

INCREASE OF THE CONJUGATED REDOX REACTION SELECTIVITY OF FLUORENE IN THE PRESENCE OF PROTONIC SOLVENT ADDITIVES

G. S. GRIGORIAN, A. H. DILANIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The possibility of selectivity increase in the preparation of 9-fluorenone by the conjugated redox reaction of fluorene with addition of 5% protonic solvents has been shown in KOH—O₂—NaBH₄-dimethylsulfoxide system.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. С., Товмасын В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — ДАН СССР, 1987, т. 295, № 5, с. 1987.
2. Григорян Г. С., Товмасын В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т., Белецкая И. П. — ЖОрХ, 1989, т. 25, № 5, с. 1296.
3. Бартон Д., Оллис Д. — Общая органическая химия. М., Химия, 1984, т. 6, с. 326.
4. Крам Д. — Основы химии карбанионов. М., Мир, 1967, с. 40.
5. Артамкина Г. А., Гринфельд А. А., Белецкая И. П. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, № 10, с. 2431.

Армянский химический журнал, т. 43, № 12, стр. 762—766 (1990 г.)

УДК 542.952/954

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФУРФУРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и А. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 X 1988

Исследована сополимеризация фурфурола с акрилонитрилом под действием ДАК в массе при 70°, *n*-бутилата натрия в массе и третичного бутилата лития в ДМФА при 0°, а также под действием литий-, натрийнафталиновых комплексов и третичного бутилата натрия в ДМФА при $-30 \pm 3^\circ$. Получены соответствующие сополимеры и определены константы сополимеризации.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 9.

Катионная сополимеризация бензальдегида [1—3] и фурфурола [4, 5] с виниловыми мономерами исследована довольно подробно. Известно, что если фурфурол сополимеризуется с виниловыми мономерами при температурах выше 0°, то он реагирует за счет и фуранового кольца, и альдегидной группы [4], а при низких температурах фурфурол сополимеризуется только с виниловыми эфирами и реагирует за счет альдегидной группы [5].

Известно, что бензальдегид сополимеризуется с акрилонитрилом (АКН) по анионному механизму [6]. В литературе отсутствуют данные о сополимеризации фурфурола с виниловыми мономерами по анионному механизму. Так как фурановое кольцо устойчиво относительно

анионных реагентов, то следовало ожидать, что фурфурол будет реагировать за счет альдегидной группы.

В данной работе исследована сополимеризация фурфурола с АкН под действием алкоголятов и нафталиновых комплексов щелочных металлов, а также под действием ДАК. Полученные данные приведены в табл. 1, 2 и на рис.

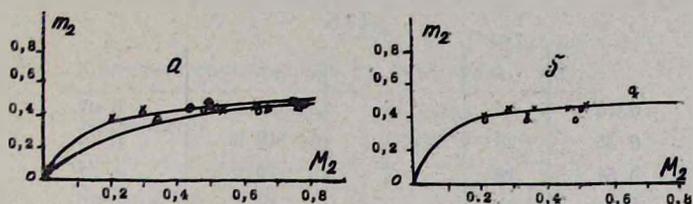


Рис. Зависимость мол доли фурфурола в сополимере (m_2) от его мол. доли в исходной смеси (M_2) при сополимеризации фурфурола с АкН под действием а) $(\text{CH}_3)_3\text{COLi}$ (x) в ДМФА при 0° ; $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ (o) в массе при 0° ; $(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$ (Δ) в ДМФА при $-30 \pm 3^\circ$; б) Nаафт. (x) в ДМФА при $-30 \pm 3^\circ$; Lаафт. (o) в ДМФА при $-30 \pm 3^\circ$.

Предварительно была исследована сополимеризация эквимольных смесей фурфурола с АкН под действием различных катализаторов в разных условиях (табл. 1). Из данных таблицы следует, что состав сополимера в зависимости от природы катализатора мало изменяется. В диметилформамиде сополимеризация протекает быстрее, чем в других растворителях. Исследована также зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации фурфурола с АкН под действием n -бутилата натрия в массе и третичного бутилата лития в ДМФА при 0° , под действием третичного бутилата натрия и литий-, натрийнафталиновых комплексов в ДМФА при $30 \pm 3^\circ$ и ДАК в массе при 70° (рис. и табл. 2). Составы сополимеров определены по содержанию азота.

Таблица 1

Сополимеризация эквимольных смесей фурфурола и АкН под действием различных катализаторов в разных условиях

Мол доли фурфурола в исходной смеси	Растворитель	Катализатор	Температура, $^\circ\text{C}$	Время, ч	% превращения	% N в сополимере	Мол доли фурфурола в сополимере
0,51	ДМФА	$\text{LiO}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0	70	19,8	11,8	0,42
0,50	-	$\text{NaO}-i\text{C}_4\text{H}_9$	0	72	2,8	12,7	0,38
0,50	-	$\text{NaOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0	70	5,2	12,3	0,39
0,50	-	LiH	0	520	44,0	9,3	0,51
0,50	Толуол	-	0	5	8	10,7	0,46
0,50	-	-	-70	5	1	10,1	0,45
0,49	-	Lнафт.	-2	116	2	12,2	0,39
0,51	-	Naафт.	-2	116	2	10,4	0,45
0,51	-	ДАК	70	19	2	12,9	0,37

Таблица 2

Сополимеризация фурфурола с АсН под действием ДАК
(1,5 мол. %) в массе при 70° и литийнафталина
в ДУФА при $-30 \pm 3^\circ$

Мол. доли фурфурола в исходной смеси	Время ч	% превра- щения	% N в со- полимере	Мол. доли фурфурола в сополимере
ДАК				
0,19	8	18	23,2	0,07
0,36	20	3	18,6	0,19
0,51	19	2	12,9	0,37
0,71	20	3	14,5	0,32
Литийнафталин				
0,06	4	6	10,4	0,45
0,21	7	3	12,3	0,39
0,34	7	2	12,2	0,39
0,49	27	3	12,6	0,38
0,65	24	4	7,2	0,56

Сополимер, содержащий 0,51 мол. доли фурфурола (катализатор—натрийнафталин), подвергался фракционированию (табл. 3). Из этих данных следует, что сополимер имеет постоянный состав, т. е. при условиях сополимеризации исключается получение смеси полимеров.

Таблица 3

Фракционирование сополимера, содержащего
51 мол. % фурфурола (катализатор -
натрийнафталин)

№ фрак- ции	Вес фр к- ции, g	% N в фрак ии	Мол доли фурфурола в фрак ии
I	0,03	9,0	0,52
II	0,04	9,8	0,43
III	0,06	9,6	0,49
IV	0,04	9,5	0,49

Сняты ИК спектры некоторых сополимеров, полученных под действием алкоголятов и нафталиновых комплексов щелочных металлов и ДАК. Сравнение спектров сополимеров, полученных анионной и радикальной сополимеризацией, показывает, что при анионной сополимеризации фурфурол реагирует в основном за счет альдегидной, а АсН—за счет винильной группы. В спектрах отсутствует поглощение

при 1680—1720 см^{-1} и наблюдается поглощение С-О-С связи при 1080—1100 см^{-1} . Поглощения при 3130, 3150 и 3050 см^{-1} свидетельствуют о сохранении фуранового кольца. При радикальной сополимеризации фурфурол реагирует за счет и фуранового кольца, и альдегидной группы. В спектре наблюдается сильное поглощение карбонильной группы при 1690—1705 и 1750 см^{-1} , очень сильно уменьшается интенсивность поглощения при 3130—3150 см^{-1} и отсутствует поглощение фуранового кольца при 3050 см^{-1} .

Таблица 4

Константа сополимеризации фурфурола с АсН

Катализатор	Растворитель	Температура, °С	r_1
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONa}$	—	0	0,4
$(\text{CH}_3)_2\text{COLi}$	ДМФА	0	0,2
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}^\ominus\text{Na}$	·	-3 ± 3	0,4
и аналогично	·	-3 ± 3	0,12
и аналогично	·	-30 ± 3	0,12

По данным зависимости состава сополимера от состава исходной смеси по уравнению Майо и Льюиса (когда $r_2 = 0$) определена константа сополимеризации r_1 .

Из данных таблицы следует, что фурфурол активнее АсН по отношению к активному центру АсН и не присоединяется к собственному активному центру. Имея в виду, что молекулярные массы сополимеров низкие, определенные константы сополимеризации являются эффективными.

Определены характеристические вязкости некоторых сополимеров. Они изменяются в пределах 0,03—0,05 дл/г , в ацетоне—при 25°.

Экспериментальная часть

Очистка фурфурола проведена по прописи [4], АсН—по [6]. Получение алкоголятов и нафталиновых комплексов лития и натрия проведено по описанию [7] и [8], соответственно. Сополимеризация и очистка сополимеров проведены по прописи [6]. Все сополимеры высушены до постоянного веса при 50°/1,5 КПа .

Характеристические вязкости определены на вискозиметре Уббе-лоде [9]. ИК спектры сняты в виде пленки на кристалле КВг на спектрофотометре «UR-20».

ՖՈՒՐՖՈՒՐՈՒԻ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԳՈՒՐԳՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ֆուրֆուրոլի համապոլիմերումը ակրիլոնիտրիլի հետ նատրիումի և լիթիումի ակոնոլատների և նաֆթալինային կոմպլեքսների ներկայությամբ:

Ստացված են համապատասխան համապոլիմերները և որոշված են մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները:

Գտնված է, որ ակրիլոնիտրիլային ակտիվ կենտրոնի հետ փոխազդելիս ֆուրֆուրոլը ակտիվ է ակրիլոնիտրիլից ($r_1=0,12-0,4$), չի միանում իր ակտիվ կենտրոնին ($r_2=0$) և փոխազդվում է ալդեհիդային խմբի հաշվին:

COPOLYMERIZATION OF FURFUROL WITH ACRYLONITRILE BY ANIONIC MECHANISM

A. H. DURGARIAN, R. H. ARAKELIAN and H. A. MARTIROSSIAN

The anionic copolymerization of furfurool with acrylonitril under the action of sodium *n*-butylate, or lithium tert-butylate, of Na-, Li-naphthalene complexes has been studied.

The corresponding copolymers have been obtained and the values of copolymerization constant r_1 have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дургарян А. А., Агумян А. О. — ВМС, 1963, т. 5, № 11, с. 1755.
2. Дургарян А. А., Григорян А. С., Терлемезян Ж. Н. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 381.
3. Aso Ch., Tagami S., Kunitake T. — Kobunshi Kagaku, 1966, v. 23, p. 63.
4. Дургарян А. А., Терлемезян Ж. Н., Қирақосян Э. А., Сарқисян Г. С. — ВМС, 1968, т. 10А, № 2, с. 308.
5. Kunitake T., Iimaguchi K., Aso Ch. — Makromol. Chem., 1973, v. 172, p. 85.
6. Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Бадоян Э. А., Карапетян Ж. В. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 368.
7. Талалаева Т. С., Царева Г. В., Симонов А. П., Кошечков К. А. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, т. 4, с. 638.
8. Серенсон У., Кемпбелл Т. — Препаративные методы химии полимеров. М., 1963, вып. 2, с. 242.
9. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. — Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963, с. 301.

Армянский химический журнал, т. 43, № 12, стр. 766—769 (1990 г.)

УДК 547.415+661.185.23

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XII. ХЛОРИСТЫЕ СОЛИ АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕТИЛ- -(4-ФЕНИЛ-2,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНИЛ)АММОНИЯ

А. В. БАБАХАНИЯН и Р. С. АРУТЮНЯН

Армянский государственный педагогический институт
им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 28 II 1990

Взаимодействием 1-диметиламино-2,3-дихлор-4-фенил-2-бутена с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты синтезированы хлористые соли алкилоксикарбо-