org. Chem., 1983, v. 48, № 24, p. 1163.

2. Книги—фамилии и инициалы всех авторов, полное название книги, место издания, издательство, год, страница, фамилии редакторов книг приводятся после их названий.

а) Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.—Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., Мир, 1969, т. 2, с. 193.

б) Внутреннее вращение молекул/под ред. В. Дж. Орвилли-Томаса. М., Мир, 1977, с. 69.

в) Сборники—Мюллер Р. Л.—Химия твердого тела. Л., ЛГУ, 1965, с. 15.

3. Авторефераты диссертаций—фамилия, инициалы автора, название диссертации, степень, город, год, страница.

Айрапетян А. Қ.—Синтез и пути применения смешанных аллилизотиоциануратов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1982, 23 ф.

4. Патенты—с обязательной ссылкой на реферативный журнал или Chemical Abstracts. В ссылках на авторское свидетельство СССР необходимо указать публикацию в Бюллетене изобретений.

а Пат. 2697089 (1954), США/фамилии...—С. А., 1955, 14027.

б. Пат. 23129 (1962), ГДР/фамилии...—РЖХ, 1963, 411 119П.

в. Авт. свид. 186486 (1966), СССР/Дегутис Ю. А., Барскаускас В. П.—Бюлл. изобр., 1966, № 19.

16. 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.

17. Не принятые к опубликованию статьи авторам не возвращаются.

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

Напоминаем, что с 1 января 1980 года в СССР изъятые следующие ранее широко применявшиеся единицы; приводим таблицу соотношения этих единиц с единицами СИ:

1 А = 10^{-10} м (точно) = 0,1 нм (точно);

1 мм вод. ст. = 9,80665 Па (точно);

1 мм рт. ст. = 133,322 Па = 1,33322 гПа;

1 кал = 4,1868 Дж (точно);

1 кал (термохимическая) = 4,1840 Дж;

1 Р (рентген) = $2,58 \cdot 10^{-4}$ Кл/кг (точно) = 0,258 мКл/кг;

1 атм. (атмосфера физ.) = 101,325 кПа;

1 литр-атмосфера (л. атм.) = 101,325 Дж.