

ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԱՅԻՆ ՕՂԱԿ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՐԻԱԼ-
ԿԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՆ ՈՒ ՅԱՐՄԱԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՌԵՍՈՐՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Ս. ՇԱՀԻՅԱՆ, Հ. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Ա. Ռ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ և Հ. Հ. ԹՈՍՍՈՒՆՅԱՆ

3,4-Տեղակալված բենզալդեհիդների և առաջնային ամինների (մեթիլ-
ամին, երրորդային բուտիլամին և 2,2-դիմեթիլ-4-ամինատետրահիդրոպի-
րան) փոխազդամբ ստացված են համապատասխան Շիֆֆի հիմքերը: Վեր-
ջիններս վերականգնվել են նատրիումի բորհիդրիդով համապատասխան ամին-
ների: 3,4-Դիմեթոքսիբրոմացետոֆենոնի բրոմի ատոմը փոխարինելով ստաց-
ված ամիններով սինթեզվել են մի շարք արիլալկիլամինոկետոնների ածանց-
յալներ: Ուսումնասիրված են վերջիններիս մի քանի փոխարկումները:

SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL STUDIES OF DISUBSTITUTED ARYLALKYLAMINES CONTAINING A TETRAHYDROPYRAN RING

K. S. SHAHINIAN, H. S. NORAVIAN, A. R. ALEXANIAN
and H. H. TOSSUNIAN

By the interaction of 3,4-sybstituted benzaldehydes and primary
amines (methylamine, tert-butylamine and 2,2-dimethyl-4-aminotetrahy-
dropyran), the corresponding Schiff bases have been synthesized, which
were subsequently reduced to amines by sodium borohydride. Repla-
cement of the bromine atom in 3,4-dimethoxybromoacetophenone by the
obtained amines results in the formation of a number of arylalkylamino-
ketone derivatives. Some transformations of the latter compounds have
been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 615861 (1962), Бельгия/Кнолл.—С. А. 1963, 59, 13892.
2. Granyer S. E., Hollingsworth M., Weston A. H. — Br. J. Pharmac., 1986, v. 87
p. 147.
3. Kanatori M., Naka M., Asano M., Hidaka H. — Thef. of Pharm. and Exper. The-
rap., 1981, v. 217, p. 494.
4. Рубцов М. В., Байчиков А. Г. — Синт. хим.—фарм. препараты. М., Мир, 1971.
с. 227.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 727—733 (1990 г.)

УДК 542.952/954

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И ФУРФУРОЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН и Э. В. ПОКРИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 VIII 1988

Исследована анионная сополимеризация бензальдегида и фурфурола с метил-
акрилатом под действием натрияфталина в диметилформамиде, толуоле, тетра-

гидрофуране и диоксане, а также под действием алкоголятов лития и натрия в диметилформамиде и толуоле.

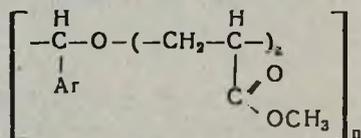
Найдено, что при проведении сополимеризации в диметилформамиде мономеры имеют тенденцию чередоваться, константы сополимеризации меньше единицы и почти не зависят от катализатора.

Табл. 5, библиограф. ссылок 12.

Пары мономеров, которые сополимеризуются по анионному механизму, давая сополимеры с чередующимися мономерными единицами, весьма ограничены [1]. Один из методов получения сополимера с чередующимися мономерными единицами—это отбор пары таких мономеров, при сополимеризации которых один из них, будучи активным относительно активного центра сомономера, не присоединяется к собственному активному центру.

В качестве таких пар мономеров ранее была исследована сополимеризация бензальдегида (БА) и фурфурола с акрилонитрилом (АкН) [2]. В настоящей работе в качестве сомономера при сополимеризации БА и фурфурола использован метилакрилат (МАк) (табл. 1—3). В ИК спектрах сополимеров имеются поглощения, характерные для фуранового кольца (3120—3160, 3010—3000, 1490—1500, 1460, 1360—1370 $см^{-1}$), фенильной группы (3005, 3030, 3065, 1600 и 1500 $см^{-1}$), С=О группы (1710—1730 $см^{-1}$), =С—О группы (1740—1760 $см^{-1}$), С—О—С связи при 1100 $см^{-1}$. Из этих данных следует, что альдегиды при сополимеризации с МАк реагируют за счет карбонильной группы, а МАк, как и следовало ожидать, за счет винильной группы.

ПМР спектр сополимера БА с МАк (содержание БА в сополимере 44 мол.%) показал наличие ароматических протонов при 7,4 м. д и характерные химические сдвиги протонов следующих функциональных групп: CO_2-CH_3 при 3,55, $C-CH_2$ при 3 и CH при 2,1—2,8 м. д. Интенсивностям пяти ароматических протонов соответствуют семь алифатических, что указывает на образование сополимера с чередующимися единицами. Исходя из вышеуказанных данных сополимер имеет следующую структуру:



При сополимеризации БА с МАк состав сополимера сильно зависит от растворителя (табл. 1). Так, при проведении реакции в толуоле для эквимольной смеси мономеров содержание альдегида в сополимере составляет 8—9, в ТГФ—13—15, а в диметилформамиде (ДМФА)—41—47 мол.%. Используемые катализаторы и температура мало влияют на состав сополимера.

При сополимеризации фурфурола с МАк составы сополимеров не зависят от растворителя и катализатора (табл. 2). Различное влияние растворителя на состав сополимера при сополимеризации фурфурола и БА с МАк можно объяснить тем, что фурфурол может

координироваться с противоионом за счет кислорода кольца лучше, чем БА, и поэтому растворители с различным сольватирующим свойством мало влияют на состав сополимера и состояние активного центра в случае фурфурола изменяется мало по сравнению с БА.

Таблица 1

Сополимеризация БА с МАк

Мол. доля БА в исходной смеси	Растворитель	Катализатор	Мол. % катализатора	Температура, °С	Время реакции, ч	% превращения	Мол. доля БА в сополимере	$[\eta]$ $\frac{dl}{g}$ в бензоле, при 25°
0,48	ДМФА	$NaC_{10}H_8$	1,1	0	169	10,8	0,47 ^a	0,04
0,52	"	"	1,0	-10	40	19	0,41	0,04
0,52	"	"	2,1	20	40	29	0,44	0,02
0,51	"	"	2,1	0	40	22	0,47	0,03
0,50	"	"	2,0	0	40	19	0,46	—
0,47	ТГФ	"	1,1	-75	40	2	0,15	0,03
0,45	"	"	1,0	-8	91	1,9	0,13	
0,53	Толуол	"	1,0	-8	23	9	0,09	
0,56	"	$LiC_{10}H_8$	1,0	-8	21	8	0,09	
0,49	"	<i>трет</i> - C_4H_9ONa	0,9	0	383	6	0,08 ^b	
0,49	ДМФА	"	0,6	0	380	0,4		
0,52	"	<i>трет</i> - C_4H_9OLi	1,2	0	40	8	0,41 ^c	
0,51	"	<i>н</i> - C_4H_9OLi	2,4	0	17	21	0,45	

a) Найдено, %: С 83,9; b) Найдено, %: С 55,2; c) Найдено, %: С 63,2.

Таблица 2

Сополимеризация фурфурола с МАк при 0°С

Мол. доля фурфурола в исходной смеси	Растворитель	Катализатор	Мол. % катализатора	Время реакции, ч	% превращения	Мол. доля фурфурола в сополимере
0,52	ДМФА	<i>н</i> - C_4H_9OLi	0,9	45	6	0,49
0,53	"	"	0,9	26	14	0,48
0,50	"	<i>трет</i> - C_4H_9ONa	1,0	45	7	0,44
0,57	Толуол	$NaC_{10}H_8$	1,7	17	5	0,46
0,60	Дноксан	"	2,3	17	8	0,47
0,53	"	"	3,3	40	19	0,49
0,53	"	"	2,1	21 ^{a)}	18	0,46
0,52	"	"	2,0	18	14	0,46

a) Температура реакции 20°.

Исследована скорость сополимеризации БА и фурфурола с МАк под действием натрийнафталина в ДМФА при 0° (табл. 3). Из данных табл. 3 следует, что реакция сополимеризации протекает быстро и через час практически прекращается, и чем больше количество катализатора, тем больше процент превращения.

Исследована также зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации БА и фурфурола с МАк под действием натрийнафталина и *n*-бутилата лития в ДМФА при 0° (табл. 4).

Таблица 3

(коэффициент сополимеризации БА (M_2) и фурфурола (M_2) с МАк (M_1) в диметилформамиде при 0° под действием натрийнафталина)

Концентрация, моль/л		Катализатор, мол. %	Время реакции, ч	% превращения
МАк	альдегид			
Бензальдегид				
2,45	2,42	0,063	1	6
2,45	2,42	0,063	3	6
2,45	2,42	0,063	23	8
2,57	2,57	0,1	0,5	10,8
2,57	2,57	0,1	1,5	13
2,57	2,57	0,1	13	13
2,57	2,57	0,1	21	12
2,55	2,61	0,12	0,15	20a
2,55	2,61	0,12	0,5	21
2,55	2,61	0,12	1,5	20
2,55	2,61	0,12	2,6	20
Фурфурол				
2,49	2,64	0,056	0,5	7
2,49	2,64	0,056	3,0	6
2,49	2,64	0,056	20	6
2,4	2,8	0,17	0,5	17
2,4	2,8	0,17	0,67	22
2,4	2,8	0,17	18,5	22
5,3	0,8	0,056	0,15	8
5,3	0,8	0,056	0,5	7
5,3	0,8	0,056	1,3	—

a) Катализатор — *n*-бутилат лития.

Из данных табл. 4 следует, что мономеры имеют тенденцию чередоваться при сополимеризации, и зависимости состава сополимера от состава исходной смеси подчиняются уравнению Майо и Льюиса, когда $r_2=0$:

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 + r_1 S, \quad \text{где } r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

Используя это уравнение, определены константы сополимеризации (табл. 5).

Как видно из таблицы, значения констант r_1 меньше единицы и почти не зависят от катализатора, т. е. БА и фурфурол активнее МАк и не присоединяются к собственному активному центру. Имея в виду, что молекулярные массы сополимеров низкие (табл. 4), определенные константы сополимеризации являются не истинными, а эффективными, т. к. не учитывается влияние концевых групп на состав сополимера. Однако это влияние мало, т. к. при сополимеризации в

присутствии натрийнафталина и *n*-бутилата лития концевые группы разные и константы сополимеризации мало отличаются друг от друга.

Таблица 4

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации БА и фурфурола с МАк в диметилформамиде при 0° под действием натрийнафталина и *n*-бутилата лития

Мол. доля альдегида в исходной смеси	% пре-вращения	Мол. доля альдегида в сополимере	$[\eta]$, дл/г в бензоле, при 25°
--------------------------------------	----------------	----------------------------------	------------------------------------

Бензальдегид, натрийнафталин

0,19	12	0,36	0,04
0,26	12	0,36	
0,26	14	0,37	0,04
0,48	10	0,47	0,03
0,51	22	0,47	
0,60	8	0,47	
0,80	12	0,48	0,04

Бензальдегид, *n*-бутилат лития

0,27	12	0,41	0,08
0,52	8	0,41	
0,79	21	0,48	0,06

Фурфурол, натрийнафталин

0,13	13	0,40	
0,20	7	0,44	
0,53	18,7	0,49	
0,60	8	0,47	
0,80	6	0,50	0,03

Фурфурол, *n*-бутилат лития

0,23	26	0,42	
0,33	4	0,42	
0,53	14	0,48	
0,80	2	0,48	

Таблица 5

Константы сополимеризации (r_1) при сополимеризации БА и фурфурола с МАк (M_1) в Д. Ф., при 0°, когда $r_2 = 0$

Альдегид	Катализатор	r_1
Бензальдегид	натр. йнафталин	0,2
"	<i>n</i> -бутилат натрия	0,25
Фурфурол	натр. йнафталин	0,12
"	<i>n</i> -бутилат лития	0,15

Экспериментальная часть

Очистки БА [3], фурфуrolа [4], толуола [5], ТГФ [6], ДМФА [7], диоксана [8] и МЛк [9] проведены известным методом. Комплекс натрийнафталина получен по [10], алкоголяты металлов получены по [11]. Сополимеризация проведена по прописи [2]. Катализатор разложен путем добавления эквивалентного количеству катализатора, 0,5N раствора соляной кислоты. При проведении реакций в ДМФА, диоксане и ТГФ сополимеры осаждены гексаном дважды из бензольного раствора. Сополимеры высушены до постоянного веса при 50°/2 кПа. Характеристические вязкости определены на вискозиметре Уббеллоде [12]. Составы сополимеров рассчитаны согласно данным количественного определения сложноэфирных групп [9]. Скорости реакций определены весовым методом осаждением полимера. ИК спектры сняты в виде пленки на кристалле КВг на спектрофотометре «UR-20», ПМР спектры—на спектрометре «Hitachi-Perkin-Elmer R-20 В» с рабочей частотой 60 МГц в четыреххлористом углероде и дейтерохлороформе, температура 34°, внутренний стандарт ГМДС.

ԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻՆԻ ԵՎ ՖՈՐՖՈՐՈՒՈՒԼԻ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԱԿՐԻԼԱՏԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐԻԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ, Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄԵԶԻԱՆ և Է. Վ. ՓՈԿՐԻԿԻԱՆ

Ուսումնասիրված է բենզալդեհիդի և ֆուրֆուրոլի անիոնային համապոլիմերումը մեթիլակրիլատի հետ նատրիումի նաֆթալինի ազդեցությամբ դիմեթիլֆորմամիդում, տոլուոլում, տետրահիդրոֆուրանում և դիօքսանում, ինչպես նաև նատրիումի և լիթիումի ալկոհոլատների ազդեցությամբ դիմեթիլֆորմամիդում և տոլուոլում:

Գտնված է, որ համապոլիմերումը դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում տանելիս մոնոմերները հակում ունեն միմյանց հաջորդելու, իսկ համապոլիմերման հաստատունների որոշված արժեքները գրեթե կախված չեն կատալիզատորի բնույթից:

ANIONIC COPOLYMERIZATION OF BENZALDEHYDE AND FURFUROL WITH METHYL ACRYLATE

A. H. DURGARIAN, A. H. ARAKELIAN, Zh. N. TERLEMEZIAN
and E. V. POKRIKIAN

Anionic copolymerization of benzaldehyde and furfural with methyl acrylate under the action of Na-naphthalene and Na- or Li alcoholates in various solvents has been studied.

It has been found that in dimethyl-formamide medium the monomers trend to alternate. It has been also found that the values of the copolymerization constants are less than one and they almost don't depend on the nature of the catalyst.

1. Д. Хэм — Сополимеризация, М., Химия, 1971, с. 277.
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Бадоян, Ж. В. Карапетян — Арм. хим. ж., 1984, с. 37, № с. 368.
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Ж. Н. Терлемезян — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 381.
4. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, Э. А. Киракосян, Г. С. Саркисян — ВМС, 1968, 10А, с. 303.
5. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян — ВМС, 1971, 13А, № 8, с. 1755.
6. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Бадоян, Р. К. Лулукян — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 3, с. 266.
7. Макромолекулярные синтезы/под ред. Дж. Эллиотт, М., Мир, вып. 2, 1969, с. 93.
8. А. Вайсбергер, Э. Проскауер — Органические растворители, М., ИЛ, 1958, с. 346.
9. А. М. Торопцева, К. А. Белогородская, В. М. Бондаренко — Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Л., Химия, 1972, с. 66, 124.
10. У. Серенсон, Т. Кемпбелл — Препаративные методы химии полимеров, М., ИЛ, вып. 2, 1963, с. 242.
11. И. Талалаева, Г. В. Царева, А. П. Симонов, К. А. Кошечков — Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, с. 638.
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова — Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1963, с. 301.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 733—739 (1990 г.)

УДК 547.491.8+547.491.8(088.8)+547.461.4+547.71

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Л. ЕРИЦЯН, Р. А. КАРАМЯН и Т. В. ГАЙКУНИ

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Постпило 27 VI 1989

Получены и исследованы новые аллильные и пропаргильные производные изоциануровой кислоты. Показано, что реакция расщепления глицидиловых производных изоциануровой кислоты с пропаргиловым спиртом идет довольно легко и с высоким выходом. Отработаны методики получения этих соединений. Продукты реакции исследованы методами ТСХ, ИК и ПМР спектроскопии и элементного анализа.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Среди многочисленных производных изоциануровой кислоты особое место занимают ненасыщенные производные. Они не только служат в качестве мономеров при синтезе тепло- и термостойких гомо- и сополимеров [1, 2], но и в качестве сшивателей для полимерных материалов, содержащих кратные связи в полимерной цепи [3]. В работе [4] показана возможность применения гидроксилсодержащих ненасыщенных производных изоциануровой кислоты в области отвердителей для композиций на основе эпоксидных смол; при этом от-