

SUBSTITUTION (EXCHANGE) REACTIONS DURING THE
CATIONIC COPOLYMERIZATION.
THE COPOLYMERIZATION OF α, p -DIMETHYLSTYRENE
WITH m -NITROBENZALDEHYDE

A. A. DURGARIAN and Zh. N. TERLEMEZIAN

The copolymerization of α, p -dimethylstyrene with m -nitrobenzaldehyde in the presence of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ at 50°C in nitrobenzene and chlorobenzene has been studied.

It has been found that the solvent has no influence upon the composition of the copolymer.

The copolymerization reaction mechanism of α -methyl and α, p -dimethylstyrenes with m -nitrobenzaldehyde has been discussed. The copolymerization constants have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, ВМС, А13, 1755 (1971).
2. А. А. Дургарян, ВМС, Б9, 182 (1967).
3. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, ВМС, Б22, 250 (1980).
4. S. Vywater, J. Polymer Sci., 26, 259 (1957).
5. M. Izu, K. F. O'Driscoll, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1687 (1970).
6. L. A. Brooks, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1295 (1944).
7. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 26, 429 (1973).
8. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 35, 509 (1982).
9. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 303.
10. С. Вайбель. Идентификация органических соединений, ИЛ, М., 1957, стр. 287.

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 616—622 (1982 г.)

УДК 543.544.25/45

РАЗДЕЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ
 C_{10} — C_{16} , C_{17} — C_{20} И СООТВЕТСТВУЮЩИХ СВОБОДНЫХ
КИСЛОТ МЕТОДОМ ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ И
ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Р. С. МИРЗОЯН, В. П. КУКОЛЕВ, В. Е. БАДАЛЯН,
Р. А. ПЕТРОСЯН, А. Л. МКРТЧЯН и Д. Г. ДОЛУНЦ

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 20 V 1980

Показано, что на носителях хромосорб Р и цветохром-1К происходит разрешимое разделение сложных метиловых эфиров кислот C_{10} — C_{16} и C_{17} — C_{20} . Лучшее разделение имеет место при использовании цветохрома-1К. На носителях хроматон N-AW и цветохром-1К происходит удовлетворительное разделение смесей монокарбоновых кислот C_{10} — C_{16} и C_{17} — C_{20} .

Рис. 2, табл. 4, библ. ссылок 12.

Ранее [1,2] были изучены некоторые хроматографические характеристики цветохрома с целью применения в газовой хроматографии. В

настоящей работе цветохром-1К и хромосорб Р исследованы как адсорбенты—разделители сложных метиловых эфиров жирных кислот C_{10} — C_{16} и C_{17} — C_{20} .

Газо-адсорбционное (ГАХ) и газо-жидкостное (ГЖХ) хроматографирование проводили на приборе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности, колонки $1\text{ м} \times 4\text{ мм}$ и $1,4\text{ м} \times 4\text{ мм}$ на хромосорбе Р, фракции 0,25—0,317 мм на цветохроме-1К, фракции 0,315—0,46 мм на хроматоце N-AW, DMCS, фракции 0,20—0,25 мм с применением полиэтиленгликольадипината (ПЭГА) в качестве неподвижной жидкой фазы (НЖФ). Т. кол. 190—210°, т. дет. 250°, т. исп. 285—320°, скорость газаносителя (водорода) 20—50 мл/мин.

Метиловые эфиры кислот C_{10} — C_{20} получены метилированием жирных кислот и идентифицированы переэтерифицированием кислот, а также введением в образец индивидуального соединения—метилового эфира стеариновой кислоты [9—11].

Таблица 1

Хроматографические характеристики метиловых эфиров кислот C_{10} — C_{16} , полученные на носителях цветохром-1К, хромосорб Р

Кислота	Относит. время удерж. мет. эфиров (по отношению к метилстеарату), τ		$t_{\text{макс.}}$, с		Кр		As		H, мм	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Нонадециловая	1,46	1,49	1000	995	1,68	1,2	0,57	1,2	1,81	2,4
Стеариновая	1,0	1,0	685	670	1,3	0,92	1,17	1,25	4,24	6,24
Маргариновая	0,62	0,65	425	435	1,36	1,1	1,19	1,56	4,58	4,4
Пальмитиновая	0,39	0,43	268	290	1,03	1,07	0,91	1,25	4,92	5,0
Пентадециловая	0,25	0,29	172	195	0,71	0,90	1,14	1,34	4,0	4,1
Миристиновая	0,17	0,21	115	140	0,78	1,52	1,92	2,10	3,65	2,83
Тридециловая	0,13	0,15	92	100	1,66	1,06	1,0	0,83	0,26	0,24
Лауриновая	0,11	0,12	72	78	0,94	0,9	1,01	1,0	2,0	2,4
Ундециловая	0,08	0,09	56	60	1,08	1,0	0,85	0,75	1,39	2,0
Каприновая	0,06	0,06	43	42	—	—	1,0	1,0	1,07	1,33

Примечание: Кр—критерий разделяемости, ВЭТТ (H)—высота теоретической тарелки, As—адсорбционная активность носителя.

Возможность разложения метиловых эфиров монокарбоновых кислот проверялась в процессе ГЖХ с использованием НЖФ ПЭГА 20 вес. % от массы твердых носителей. Оценка хроматографической эффективности диатомитовых носителей при оптимальном варианте (ГАХ) проводилась по всем пикам смеси сложных метиловых эфиров, по которым вычислялись As, τ, ВЭТТ (H) и Кр. Результаты сведены в табл. 1, 2 и иллюстрируются на рис. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что анализируемые компоненты элюируются в порядке возрастания их температур кипения в гомологическом ряду сложных метиловых эфиров монокарбоновых кислот. Низкая адсорбционная активность и эффективное

разделение при стандартной дозировке пробы имеют место при использовании носителя цветохром-1К с одновременным отсутствием каталитической активности испытываемых носителей по отношению к ретентивности адсорбатов. Это хорошо согласуется с данными ГЖХ с наложением адсорбатов. Это хорошо согласуется с данными ГЖХ с наложением НЖФ ПЭГА 20 вес. % от массы носителя. Наряду с этим полагается, что в аналогичных условиях с увеличением времени удерживания анализируемых компонентов пик эфиров становятся размытыми.

Таблица 2

Хроматографические характеристики метиловых эфиров кислот $C_{17}-C_{20}$, полученные на цветохроме-1К

Кислота	τ	$t_{\text{макс}}, c$	Kp	As	H, мм
Арахидиновая	2,42	1575	1,09	—	—
Нонадециловая	1,56	1015	1,16	—	—
Стеариновая	1,0	652	1,17	1,20	4,07
Мargarиновая	0,63	410	1,22	1,17	4,60
Пальмитиновая	0,40	260	1,09	1,04	4,3
Пентадециловая	0,27	173	0,98	1,16	4,24
Миристиновая	0,16	120	1,0	0,59	4,07
Тридециловая	0,13	85	1,08	1,2	3,89
Лауриновая	0,1	63	0,96	1,0	0,6
Ундециловая	0,08	50	0,62	1,2	0,5
Каприновая	0,06	40	—	1,0	0,7
Пеларгоновая	0,05	35	—	—	—

При сравнении времен анализа ($t_{\text{макс}}$) оказалось, что для прояснения всех компонентов методом ГЖХ на хромсорбе Р и цветохроме-1 требуется 995 и 1000с, соответственно (рис. 1).

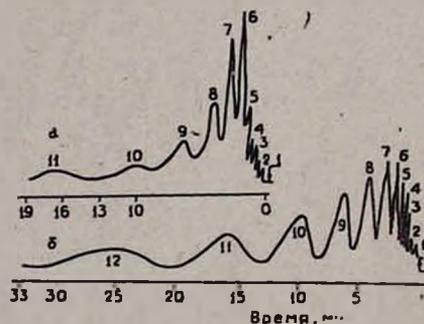


Рис. 1, а. Хроматограмма разделения на носителе цветохром-1К метиловых эфиров жирных кислот $C_{10}-C_{16}$: 1 — пеларгоновой, 2 — каприновой, 3 — ундециловой, 4 — лауриновой, 5 — тридециловой, 6 — миристиновой, 7 — пентадециловой, 8 — пальмитиновой, 9 — маргариновой, 10 — стеариновой, 11 — нонадециловой. Объем пробы (q) 4 мкл, газ-носитель—водород.

б. Хроматограмма разделения на носителе цветохром-1К метиловых эфиров жирных кислот $C_{17}-C_{20}$: 1 — пеларгоновой, 2 — каприновой, 3 — ундециловой, 4 — лауриновой, 5 — тридециловой, 6 — миристиновой, 7 — пентадециловой, 8 — пальмитиновой, 9 — маргариновой, 10 — стеариновой, 11 — нонадециловой, 12 — арахидиновой. Объем пробы (q) 4 мкл, газ-носитель—водород.

Хроматографирование метиловых эфиров кислот C_{17} — C_{20} с использованием цветохрома-1К (рис 1) показало, что с увеличением числа углеродных атомов в цепи происходит более селективное, но менее эффективное разделение компонентов. Это, по-видимому, связано с их более высокой температурой кипения.

Из приведенных данных можно заключить, что носители хромосорб Р и, особенно, цветохром-1К можно применять для разделения метиловых эфиров монокарбоновых кислот C_{10} — C_{20} в газо-адсорбционном варианте элюирования.

Нами также исследована возможность разделения свободных жирных кислот C_{10} — C_{20} методом ГЖХ на носителях хроматон N-AW и цветохром-1К. По мере возрастания числа углеродных атомов в цепи органических кислот (C_{16} — C_{20}) хроматографическое элюирование затрудняется из-за большого размывания их пиков.

Известен ряд методов непосредственного газо-жидкостного хроматографического определения смеси жирных кислот [3—12], однако все они трудоемки, требуют специфичных носителей, неподвижных жидких фаз и особых условий хроматографирования.

Поэтому чаще всего применяют метод разделения смеси эфиров указанных кислот.

В настоящей работе исследована возможность разделения смеси кислот C_{10} — C_{20} без их предварительной обработки, носители хроматон N-AW фракции 0,20—0,25 мл, цветохром-1К фракции 0,315—0,46 мл с применением ПЭГА 20 вес. % от массы твердых носителей, в качестве ИЖФ. Т. кол. 220° , т. дет. 275° , т. исп. 320° (кислот C_{10} — C_{16}) и 400° (кислот C_{17} — C_{20}), расход газа-носителя (водорода) 80 мл/мин. При постоянной дозировке анализируемые пробы вводились в колонку в виде раствора в винилацетате и без него. Оценка хроматографических носителей проводилась по всем пикам смеси указанных кислот, по которым рассчитывалось относительное время удерживания кислот по отношению к стеариновой кислоте (t) и кажущееся максимальное время удерживания (t_{\max}) (табл. 3, 4) (рис. 2). Данные табл. 3, 4 подтверждают, что по мере возрастания температур кипения анализируемых компонентов их элюационные пики становятся размытыми и проявляются по мере возрастания числа углеродных атомов в гомологическом ряду жирных кислот.

Количество пиков на всех хроматограммах при условии достаточного разделения одинаково. Разрешимое разделение наблюдалось при использовании хроматона N-AW и цветохрома-1К, однако в последнем случае наибольшая эффективность колонки (Н) наблюдается при длине 1 м. При сопоставлении продолжительности времен анализов (t_{\max}) с использованием вышеуказанных носителей оказалось, что если оно одинаково для проявления кислот фракции C_{10} — C_{16} , то время элюации кислот C_{17} — C_{20} на носителе цветохром-1К (2420 с) незначительно превосходит представленное значение для хроматона N-AW (2388 с).

Идентификация пиков проводилась введением в образцы кислот C_{10} — C_{16} и C_{17} — C_{20} —миристиновой и стеариновой кислот, которые ис-

пользовались также в качестве внутреннего стандарта для количественного определения кислот.

Таблица 3

Хроматографические показатели монокарбоновых жирных кислот C₁₀—C₁₆

Кислота	На цветохроме-1К					На хроматоне N-AW				
	t	t _{макс.} с	Kp	H, мм	As	t	t _{макс.} с	Kp	As	H, мм
Энантовая	0,05	80	—	0,85	—	0,04	64	1,0	0,9	—
Каприловая	0,07	110	1,1	0,9	—	0,06	97	1,2	0,9	—
Пеларгоновая	0,09	130	1,4	1,0	—	0,08	127	1,0	0,8	—
Каприновая	0,12	170	1,2	1,0	1,50	0,09	150	1,1	1,0	2,5
Ундециловая	0,13	210	1,3	1,0	1,20	0,13	210	1,1	1,0	1,6
Лауриновая	0,17	260	1,3	1,0	1,63	0,17	275	1,0	1,0	1,7
Тридециловая	0,21	322	1,0	1,2	2,10	0,22	345	1,4	0,5	2,3
Миристиновая	0,28	430	1,2	0,9	1,98	0,29	467	1,2	0,6	2,8
Пентадециловая	0,40	585	1,3	1,0	2,00	0,39	630	1,1	0,8	3,9
Пальмитиновая	0,52	770	1,1	1,5	3,05	0,53	840	1,1	1,6	5,3
Маргариновая	0,71	1050	1,3	1,2	2,23	0,78	1230	1,1	0,9	4,8
Стеариновая	1,00	1470	1,4	1,1	1,92	1,03	1600	1,4	1,0	4,6
Нонадециловая	1,30	1920	2,1	1,6	0,85	1,20	1920	1,3	0,5	0,6

Таблица 4

Хроматографические показатели монокарбоновых жирных кислот C₁₇—C₂₀

Кислота	На цветохроме-1К					На хроматоне N-AW				
	t	t _{макс.} с	Kp	As	H, мм	t	t _{макс.} с	Kp	As	H, мм
Энантовая	0,02	22	—	1,00	2,40	0,06	82	1,00	1,00	5,1
Каприловая	0,06	84	2,20	1,00	1,33	0,08	107	1,20	1,10	5,6
Пеларгоновая	0,08	110	1,30	0,95	2,26	0,11	139	1,10	1,02	5,7
Каприновая	0,11	147	0,91	0,99	2,60	0,14	183	1,00	1,00	4,8
Ундециловая	0,15	207	0,76	1,00	2,67	0,18	231	0,93	1,67	5,9
Лауриновая	0,19	250	0,95	0,95	2,46	0,21	275	1,17	1,25	3,9
Тридециловая	0,29	390	1,10	1,01	1,97	0,23	304	1,20	1,33	3,1
Миристиновая	0,32	428	1,23	1,65	2,37	0,30	397	1,20	1,07	3,4
Пентадециловая	0,41	555	1,08	0,92	2,66	0,40	527	1,10	1,86	3,5
Пальмитиновая	0,54	730	2,12	1,40	2,61	0,53	695	1,20	1,20	3,2
Маргариновая	0,73	980	1,07	1,67	2,74	0,70	918	1,20	1,70	4,0
Стеариновая	1,00	1350	1,19	1,50	1,56	1,00	1305	1,16	1,30	4,6
Нонадециловая	1,33	1790	1,24	2,25	2,33	1,36	1779	1,02	1,70	5,6
Арахиновая	1,79	2420	1,50	0,90	2,40	1,83	2388	1,20	0,60	3,8

Из приведенных результатов можно заключить, что носители хроматон N-AW и цветохром-1К можно успешно применять для разделения жирных монокарбоновых кислот C_{10} — C_{20} в варианте элюирования ГЖХ.

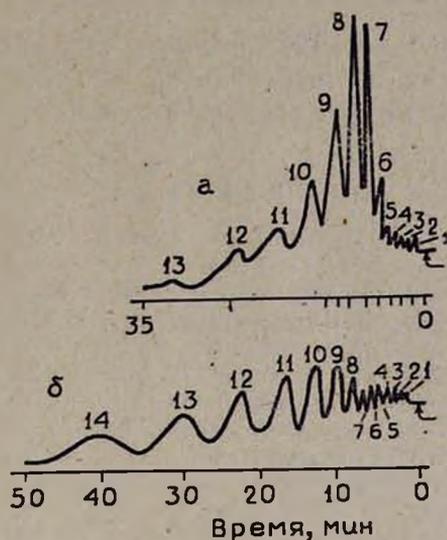


Рис. 2, а. Хроматограмма разделения смесей жирных монокарбоновых кислот C_{10} — C_{16} на носителе цветохром-1К. НЖФ—20% полиэтиленгликольадипат: 1—энантовая, 2—каприловая, 3—пеларгоновая, 4—каприновая, 5—ундециловая, 6—лауриновая, 7—тридециловая, 8—миристиновая, 9—пентадециловая, 10—пальмитиновая, 11—маргаритовая, 12—стеариновая, 13—нонадециловая. $q=5$ мкл (газ-носитель—водород).

б. Хроматограмма разделения смесей жирных монокарбоновых кислот C_{17} — C_{20} на носителе цветохром-1К, НЖФ—20% полиэтиленгликольадипат: 1—энантовая, 2—каприловая, 3—пеларгоновая, 4—каприновая, 5—ундециловая, 6—лауриновая, 7—тридециловая, 8—миристиновая, 9—пентадециловая, 10—пальмитиновая, 11—маргаритовая, 12—стеариновая, 13—нонадециловая, 14—арахиновая. $q=5$ мкл (газ-носитель—водород).

C_{10} — C_{16} , C_{17} — C_{20} ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՏ ՀԱՄԱՊԱՏԱՍԽԱՆ ՄԵԹԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ԳԱԶ-ԱԴՍՈՐԲՑԻՈՆ ԵՎ ԳԱԶ-ՀԵՂՈՒԿ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻՆՈՒՄ

Ռ. Ս. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԿՈՒԿՈՒԵՎ, Վ. Ե. ԲԱԴԱՆՅԱՆ,
Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Լ. ՄԿՐՏՅԱՆ և Դ. Դ. ԴՈՂՈՒՆՑ

Ցույց է տրված, որ «Ճվետոքրոմ» դիատոմիտային կրիչի կիրառմամբ էրականացվել է C_{10} — C_{20} հազեցած միահիմն թթուների և նրանց համապատասխան մեթիլ էսթերների բաժանումը գազ-հեղուկ և գազ-ազոտրբջիռն քրոմատոգրաֆիայում:

SEPARATION OF C₁₀—C₂₀ FATTY ACIDS AND THEIR METHYL ESTERS IN GAS ADSORPTION AND GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

R. S. MIRZOYAN, V. P. KUKOLEV, V. E. BADALIAN, R. A. PETROSSIAN,
A. L. MKRTCHIAN and D. G. DOLOUNTS

It has been shown that the separation of C₁₀—C₂₀ fatty acids and their methyl esters can be realized using diatomite carriers "Tsvetochrome" in gas-liquid and gas-adsorption chromatography.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Мирзоян, А. С. Иванов, Г. Ш. Тер-Оганесян, Арм. хим. ж., 32, 14 (1979).
2. Р. С. Мирзоян, Н. Е. Месропян, С. С. Мацлян, Арм. хим. ж., 32, 530 (1979).
3. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., 63, 144 (1956).
4. L. Gosselin, J. D. E. Graess, J. Chromatogr., 110, 117 (1975).
5. C. H. Orr, J. E. Callen, J. Am. Chem. Soc., 80, 249 (1958).
6. S. R. Lipsky, R. A. Landowne, J. E. Lovelock, Anal. Chem., 31, 852 (1959).
7. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., 50, 679 (1952).
8. Н. И. Иванова, В. А. Рыбаков, А. Н. Калимов, Реф. сб. «Методы анализа и контроля качества продукции в химич. промышленности», НИИТЭХим, М., Вып. 6, 1979, стр. 1.
9. ГОСТ 23239, 17 (1978).
10. ОСТ 38.7.25, 19 (1973).
11. ГОСТ 5.1492, 8 (1975).
2. J. Janak, M. Dobidová, K. Vere, Prednáška na analyt. Konferanci, Praha, 1959.

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 622—624 (1982 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.412.113 : 542.945.947

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ЕДКОГО НАТРА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК АЛИФАТИЧЕСКИХ (C₈—C₁₀) СПИРТОВ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 19 IV 1982

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) в хлоропрен спиртовой щелочью известно достаточно хорошо [1—4]. Однако этот метод не нашел практического применения в промышленности из-за трудностей, связанных с выпадением осадка образовавшегося хлористого натрия, регенерацией спирта, очисткой сточных вод и др. При использовании же каталитических добавок ряда диполярных соединений выход хлоропрена не превышает 93% [5].