



Структура	Теплота образования (реакций), кДж/моль					
	$\Delta H_f(I)$	$\Delta H_f(II)$	$\Delta H_f(III)$	$\Delta H_f(IV)$	$\Delta H_f(V)$	$\Delta H_f(VI)$
а	-375,8	409,1	409,1	-	428,8	428,8
б	-394,2	389,1	393,1	479,2	517,8	518,2
в	-394,9	391,1	401,3	435,4	442,4	434,8

Результаты расчетов показывают, что оксониевые ионы Пав, более стабильны, чем III а-в. Введение заместителей в четвертое положение уменьшает стабильность оксониевых ионов. Алкоксикорбсниеые ионы VI б-в более стабильны, чем соответствующие V б-в, т.е. более вероятен разрыв 0(1)-C(2) связи. Алкоксикорбсниеые ионы IV б-в по теплотам образования стабильнее V-VI а-в.

На основании этого можно предположить, что механизм-катализируемых реакций не симметрично замещенных 1,3-диоксанов включает в себя дополнительное направление связанное с разрывом связей 0(3)-C(4).

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ГИДРОЛИЗА ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСАНОВ И ИНДЕКСЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Н.М.Сигаева

Механизм гидролиза 4- и 4,4-дизамещенных 1,3-диоксанов до настоящего времени являются дискуссионными. Одни авторы утверждают, что раскрытие цикла происходит как по связям 0(1)-C(2), 0(3)-C(2), так и 0(3)-C(4), другие считают, что связь 0(3)-C(4) не затрагивается. Различия в механизме определяются электронным и пространственным строением оксониевых и алкоксикарбсниеых ионов этих соединений. Единственной возможностью оценки строения таких интермедиантов в настоящее время, являются квантово-химические расчеты.

длина связей, Å									
C(2)-O(3)	1.41	1.41	1.40	1.48	1.50	1.49	1.38	1.37	1.37
C(2)-O(1)	1.41	1.41	1.40	1.38	1.38	1.37	1.48	1.48	1.48
C(4)-O(3)	1.41	1.41	1.42	1.43	1.48	1.49	1.44	1.42	1.43
C(6)-O(1)	1.41	1.41	1.40	1.44	1.42	1.42	1.43	1.46	1.46
порядок связи									
C(2)-O(1)	0.94	0.94	0.95	1.06	1.06	0.72	0.68	0.68	0.70
C(2)-O(3)	0.94	0.95	0.95	0.69	0.70	-	1.05	1.07	1.06
C(3)-C(4)	0.96	0.95	0.94	0.81	0.79	-	0.90	0.91	1.86

По расчетам порядков и длин связей можно предположить направления разрыва: при атоме на 0(1) увеличивается связь 0(1)-C(2) на 0,07 Å и 0(1)-C(6) на 0,02-0,03 Å и соответственное уменьшение порядков связи. При атоме на 0(3) - наблюдается увеличение 0(3)-C(2) на 0,07 - 0,09 Å и C(4)-O(3) на 0,02-0,07 Å и соответственное уменьшение порядков связи. Разрыв связи 0(1)-C(6) не наблюдается, т.к. при этом образуется не стабильный ион C другой стороны, порядок связи 0(3)-C(4) выше, т.е. разрыв связи 0(3)-C(4) может наблюдаться в жестких условиях.

ОПТИМИЗАЦИЯ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ, НАПЛАВЛЕННЫХ ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ, ПРИ ГРАВИТАЦИОННОЙ ПОДАЧЕ ПОРОШКА

Л.И.Савенок, В.А.Курочкин

При восстановлении деталей плазменной наплавкой важное значение имеет изучение зависимости качества наплавляемых поверхностей от способа подачи порошка.

Цель настоящих исследований - определить качество наплавки при различных скоростях подачи и разных точках введения порошка в зону плазмы и установить режимы питания, при которых достигаются оптимальные параметры качества покрытий.

Исследования проводились на установке для плазменной сварки УПС-301, оборудованной порошковым питателем гравитационного типа. Наплавка велась стандартным порошком ПР-Н80Х13С2Р с диаметром частиц 40-100 мкм, при неизменных энергетических характеристиках