

6. Давтян Н. М. — К вопросу минерализации ковалентно связанного хлора в четвертичных аммониевых соединениях. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1970, 88 с.
7. Бабалян А. Т., Вартанян Н. Т., Зурабов И. Я. — ЖОХ, 1955, т. 25, № 8, с. 1610.
8. Бабалян А. Т., Зурабов И. Я. — ЖОХ., 1955, т. 25, № 13, с. 2445.
9. Пат. 70085 (1969), ГДР/Wiederwill H., Jassmann E. — РЖХ, 1970, 27Н232П;
10. Микулин Г. И. — Вопросы физической химии растворов электролитов., Л., Химия, 1968, с. 361.
11. Шостаковский М. Ф., Атавин А. С., Дмитриева Н. Т., Трофимов Б. А. — ЖОрХ., 1969, т. 5, № 10, с. 1739.
12. Ben Efraim D. A. — Tetrah., 1973, vol. 29, № 24, p: 4111—4125.
13. Терзян А. Г. — Синтез моно и ди-(диалкилвинило)-ацетиленовых γ -гликолей. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван. Химический институт АН Арм.ССР, 1951, 69 с.
14. Верещагин Л. И., Бузилова С. Р., Большедворская Р. А., Кирилова Л. Г. — ЖОрХ., 1976, т. 12, № 6, с. 1165.
15. Пат. 2830048 (1958), США/Biel John H. — РЖХ, 1960, 2178П.
16. Геворкян С. Б., Харатян В. Т., Гавалян В. Б., Акопян Л. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 4, с. 265.
17. Бабалян А. Т., Гамбарян Н. П. — Изв. АН Арм.ССР, 1950, т. 3, № 6, с. 563.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 526—528 (1986 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124+532.783

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЗОМОРФНЫХ (ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ) ВЕЩЕСТВ С ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА В БЕНЗОЛЕ

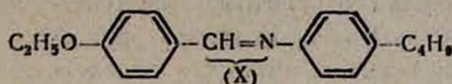
Р. П. МЕЛИКСЕТАН, Л. А. КАЗАРЯН и С. А. АКОПЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 IV 1985

Механизму реакций, протекающих между перекисями и аминами, посвящено немало работ [1—12], однако интерес к этим системам не ослабевает в связи с тем, что они являются эффективными и своеобразными инициаторами радикальной полимеризации и стабилизаторами [13]. По этим соображениям определенный интерес может представить взаимодействие азотсодержащих мезоморфных веществ (МВ) с перекисями. МВ—вещества, в определенных температурных областях образующие жидкокристаллическую текстуру [14]. Молекулы этих соединений обладают некоторыми структурными особенностями, а именно, они имеют сильно вытянутую форму и жесткость, определенный интервал отношений длин молекул к ширинам (оптимальное 5—10) [15]. Такая специфика структуры азотсодержащих МВ, реагирующих с органическими перекисями, может сделать реакционный центр стерически доступным из-за отсутствия свободных вращений относительно оси центральной группировки. С другой стороны, в настоящее время синтезировано много МВ с различными заместителями в ρ , ρ' положениях при

неизменяющейся центральной группировке. Это дает возможность провести систематическое изучение влияния концевых заместителей на реакционную способность реагирующей группы в молекулах МВ. В качестве МВ нами выбрано одно из простейших азотсодержащих мезоморфных соединений—*п*-этоксibenзилиденбутиланилин (ЭББА).



Отмеченная часть (X) молекулы представляет собой жесткий стержень, в пределах которого отсутствует вращение или сгибание. Нами изучен вопрос наличия химического взаимодействия ЭББА с перекисью бензоила в бензоле.

Известные способы нодометрического определения перекиси бензоила (ПБ) при этом неприменимы из-за окрашивания реакционной среды и невозможности точной фиксации эквивалентной точки перехода при титровании в присутствии крахмала. Исходя из этого была сделана попытка проследить за ходом реакции с помощью спектрофотометрического метода. Из спектров, снятых на спектрометре СФ-26, следует, что максимумы поглощений в видимой области исходных веществ и продуктов реакции сильно смещены (рис. 1). Это однозначно свидетельствует о химической реакции между ЭББА и ПБ. За ходом накопления продукта следили на длине волны максимума поглощения продукта ($\lambda=500$ нм рис. 2).

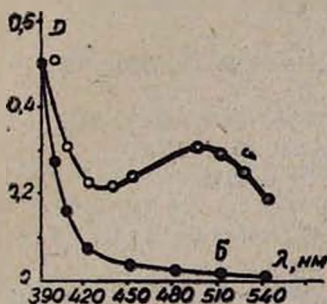


Рис. 1. Зависимости оптических плотностей ЭББА (а) и продуктов ЭББА + ПБ (б) от длины волны.

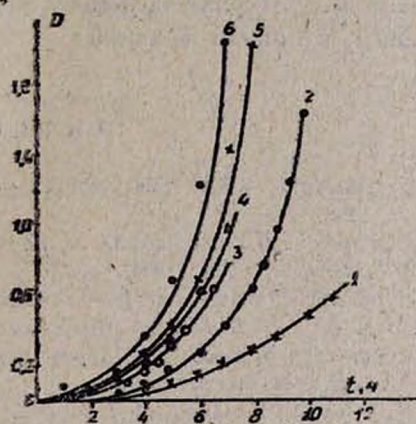


Рис. 2. Зависимость оптической плотности продуктов реакции от времени. $\lambda=500$ нм, $T=50^\circ$, $[\text{ПБ}]=0,01\text{М}$. Концентрации ЭББА (М): 1—0,025, 2—0,05, 3—0,1, 4—0,125, 5—0,15, 6—0,175.

За ходом реакции следили также с помощью колебательных спектров в области $400-4000\text{ см}^{-1}$, снятых на спектрофотометре «Specord 1Р-75».

ИК спектры перекиси бензоила в бензоле снимались в кювете толщиной 0,033 мм при концентрациях 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 М без компенса-

нии. Было показано, что в 0,1М растворе при упомянутой толщине кюветы характеристические частоты перекиси еще не достигают насыщения (максимума).

Аналогичным образом было показано, что у ЭББА насыщение не происходит до концентрации 1 М. Поэтому исследовалась реакционная смесь с эквимольным соотношением реагентов, а именно, $[ПБ] = [ЭББА] = 0,3$ М. Реакция проводилась при 20° в течение 477 ч. В спектрах реакционной смеси, снятых с определенной периодичностью, зарегистрированы изменения интенсивностей характеристических поглощений ПБ и ЭББА. Появляются новые полосы поглощения, интенсивность которых со временем растет. Эти факты получили обобщение в таблице.

Таблица

$\nu, \text{см}^{-1}$	1780—1760	1220	1000	1240	1430	1560—1620	1695
Вещество	ПБ	ПБ	ПБ	ЭББА	ЭББА	ЭББА	продукт
Отнесение	Ag—CO— OO—OC—	неясно	—O—O—	Ag—N	неясно	—C=N	неясно
Изменение интенсивности	уменьшается	уменьшается	уменьшается	мало изменяется	исчезает	не изменяется	увеличивается

Правильное отнесение каждой полосы поглощения к определенным связям в молекулах исходных веществ и продуктов даст возможность выявить механизм реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gambarian S.* — Ber., 1909, vol. 42, p. 4003; 1925, vol. 58, p. 1175; 1927, vol. 60, p. 390.
2. *Гамбарян С. П., Чалтыкян О. А., Бабаян А. Т.* — Изв. АН АрмССР, 1931, с. 265.
3. *De Paolini I.* — Ber., 1894, vol; 27, p. 3264; 1900, vol. 33, p. 1569.
4. *Сыркин Я. К., Моисеев И. И.* — Усп. хим., 1960, т. 29, с. 425.
5. *Bord. W. B.* — J. Pol. Sci., 1956, vol. 22, p. 181.
6. *Horner L. Schwenk E.* — Angew. Chem., 1949, vol. 61, p. 411, Ann. 1950, vol. 606, p. 69.
7. *Чалтыкян О. А.* — Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., АН СССР, 1955, с. 54.
8. *O'Driscoll K. F., Ardle S. Mc.* — J. Pol. Sci., 1959, vol. 40, p. 537.
9. *O'Driscoll K. F., Ricchezza B. N.* — Makr. Chem., 1961, vol. 47, p. 15.
10. *O'Driscoll K. F., Shmidt J. F.* — J. Pol. Sci., 1960, vol. 45, p. 189.
11. *Чалтыкян О. А., Акопян С. А., Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О.* — ДАН АрмССР, 1972, т. 54, с. 161.
12. *Бейлерян Н. М.* — Системы амин—перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации. Дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1974.
13. *Фойгт И.* — Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, пер. с нем. Л., Химия, 1972, с. 229.
14. *Усольцева В. А., Чистяков Н. Г.* — Усп. хим., 1963, т. 32, с. 1128.
15. *Чистяков Н. Г.* — Жидкие кристаллы. М., 1966, с. 12.