

1. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 829 (1975).
2. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Э. С. Марашян, ХГС, 1971, 637.
3. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Т. С. Мартиросян, Л. П. Соломина, Э. С. Марашян, ХГС, 1971, 1683.
4. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, С. С. Василян, К. Ж. Маркарян, Арм. хим. ж., 29, 591 (1976).
5. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 31, 757 (1978).
6. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Хим.-фарм. ж., 1978, № 10, 59.

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 712—716 (1984 г.)

УДК 547.541.64/678—547.58 : 58.1.5

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ЦИАНЭТИЛИРОВАННЫХ бис-АМИДОВ ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

М. В. ШАКАРЯНЦ, Т. Г. ҚАРАПЕТАН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1983

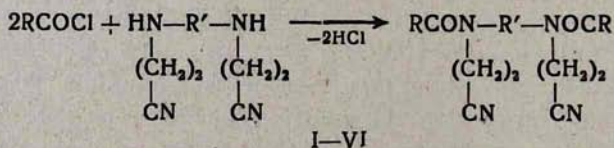
Взаимодействием хлорангидридов 2-, 3- и 4-винилбензойных кислот с N,N'-бис-(β-цианэтил)этилендиамином и N,N'-бис(β-цианэтил)гексаметилендиамином получены соответствующие бис-амиды. Изучены некоторые закономерности их полимеризации в растворе ДМФА. Установлено, что мономеры по полимеризационной активности располагаются в ряд: *n*-бис-амиды > *m*-бис-амиды > *o*-бис-амиды.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылки 6.

Исследования в области полимеризации дивинильных соединений ароматического ряда весьма ограничены. Закономерности полимеризации указанных соединений описаны для изомерных дивинилбензолов [1, 2].

С целью получения новых полифункциональных дивинильных соединений, полимеры которых могут найти применение в различных областях, нами синтезирован ряд цианэтилированных бис-амидов изомерных винилбензойных кислот (ВБК) и изучены некоторые закономерности их полимеризации.

Синтез указанных бис-амидов осуществляли по схеме:



- I. R=2-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₂; II. R=2-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₆;
 III. R=3-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₂; IV. R=3-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₆;
 V. R=4-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₂; VI. R=4-CH₂=CHC₆H₄, R'=(CH₂)₆.

Взаимодействием N,N'-бис(β-цианэтил)диаминов, полученных, в свою очередь, действием акрилонитрила на соответствующие диамины [6], с хлорангидридами винилбензойных кислот с хорошими выходами синтезированы бис-амиды I—VI.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК спектроскопии, а индивидуальность — методом ТСХ. В ИК спектрах бис-амидов I—VI имеются полосы поглощений при 1610, 1615, 1625, 3050, 3065, 3070, 730—770, 2260—2265 см^{-1} , характерные для $\text{CON} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, $\text{CH}=\text{}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$ аром. групп, соответственно.

Выходы и некоторые физико-химические константы полученных бис-амидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Выходы и некоторые физико-химические константы I—VI

Соедине- ние	Выход, %	T, пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %			R _f
			C	H	N	C	H	N	
I	91	107—109	73,56	5,63	13,19	73,45	5,45	13,32	0,52
II	85	119—121	74,99	6,71	11,71	74,57	6,92	11,54	0,58
III	90	113—115	73,56	5,63	13,19	73,72	5,19	13,41	0,51
IV	86	126—128	74,99	6,71	11,71	75,26	6,29	11,69	0,53
V	92	151—153	73,56	5,63	13,19	73,23	5,84	13,48	0,51
VI	88	109—111	74,99	6,71	11,71	74,44	6,95	11,98	0,56

Предварительные опыты по полимеризации указанных мономеров показали возможность получения растворимых полимеров при небольших глубинах превращения. Изучение полимеризационной способности синтезированных мономеров проводили в присутствии динитрила азобис-изомасляной кислоты (ДАК) в диметилформамиде (ДМФА) дилатометрическим методом при выбранных стандартных условия: концентрация мономеров $[M] = 0,5 \text{ моль/л}$ и инициатора $[I] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Для количественной оценки способности к полимеризации определены начальные скорости (v) при небольших степенях превращения (до 10%) мономеров и вычислены эффективные константы скоростей (K) из обычного уравнения цепной полимеризации для стирольных мономеров в жидкой фазе $v = K [M] \cdot [J]^{1/2}$. Суммарная энергия активации (E) и предэкспоненциальные множители (A) определены графически из величин K при 60, 70, 80°.

Определены также характеристические вязкости $[\eta]$ полученных полимеров. Результаты исследований представлены на рис. 1—4 и в табл. 2.

Из полученных данных видно, что изученные мономеры по скорости полимеризации заметно отличаются между собой и располагаются в следующий ряд: $V > III > I > VI > IV > II$. При сопоставлении кинетических кривых видно также, что увеличение углеводородного радикала в амидных группировках приводит к уменьшению скорости полимери-

зации, а в изомерных рядах бис-амидов ВБК по способности к полимеризации наблюдается следующая последовательность: 4-ВБК > 3-ВБК > 2-ВБК. Аналогичная последовательность наблюдалась и в работе [1]. Различие в скоростях полимеризации рассмотренных бис-амидов изомерных ВБК следует приписать разнице в реакционной способности этих мономеров вследствие изменения пространственного расположения амидной группы относительно винильного активного центра полимеризации.

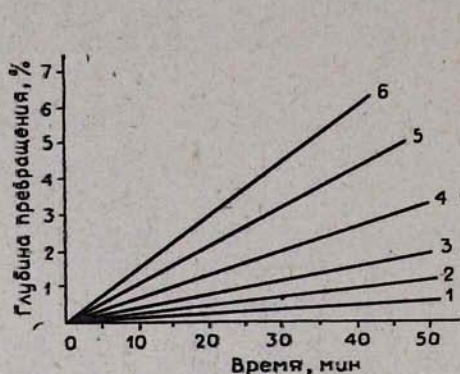


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации бис-амидов 2-ВБК: 1—II, 60, 2—II, 70, 3—II, 80, 4—I, 60, 5—I, 70, 6—I, 80°.

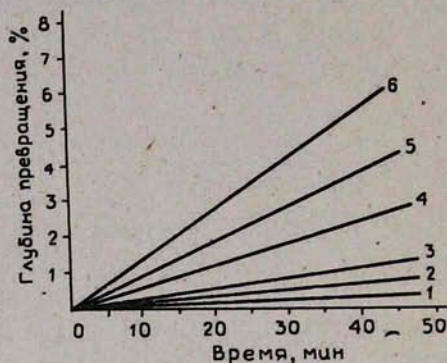


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации бис-амидов 3-ВБК: 1—IV, 60, 2—IV, 70, 3—IV, 80, 4—III, 60, 5—III, 70, 6—III, 80°.

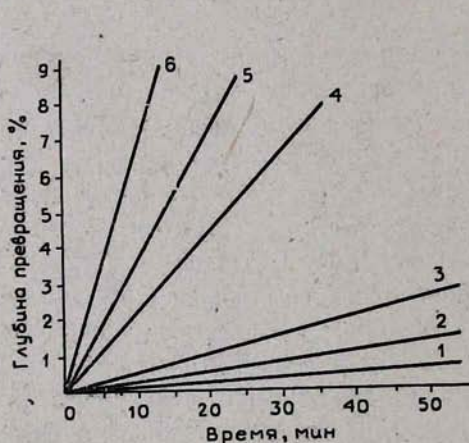


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации бис-амидов 4-ВБК: 1—VI, 60, 2—VI, 70, 3—VI, 80, 4—V, 60, 5—V, 70, 6—V, 80°.

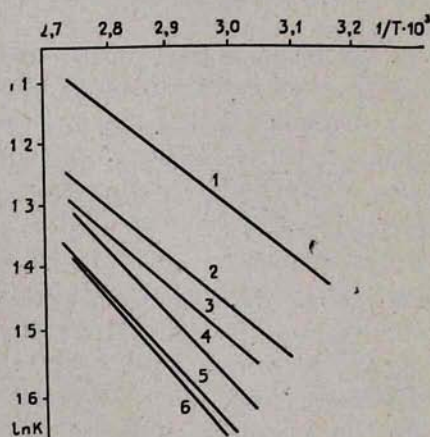


Рис. 4. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) бис-амидов I—VI от $1/T$: 1—V, 2—III, 3—I, 4—VI, 5—IV, 6—II.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в брикетах. ТСХ осуществлена на пластинках силуфол UV-254, проявитель—пары йода, под-

вижная фаза—бутиловый спирт : этиловый спирт : вода : уксусная кислота (10 : 7 : 3 : 1).

Исходные вещества. Хлорангидриды 2-, 3- и 4-винилбензойных кислот получены по методикам [3—5]. N,N'-бис(β-цианэтил)этилендиамин и N,N'-бис(β-цианэтил)гексаметилендиамин очищены перегонкой [6].

Таблица 2

Полимеризация цианэтилированных бис-амидов ВБК I—VI

Мономер	Температура полимеризации, °C	$V \cdot 10^3$, моль/л·с	$K \cdot 10^3$, л/моль·с	E , ккал/моль	$A \cdot 10^3$	$[\eta]$ полимера при 20°C (ДМФА)
I	60	0,0343	0,237	18,26	5,57	0,36
	70	0,078	0,54			
	80	0,22	1,51			
II	60	0,0094	0,066	22,35	2,27	0,24
	70	0,032	0,22			
	80	0,092	0,63			
III	60	0,056	0,389	17,53	5,65	0,37
	70	0,105	0,724			
	80	0,24	1,64			
IV	60	0,011	0,076	19,74	2,53	0,26
	70	0,035	0,24			
	80	0,096	0,66			
V	60	0,316	2,18	16,09	5,72	0,38
	70	0,748	5,16			
	80	0,28	8,8			
VI	60	0,02	0,17	19,37	4,66	0,29
	70	0,065	0,45			
	80	0,17	1,21			

бис-Амиды винилбензойных кислот. К раствору 0,03 моля хлорангидрида *о*-, *м*- или *п*-винилбензойной кислоты в 50 мл сухого эфира при перемешивании прибавляют 0,015 моля соответствующего диамина и 6 мл триэтиламина в 50 мл сухого эфира. Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно промывают эфиром, прибавляют 50 мл воды, энергично перемешивают в течение 5 мин, затем фильтруют, промывают водой, перекристаллизовывают из 70% водного раствора ацетона и сушат в вакуум-эксикаторе.

Полимеризацию бис-амидов изомерных винилбензойных кислот проводили dilatометрическим методом в растворе ДМФА. Образовавшиеся полимеры осаждали в метаноле и сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе. Вязкость полимеров определяли в капиллярном вискозиметре Оствальда в растворе ДМФА при 20°.

ՀԻՆԻԼԲԵՆԶՈՒԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՑԻԱՆԷԹԻԼԱՑՎԱԾ ԲԻՍ-ԱՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Մ. Վ. ՇԱՔԱՐՅԱՆ, Թ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Լ. Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

2-, 3- և 4-վինիլբենզոական թթուների քլորանհիդրիդների փոխազդեցությամբ N,N'-բիս (β-ցիանէթիլ)էթիլէնդիամինի և N,N'-բիս (β-ցիանէթիլ)հեքս-

սամեթիլենդիամինի հետ ստացված են համապատասխան քիս-ամիդներ: Ուսումնասիրված է նրանց դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում պոլիմերացման որոշ օրինաչափությունները: Պարզված է, որ պոլիմերման ակտիվությունը նրանք կազմում են հետևյալ շարքը՝ պ-քիս-ամիդներ > մ-քիսամիդներ > օ-քիս-ամիդներ:

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SOME CYANETHYLATED VINYLBenzoic ACID AMIDES

M. V. SHAKARIANTS, T.G. KARAPETIAN and G. M. POGOSSIAN

The corresponding acid *bis*-amides have been synthesized by the interaction of 2,3- and 4-vinylbenzoic acid chlorides with N,N'-*bis*(β -cyanethyl)ethylene and N,N'-*bis*(β -cyanethyl)hexamethylenediamines. Certain polymerization regularities have been studied in dimethylformamide solution and it has been shown that their polymerization activity decreases as follows: *p*-*bis*-amides > *m*-*bis*-amides > *o*-*bis*-amides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Антова, Ю. А. Бабушкин, Е. А. Гукасова, Е. В. Егоров, ВМС, 12, 1246 (1970).
2. B. Storey, J. Polymer. Sci., A3, 265 (1965).
3. Т. Г. Карапетян, Г. М. Погосян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 6, 139 (1970).
4. Г. М. Погосян, С. Г. Григорян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 28, 207 (1972).
5. Н. А. Адлова, К. К. Хоменкова, ЖОХ, 32, 2267 (1962).
6. J. Lincoln, B. Ellis, G. Richardson, Англ. пат., 613807 (1948); [С. А., 43, 5414 (1949)].

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 716—721 (1984 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.944.13 : 7.001.57 : 661.7 : 547.315.2.24

КИНЕТИКА И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ГАЗОФАЗНОГО АДИАБАТИЧЕСКОГО ХЛОРИРОВАНИЯ БУТАДИЕНА

А. М. АМБАРЦУМЯН, Ю. И. АВАКЯН,
В. А. АСЛАНЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 5 XI 1983

Ранее нами было установлено, что при стационарном режиме ведения процесса газофазного высокотемпературного хлорирования бутадиена основными целевыми продуктами являются *транс*-1,4-дихлор-2-бутен (*транс*-1,4-ДХБ-2), 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) и *цис*-1,4-дихлор-2-бутен (*цис*-1,4-ДХБ-2). Наряду с ними образуются полихлориды, объединенные в одну группу под названием высококипящие (ВК), монохлорбутены (МХБ) и хлористый водород (ХВ).