

1720 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.), 1680 ($\text{C}=\text{O}$ амид.), 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1650 (пиразол).

3'-Метил-4'-нитропиразолид-3-кумаринкарбоновой кислоты (III). Аналогично из 1,6 г (0,0125 моля) 3-метил-4-нитропиразола получают 3,0 г (80%) соединения III. Т. пл. 198—200° (из ацетона).

Имидазолид 3-кумаринкарбоновой кислоты (IV). Аналогично из 0,85 г (0,0125 моля) имидазола получают 2,1 г (70%) соединения IV. Т. пл. 223—225° (из хлороформа). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.), 1690 ($\text{C}=\text{O}$ амид), 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1535 (имидазол). ПМР спектры соединения II—IV аналогичны спектрам соединения I.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аветисян А. А., Вацян Э. В., Бояджян Ж. Г., Данеян М. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 10, с. 876.
2. Гезелян Дж. Н., Галегян Ш. П., Сарибекян Ж. Р., Аветисян А. А. — Химия и хим. технология, 1989, вып. 5, с. 127.
3. Маноян С. Г., Дарбинян Э. Г., Митарджян Ю. Б. — ХГС, 1969, № 4, с. 750.
4. Feruti P., Colla A. — J. Polym. Chem., 1974, v. 12, № 15, p. 2453.
5. Moutle P., Dabre H., Joly G., Schmitt P. — Atzma n-Forsch. 1974, v. 33 (n), № 12, p. 1749.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 106—109 (1994 г.)

УДК 541.64:539.2:535—31

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ПРОЦЕСС ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНИЯ, Дж. Г. ЧШМАРИТЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН,
Н. М. БЕПТЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XI 1993

В работах [1, 2] показано, что сульфосоединения обладают антиокислительными свойствами и стабилизируют некоторые полимеры, в частности, синтетические каучуки [3, 4].

Показано, что при замене части воды на ДМСО радикальная полимеризация акриламида замедляется [5, 6]. Авторы объясняли это тем, что ДМСО способствует также нерадикальному распаду Р. Поэтому было интересно изучить влияние ДМСО и его производных на процесс термоокисления ПХ.

Нами также определен состав аминокислотного комплекса в водном растворе в присутствии и в отсутствие Р или ДМСО.

Экспериментальная часть

Соединение ПХ получено методом эмульсионной полимеризации при температуре 313 К. Средняя молекулярная масса ПХ составляла

6,5·10⁴. Термоокисление ПХ в присутствии указанных выше добавок изучено методом ИК спектроскопии.

Исследуемые образцы ПХ представляли собой пленки толщиной 30—50 мк, стабилизирующие добавки вводились в готовый ПХ. Образцы ПХ выдерживались в шкафу при температуре 373 К. Для сравнения использовали нестабилизированный образец ПХ. За процессом термоокисления ПХ следили по изменению интенсивности полосы поглощения при 1720 см⁻¹, характерной для карбонильной группы.

По продолжительности периода индукции окисления ПХ судили об относительной эффективности стабилизатора.

Измерения проводили на спектрофотометре «UR-20» в области от 700 до 3600 см⁻¹. УФ спектроскопические исследования проводили на приборе «СФ-16» в кварцевой кювете толщиной в 1 см.

Результаты и их обсуждение

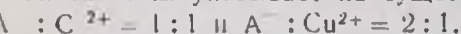
На основании данных ИК спектроскопии по известной методике [7] рассчитаны значения периодов индукции окисления ПХ в зависимости от концентрации вводимых добавок и сведены в табл. 1.

Таблица 1
Зависимость периода индукции окисления ПХ
от концентрации стабилизирующих добавок

№	Стабилизирующие добавки, моль/кг	Период индукции, ч
1	ПХ без стабилизатора	2
2	ПХ + ДМСО (0,064)	4
3	ПХ + ДМСО (0,128)	5
4	ПХ + ДМСО (0,192)	7,5
5	ПХ + ДМСО (0,256)	11
6	ПХ + ДМСО + Р (0,256)	38
7	ПХ + ДМСО + Р + CuA ₂ (0,256)	50

Как видно из таблицы, с увеличением концентрации ДМСО растет период индукции окисления ПХ (образцы 2—5), а в образцах 6, 7 он почти в 19, 25 раз превышает значение периода индукции нестабилизированного образца ПХ.

На основании данных УФ спектроскопии с использованием методов прямой линии Асмуса и сдвига равновесия определен также состав аминокетатного комплекса меди в присутствии ДМСО и Р в водном растворе при комнатной температуре (табл. 2). Обработка данных этой таблицы указывает на существование комплексов состава:



Таблица

Сределение м лного соо нии ния ноз (A⁻) и Cu²⁺ в комплексе аниоз ета з меди при $\lambda = 665$ н.м. $l = 1$ см методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия

Условия опыта: $\text{моль/л: } [\text{DMCO}]_0 = 0,75; [\text{F}]_0 = 2 \cdot 10^{-3};$
 $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}; [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]_0 = 1,33 \cdot 10^{-2}; [\text{KOH}]_0 = 2,19 \cdot 10^{-2}$

v , мл	$1/v$	$1/v^2$	D_i	$1/D_i$	$-\lg [A^-]$	$\lg \frac{D_i}{D_{\max} - D_i}$
0,125	8,0	64,0	0,033	47,8	1,84	0,9
0,240	4,2	17,6	0,0576	21,6	2,0	0,4
0,370	2,7	7,29	0,0939	11,0	2,16	0,1
0,50	2,1	4,41	0,128	7,8	2,18	0,04
0,625	1,6	2,56	0,142	7,0	2,38	-0,21
0,770	1,3	1,69	0,192	5,2	2,53	-0,60
0,833	1,2	1,41	0,27	4,6	2,80	-1,0
1,25	0,8	0,64	0,25	4,0	—	—

Аналогичный состав комплексов наблюдается и при отсутствии в системе (табл. 3).

Таблица

Сределение м лного соо нии ния ноз (A⁻) и Cu²⁺ в комплексе аниоз ета з меди методом прямой линии Асмуса и сдвига равновесия
 Условия опыта: $\text{моль/л: } [\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]_0 = 1,33 \cdot 10^{-2}; [\text{F}]_0 = 2 \cdot 10^{-3};$
 $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}; [\text{DMCO}]_0 = 0,75 \text{ моль/л: } [\text{F}]_0 = 0; \lambda = 665 \text{ н.м; } l = 1 \text{ см}$

v , мл	$1/v$	$1/v^2$	D_i	$1/D_i$	$-\lg [A^-]$	$\lg \frac{D_i}{D_{\max} - D_i}$
0,125	8,0	64,0	0,016	21,8	1,9	0,9
0,25	4,0	16,0	0,077	13,0	2,0	0,6
0,370	2,7	7,29	0,11	9,0	2,10	0,4
0,50	2,0	4,0	0,156	6,4	2,18	0,2
0,625	1,6	2,56	0,172	5,8	2,30	-0,08
0,714	1,4	1,96	0,20	5,0	2,48	-0,30
0,833	1,2	1,44	0,22	4,4	2,74	-0,60
1,11	0,9	0,81	0,25	4,0	—	—

Однако при отсутствии ДМСО в системе P+CuA₂ образуется комплекс одного состава A⁻:Cu²⁺=2:1. (табл. 4).

Исходя из вышесказанного, можно прийти к заключению, что наличие ДМСО приводит к образованию аниоацетатных комплексов меди разного состава.

Средление исл. его соотношения ноз A^- и Ca^{2+} в комплексе
 аминс цетати мсдн метадм: праной линии Асмута и сдвига равновесия
 Условия опытов $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$; $[Ca^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$; $[KOH]_0 = 2.19 \cdot 10^{-2}$;
 $[H_2C_2O_4] = 1.34 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $t = 60^\circ C$; $l = 1$ см. $[DMCO]_0 = 0$

v , мл	$1/v$	$1/v^2$	D_t	$1/D_t$	$-\lg [A^-]$	$\lg \frac{D_t}{D_{max} - D_t}$
0,25	4,0	16,0	0,024	41,0	1,78	0,70
0,50	2,0	4,0	0,067	14,8	1,82	0,40
0,91	1,1	1,21	0,11	9,0	1,90	0,20
1,0	1,0	1,0	0,128	7,8	2,18	-0,26
1,25	0,8	0,64	0,142	7,0	2,44	-0,88
1,61	0,6	0,38	0,166	6,0	—	—

Анализируя экспериментальные данные в целом, можно прийти к такому выводу: ДМСО во всех случаях оказывает ингибирующее действие на процесс термоокисления ПХ, механизм этого воздействия сложен, как и механизм воздействия $P+DMCO$ и $P+SiA_2+DMCO$.

Можно предположить, что ПХ образует комплекс с сульфогруппой [8], а также можно представить координацию водорода метильной группы сульфоксида с атомом хлора в ПХ, за счет чего сохраняется двойная связь и затрудняется образование пероксидов в результате реакции $-C=C-$ с кислородом.

1 1

ЛИТЕРАТУРА

1. Denison G. H., Condit P. C. — Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 944.
2. Barnard D. — J. Chem. Soc., 1959, p. 918.
3. Федосеев В. И., Попова Э. В., Яновский Д. М. — ВМС, 1963, т. 5, с. 659.
4. Синтетический каучук/под ред. И. В. Гармашева, Л., Химия, 1976, с. 752.
5. Чшмаритян Дж. Г., Тигранян А. Г., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1987, № 3, с. 93.
6. Чшмаритян Дж. Г., Маркарян Ш. А., Манукян Н. С., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1991, № 1, с. 88.
7. Мелик-Оганджян Л. Г., Петросян Р. А., Бейлерян Н. М., Ордукхян К. А., Багдасарян Р. В. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 6, с. 452.
8. Маркарян Ш. А., Мелик-Оганджян Л. Г., Давтян В. С., Григорян К. Р., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 2, с. 96.