

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՆԵԴՐԱ

Ս. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մանեթյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадамян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Маткишян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Հեղեմեաւ և ֆիզիկական բիմիա

Նալչաջյան Ա. Հ., Ասլանյան Ա. Ս., Բեյլերյան Ն. Մ. — Գուլիմեր-մոնոմերային մասնիկների գոյացման մեխանիզմի ուսումնասիրութեանը մեթիմետակ- բիլատի էմուլսիոն պոլիմերման ժամանակ	561
Սզոյան Ռ. Վ., Դրիգորյան Վ. Վ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Դիմեթիլամինոէթիմետակ- բիլատի պոլիմերման մի քանի օքիմաշափութեանները պրոպանակցեպ- տորային լուծիչներում և նրանց խառնուրդներում ջրի հետ	570

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Ղասաբյան Ս. Բ., Բարվիցիկ Գ. Մ., Սիչով Մ. Մ. — Անագի երկօքսիդի և կապարի հիդրօքսիդի մոխրի հիման վրա ստացված կապակցիչներ	574
--	-----

Օրգանական բիմիա

Մինասյան Տ. Տ., Գինոյան Ֆ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջնագեցած միացութեան- ների առաջնությունը, LXXXIX. Ալիլ- և պրոպենիլիկատոնների նոր սինթեզ Մինասյան Գ. Հ., Գասպարյան Գ. Մ., Թորգոմյան Ա. Մ., Հովակիմյան Մ. Ժ., Ին- նիկյան Մ. Հ. — Տրիբուտալիֆոսֆինի և էթօքսիացետիլենի փոխադրեցու- թյան արդյունքում ստացված ազոկատի առաջին ունակութեան մասին Լուվուկյան Կ. Կ., Փոշոյան Ա. Ժ., Աղբալյան Ա. Գ. — Դիմեթիլմենների առաջին N-առիլմալիմիդների հետ	579 583 588
Գեորգյան Ա. Մ., Գրիգորյան Լ. Գ., Բաբայան Վ. Հ., Սարգսյան Ա. Բ., Փանոսյան Գ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջնագեցած միացութեանների առաջինությունը, LXXXVII. Ֆենիլդիպոնիլմալիմիդի միացումը երկրորդային վինիլացե- տիլենային կարբոնիլներին	590
Մալխասյան Ա. Յ., Խաչատրյան Լ. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Անօրգանական կրիզների մակերևութի վրա պղնձի նաֆտենատով կառավարվող 1,4-դի- բրոմ-2-բուտենը 3,4-դիբրոբուտենի իզոմերման ուսումնասիրութեանը Հակոբյան Լ. Ա., Մատուրյան Ի. Ս., Գեորգյան Ա. Գ., Մացոյան Ա. Գ. — Տեղա- կալված ալկատիլենային միացութեանների պոլիմերացումը $PdCl_2$ -ի ներ- կայութեամբ	595 601
Հովհաննիսյան Դ. Ն., Ղափալյան Վ. Բ., Կարապետյան Թ. Դ., Պոզոյան Գ. Մ. — Իզոմերիզիլիզենդոյակալ թթուների անհիդրիդների ապոքիլալային պոլի- մերացումը	607
Դուրգարյան Ա. Հ., Թեյլեմեզյան Ժ. Ն. — Տեղակալման (փոխանակման) առաջին համապոլիմերումը մ-նիտրոբենզալդեհիդի հետ	610
Միրզոյան Ռ. Ս., Կուկուլև Վ. Պ., Բաղալյան Վ. Ե., Պետրոսյան Ռ. Ա., Մկրտչյան Ա. Լ., Դուրուց Դ. Գ. — $C_{10}-C_{16}$, $C_{17}-C_{20}$ թթուների և նրանց համապա- տասխան մեթիլ էսթերների բաժանումը գազա-աղաղակային և գազ-հե- ղուկ ջրամառորդֆիայում	616

Կարճ անօրգանական

Մալխասյան Ա. Յ., Խաչատրյան Լ. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Ալիլֆատիկ սպիրտ- ների (C_8-C_{10}) կառավարիկ հալուցիվների առաջինությունը կծու նա- թոնի ջրային լուծույթով 3,4-դիբրոմ-1-բուտենի դիհիդրոբրոմացումը բրոմպրենի	622
--	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Налчаджян С. О., Асланян А. С., Бейлерян Н. М.* — Исследование механизма образования полимерно-мономерных частиц при эмульсионной полимеризации метилметакрилата 561
- Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М.* — Некоторые закономерности радикальной полимеризации диметиламинометилметакрилата в протоновкцепторных растворителях и их смесях с водой 570

Неорганическая и аналитическая химия

- Касабян С. Р., Барвинок Г. М., Сычев М. М.* — Связки на основе эфелей двуокиси олова и гидроокиси свинца (II) 574

Органическая химия

- Минасян Т. Т., Киноян Ф. С., Бадамян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. LXXXIX. Новый синтез аллил- и пропенилкетон 579
- Минасян Г. Г., Гаспарян Г. Ц., Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.* — О реакционной способности аддукта трибутилфосфина с этоксиацетиленом 583
- Лулукия К. К., Пошотян А. Ж., Агбалян С. Г.* — Реакция дисаминов с N-арилмаленидами 588
- Геворгян Л. М., Григорян Л. Г., Бабаян В. О., Саргсян А. Б., Паносян Г. А., Бадамян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. LXXXVII. Присоединение фенилдиазонийхлорида к вторичным винилацетиленовым карбинолам 590
- Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартиросян Г. Т.* — Исследование катализируемой нафтенатом меди изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена в 3,4-дихлор-1-бутен на поверхности неорганических носителей 595
- Акопян Л. А., Цатурян И. С., Геворкян С. Б., Мацюк С. Г.* — Полимеризация замещенных ацетиленовых соединений в присутствии хлористого палладия 601
- Оганесян Д. Н., Гавалян В. Б., Карапетян Т. Г., Погосян Г. М.* — Радикальная полимеризация ангидридов изомерных винилбензойных кислот 607
- Дургарян А. А., Терлемезян Ж. Н.* — Реакция замещенных (обмена) при катионной сополимеризации. Сополимеризация ал-диметилстирола с м-нитробензальдегидом 610
- Мирзоян Р. С., Куколев В. П., Бадамян В. Е., Петросян Р. А., Мкртчян А. Л., Долунц Д. Г.* — Разделение сложных метиловых эфиров кислот $C_{10}-C_{16}$, $C_{17}-C_{20}$ и соответствующих свободных кислот методом газо-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографии 616

Краткие сообщения

- Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартиросян Г. Т.* — Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен водным раствором едкого натра в присутствии каталитических добавок алифатических (C_8-C_{10}) спиртов 622

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Nalchajian S. O., Aslanian A. S., Beylerian N. M.* — A Study of the Polymer-Monomer Particle Formation Mechanism during the Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate 561
- Egoyan R. V., Grlgorian V. V., Beylerian N. M.* — Some Aspects of Dimethylaminoethylmethacrylate Radical Polymerization in Protonoacceptor Solvents and Their Aqueous Mixtures 570

Inorganic and Analytical Chemistry

- Kasabian S. R., Barulnok G. M., Sichov M. M.* — Binders Obtained on the Bases of Stannic Oxide and Lead Hydroxide Ashes 574

Organic Chemistry

- Minassian T. T., Klnoyan F. S., Badanian Sh. O.* — Reactions of Unsaturated Compounds. LXXXIX. A novel Synthesis of Allyl and Propenyl Ketones 579
- Minassian G. G., Gasparian G. Ts., Torgomian A. M., Ovaktmian M. Zh., Injiklan M. G.* — About Reactions Ability Adduct of Tributylphosphine and Ethoxyacetylene 583
- Lulukian K. K., Poshotian A. Zh., Agballan S. G.* — Reactions of Dieneamines with N-Arylmaleimides 588
- Guevorkian L. M., Grlgorian L. G., Babayan V. O., Sarkissian A. B., Panossian G. A., Badanian Sh. O.* — Reactions of Unsaturated Compounds. LXXXVII. Addition of Phenyl diazonylchloride to Secondary Vinylacetylenic Carbinols 590
- Malkhassian A. Ts., Khachatryan L. A., Martirosian G. T.* — A Study of the Catalytic Isomerization of 1,4-Dichloro-2-butene into 3,4-Dichloro-1-butene with Cupric Naphtenates, on Inorganic Carriers 595
- Akopian L. A., Tsaturian I. S., Guevorkian S. B., Matsuyan S. G.* — Polymerization of Substituted Acetylenic Compounds in the Presence of Palladium Chloride 601
- Ogannissian D. N., Gavallan V. B., Karapetian T. G., Pogossian G. M.* — Radical Polymerization of Isomeric Vinylbenzoic Acid Anhydrides 607
- Durgarian A. A., Terlemeztan Zh. N.* — Substitution (Exchange) Reactions during the Cationic Copolymerization. The Copolymerization of α , p -Dimethylstyrene with m -Nitrobenzaldehyde 610
- Mirzoyan R. S., Kukolev V. P., Badalian V. E., Petrossian R. A., Mkrtchian A. L., Dolounts D. G.* — Separation of C_{10} — C_{20} Fatty Acids and their Methyl Esters in Gas-Adsorption and Gas-Liquid Chromatography 616

Short Communications

- Malkhassian A. Ts., Khachatryan L. A., Martirosian G. T.* — Dehydrochlorination of 3,4-Dichloro-1-butene into Chloroprene with Aqueous Sodium Hydroxide Solution in the Presence of Catalytic Additives of Aliphatic (C_8 — C_{10}) Alcohols 622

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541(64+127:547.538.141)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНО-МОНОМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

С. О. НАЛЧАДЖЯН, А. С. АСЛАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 III 1982

Исследована зависимость средних диаметров полимерно-мономерных частиц от концентрации эмульгатора и инициатора при эмульсионной полимеризации метилметакрилата с применением неионогенного эмульгатора—оксигетилированного гексадеканола и комплексного инициатора—триэтаноламин-персульфат калия. Установлено, что на ранней стадии полимеризации до определенной степени конверсии частицы диспергируются при повышении концентрации эмульгирующих компонентов. Показано, что изучаемые закономерности количественно описываются уравнениями, отражающими механизм, согласно которому частицы подвергаются диспергированию под влиянием эмульгирующего воздействия образующихся молекул полимера до достижения предельной степени конверсии, при которой получается достаточно высокая вязкость, исключающая диспергирование.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 7.

В работе [1] были исследованы зависимость среднего диаметра частиц ($\bar{D}$) от концентрации инициатора (И) и эмульгатора (Э) и его изменение с конверсией при полимеризации метилметакрилата (ММА) в эмульсии с оксигетилированным гексадеканолам (ОС-20) в присутствии водорастворимого комплексного инициатора—смеси триэтанолamina (ТЭА) с персульфатом калия (ПК). $\bar{D}$ определялся нефелометрическим способом [2]. Разбавление латексов для нефелометрического определения осуществлялось растворами, насыщенными мономером и содержащими эмульгатор с концентрацией больше ККМ. Таким путем предотвращались коагуляция и выход мономера из полимерно-мономерных частиц в водную фазу. Было установлено, что при конверсиях ниже определенного критического значения (около 10%) $\bar{D}$ меняется во времени и с концентрацией Э в разбавляющем растворе. С повышением концентрации [Э] $\bar{D}$ уменьшается в результате дальнейшего диспергирования эмульсии. При конверсиях, превышающих 10%, наблюдался рост $\bar{D}$ при понижении концентрации [Э], но при ее повышении не наблюдалось уменьшения $\bar{D}$. Было установлено также, что выше указанного предела $\bar{D}$ от степени конверсии не зависит. Были определены средние диаметры полимерно-мономерных частиц при 30% конверсии, что соответствует пределам устойчивости латексов: Полимеризация осуществлялась в условиях, описанных в [3] ($t=30^\circ$, 30% мономера от воды). В таблице и на рисунке приведены данные зависимости $\bar{D}$ (среднеарифметические значения от пяти измерений) от концентрации [Э]

и [ТЭА]. Наблюдаемые нами закономерности идентичны с закономерностями, приведенными в [4].

Таблица
Изменение диаметров полимерно-мономерных частиц от концентрации амина при разных концентрациях эмульгатора

$C_A \cdot 10^3$, моль/л	C_E , моль/л	$\bar{D}_i$ (эксп.), Å	$\bar{D}_i$ (расчет.), Å
0	0,0267	1970	2111
2		1395	1414
4		1292	1307
6		1245	1276
8		1257	1250
10		1256	1228
12		1219	1208
0	0,0616	1105	1030
1		999	990
2		913	947
4		871	890
8		913	851
12		876	846

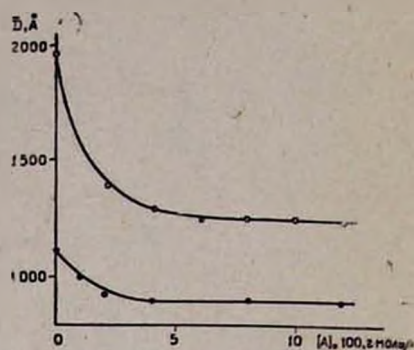


Рис. Зависимость диаметров полимерно-мономерных частиц от концентрации триэтаноламина при концентрациях эмульгатора: ○ — 0,0267, ● — 0,0616 моль/л.

Доказано, что исходная эмульсия не устойчива без механического перемешивания в пределах концентраций [Э], применяемых в данном исследовании. Предполагается, что эмульсия стабилизируется по ходу полимеризации вследствие эмульгирующего воздействия образующихся молекул полимера, как наблюдалось при полимеризации стирола [5].

В модели, принятой в основу нижеизложенной количественной трактовки процесса, изменение дисперсности эмульсии от концентрации инициатора рассматривается как результат двух противоположно действующих факторов: скорости полимеризации (растущей с ростом [И]), которая определяет продолжительность дополнительного эмульгирования до достижения предельной степени конверсии, выше которой частицы приобретают достаточную жесткость, исключающую эмульгирование; молекулярных масс образующихся полимерных молекул, определяющих их эмульгирующую способность, связанную с гидрофильно-гидрофобным балансом макромолекул. Рост [И] сокращает продолжительность эмульгирования, но повышает эмульгирующую способность полимера путем уменьшения молекулярных масс его молекул.

При наличии достаточной текучести массы частиц каждой концентрации эмульгатора соответствует определенное равновесное распределение их по размерам, к которому стремится система.

Можно показать, что при допущении шарообразной формы частиц имеем

$$\bar{D} = \frac{6v}{S} \cdot \frac{1}{f} \quad (1)$$

где

$$v = g_M/\rho_M + g_S/\rho_S \quad (2)$$

При симметричной кривой распределения

$$f = (1 + 3\bar{\epsilon}^2/\bar{D}^2)/(1 + \bar{\epsilon}^2/\bar{D}^2)$$

где

$$\bar{\epsilon}^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\bar{D} - \bar{D}_i)^2$$

По данным, приведенным в [7], $f \approx 1,2$.

Начальную равновесную величину суммарной поверхности ($\bar{S}_0$) в присутствии только Э определяем по минимуму свободной энергии системы, выражая ее как функцию от величины поверхности раздела фаз.

$$G = G_0 + C_s \mu_s + S\sigma \quad (3)$$

Распределение эмульгатора между поверхностным слоем и гомогенной фазой выражаем уравнением Ленгмюра

$$C_s = \frac{aC_s v}{b + C_s v} \quad (4)$$

По материальному балансу

$$S\sigma C_s + v C_{sv} = C_n \quad (5)$$

$$C_{sv} = \frac{2bC_n}{aS_s + b \cdot v - C_s + \sqrt{(aS_s + bv - C_s)^2 + 4bvC_s}} \quad (6)$$

По условию гетерогенного равновесия

$$\mu_{\partial S} = \mu_{sv}; \quad \mu_s = \mu_{sv}$$

и, следовательно,

$$\mu_s = \mu_{sv}^0 + RT \ln C_{sv} \quad (7)$$

При минимуме свободной энергии по уравнению (3) имеем

$$C_s \frac{d\mu_s}{dS_s} + \sigma + S_s^0 \frac{d\sigma}{dS_s} + \frac{dG_0}{dS_s} = 0 \quad (8)$$

Совместное решение уравнений (6), (7) и (8) приводит к следующему выражению для действительного корня:

$$S_s^0 = [C_s (1 - \sqrt{a^2 q^2 - 4bv/C_s} - bv)]/a \quad (9)$$

где

$$q = \frac{RT}{\left(\sigma + S_s^0 \frac{d\sigma}{dS_s} + \frac{dG_0}{dS_s} \right)}$$

В предлагаемом решении задачи допускается постоянство q в пределах указанного минимума.

Распределение полимерных молекул между поверхностью и объемом частиц обусловлено молекулярной массой, которая определяет гидрофильно-гидрофобный баланс. При данном приближении принимаем,

что на поверхности частиц будут располагаться молекулы со степенью полимеризации менее определенной величины (N_1). Дополнительная поверхность, образуемая ими

$$S_n^0 = a_{N_1} \gamma M^0 s_n^0 \quad (10)$$

Замещая

$$M^0 \gamma = \bar{W}_n t \quad \text{и} \quad a_{N_1} \bar{W}_n s_n^0 = L$$

получаем

$$S_n^0 = L t \quad (11)$$

a_{N_1} — доля мономерных звеньев, находящихся в виде молекул со степенью полимеризации ниже N_1 . Используя выражение для доли молекул со степенью полимеризации N [6] в полимере образующегося в какой-то гомогенной фазе i

$$P_N = (1 - \beta)^2 N \beta^{N-1} \quad (12)$$

находим, что

$$a_{N_1(i)} = \frac{\sum_1^{N_1} N P_{N(i)}}{\sum_1 P_{N(i)} N}$$

$$a_{N_1(i)} = 1 - \frac{\beta_i^{N_1-1}}{2} [(N_1 + 1) N_1 (1 - \beta_i)^2 + 2(N_1 + 1)(1 - \beta_i) \beta_i + 2\beta_i^2] \quad (13)$$

Для расчета β_i , вероятности продолжения цепи, используем ее зависимость от $\bar{N}_i$ (средняя степень полимеризации).

$$\bar{N}_i = \frac{\left(\sum_1^{\infty} N P_{N(i)} \right)}{\sum_1^{\infty} P_{N(i)}}; \quad \bar{N}_i = 2/(1 - \beta_i)$$

и

$$\beta_i = (\bar{N}_i - 2)/\bar{N}_i \quad (14)$$

Для всего полимера образующиеся в частицах в 1 л водной фазы

$$a_{N_1} = \frac{\bar{W}_x a_{N_1(x)} + \bar{W}_y a_{N_1(y)} + \bar{W}_n a_{N_1(n)}}{\bar{W}} \gamma M^0 \quad (15)$$

Равновесная величина суммарной поверхности частиц определяется уравнением

$$S_p = S_p^0 + L t \quad (16)$$

Скорость роста поверхности частиц эмульгированием принимаем пропорциональной разности равновесной и фактической поверхности.

$$\frac{dS}{dt} = k_s (S_p - S)$$

$$\frac{dS}{dt} = k_s (S_p^0 + Lt - S) \quad (17)$$

Величину достигнутой суммарной поверхности частиц при прекращении процесса эмульгирования с достижением критической степени конверсии получаем интегрированием уравнения (17)

$$S_{t_2} = \left[\int_0^{t_1} dS \right]_{L=0} + \int_0^{t_2} dS \quad (18)$$

где t_1 —продолжительность диспергирования до начала полимеризации, t_2 —продолжительность диспергирования после начала полимеризации

$$t_2 = \tau_2 M^0 / \bar{W}_n \quad (19)$$

τ_2 —эффективная степень конверсии, при которой прекращается диспергирование.

В результате имеем:

$$S_{t_2} = f S_p^0 (1 - e^{-k_s t_1} \cdot e^{-k_s t_2}) + f S_p^0 \tau_2 M^0 a_{N_1} \left(1 - \frac{1 - e^{-k_s \tau_2 M^0 / \bar{W}_n}}{\frac{k_s \tau_2 M^0}{\bar{W}_n}} \right) \quad (20)$$

Зависимость $\bar{W}_n$ и $\bar{M}$ от концентраций $[\Theta]$ и $[И]$ и степени конверсии для начального периода полимеризации выражаем уравнениями, в основе которых лежит механизм, предложенный в работе [3]. Согласно [3] реакции полимеризации (роста, обрыва и т. д.) происходят в трех зонах: в слоях, образуемых молекулами эмульгатора на поверхности полимерно-мономерных частиц; в слоях, образуемых уже готовыми молекулами полимера; в некоторой степени в водной фазе. Свободные радикалы, рождающиеся в водной фазе, после некоторого роста поступают в эмульгаторный слой, откуда часть их—в полимерный слой. Мономер движется в обратную сторону с ядра частицы. При выводе ниже приведенных уравнений учитывалось также образование полимерных молекул в водной фазе и разложение пероксида без взаимодействия с амином.

Рассматривая три гомогенные зоны—водную, эмульгаторную и полимерную—по условию стационарности относительно свободных радикалов имеем:

$$k_n C_p (k'_n / k_n + C_A) - s_s a_{жз} (\beta_{жз} R_{жз} - R_s) - 2k_{жз} R_{жз}^2 = 0 \quad (21)$$

$$s_s a_{жз} (\beta_{жз} R_{жз} - R_s) - s_s a_{пз} (\beta_{пз} R_{пз} - R_n) - 2k_{пз} v_s R_{пз}^2 = 0 \quad (22)$$

$$s_s a_{пз} (\beta_{пз} R_{пз} - R_n) - 2k_{пз} v_n R_{пз}^2 = 0 \quad (23)$$

Решение последних уравнений относительно $R_{\text{ж}}$, R_s и R_0 численными методами удобно осуществить, исходя из следующих уравнений:

$$R_0 = (1 - b_0) \beta_{0s} R_s \quad (24)$$

$$R_s = (1 - a_0) \beta_{sj} R_{\text{ж}} \quad (25)$$

$$R_{\text{ж}} = \frac{2k_n C_p (k'_n/k_n + C_A)}{s_s^0 a_{sj} \beta_{sj} a_0 C_s J} \quad (26)$$

где

$$J = 1 + \sqrt{1 + \frac{B_1 (C_A + k'_n/k_n)}{a_0^2 C_s^2}} \quad (27)$$

$$a_0 = 1 - \frac{2}{1 + B_3 b_0 + \sqrt{(1 + B_3 b_0)^2 + \frac{B_2 (k'_n/k_n + C_A)}{a_0 C_s J}}} \quad (28)$$

$$b_0 = 1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + B_4 \frac{(1 - a_0) \gamma (k'_n/k_n + C_A)}{a_0 C_s^2 J}}} \quad (29)$$

В первом приближении суммарная поверхность частиц принимается пропорциональной концентрации $[\Theta]$ ($s_s = C_s s_s^0$).

Для данных значений констант $B_1 - B_4$ и k'_n/k_n численным способом рассчитываются a_0 и b_0 (действительные корни).

Скорость полимеризации для данной зоны выражается уравнением

$$W_{n(i)} = k_{p(i)} v_i R_i M_i$$

Предполагая, что между частицами и водной фазой имеется существенный градиент концентрации мономера, рассчитываем по условию стационарности потока мономера.

$$(M_{\text{ж}}^0 - M_{\text{ж}}) d_{\text{жж}} s = k_{p\text{ж}} R_{\text{ж}} M_{\text{ж}} \quad (30)$$

Принимая $M_{\text{ж}}^0 = M$, $s = s_s^0 C_s$ и используя уравнение (24), получаем

$$M_{\text{ж}} = M / [1 + B_0 (k'_n/k_n + C_A) / C_s^2 a_0 J] \quad (31)$$

$$W_{\text{пж}} = \frac{B_5}{1 + B_5 \frac{(k'_n/k_n + C_A)}{C_s^2 a_0 J}} \cdot \frac{k'_n/k_n + C_A}{C_s a_0 J} \quad (32)$$

$$W_{\text{пс}} = B_7 Z C_s (1 - a_0) (k'_n/k_n - C_A) / C_s a_0 J \quad (33)$$

$$W_{\text{пн}} = B_8 (1 - a_0) (1 - b_0) \gamma (k'_n/k_n + C_A) / C_s a_0 J \quad (34)$$

$$W_{\text{п}} = W_{\text{пж}} + W_{\text{пс}} + W_{\text{пн}} \quad (35)$$

Скорость квадратичного обрыва выражается уравнением

$$W_{0(1)} = k_{0(1)} v_1 R_1^2$$

$$W_{0ж} = B_9 \left(\frac{k'_n/k_n + C_A}{C_9 a_0 J} \right) \quad (36)$$

$$W_{0з} = B_{10} Z C_9 (1 - a_0^2) \left(\frac{k'_n/k_n + C_A}{C_9 a_0 J} \right) \quad (37)$$

$$W_{0п} = B_{11} \gamma (1 - a_0)^2 (1 - b_0)^2 \left(\frac{k'_n/k_n + C_A}{C_9 a_0 J} \right)^2 \quad (38)$$

$$W_0 = W_{0з} + W_{0ж} + W_{0п} \quad (39)$$

Средние степени полимеризации полимера, образующегося в каждой зоне до данной степени конверсии (γ), рассчитывались по среднеарифметическим значениям скоростей роста и обрыва

$$\bar{N}_i = \bar{W}_n(i) / \bar{W}_{0(i)}$$

а средняя степень полимеризации всего полимера рассчитывалась уравнением

$$\bar{N} = \bar{W}_n / \bar{W}_0 \quad (40)$$

Наивероятные значения $B_0 - B_8$ были определены с использованием экспериментальных данных по скорости полимеризации, а $B_9 - B_{11}$ — по данным о средней степени полимеризации, приведенным в [3], путем нахождения их значений, соответствующих минимуму среднеквадратичного отклонения между экспериментальными и расчетными величинами. В обоих случаях последняя составляет менее 5%. Таким же образом были определены постоянные уравнений (9) и (20) для расчета $\bar{D}$ по уравнению (1). Среднеквадратичное отклонение по $\bar{D}$ составляет 51 Å, что соответствует дисперсии порядка 5%.

Возможность количественного описания рассматриваемых закономерностей (данные таблицы и соответствующей кривой) наряду с качественными наблюдениями о наличии диспергирования на ранней стадии полимеризации и проявлении эмульгирующей способности молекул полимера [5] можно считать достаточно обоснованным предлагаемый механизм образования частиц, по крайней мере, для эмульсионной полимеризации метилметакрилата.

О б о з н а ч е н и я

$$B_0 = k'_n/k_n, \quad B_1 = 8k_{ож} k_{нж} C_p / (s_0^0 a_{жз} \beta_{нж})^2, \quad B_2 = 16k_{нж} C_p k_{оз} v_0^0 / (s_0^0 a_{жз})^2,$$

$$B_3 = a_{зп} \beta_{пз} / a_{жз}, \quad B_4 = 16k_{оп} v_0^0 M^0 \beta_{пз} k_{нж} C_p / s_0^0 a_{зп} a_{жз},$$

$$B_5 = 2k_{рж} k_{нж} C_p M Q_{жз} / s_0^0 a_{жз} \beta_{жз}, \quad B_6 = 2k_{рж} k_{нж} C_p / a_m a_{жз} \beta_{жз} s_0^0,$$

$$B_7 = 2k_{рз} k_{нж} C_p v_0^0 M Z / s_0^0 a_{жз}, \quad B_8 = 2k_{рп} k_{нж} C_p M^0 v_0^0 M \beta_{пз} / s_0^0 a_{жз},$$

$$B_9 = k_{0ж} (2k_{пж} C_p / s_p^0 a_{жж} \beta_{жж})^2, \quad B_{10} = k_{0э} v_p^0 Z (k_{пж} C_p / s_p^0 a_{жж})^2,$$

$$B_{11} = k_{0п} v_p^0 M^0 (2k_{пж} \beta_{пж} C_p / s_p^0 a_{жж})^2.$$

C_A , C_p , C_3 — концентрации амина, пероксида и эмульгатора по водной фазе; k_{0j} , k_{pj} — константы скоростей обрыва и роста в зоне j ; W_{0j} , W_{pj} — скорости обрыва и роста в зоне j ; a_{ij} — коэффициент массопередачи свободных радикалов между зонами i и j ; $a_{жж}$ — коэффициент массопередачи мономера между слоем эмульгатора и водной фазой; β_{ij} — коэффициент равновесного распределения радикалов между зонами i и j ; R_i — концентрация свободных радикалов в зоне i ; i, j — обозначают: при ж — водную фазу, э — слой эмульгатора и п — слой полимера; v_p^0 , v_n^0 — кинетически активные объемы, образуемые в слое эмульгатора, относящиеся к одному атому цепи Э и в слое полимера, относящиеся к одному звену молекулы полимера; s_p^0 — поверхность, образуемая одной молекулой Э; M — концентрация мономера в слоях Э и п; $M_{ж}$, $M_{ж}^0$ — концентрация мономера в основном объеме водной фазы и у поверхности раздела со слоем Э; M^0 — исходное количество мономера (моль/л водн. фазы); Z — число атомов в цепи молекулы эмульгатора; G , G_0 — изобарно-изотермические потенциалы всей эмульсии и без эмульгатора; $C_э$, $C_{э0}$ — концентрации Э на поверхности и в водной фазе; a , b — постоянные уравнения Ленгмюра (4); $\mu_{эж}$, $\mu_{эп}$, $\mu_э$ — химический потенциал Э на поверхности, в водной фазе и во всей системе; σ — поверхностное натяжение на поверхности частиц; S_0 — суммарная поверхность частиц (при эмульгировании только э), а s_p^0 — при равновесии; S_n^0 — часть поверхности частиц, образуемая полимером, s_n^0 одним звеном молекулы полимера; k_d — константа скорости диспергирования; γ_2 — эффективная степень конверсии, при которой прекращается диспергирование; N_1 — максимальная степень полимеризации молекул полимера, при которой проявляется эмульгирующее свойство.

$B_1 = 0,04123$, $B_2 = 1,924$, $B_3 = 0,4543$, $B_4 = 1,79$ моль/л, $B_5 = 7,085 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, $B_6 = 0,1017$ моль/л, $B_7 = 3,193 \cdot 10^{-4}$ л⁻¹·с⁻¹, $B_8 = 0,01352$ моль/л·с, $B_9 = 2,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с, $B_{10} = 9,656 \cdot 10^{-9}$ л⁻¹·с⁻¹, $B_{11} = 5,022 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $k_n/k_p = 4,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $N_1 = 35740$, $fs_p^0 = 0,0126$ дм²/моль, $\gamma_2 = 0,0726$, $k_s = 0,0126$, $t_1 = 210$ с, $b = 3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $qa = 0,518$, $a/f = 13,29$ моль/дм².

ՊՈԼԻՄԵՐ-ՄՈՆՈՄԵՐԱՅԻՆ ՄԱՍԻԻԿՆԵՐԻ ԴՈՅԱՅՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ
ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ս. Հ. ՆԱԶԱՋՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՍԼԱՅԱՆ Լ. Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիմեր-մոնոմերային մասնիկների միջին տրամագծերի կախվածությունը էմուլգատորի և հարուցիչի կոնցենտրացիաներից

մեթիլմետակրիլատի էմուլսիոն պոլիմերման ժամանակ, օգտագործելով օքսիէթիլենային հեքսադեկանոլ ոչ իոնոգեն էմուլգատոր և տրիէթանոլամին-կալիումի պերսուլֆատ համակարգը:

Պարզված է, որ պոլիմերման սկզբնական շրջանում միջին փոխարկման որոշակի աստիճանում մասնիկները տրոհվում են էմուլգացնող բաղադրիչների կոնցենտրացիայի մեծացման դեպքում:

Ցույց է տրված, որ հետազոտվող (նկատված) օրինաչափությունները քանակապես արտահայտվում են մեխանիկմը արտացոլող հավասարումներով, համաձայն որոնց պոլիմեր-մոնոմերային մասնիկները ենթարկվում են տրոհում առաջացնող պոլիմեր-մոլեկուլների էմուլգացնող ներգործության ազդեցությանը մինչև փոխարկման սահմանային աստիճանի հասնելը, որի դեպքում ստացվում է բավական բարձր հետագա տրոհումը բացառող մածուցիկություն:

A STUDY OF THE POLYMER-MONOMER PARTICLE FORMATION MECHANISM DURING THE EMULSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

S. O. NALCHAJIAN, A. S. ASLANIAN and N. M. BEYLERIAN

The dependence of the mean polymer-monomer particle diameters upon the concentrations of the nonionic emulsifier and initiator has been studied.

It has been assumed that in the case of an increase in the emulsifier concentration a further dispersion in the system occurs only in the earlier polymerization stage when the particles possess a high fluidity.

An equation has been derived explaining quantitatively the dispersion of the system under the action of polymer molecule formation until a value of viscosity has been reached in which case further dispersion ceases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, Г. Д. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 644 (1972).
2. Р. Э. Нейман, В. Н. Вережников, А. П. Кирдеева, О. Г. Киселева, И. Н. Лебедева, О. А. Лященко, Практикум по коллоидной химии, Изд. «Высшая школа», М., 1972, стр. 46.
3. А. С. Асланян, С. О. Налчаджян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 23, 103 (1980).
4. В. И. Елисеєва, Полимерные дисперсии, Изд. «Химия», М., 1980, стр. 81.
5. R. A. Cox, X. C. Wilkinson, J. M. Creasey, J. of polymer Sci. Polymer. Chem. Ed., 15, 2311 (1977).
6. X. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 21.
7. И. А. Грицкова, Докт. дисс., МИТХТ, М., 1979.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ИХ СМЕСЯХ С ВОДОЙ

Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 X 1980

Исследована кинетика радикальной полимеризации диметиламиноэтилметакрилата в диоксане и тетрагидрофуране и их смесях с водой в гомогенных и микрогетерогенных условиях. В водно-органических смесях наблюдалось увеличение как скорости полимеризации, так и молекулярных масс полимера. На основе определения элементарных констант скоростей роста и обрыва цепей, а также энергии активации и энтропийных параметров полимеризации, указанные эффекты объяснены компактизацией макрорадикальных клубков растущих цепей и затруднением их обрыва в присутствии воды, а также диссоциацией реагирующих частиц, дополнительно усиливающей наблюдаемые эффекты.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Ранее [1, 2] изучалось действие воды на радикальную полимеризацию диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) в метанольных и ацетоновых растворах. Было установлено, что присутствие воды в этих системах приводит к увеличению как скорости полимеризации, так и молекулярной массы полученного полимера.

В дальнейшей работе исследования проводились в диоксане и ТГФ, при иницировании процесса динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК).

Из рис. 1 видно, что при одинаковой концентрации ДМАЭМ скорость полимеризации мономера как в диоксане, так и в ТГФ увеличивается при замене части растворителя на воду и при увеличении концентрации последней. При этом симбатно наблюдаемому эффекту увеличивается также характеристическая вязкость (η) полученного полимера, что на примере системы диоксан+вода иллюстрируется на том же рисунке. Интересно отметить также, что при изучении скорости полимеризации в диоксане и его смесях с водой в последнем случае была обнаружена заметная термическая полимеризация при 50° в отсутствие инициатора (рис. 2). Выяснилось, что независимо от присутствия воды во всех системах как в диоксане, так и в ТГФ порядки скорости полимеризации по инициатору и мономеру составляют соответственно 0,5 и 1,5. Методом ингибирования были определены константы скоростей иницирования. Полученные данные, а также энергии активации $E_{эфф}$ и предэкспоненциальные множители $A_{пр}$ для полимеризации в диоксане, ТГФ и их смесях с водой, вычисленные из зависимости $\lg W_{пол} = f(1/T)$ (рис. 3), приведены в табл. 1. В качестве ингибитора применялся стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил.

Для выяснения влияния воды на полимеризацию ДМАЭМ на уровне элементарных актов процесса методом вращающегося сектора была изучена нестационарная кинетика фотополимеризации ДМАЭМ в диоксане и его смесях с водой (табл. 2).

Для количественного изучения молекулярных параметров поли-ДМАЭМ в диоксане и его смеси с водой методом светорассеяния измерялись средневесовые молекулярные массы $\bar{M}_w$ и были рассчитаны среднеквадратичные расстояния между концами цепей $(\bar{h}^2)^{1/2}$ для двух вышеуказанных образцов поли-ДМАЭМ. Для полимера, полученного в диоксане, $\bar{M}_w = 8,2 \cdot 10^5$ и $(\bar{h}^2)^{1/2} = 1250 \text{ \AA}$, а в смеси диоксан + вода $\bar{M}_w = 20 \cdot 10^5$ и $(\bar{h}^2)^{1/2} = 1900 \text{ \AA}$.

Исходя из полиэлектролитного характера поли-ДМАЭМ было изучено также гидродинамическое поведение полимера в диоксановых и водно-диоксановых растворах при 20, 40 и 50° в виде зависимости $\eta_{уд}/C = f(C)$ (рис. 4) для выяснения конформационного состояния растущих макроорадикалов в условиях реакции. При этом ожидалось ти-

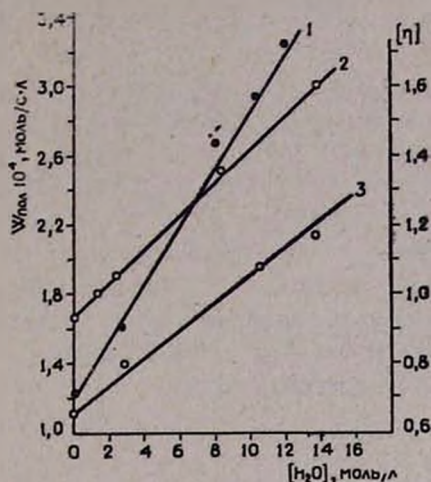


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ДМАЭМ от концентрации воды в: 1 — диоксане, 2 — ТГФ при 50° и 3 — характеристической вязкости поли-ДМАЭМ от концентрации воды в диоксане при 20°. $[ДМАЭМ] = 4,55$, $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

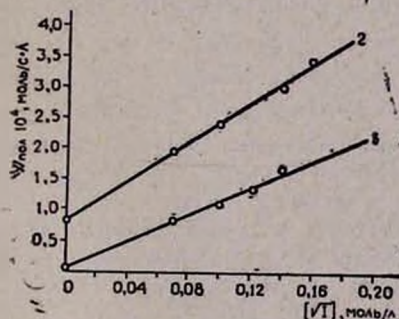


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от корня квадратного концентрации ДАК в диоксане (1) и смеси диоксан + вода (2): $[ДМАЭМ] = 4,55$ моль/л, 50°.

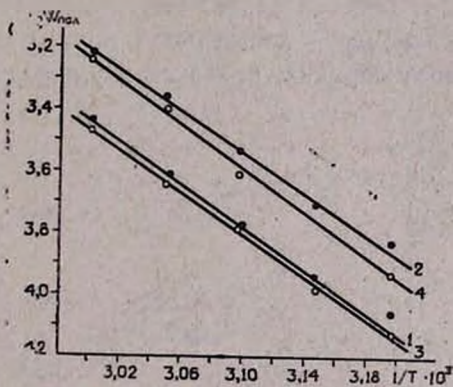


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости полимеризации от обратной величины температуры при $[ДМАЭМ] = 4,55$ моль/л, $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ в диоксане — 1, ТГФ — 2, диоксан + вода — 3, ТГФ + вода — 4.

пичные для полиэлектролитов эффекты увеличения вязкости при внесении воды в растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью

(для диоксана $z=2,2$, $t=25^\circ$) и уменьшения вязкости при увеличении температуры (выше 55° водно-диоксанный раствор поли-ДМАЭМ при $[H_2O]=12$ моль/л становится гетерогенным).

Таблица 1

Кинетические и аррениусовские параметры радикальной полимеризации ДМАЭМ в диоксане, ТГФ и их смесях с водой: $[ДМАЭМ]=4,55$, $[H_2O]=11,92$, $[ДАК]=1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Среда	$10^4 \cdot W_{ин},$ моль/л·с	$10^4 \cdot k_{ин},$ с $^{-1}$	$10^4 \cdot k_{эфф},$ с/л·моль	$k_p/k_0^{1/2},$	$E_{эфф},$ кДж/моль	$10^{-5} \cdot A_{пр},$ л/с·моль
Диоксан	4,6	3,066	1,119	0,079	60,6+0,7	5,95
Диоксан + вода	4,8	3,20	2,735	0,137	62,7+0,5	19,7
ТГФ	15	10,0	1,37	0,043	69,0+0,5	140
ТГФ + вода	15	10,0	2,525	0,065	69,0+1	342

Таблица 2

Кинетические параметры и константы скоростей элементарных актов фотополимеризации ДМАЭМ в диоксане и водно-диоксановой смеси при $[ДМАЭМ]=4,55$, $[H_2O]=12$ моль/л при 40°

Среда	$\tau_{ст},$ с	$k_p/k_0^{1/2},$	$10^4 \cdot k_p/k_0,$	$k_p,$	$10^{-6} \cdot k_0$
Диоксан	0,16	0,0768	0,21	280,85	13,3
Диоксан + вода	0,77	0,139	1,11	174,0	1,568

* Отношение $k_p/k_0^{1/2}$ при 40° получено пересчетом его значений при 50° , с использованием данных табл. 1.

Действительно, ощутимые полиэлектролитные эффекты набухания макроцепей достигаются лишь при концентрациях воды вышеуказанного порядка, а вязкость уменьшается при увеличении температуры.

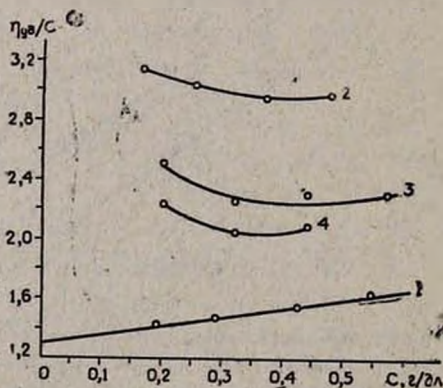


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости поли-ДМАЭМ от концентрации: 1 — в диоксане, 2 — в смеси диоксан-вода (1:2,3 по объему), $t=20^\circ$; 3 — в смеси диоксан-вода (1:2,3 по объему), $t=40^\circ$; 4 — в смеси диоксан-вода (1:2,3 по объему), $t=50^\circ$.

Из совокупности приведенных данных видно, что как в случае диоксана, так и ТГФ замена части растворителя на воду при равных остальных параметрах полимеризационной системы приводит к увеличению скорости полимеризации ДМАЭМ и молекулярной массы полученного полимера. Скорость иницирования полимеризации в ТГФ почти втрое

больше, чем в диоксане. Это, по-видимому, связано с эффектом клетки и низкой эффективностью иницирования в более вязком растворе — диоксане ($\eta = 0,928$ спз) по сравнению с ТГФ ($\eta = 0,483$ спз) при 40° .

В ТГФ, как и в диоксане, внесение воды при почти одинаковой величине энергии активации приводит к увеличению предэкспоненциального множителя, что указывает на энтропийную природу увеличения скорости полимеризации. Это заключение согласуется с фактом уменьшения константы скорости роста цепи всего в 2 раза, а скорости обрыва — на порядок при добавлении воды, т. е. с небольшим уменьшением реакционной способности растущего конца макрорадикала при значительном уменьшении вероятности квадратичного обрыва цепей (энтропийный фактор). По-видимому, уменьшение константы скорости обрыва цепи связано с компактизацией макрорадикалов под действием воды, а также с большим влиянием ионизации на окрестность обрыва цепей по сравнению с влиянием на скорость роста цепей.

**ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԷԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՐՈՏՈՆԱԿՑԵՊՏՈՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՉՆԵՐՈՒՄ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՒՄ ԶԻՒ ՀԵՏ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլամինոէթիլմետակրիլատի ռադիկալային պոլիմերման կինետիկան դիօքսանում, տետրահիդրոֆուրանում և ջրի հետ նրանց խառնուրդներում հոմոգեն ու միկրոհետեոգեն պայմաններում: Զուգորգանական խառնուրդներում նկատվել է պոլիմերման արագության և պոլիմերի մոլեկուլյար զանգվածների մեծացում: Ուսումնասիրվել է նաև պոլիմերի մոլեկուլյար պարամետրերը և հիդրոդինամիկական վարքը վերահիշյալ միջավայրերում տարբեր ջերմաստիճաններում:

Զարգացման և հատման տարրական հաստատունների, ինչպես նաև պոլիմերման ակտիվացման էներգիայի և էնտրոպիական պարամետրերի հիման վրա նկատված էֆեկտները բացատրվել են աճող շղթաների, մակրոռադիկալների կծիկների կոմպակտացմամբ և ջրի առկայությամբ նրանց խզման հավանականության փոքրացմամբ: Միաժամանակ ռեակցիոն մասնիկների դիսոցումը իր հերթին, ուժեղացնում է նկատված էֆեկտները:

**SOME ASPECTS OF DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE
RADICAL POLYMERIZATION IN PROTONOACCEPTOR
SOLVENTS AND THEIR AQUEOUS MIXTURES**

R. V. EGOYAN, V. V. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of DMAMA radical polymerization in dioxane and tetrahydropuran and their aqueous homogeneous and microheterogeneous mixtures has been studied. An increase has been established in the overall polymerisation rate and the mean molecular mass of the polymers thus obtained in the presence of water.

Experimental data confirm the assumption that a compactness of macroradicals and macromolecules, as well as a decrease in the bimolecular termination rate and dissociation of the reagent occur in the presence of water.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Егоян, В. В. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 93 (1979).
2. Р. В. Егоян, Л. М. Галстян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 520 (1979).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 574—579 (1982 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.182.6 : 666.96

СВЯЗКИ НА ОСНОВЕ ЗОЛЕЙ ДВУОКИСИ ОЛОВА И ГИДРООКИСИ СВИНЦА (II)

С. Р. ҚАСАБЯН, Г. М. БАРВИНОК и М. М. СЫЧЕВ

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 26 V 1982

Получены золи двуокиси олова и гидроокиси свинца (II) и определены их вязущие свойства с рядом отвердителей-наполнителей. Наибольшую прочность камня до 43 МПа обнаруживают образцы системы MgO —золи двуокиси олова.

Методами физико-химического анализа (рентгеноструктурного, термографического и мессбауэровской спектроскопии) исследованы золи SnO_2 и композиции на их основе. Предложена модель твердеющей системы.

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Работа посвящена получению и исследованию новых связующих на основе растворов неорганических полимеров. В связи с широким распространением золь в технике, учитывая, что нужные результаты часто достигаются именно при коллоидной степени диспергирования, представляло интерес выявить действие коллоидно-химических факторов на формирование свойств композиций активный наполнитель—золи. Задачей настоящей работы явилось приготовление устойчивых золь двуокиси олова и гидроокиси свинца (II) и выяснение возможности их использования в цементных композициях в качестве жидкости затворения. Использование золь гидроокисей вместо щелочных станаатов или цлюмбитов дало бы возможность при синтезе материалов избавиться от отрицательных свойств, которые вносит с собой щелочной металл, например, повысить температуру использования материала, увеличить адгезию и т. д.

Золи двуокиси олова получали пептизацией гидрогелей α -оловянных кислот наиболее простым методом, позволяющим (принимая во внимание сильное пептизирующее действие калиевой щелочи) получать достаточно чистые, устойчивые золи. α -Оловянные кислоты приготавливали опосредованно, предложенным Даром и Вараданамом [1]. 15 мл безводного хлорного олова растворяли в 100 мл воды. К полученному рас-

твору небольшими порциями при перемешивании добавляли концентрированный раствор аммиака в количестве, несколько превышающем требуемое по уравнению реакции. Осадок промывали декантацией до отрицательной реакции на ионы Cl' , затем отсасывали на воронке Бюхнера. Содержание воды в осадке составляло около 80%. Были приготовлены золи с содержанием SnO_2 5—15% (табл. 1). При получении золя I свежесосажденный гель α -оловянной кислоты стабилизировали добавлением калиевой щелочи из расчета 1 моль KOH на 100 молей SnO_2 , затем разбавляли водой. Золь II получали по методу выращивания частиц, предложенному для кремнегелей. Гель стабилизировали щелочью, разбавляли водой и кипятили. Полученный золь подпитывали при кипячении золем, не прошедшим термообработку. Вяжущие свойства гидрозолей SnO_2 исследовали с различными наполнителями. Выбор наполнителя определялся возможностью увеличения скорости поликонденсации оловянных кислот. Из теста пластичной консистенции готовили образцы—кубики $1 \times 1 \times 1 \text{ см}^3$, которые затем испытывали на сжатие. Кроме того, образцы прогревались при 200° . Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

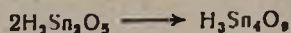
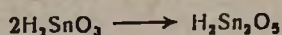
Вяжущие свойства золей гидратированной двуокиси олова

Связка	Содержание SnO_2 , %	ρ связки, г/см ³	Наполнитель	Прочность при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$, МПа				
				возд. твердение, сут				термообработка
				1	3	7	28	
Золь I	7	1,09	MgO	11	—	—	—	36
Золь II	15	1,11	MgO	14	16	12	23	28
			MgO + 5% ZrO_2	12	17	25	32	43
			MgO + 10% ZrO_2	11	18	20	—	36
			PbO	12	—	19	—	2
			ZrO_2	8	—	6	—	2

Приведенные данные показывают, что наибольшую прочность камня обнаруживают образцы системы окись магния—гидрозоль SnO_2 . На кинетической кривой наблюдается спад прочности на 7 сутки, затем вновь увеличение прочностных характеристик. Прочность камня в системе MgO —золь SnO_2 можно увеличить, если «разбавить» активную окись магния более инертной двуокисью циркония. Введение в композицию небольшого количества ZrO_2 (5—10%) позволяет ликвидировать растрескивание образцов при твердении. Наблюдается увеличение прочности камня при нагреве до 200° , что можно объяснить удалением физически связанной воды.

Золи гидратированной двуокиси олова и продуктов твердения в системе окись магния—золь и окись магния+5% ZrO_2 исследовали методом рентгеноструктурного, термотрафического анализа, а также методом мессбауэровской спектроскопии. Рентгенограммы золя, подсу-

шенного при 60°. снятые на дифрактометре «Дрон-12» (излучение (CuK)), показали, что коллоидные частицы с течением времени приобретают кристаллическую структуру окисла SnO_2 . На рентгенограмме композиции MgO —гидрозоль SnO_2 , прогретой при 200°, обнаружены линии MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и H_2SnO_3 . Добавка в композицию 5% ZrO_2 приводит к уменьшению интенсивностей линий $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и H_2SnO_3 . Термограммы снимали на дериватографе системы «Паулик-Паулик». На кривой ДТА золя, высушенного при 100°, эндоэффекты при 120 и 150° связаны с удалением физически связанной воды и образованием кислоты состава H_2SnO_3 [2]. Температурные остановки при 290, 350 и 480° отвечают дальнейшей полимеризации оловянной кислоты по схеме:



Эндоэффекты при температурах выше 600° отвечают превращению $\text{H}_2\text{Sn}_8\text{O}_{16} \rightarrow \text{SnO}_2$ и удалению гидроксильных групп поверхностного слоя частиц SnO_2 . Отсутствие экзотермического эффекта на кривой ДТА подтверждает предположение о том, что коллоидные частицы имеют кристаллическую структуру, и формирование и рост кристаллов происходит постепенно. На термограмме композиции окись магния—гидрозоль SnO_2 эндотермический эффект при 400° отвечает разложению гидроокиси магния, а эндоэффект при 735°—обезвоживанию гидратированной двуокиси олова. На термограмме композиции MgO —гидрозоль SnO_2 эндоэффект при 730° связан с обезвоживанием гидратированной двуокиси олова.

Были получены также мессбауэровские спектры золь и рассмотренных композиций, прогретых при 200°. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn снимались на установке электронно-динамического типа с источником CaSnO_3 при 25°. Полученные значения изомерного химического сдвига относительно линии поглощения двуокиси олова (δ) и ширины линий мессбауэровских спектров (Γ) приведены в табл. 2.

Изомерные сдвиги и ширины линий
мессбауэровских спектров

Таблица 2

О б р а з е ц	δ , м.м/с	Γ , м.м/с
1. MgO —золь SnO_2	+ 0,01	1,14
2. $\text{MgO} + 5\% \text{ZrO}_2$ —золь SnO_2	—0,02	1,23
3. ZrO_2 —золь SnO_2	—0,06	1,50
4. Золь SnO_2	0,00	1,21

Приведенные данные показывают, что во всех образцах олово находится в четырехвалентном состоянии и связано только с атомами кислорода. Величины изомерного химического сдвига и ширины линий мессбауэровского спектра для золь совпадают со значением этих парамет-

ров для двуокиси олова. В структуре SnO_2 атомы кислорода образуют искаженный октаэдр вокруг атома металла ($\delta=0,00\pm 0,01$ м/с, $\Gamma=1,25\pm 0,02$ м/с). Взаимодействие олова с магнием не проявляется в мессбауэровских спектрах. Изомерные сдвиги образцов 1 и 2 практически совпадают со сдвигом двуокиси олова. Для образца 3 наблюдается отчетливое влияние атомов циркония на электронную плотность атомов олова—изомерный сдвиг смещается в область отрицательных скоростей, что свидетельствует об изменении электронной плотности на ядрах олова, т. е. о возрастании ионности связи олово—кислород за счет индукционного влияния циркония. Таким образом, для образца 3 надежно установлено, что одним из явлений, протекающих в системе, является образование структурного каркаса с участием атомов олова и циркония. Об этом также свидетельствует аномально большая ширина линий мессбауэровского спектра образца 3. Наличие во второй координационной сфере атомов циркония приводит к значительному увеличению искажения октаэдрического окружения атомов олова. Для образца 1 наблюдается обратный эффект уменьшения ширины линий. Можно предположить, что атомы магния входят во вторую координационную сферу атомов олова, увеличивая степень симметрии структуры. Однако на величине изомерного сдвига это не сказывается.

Исследование вяжущих свойств гидрозолей двуокиси олова показало, что в системе MgO —гидрозоль SnO_2 достигаются довольно высокие прочности (табл. 1). На основании данных физико-химического анализа можно предположить, что в системе MgO —золь SnO_2 реакцией, вызывающей твердение, является реакция $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$. Известно, что физико-механические характеристики наполненных систем могут быть улучшены в результате действия коллоидно-химических факторов. Для материалов типа золь—гель, характеризующихся небольшими размерами кристаллов и очень тесным их контактом, можно ожидать высокой реакционной способности. Соответствующий вклад в формирование прочности внесет высокоразвитая поверхность наполнителя. Окись магния отнимает воду от золь оловянной кислоты, способствуя «старению» структуры первичных частиц, постепенному их обезвоживанию, оксольации, перестройке и формированию упорядоченных областей. Добавление в композицию 5% ZrO_2 вызывает увеличение прочности. Учитывая сильное взаимодействие между двуокисью циркония и золем SnO_2 , по данным мессбауэровской спектроскопии, можно рассматривать золь SnO_2 с долавкой ZrO_2 как двухкомпонентное связующее, в котором один компонент—труднорастворимое соединение, выполняющее роль модификатора основной цементирующей фазы. Перспективно применение двухкомпонентных связующих с целью улучшения физико-механических характеристик наполненных систем. В этом случае возникновение дополнительных адгезионных и когезионных контактов можно связать с различной адсорбцией связующего к поверхности наполнителя, с уменьшением внутренних напряжений.

Нами были получены золи гидроокиси свинца. В своих опытах мы использовали результаты работы Думанского [3] и указание [4] о том, что свежееосажденную гидроокись свинца получали действием на рас-

твор нитрата свинца концентрированным раствором аммиака. Осадок тщательно промывали и отсасывали на воронке Бюхнера. Приготовленная гидроокись свинца содержала 50% воды. Для получения золя I к 10 г свежесажженной гидроокиси прибавляли 10 мл 10% раствора аммиака, затем прибавляли 5% раствор винной кислоты до pH 10—11. Полученный раствор представлял собой золь, который был достаточно подвижен и не раослаивался в течение недели. При приготовлении золя II свежесажженную гидроокись свинца пептизировали 1 М раствором NaOH. Золь II оказался менее устойчивым по сравнению с золем I—через 15—20 мин выпадал осадок гидроокиси свинца. Вяжущие свойства золей гидроокиси свинца исследовали с различными отвердителями-наполнителями. Выбор наполнителя определялся возможностью образования нерастворимых соединений или комплексобразованием на поверхности, приводящих к образованию цементирующих контактов или осуществлением окислительно-восстановительных реакций. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3
Вяжущие свойства золей гидроокиси свинца

Связка	Содержание PbO, %	Наполнитель	Прочность при сжатии, $\sigma_{сж}$, МПа		
			25°	200°	600°
Золь I	5	бентонит	11	30	—
		MgO	2	2	15
		BaSO ₄	—	1,5	2
		BaCO ₃	—	3,5	0,5
Золь II	10	BaSO ₄	—	0,5	2
		AlN	—	7	14

Приведенные данные показывают, что только в случае подбора активного наполнителя, обладающего высокой поверхностью (слоистый минерал) и специфическими химическими свойствами (способность к ионному обмену и др.), удается получить материал. Наибольшие прочности на сжатие (до 30 МПа) были получены в системе бентонит—золь гидроокиси свинца.

ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻՂԻ ԵՎ ԿԱՊԱՐԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻՂԻ
ՄՈՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՑՎԱԾ ԿԱՊԱԿՑԻՉՆԵՐ

Ս. Բ. ՂԱՍԱՐՅԱՆ, Գ. Մ. ԲԱՐՎԻՆՈՎ և Մ. Մ. ՍԻՉՈՎ

Ստացված են անագի երկօքսիդի և կապարի հիդրօքսիդի մոխիրները և որոշված են նրանց կապակցվող հատկությունները մի շարք պնդացուցիչ լցանյութերի ներկայությամբ:

Ամենամեծ ամրություն (մինչև 43 МПа) բացահայտված է MgO—SnO₂ (մոլ) սխտեմում առաջացած քարային նմուշներում:

Ֆիզիկո-քիմիական անալիզի եղանակներով (ռենտգենոստրուկտուր, թերմադրաֆիական, սպեկտրոսկոպիական) ուսումնասիրված են անագի երկօքսիդի մոլոր, ինչպես և նրա հիմքի վրա ստացված կոմպոզիցիաները՝
 Առաջարկված է նշված սիստեմների ամրացման մոդելը:

BINDERS OBTAINED ON THE BASES OF STANNIC OXIDE AND LEAD HYDROXIDE ASHES

S. R. KASABIAN, G. M. BARVINOK and M. M. SICHOV

Stannic oxide and lead hydroxide ashes have been obtained and their binding properties determined in the presence of certain hardening fillers. The greatest strength (up to 43 mpa) has been found in stone samples formed in $MgO-SnO_2$ (ash) systems.

Stannic oxide ashes, as well as compositions obtained on their bases, have been investigated by physico-chemical methods (roentgeno-structural, thermographical and spectroscopical). A hardening model of the mentioned systems has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. R. Dhar, Varadanam, J. Ind. Chem. Soc., 13, 602 (1936).
2. E. W. Gieslikke, H. S. Gutowsky, P. Kirkov, H. A. Latinen. Inorg. Chem., 6, 1294 (1967).
3. А. В. Думанский, А. Бунтин, ЖРФХО, 80, 938 (1928).
4. N. B. Dhar, S. Ghosh, Z. anorg. Chem., 152, 405 (1926).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 579—583 (1982 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.385

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXIX. НОВЫЙ СИНТЕЗ АЛЛИЛ- И ПРОПЕНИЛКЕТОНОВ

Т. Т. МИНАСЯН, Ф. С. КИНОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

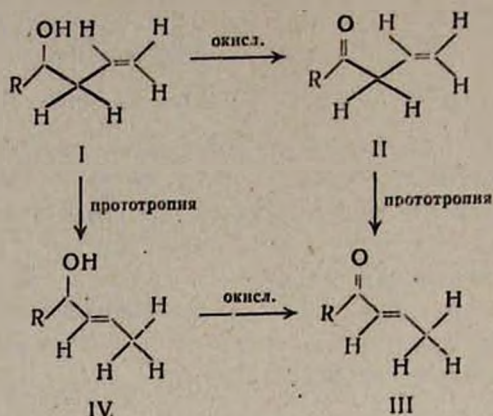
Поступило 17 XI 1981

Изучалось окисление аллилкарбинола и его замещенных аналогов пиридинийхлорохроматом. Показано, что при заместителях, отличных от метила, с высокими выходами образуются аллилкетоны. Последние при длительном стоянии изомеризуются в пропенилкетоны. Проведена изомеризация аллилкетонов под действием 5% водной серной кислоты.

Библ. ссылок 5.

В предыдущем сообщении [1] нами было установлено, что окисление аллилацетиленовых карбинолов пиридинийхлорохроматом (ПХХ) сопровождается прототропией, с образованием смеси структурно изомерных непредельных карбонилсодержащих соединений. В продолже-

ние этих исследований во взаимодействие с пиридинийхлорохроматом были вовлечены аллилкарбинол и его замещенные аналоги. Выяснено, что карбинол Ia при окислении образует соответствующий альдегид с выходом 32%. Интересная картина вырисовывается при окислении аллильных вторичных карбинолов.



а. $R=H$; б. $R=CH_3$; в. $R=\text{изо-C}_3H_7$; г. $R=C_6H_{13}$; д. $R=C_6H_5$

Так, установлено, что если при комнатной температуре аллилметилкарбинол (Iб) дает смесь аллил- и пропенилкетонов (IIб и IIIб) в соотношении 12 : 1, то в случае изопропил- и гекилаллилкарбинолов (Iв и Iг) единственными продуктами реакции являются аллильные кетоны (IIв и IIг), т. е. прототропия не наблюдается. Неожиданным образом сходно повел себя фенилаллилкарбинол (Id).

Установлено, что при кипячении реакционной смеси скорость прототропии увеличивается. Этим объясняется то обстоятельство, что при $R=CH_3$ соотношение II и III уже составляет 1 : 1. Однако в аналогичных условиях карбинолы Iв, г, д образуют аллилкетоны II. Показано, что последние при длительном хранении медленно изомеризуются в пропенилкетоны, и в случае $R=C_3H_7$ в течение 45 дней получается смесь II и III в соотношении 1 : 2, а при $R=C_6H_{13}$ — 1 : 1. Кетон IIд при $R=C_6H_5$, по данным ГЖХ и ПМР, стабилен, однако в ИК спектрах обнаружены характерные для IIIд полосы поглощения 1660 см^{-1} ($C=O$ дисопрежения).

Для установления возможности получения индивидуальных кетонов III их аллильные изомеры II введены в реакцию кислотной изомеризации. Данными ГЖХ показано, что после 20 ч образуется устойчивая смесь IIб : IIIб в соотношении 1 : 2. IIб, по всей вероятности, является результатом обратной прототропии IIIб. Геометрическая конфигурация двойной связи кетонов III установлена спектральными данными (ПМР и ИК). Так, в ПМР спектре протоны винильной группы проявляются в виде спектральной картины, характерной для АВ части системы типа ABX_3 с J_{ab} равной $15,4\text{ Гц}$, что свидетельствует о *транс*-конфигурации двойной связи. В ИК' спектрах III *транс* $CH=CH$ соответствует поглощение δ , равное 970 см^{-1} .

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры—на «Perkin Elmer» 60 МГц с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД (1 модель) с ката-рометром. Колонка 2 м×3 мм, наполнитель 5% силикона Е-30 на хрома-тоне (0,20—0,25 мм). Газ-носитель—гелий (50 мл/мин).

3-Бутеналь (IIa). К 10,85 г (0,5 моля) пиридиниевого комплекса хромового ангидрида, суспендированного в 50 мл сухого хлористого метилена, прибавляли 1,62 г (0,025 моля) 3-бутена (Ia). Реакция протекала экзотермично. Через 1,5 ч смесь отфильтровывали, осадок промывали хлористым метилом и перегоняли. Получено 0,5 г (32%) 3-бутенала, т. кип. 80°/680 мм, n_D^{20} 1,4260 [2]. Смолистый остаток составлял 0,9 г.

Окисление 1-пентен-4-она. а) В реакционную колбу помещали 21,65 г (0,1 моля) ПХХ, 100 мл сухого CH_2Cl_2 и приливали 4,3 г (0,05 моля) 1-пентен-4-ола (Iб). Наблюдалась экзотермия и выпадение черного осадка восстановленного комплекса. Через 1,5 ч смесь отфильтровывали и перегоняли. Получено 1,58 г (37,6%) 1-пентен-4-она (IIб) [3], т. кип. 88°/760 мм, n_D^{20} 1,4240; и 0,13 г (3%) 2-пентен-4-она (IIIб), т. кип. 121°/680 мм, n_D^{20} 1,4380 [4]. Вернулось 1,33 г (32,5%) исходного карбинола. Остаток 1 г

б) К 21,65 г (0,1 моля) ПХХ, растворенного в 100 мл CH_2CH_2 , прибавляли 4,3 г (0,05 моля) Iб. Реакцию проводили в течение 4 ч при слабом кипении реакционной смеси около 1,5 ч. Обрабатывали как описано выше и перегоняли. Выделено 1,25 г (30,4%) 1-пентен-4-она (IIб), 1,2 г (28,8%) 2-пентен-4-она (IIIб) и 0,82 г (20%) 1-пентен-4-ола (Iб). Остаток 0,8 г.

2-Метил-5-гексен-3-он (IIa). а) При окислении 5,7 г (0,05 моля) 2-метил-5-гексен-3-ола (Iв), 21,65 г (0,1 моля) пиридиниевого комплекса хромового ангидрида в растворе 100 мл сухого хлористого метилена в течение 1,5 ч при 25° получено 4 г (72,9%) 2-метил-5-гексен-3-она (IIв), т. кип. 66°/64 мм, n_D^{20} 1,4270, d_4^{20} 0,7935. Найдено %: С 74,05; Н 10,51. Вычислено %: С 75,00; Н 10,71. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3030 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$ несопряж.), 1645 ($\text{C}=\text{O}$); δ_{max} 990, 930

($\text{CH}=\text{CH}_2$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,09 д ($\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}$), 2,67 сем

($\begin{smallmatrix} \text{C} \\ | \\ > \text{CH} \end{smallmatrix}$), 3,20 т. д. (CH_2), 5,12 м ($-\text{CH}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), 5,16 м ($\text{CH}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), 5,28 м ($-\text{CH}=\text{CH}$).

При длительном стоянии при 0÷+5° 2-метил-5-гексен-3-она (IIв) в течение 45 дней получается его устойчивая смесь с 2-метил-4-гексен-3-оном (IIIв) в соотношении 1 : 2, соответственно, n_D^{20} смеси 1,4340. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3030 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$ несопряж.), 1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1625 ($\text{CH}=\text{CH}$ сопряж.); δ_{max} 990, 970

935 ($\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{CH}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,09 д ($\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}$),

1,89 д. д. ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$). 2,67 сем. $\left(\text{>CH}\right)$, 3,20 т. д. (CH_2), 5,12 $\left(-\text{CH}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right)$, 5,16 м $\left(\text{CH}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right)$, 5,98 м ($-\text{CH}=\text{}$), 6,15 м ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$), 6,83 м ($-\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$), ($J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}} = 15,4$ Гц транс).

б) 5,7 г (0,05 моля) 2-метил-5-гексен-3-ола (Iв) окислено 21,61 г (0,1 моля) ППХ в сухом хлористом метиле (100 мл) при 36° в течение 4 ч. Результаты аналогичны полученным при комнатной температуре (а).

1-Децен-4-он (IIг). а) К 21,65 г (0,1 моля) ПХХ, суспендированного в 100 мл сухого хлористого метилена, приливали 7,8 г (0,05 моля) 1-децен-4-ола. После фильтрации и промывания осадка перегонкой выделено 5,62 г (74%) 1-децен-4-она (IIг) [5], т. кип. 90°/14 мм, n_{D}^{20} 1,4375, d_4^{20} 0,7960. Найдено %: С 77,38; Н 11,22. Вычислено %: С 77,84; Н 11,68. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3030 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$ не сопряж.), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), δ_{max} 990, 920 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,90 т (CH_3), 1,30 м [$(\text{CH}_2)_4$], 2,37 т (COCH_2), 3,08 т. д. ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 5,12, 5,16 м ($=\text{CH}_2$), 5,90 ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

При стоянии в холодильнике при 0÷+5° 1-децен-4-она (IIг) в течение 45 дней получается смесь с 2-децен-4-оном в соотношении 1:1, n_{D}^{20} смеси 1,4430. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3030 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) 1710 ($\text{C}=\text{O}$ не сопряж.), 1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1625 ($-\text{CH}=\text{CH}$ сопряж.), δ_{max} 990, 970, 925 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,9 г (CH_3), 1,30 м [$(\text{CH}_2)_3$], 1,90 д. д. ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 3,08 д. т. ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$).

б) Окисление 1 г в кипящей смеси привело к аналогичным результатам.

1-Фенил-3-бутен-1-он. (IIд). а) Аналогично предыдущему из 7,4 г (0,05 моля) 1-фенил-3-бутен-1-ола (Id) окислением ПХХ получено 3,2 г (44,4%) 1-фенил-8-бутен-1-она, т. кип. 95°/4 мм, n_{D}^{20} 1,5530, d_4^{20} 0,9600. Смолистый остаток 4 г. Найдено %: С 81,12; Н 6,56. Вычислено %: С 82,19; Н 6,85. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3090, 3070, 3050, 3030 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, аром.), 1690 ($\text{C}=\text{O}$), 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1600, 1580 (аром.), δ_{max} 970, 925 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 765, 690 (моноаром.). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,65 д. т. (COCH_2), 4,9+5,3 м ($=\text{CH}_2$), 6,03 м ($\text{CH}=\text{}$), 7,2—8,0 м (C_6H_5).

Согласно данным ГЖХ и ПМР, 1-фенил-3-бутен-1-он (IIд) устойчив при длительном стоянии, однако в ИК спектре Id дополнительно обнаружена характерная для дизамещенной карбонильной группы полоса поглощения 1660 см^{-1} .

б) При окислении Id при температуре кипения реакционной смеси получен Id с выходом 44,5%.

Кислотная изомеризация кетонов II и III (при «б» $R=\text{CH}(\text{CH}_3)$, «в» $R=\text{C}_6\text{H}_{13}$). К 3 г кетона II прибавляли 10 мл 5% водного раствора серной кислоты. Реакционную смесь нагревали при 55—60° и хроматографически следили за ходом реакции. После 20 ч нагревания устанавливалось равновесие с содержанием кетонов II и III в случае «в» 1:2,

а в случае «б»—1 : 6. При охлаждении реакционную смесь нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром и перегоняли. Физические константы и спектральные данные продуктов идентичны описанным выше для смеси II с III, полученных при длительном стоянии IIб и IIв.

ՀՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXXIX. ԱՐԻ- ԵՎ ՊՐՈՊԵՆԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ՄԻՆԵՐ

Տ. Տ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Յ. Ս. ԳԻՆՈՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալիլկարբինոլի և նրա տեղակալված անալոգների օքսիդացումը պիրիդինիոմքլորքրոմատով: Ցույց է տրված, որ մեթիլից տարբեր տեղակալիչների դեպքում ալիլկետոնները ստացվում են բարձր ելքերով: Վերջիններս երկար պահելուց իզոմերվում են պրոպենիլկետոններին: Իրականացված է ալիլկետոնների իզոմերումը 5% ծծմբական թթվի ազդեցությամբ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXXIX. A NOVEL SYNTHESIS OF ALLYL AND PROPENYL KETONES

T. T. MINASSIAN, P. S. KINOYAN and Sh. O. BADANIAN

The oxidation of Allylcarbinols and its substituted analogs with pyridinium chlorochromate has been studied. Isomerization of allyl ketones with 5% H_2SO_4 has been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Т. Минасян, Ф. С. Киноян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 448 (1982).
2. С. Д. Мехтиев, М. К. Мамедов, В. С. Алиев, Н. Т. Султанов, Н. М. Гусейнов, Ф. А. Мамедов, Т. П. Попова, М. М. Алиев, Авт. свид. СССР № 292947 (год) Бюлл. изобр. № 5 (1971).
3. M. S. Newman, W. T. Booth. J. Am. Chem. Soc., 67, 154 (1945).
4. A. L. Wilds, S. Dierassi, J. Am. Chem. Soc., 68, 1715 (1946).
5. P. S. Stutsman, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 61, 3306 (1939); Sprague, H. Adams, J. Am. Chem. Soc., 56, 2670 (1934).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 583—587 (1982 г.)

УДК 541.124+547.314+661.185.23.3

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АДДУКТА ТРИБУТИЛФОСФИНА С ЭТОКСИАЦЕТИЛЕНОМ

Г. Г. МИНАСЯН, Г. Ц. ГАСПАРЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1982

На основании данных ЯМР P^{31} , величин дипольного момента и молекулярного веса сделано заключение о том, что образующиеся при взаимодействии алкоксиацетиленов с трибутилфосфином аддукты имеют фосфорановую структуру с пятикова-

а в случае «б»—1 : 6. При охлаждении реакционную смесь нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром и перегоняли. Физические константы и спектральные данные продуктов идентичны описанным выше для смеси II с III, полученных при длительном стоянии IIб и IIв.

ՀՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXXIX. ԱՐԻ- ԵՎ ՊՐՈՊԵՆԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ՄԻՆԵՐ

Տ. Տ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Յ. Ս. ԳԻՆՈՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալիլկարբինոլի և նրա տեղակալված անալոգների օքսիդացումը պիրիդինիոմքլորքրոմատով: Ցույց է տրված, որ մեթիլից տարբեր տեղակալիչների դեպքում ալիլկետոնները ստացվում են բարձր ելքերով: Վերջիններս երկար պահելուց իզոմերվում են պրոպենիլկետոններին: Իրականացված է ալիլկետոնների իզոմերումը 5% ծծմբական թթվի ազդեցությամբ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXXIX. A NOVEL SYNTHESIS OF ALLYL AND PROPENYL KETONES

T. T. MINASSIAN, P. S. KINOYAN and Sh. O. BADANIAN

The oxidation of Allylcarbinols and its substituted analogs with pyridinium chlorochromate has been studied. Isomerization of allyl ketones with 5% H_2SO_4 has been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Т. Минасян, Ф. С. Киноян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 448 (1982).
2. С. Д. Мехтиев, М. К. Мамедов, В. С. Алиев, Н. Т. Султанов, Н. М. Гусейнов, Ф. А. Мамедов, Т. П. Попова, М. М. Алиев, Авт. свид. СССР № 292947 (год) Бюлл. изобр. № 5 (1971).
3. M. S. Newman, W. T. Booth. J. Am. Chem. Soc., 67, 154 (1945).
4. A. L. Wilds, S. Dierassi, J. Am. Chem. Soc., 68, 1715 (1946).
5. P. S. Stutsman, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 61, 3306 (1939); Sprague, H. Adams, J. Am. Chem. Soc., 56, 2670 (1934).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 583—587 (1982 г.)

УДК 541.124+547.314+661.185.23.3

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АДДУКТА ТРИБУТИЛФОСФИНА С ЭТОКСИАЦЕТИЛЕНОМ

Г. Г. МИНАСЯН, Г. Ц. ГАСПАРЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

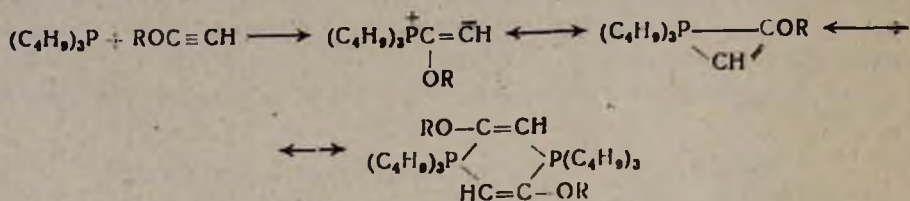
Поступило 12 III 1982

На основании данных ЯМР P^{31} , величин дипольного момента и молекулярного веса сделано заключение о том, что образующиеся при взаимодействии алкоксиацетиленов с трибутилфосфином аддукты имеют фосфорановую структуру с пятикова-

лситным фосфором в трехчленном гетероцикле. Методом конкурентных реакций установлено, что вышеуказанные аддукты по своей нуклеофильности превосходят стабильные илнды фосфора и трибутилфосфин, уступая трифенилаллилйлидиду, трифенилметилйлидиду и малонату натрия.

Библ. ссылок 2.

В предыдущих сообщениях нами было установлено, что трибутилфосфин реагирует с алкоксиацетиленами с образованием окрашенных аддуктов, которым было приписано строение либо фосфобетайнов с отрицательным зарядом на β -углеродном атоме, либо их более стабильных мономерных или димерных изомеров с пятиковалентным атомом фосфора [1].

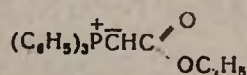


Для выяснения строения этих аддуктов снят спектр P^{31} аддукта трибутилфосфина с этоксиацетиленом. В спектре имеется сигнал при δ 32,8 м. д., свидетельствующий в пользу фосфорановой структуры (в качестве внешнего эталона использована H_3PO_4). Об этом же говорит и низкое значение дипольного момента (0,63Д). В УФ спектре, снятом в гексане, имеется широкая полоса при $\lambda=385$, $\epsilon=410$, характерная для биполярных соединений. Определен молекулярный вес аддукта эбуллиоскопическим методом, равный 292 и соответствующий мономеру.

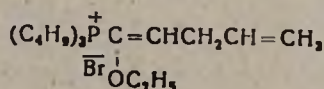
На основании приведенных данных полученным аддуктам можно приписать фосфорановую структуру с пятивалентным атомом фосфора в трехчленном гетероцикле. При УФ облучении цикл, по-видимому, разрывается с образованием бетина.

Ранс нами было показано, что аддукты трибутилфосфина с алкоксипацетиленами являются весьма реакционноспособными соединениями по отношению к электрофилам [1, 2].

В настоящей работе изучена относительная реакционность фосфорана, полученного из трибутилфосфина и этоксиацетилена (А), по отношению к электрофилам методом конкурентных реакций. Сравнение проводилось, с одной стороны, с таким устойчивым соединением как стабильный фосфорный илид строения



и с другой, с малонатом натрия. Показано, что при перемешивании эквимолярных количеств аддукта А, вышеуказанного иллада и бромистого аллила получается исключительно продукт алкилирования А строения



с выходом 68%. Из эфирного раствора получено обратно 76% иллада. Аналогичная картина получается при сравнении А с трибутилфосфином. В качестве продуктов реакции с бромистым аллилом в этом случае было выделено 67% продукта алкилирования бетаина и 11% бромистого трибутилаллилфосфония. Противоположные результаты были получены при сравнении аддукта А с трифенилметилидом, трифенилаллилидом и малонатом натрия. Во всех трех случаях были выделены исключительно продукты алкилирования не А, а конкурентных соединений с выходами 77, 52 и 70%, соответственно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что аддукт трибутилфосфина с этоксиацетиленом по своей реакционной способности среди сравниваемых соединений занимает промежуточное положение между трибутилфосфином и трифенилаллилидом.

В продолжение исследований интересно было изучить поведение аддукта А по отношению к бромистому аллилу в присутствии эквимольного количества малонового эфира. Можно было ожидать, что в результате равновесной переанионизации получится в основном продукт алкилирования малонового эфира. Однако неожиданным образом в результате реакции в основном получился продукт алкилирования А (84,6%) наряду с 14,5% аллилмалонового эфира. Полученные данные могут быть объяснены большей скоростью алкилирования А по сравнению со скоростью анионизации.

Экспериментальная часть

Взаимодействие смеси аддукта А и трифенилкарбэтоксиметилада с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 1,2 г (0,006 моля) трибутилфосфина и 0,4 г (0,006 моля) этоксиацетилена [1], и 2,1 г (0,006 моля) трифенилкарбэтоксиметилада в 20 мл сухого бензола в токе аргона прикапывали 0,7 г (0,006 моля) бромистого аллила. На следующий день бензол отгоняли, остаток многократно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 1,6 г (67,8%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: $\overline{\text{Вг}}$ 21,10. $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{POBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Вг}}$ 20,35, ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 (α, β -двойн. св.), 1640 (β, γ -двойн. св.), 3090 (незам. вин. гр.). Из объединенных эфирных вытяжек обратно получили 1,5 г (76,2%) трифенилкарбэтоксиметилада с т. пл. 116—117°.

Взаимодействие смеси аддукта А и трибутилфосфина с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 1,7 г (0,008 моля) трибутилфосфина, 0,6 г (0,008 моля) этоксиацетилена и 1,7 г (0,008 моля) трибутилфосфина в токе аргона, прикапывали 1 г (0,008 моля) бромистого аллила. При этом наблюдали саморазогревание. Через полчаса выпавшую соль отделяли, тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса. Получали 2,1 г (66,8%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: $\overline{\text{Вг}}$ 19,88. $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{POBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Вг}}$ 20,35. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 (α, β -предельная св.), 1635 (β, γ -двойн. св.), 3080 (незам. вин. пр.). На следующий день из эфирных экстрактов выделили 0,3 г (11,2%) бромисто-

го трибутилаллилфосфония. Найдено %: $\overline{\text{Bг}}$ 24,86. $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{PBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Bг}}$ 24,77. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1635 (β , γ -двойн. св.) и 3080 (незам. вин. гр.).

Взаимодействие аддукта А и трифенилаллилилида с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 1,2 г (0,006 моля) трибутилфосфина и 0,4 г (0,006 моля) этоксиацетилен, и 1,8 г (0,006 моля) трифенилаллилилида прикапывали 0,7 г (0,006 моля) бромистого аллила. На следующий день выпавший осадок отделяли, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 1,3 г (52,3%) бромистого трифенил-1-винил-3-бутенилфосфония. Найдено %: $\overline{\text{Bг}}$ 19,09. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{PBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Bг}}$ 18,91. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595 (бензольное кольцо), 1635 (аллильн. двойн. св.) и 3085 (незам. вин. гр.). К эфирному раствору прибавляли еще 0,7 г (0,006 моля) бромистого аллила и смесь кипятили 1 ч. Выпавший осадок отделяли, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 1,4 г (60,8%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: $\overline{\text{Bг}}$ 20,28. $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{POBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Bг}}$ 20,35. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605 (α , β -двойн. св.), 1635 (аллильная двойн. св.), 3080 (незам. вин. гр.).

Взаимодействие смеси аддукта А и трифенилметилида с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 1,3 г (0,0066 моля) трибутилфосфина и 0,5 г (0,0066 моля) этоксиацетилен, и 1,8 г (0,0066 моля) трифенилфосфонийметилида в сухом эфире в токе аргона прибавляли 0,8 г (0,0066 моля) бромистого аллила. На следующий день образовавшийся осадок отделяли, тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получили 2 г (76,8%) бромистого трифенил-3-бутенилфосфония. Найдено %: $\overline{\text{Bг}}$ 21,18. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{PBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Bг}}$ 20,15. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, (бензольное кольцо), 1640 (аллильная двойн. св.).

К эфирному раствору прибавляли еще 0,8 г (0,0066 моля) бромистого аллила. Выпавший осадок отделяли, тщательно промывали эфиром и сушили в вакууме. Получили 1,8 г (72%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: $\overline{\text{Bг}}$ 21,20. $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{POBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Bг}}$ 20,35. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1615 (α , β -двойн. св.), 1640 (аллильная двойн. св.), 3080 (незамещенная вин. гр.).

Взаимодействие аддукта А и малоната натрия с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 2,3 г (0,011 моля) трибутилфосфина и 0,8 г (0,011 моля) этоксиацетилен, и 2,1 г (0,011 моля) малоната натрия, полученного из 1,8 г (0,011 моля) малонового эфира и 0,3 г (0,011 моля) натрия, в сухом эфире в токе аргона прикапывали 1,4 г (0,011 моля) бромистого аллила. Образовавшийся осадок отделяли, тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получили 0,9 г (20,8%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: $\overline{\text{Bг}}$ 21,15. $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{POBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Bг}}$ 20,35. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 (α , β -двойн. св.), 1640 (β , γ -двойн. св.), 3080 (незам. вин. гр.).

Из соединенных эфирных вытяжек получили 1 г вещества, представляющего, по данным ГЖХ, смесь 0,4 г (20%) моноаллилмалонового эфира и 0,6 г (25%) диаллилмалонового эфира.

Взаимодействие аддукта А и малонового эфира с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 1,3 г (0,0066 моля) трибутилфосфина и 0,4 г (0,0066 моля) этоксиацетилена, и 1,1 г (0,0066 моля) малонового эфира в токе аргона прикапывали 0,8 г (0,0066 моля) бромистого аллила. Выпавший осадок отделяли, промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получили 2,2 г (84,6%) бромистого трибутил (1-этокси-1,4-пентадисирил)фосфония. Найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 20,65 $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{POBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 20,35. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 (α,β -двойн. св.), 1640 (β,γ -двойн. св.), 3080 (незам. вин. гр).

Из объединенных эфирных вытяжек после удаления растворителя перегонкой в вакууме получили 0,8 г вещества (90—93°/6 мм), представляющего собой по данным ГЖХ смесь 0,6 г (78,7%) малонового эфира и 0,2 г (21,3%) аллилмалонового эфира.

ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ-8М. В качестве стационарной фазы использован хроматон N-AW, в качестве жидкой фазы SE-30. Газ-носитель—гелий, скорость 40—60 мл/мин. Длина колонки 2 м, диаметр 4 мм.

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ԵՎ ԷԹՕԳՍԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՈՒՄ ՍՏԱՅՎԱՍ ԱՂՈՒԿՏԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Գ. Հ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Դ. Ծ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ,
Մ. Ժ. ՆՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

ՄՄՈ 31-ի, դիպուկ մոմենտի և մոլեկուլյար կշռի տվյալների հիման վրա ենթադրվել է, որ ալկօքսիացետիլենների և տրիբուտիլֆոսֆինի ազդեցություն ադուկտները ունեն ֆոսֆորանային կառուցվածք հնգակովալենտ ֆոսֆորի ատոմ պարունակող եռանդամանի հետերոցիկլի տեսքով: Կոնկուրենտ ռեակցիաների մեթոդով ցույց է տրված, որ նշված ադուկտները իրենց նուկլեոֆիլությամբ գերազանցում են տրիբուտիլֆոսֆինին և ֆոսֆորի կայուն իլիդներին: Ղիճելով տրիֆենիլալիլիդին, տրիֆենիլմեթիլիդին և նատրիումի մալոնատին:

ABOUT REACTIONS ABILITY ADDUCT OF TRIBUTYLPHOSPHINE AND ETHOXYACETYLENE

G. G. MINASSIAN, G. Ts. GASPARIAN, A. M. TORGOMIAN,
M. Zh. OVAKIMIAN and M. G. INJIKIAN

On the basis of date NMR P^{31} -spectrum, dipol momentum and molecular weight it has been proposed that forming under the interaction of tributylphosphine with alkoxyacetylenes adducts have the phosphorane structure with the fivevalente phosphorus atome in a three-membered heterocyclic ring. By means methode of competitions reactions it has been founded that this adducts are more nucleophilic than the stable ilydes of phosphorus and tributylphosphine and less nucleophilic than triphenylallyllylde, triphenylmetilyde and natrium malonate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).
2. А. М. Торгомян, А. С. Погосян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 33, 408 (1980).

РЕАКЦИЯ ДИЕНАМИНОВ С N-АРИЛМАЛЕИМИДАМИ

К. К. ЛУЛУКЯН, А. Ж. ПОШОТЯН и С. Г. АГБАЛЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 X 1981

Показано, что диенамины, полученные из N,N'-полиметилendiаминов и ацетоуксусного эфира, а также ацетилацетона, образуют с N-арилмалеимидами N,N'-полиметилдиен-бис-2-пирролинон-5. Исключением являются диенамины, полученные из этилендиаминна.

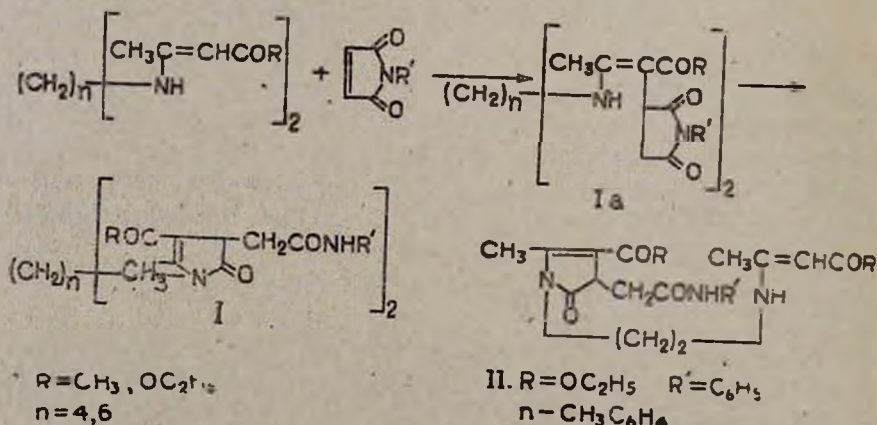
Табл. 1, библи. ссылок 3.

Ранее нами было показано, что реакция первичных и вторичных енаминов ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с N-арилимидами малеиновой кислоты приводит к образованию ариламидов замещенных 2-пирролинон-5,4-уксусных кислот [1, 2].

С целью получения N,N'-полиметилдиен-бис-2-пирролинон-5 были изучены реакции диенаминов ацетоуксусного эфира и ацетилацетона с N-арилмалеимидами.

Установлено, что в зависимости от числа углеродных атомов в полиметилеиновой цепи образуются N,N'-полиметилдиен-бис-2-пирролиноны-5 (I) или пирролиноны II. С-алкилированные диенамины Ia не были обнаружены. Необходимо отметить, что первоначально реакция была осуществлена в кипящем ксилоле, однако далее было найдено, что те же соединения образуются уже при кипячении в ацетоне.

Структура N,N'-полиметилдиен-бис-2-пирролинон-5 была установлена на основании данных УФ спектров, в которых наблюдались полосы поглощения, характерные для 2-пирролинон-5 в областях 225—240 и 290—310 нм. Было найдено, что эти соединения не титруются кислотами подобно енаминам. В отличие от них титрованием соединений II показано наличие в молекуле одной енаминной группировки. Данные титрования были подтверждены определением молекулярного веса масс-спектроскопией. Образование монопирролинонов можно объяснить стерическими препятствиями при взаимодействии имидов с диенаминами с короткой полиметилеиновой цепью ($n=2$).



Таким образом, показано, что N-арилмалеими́ды входят в реакцию с диенаминами подобно малеиновому ангидриду [3] с образованием полиметилен-2-пирролинонов-5.

Соединения I, согласно данным предварительных испытаний, обладают слабым стимулирующим эффектом на центральную нервную систему.

Экспериментальная часть

УФ спектры получили на спектрофотометре «Specord», масс-спектры—на приборе МХ-1320.

N,N'-Полиметилен-бис[ариламиды, 3-карбэтокси(ацетил)-2-метил-5-оксо-2-пирролин-4-уксусной кислоты] (I). Смесь 0,005 моля соответствующего диенамина и 0,01 моля N-арилмалеими́да в 5 мл химически чистого ацетона нагревали на водяной бане 6 ч. Из реакционной смеси испаряли ацетон, остаток очищали перекристаллизацией из растворов, указанных в таблице. ИК спектр, см^{-1} : 1710—1720 (C=O сложноефирный или кетонный), 1660 (C=O амидный и лактамный, широкая полоса), 1610—1620 (C=C).

Таблица

N,N'-Полиметилен-бис-Δ²-пирролиноны-5 (I)

R	R'	n	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			λ_{max} , нм
					C	H	N	C	H	N	
OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	4	54	103—105	65,30	6,27	8,56	65,63	6,42	8,50	205, 240, 295
OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	6	51	82—84	66,79	6,68	8,42	66,46	6,75	8,15	205, 240, 295
CH ₃	C ₆ H ₅	6	52	124	68,69	6,48	8,72	68,98	6,75	8,93	203, 240, 310
OC ₂ H ₅	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	4	60	110—111	66,15	6,61	8,38	66,46	6,75	8,15	205, 225, 298
OC ₂ H ₅	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	6	53	90—92	66,98	7,32	7,95	67,21	7,05	7,83	205, 228, 300
CH ₃	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	6	52	113—115	69,91	7,26	8,34	69,70	7,08	8,55	205, 237, 310

* Растворитель для кристаллизации: хлороформ—петролейный эфир.

Арилами́ды *N-R''*-3-карбэтокси-2-метил-5-оксо-2-пирролин-4-уксусной кислоты (II). [$R'' = (\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{CH}_3) = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$]. Смесь 1,42 г (0,005 моля) *N,N'*-этилен-бис-аминокротонового эфира и 0,01 моля N-фенил- или *n*-толилмалеими́да в 5 мл химически чистого ацетона нагревали на водяной бане 6 ч. Из реакционной смеси испаряли ацетон, остаток дважды очищали переосаждением из смеси хлороформ-петролейный эфир (1 : 100). Выход II ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) 75%, т. пл. 118—120°. Найдено %: C 63,16; H 6,71; N 9,02. $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено %: C 63,00; H 6,83; N 9,18. Найдено *m/e* 457. Найдено М. м. (по титрации) 457. Вычислено 457.

Выход II ($\text{Ar} = n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) 80%, т. пл. 100—102°. Найдено %: C 63,46; H 7,02; N 8,85. $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено %: C 63,67; H 7,05; N 8,90. Найдено *m/e* 471. Найдено М. м. (по титрации) 471. Вычислено М 471.

Ցույց է տրված, որ դիենամինները, որոնք ստացվել են N,N'-պոլիմեթիլեն-դիամիններից և ացետոքացախաթթվի էսթերից ու ացետիլացետոնից, N-արիլմալեիմիդների հետ առաջացնում են N,N'-պոլիմեթիլեն-բիս- Δ^2 -պիրրոլի-նոններ: Բացառությամբ են կազմում դիենամինները, որոնք ստացվել են էթիլենդիամինից:

REACTIONS OF DIENEAMINES WITH N-ARYLMALEIMIDES

K. K. LULUKIAN, A. Zh. POSHOTIAN and S. G. AGBALIAN

It has been shown that dieneamines obtained from N,N'-polymethylenediamines and ethyl acetoacetates or acetylacetones yield N,N'-polymethylen-bis- Δ^2 -pyrrolinones when treated with N-arylmaleimides. Exceptions are those dieneamines which have been obtained from ethylenediamine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, К. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 328 (1975).
2. К. К. Лулукян, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 30, 1006 (1977).
3. Л. А. Нерсисян, С. Г. Агбалян, Арм хим. ж., 23, 918 (1970).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 590—595 (1982 г.)

УДК 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXVII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ФЕНИЛДИАЗОНИЙХЛОРИДА К ВТОРИЧНЫМ ВИНЛАЦЕТИЛЕНОВЫМ КАРБИНОЛАМ

Л. М. ГЕВОРГЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН, В. О. БАБАЯН, А. Б. САРГСЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

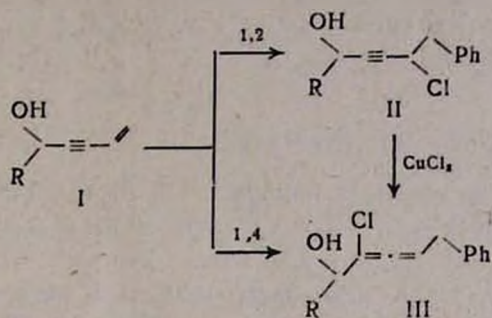
Поступило 2 II 1982

Исследовано влияние рН среды на региохимию присоединения фенилдиазонийхлорида к винилпропаргильным спиртам. Изучены некоторые превращения полученных продуктов.

Библ. ссылок 1.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что галогенфенилирование диметилвинилэтинилкарбинола зависит от рН среды, однако во всех случаях оно протекает региоселективно с преобладанием присоединения по двойной связи. В связи с этим казалось интересным исследовать реакцию фенилдиазонийхлорида с винилацетиленовыми вторичными карбинолами.

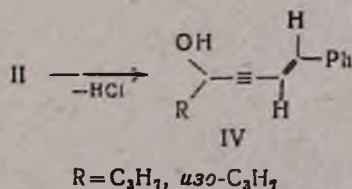
Проведенные исследования показали, что пропилвинилэтинил- и изопропилвинилэтинилкарбинолы I в присутствии хлористой меди гладко присоединяют фенилдиазонийхлорид с образованием смеси галоген-ацетиленовых и алленовых карбинолов II и III.



а. $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$, б. *изо*- C_3H_7

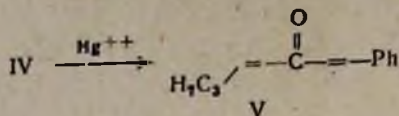
Установлено, что в зависимости от pH среды региохимия присоединения меняется в широком интервале. Так, если в кислых средах (pH 1—2) основным компонентом является продукт присоединения по двойной связи и соотношение II и III в смеси составляет 6 : 1, то в слабокислой и нейтральной средах (pH 4—7) количества II и III относятся как 2 : 1, а при увеличении основности среды до pH 8—9 соотношение II и III составляет 1 : 1,5, т. е. основным продуктом взаимодействия становится продукт 1,4-присоединения.

Строения соединений II и III в смеси подтверждены данными ИК и ПМР спектров, а также некоторыми их химическими превращениями. В ИК спектрах обнаружены валентные колебания тройной связи в области 2250 см^{-1} и частота в области $3330\text{—}3400\text{ см}^{-1}$, характерная для ассоциированной гидроксильной группы в соединении II; обнаружены также колебания в области 1955 и 3450 см^{-1} , характеризующие алленовую и гидроксильную группы, соответственно, характерные для соединения III. ПМР спектр смеси II и III, δ , м. д.: 4,61 с (CHCl , $J_1=7,0$ и $J_2=1,9\text{ Гц}$), 3,17 д (CH_2 , $J=7,0\text{ Гц}$), 5,70 т (CHCH_2 , характерный для протона алленовой группы соединений II и III, соответственно). Следует отметить, что при нагревании смеси II и III в соотношении 4 : 1 в присутствии хлористой меди ацетиленовый галогенид II подвергается галопропной изомеризации с образованием алленового соединения III, т. е. получается новая смесь II и III в соотношении 1 : 3.



Подтверждением этого служит наличие в ПМР спектре сигналов двух протонов при двойной связи (система типа АВ) с константами спин—спинового взаимодействия 12,3 и 16,01 Гц.

Отметим также, что ениновый карбинол IV ($R=C_3H_7$) в присутствии сернистой ртути гидратируется с образованием дивинилкетона V.



Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборах UR-10 и UR-20. Спектры ПМР сняты на спектрометре R-12 В с частотой 60 МГц в растворе CCl_4 . Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта ТМС. Чистоту полученных продуктов контролировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8М модель 5 с катарометром. $V=60$ мл/мин (гелий), носитель 5% SE-30 на хроматоне N-AW 0,160—0,200 ммк, обмытый кислотой, $l=1$ м, $d=3$ мм, температура 180—185°.

1) *Хлорфенилирование пропиловинилэтилкарбинола (Ia).* а) К водно-ацетоновому раствору хлористой меди, приготовленному из 200 мл ацетона, 30 мл воды, 1 г оксида кальция, 13,5 г хлористой меди и 35 г Ia при перемешивании постепенно прибавлен охлажденный раствор ($t^\circ=4-5^\circ$) соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды и 50 г льда (рН 1). После прибавления 30—40 г раствора соли фенилдиазония наблюдалось интенсивное выделение азота в сосуде Тищенко. Перемешивание продолжено до полного прекращения выделения азота. Полученный продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором щелочи, водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 30,8 г (44%) смеси II и III по ГЖХ в соотношении 80:20, Т. кип. 130—131°/1 мм, n_D^{20} 1,5490, d_4^{20} 1,0613. Найдено %: Cl 15,22. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,87 м (3H, CH_3), 1,50 м (4H, CH_2), 3,15 ш (1H, OH), 3,17 д (2H, CH_2), 4,25 т (1H, $CHON$), 4,61 т. д. (1H, $CHCl$), 7,27 м (5H, C_6H_5).

б) Аналогично предыдущему опыту к водно-ацетоновому раствору из 13,5 г хлористой меди, 30 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 35 г Ia добавлен раствор соли фенилдиазония из 35 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрата натрия, 75 мл воды, 50 г льда и нейтрализован содой (рН 4,5—5). Перегонкой получено 27,3 г (39%) смеси II и III в соотношении 65:35.

в) К водно-ацетоновому раствору 13,5 г хлористой меди, 30 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 35 г Ia добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрата натрия, 75 мл воды и 50 г льда (рН 8,5). Перегонкой получено 26,7 г (40%) смеси II и III в соотношении 60:40.

Изомеризация 1-фенил-2-хлор-5-окси-3-октина (II) в 1-фенил-4-хлор-5-окси-2,3-октадиен (III). К 1,21 г хлористого аммония, 1,25 г моноклорида меди, 0,8 г меди, 2 мл конц. соляной кислоты по каплям добавлено 7,3 г (0,03 моля) смеси II и III в соотношении 80:20. Реакцион-

тая смесь нагревалась при 99—95° 10 ч, экстрагировалась эфиром, промывалась водой и высушивалась над безводным сульфатом магния. После перегонки получено 5 г (60,49%) смеси II и III в соотношении 25 : 75, по ГЖХ. Т. кип. 120—121°/1 мм, n_D^{20} 1,5500, d_4^{20} 1,0857. Найдено %: Cl 14,64. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,87 м (3H, CH_3), 1,50 м (4H, CH_2), 2,80 ш (1H, OH), 3,40 д (2H, CH_2), 4,02 т (1H, $CHON$), 5,70 т (1H, $CHCH_2$), 7,24 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1950 ($=C=$), 3420 (OH).

1-Фенил-5-окси-2-октен-3-ин (IV). К 30—35% водно-спиртовому раствору едкого натра по каплям прибавлено 11,5 г II. Реакционная смесь нагревалась при 100° 12—13 ч. Спирт удален, остаток экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 5,2 г (53,9%) смеси *цис*- и *транс*-изомеров IV с т. кип. 139—140°/1 мм, n_D^{20} 1,5830, d_4^{20} 1,0665. Найдено %: C 84,40; H 8,59. $C_{14}H_{16}O$. Вычислено %: C 84,00; H 8,00. ПМР спектр, δ , м. д.: *цис*- 0,93 м (3H, CH_3), 1,62 м (4H, CH_2), 3,25 ш (1H, OH), 4,50 ш (1H, $CHON$), 6,13 м (1H, $\equiv CCH=$), 6,85 м (1H, $=CHPh$), 7,25 м (5H, C_6H_5); *транс*- 0,92 м (3H, CH_3), 1,60 м (4H, CH_2), 3,25 ш (1H, OH), 4,50 ш (1H, $CHON$), 6,13 м (1H, $\equiv CCH=$), 6,84 м (1H, $=CHPh$), 7,23 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 ($CH=CH$), 2200 ($C\equiv C$), 3350—3400 (OH).

Хлорфенилирование изопропилвинилэтилкарбинола (16). а) К водно-ацетонному раствору хлористой меди, приготовленному из 200 мл ацетона, 35 мл воды, 1 г оксида кальция, 13,5 г хлористой меди и 35 г 16 при перемешивании постепенно прибавлен охлажденный раствор ($t^{\circ}=4-5^{\circ}$) соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г нитрита натрия, 35 г анилина, 95 мл конц. соляной кислоты, 75 мл воды и 50 г льда (рН 1—2). После прибавления 30—40 г раствора соли фенилдиазония наблюдалось интенсивное выделение азота в сосуде Тищенко. Перемешивание продолжено до полного выделения азота. Полученный продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором щелочи, водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 31,37 г (47%) смеси II и III, по ГЖХ, в соотношении 85 : 15. Т. кип. 139—140°/1 мм, n_D^{20} 1,5400, d_4^{20} 1,0998. Найдено %: Cl 15,00. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,90 д (6H, CH_3), 1,80 м (1H, CH), 3,15 ш (1H, OH), 3,17 д (2H, CH_2), 4,12 д. д. (1H, $CHON$), 4,61 т. д. (1H, $CHCl$), 7,27 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1950 ($=C=$), 2255 ($C\equiv C$), 3400 (OH).

а) Аналогично к водно-ацетонному раствору, приготовленному из 13,5 г хлористой меди, 30 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 35 г 16, добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрата натрия, 75 мл воды, 50 г льда. Смесь нейтрализована содой (рН 4,5—5). Перегонкой получено 28 г (42%) смеси II и III в соотношении 80 : 20.

в) К водно-ацетонному раствору, приготовленному из 13,5 г хлористой меди, 30 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 35 г 16 добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г анилина, 95 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды,

50 г льда. Смесь нейтрализована содой (рН 7). Перегонкой получено 21,36 г (32%) смеси II и III в соотношении 70 : 30.

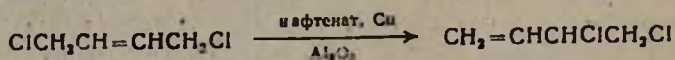
г) На водно-ацетоновый раствор, приготовленный из 13,5 г хлористой меди, 30 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 35 г Iб, добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 35 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды и 50 г льда (рН 8—9). Перегонкой получено 25,6 г (38,5%) смеси II и III в соотношении 40 : 60.

Изомеризация 1-фенил-2-хлор-5-окси-6-метил-3-гептина (II) в 1-фенил-4-хлор-5-окси-6-метил-2,3-гептадиен (III). К 1,22 г хлористого аммония, 1,25 г монохлорида меди, 0,9 г меди, 2 мл конц. соляной кислоты по каплям добавлено 7,5 г (0,03 моля) смеси II и III в соотношении 85 : 15. Реакционная смесь нагревалась при 90—95° 10 ч, экстрагировалась эфиром, промывалась водой и высушивалась над безводным сульфатом магния. После перегонки получено 4,8 г (54%) смеси II и III в соотношении 30 : 70, по ГЖХ. Т. кип. 123°/1 мм, n_D^{20} 1,5420, d_4^{20} 1,0800. Найдено %: Cl 15,22. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,88 м (3H, CH_3), 1,50 м (4H, CH_2), 2,82 ш (1H, OH), 3,41 д (2H, CH_2), 4,00 т (1H, $CHON$), 5,70 т (1H, $CHCH_2$), 7,25 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1960 ($=C=$), 3450 (OH).

1-Фенил-5-окси-2-гептен-3-ин (IV). К 30—35% водно-спиртовому раствору едкого натра по каплям прибавлено 11,5 г 1-фенил-2-хлор-5-окси-6-метил-3-гептина. Реакционная смесь нагревалась при 100° 11—12 ч. Спирт удален, остаток экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 5,45 г (43%) IV с т. кип. 142°/1 мм, n_D^{20} 1,5840, d_4^{20} 1,0926. Найдено %: C 83,51; H 8,15. $C_{14}H_{16}O$. Вычислено %: C 84,00; H 8,00. ПМР спектр, δ , м. д.: *цис*- 1,00 д (6H, CH_2), 1,90 м (1H, CH), 3,30 ш (1H, OH), 4,38 д. д. (1H, $CHON$), 5,68 м (1H, $=CCH=$), 6,53 м (1H, $=CHPh$), 7,23 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 ($HC=CH$), 2220 ($C\equiv C$), 3400—3450 (OH).

1-Фенил-2,4-октадиен-3-он (V). К 30 г 90% метанола и 1 г серно-кислой ртути по каплям прибавлено 10 г 1-фенил-5-окси-2-октен-3-ина IV ($R=C_3H_7$). Реакционная смесь нагревалась при 50—55° 8 ч. Далее прибавлено еще 0,5 г сульфата ртути, после чего раствор отфильтрован, метанол удален в небольшом вакууме, экстрагирован эфиром, нейтрализован содой, промыт водой и высушен над безводным сульфатом магния. Перегонкой получено 3,18 г (53,1%) V с т. кип. 136—137°/1 мм, n_D^{20} 1,5250, d_4^{20} 1,0601. Найдено %: C 85,71; H 6,80. $C_{12}H_{12}O$. Вычислено %: C 85,4; H 6,25. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,88 д и 2,18 д (6H, $=CCH_2$), 6,29 м (1H, $=CH$), 6,70 м и 7,48 м (2H, $HC=CH$, $J=16,0$ Гц), 7,30 м (5H, C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580—1600 ($=CPh$), 1620 ($C=C$), 1680 ($C=O$).

В последние 10--15 лет интенсивно изучается активирующее влияние поверхности неорганических носителей (чаще всего окиси алюминия или силикагеля) на различные химические реакции [2]. Исходя из этого нами сделана попытка применить окись алюминия в качестве активатора изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии 1 вес. % (по дихлорбутену) раствора нафтената меди в уайт-спирите, содержащем 5% меди.



Оказалось, что при осуществлении изомеризации без добавки окиси алюминия (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров в исходном дихлорбутене 28,7:71,3) при 115°, соответствующей действующему в НПО «Наирит» производству хлоропрена из бутадиена, выход 3,4-ДХБ-1 через час составляет 7,3% (табл. 1). При этом образование продукта реакции в основном происходит за счет *транс*-1,4-ДХБ-2, т. е. в условиях реакции последний более реакционноспособен, чем *цис*-изомер.

Влияние Al_2O_3 (ч. д. а.) на изомеризацию 1,4-ДХБ-2

Состав реакционной смеси, %	Количество Al_2O_3 , вес. % по 1,4-ДХБ-2											
	0			1			2			5		
	время, мин											
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	3,4	5,2	7,3	4,1	6,3	10,2	5,5	9,8	15,1	11,5	17,8	19,9
1,4-ДХБ-2 (цис-)	29,0	28,8	28,7	29,1	29,2	28,6	28,0	27,5	27,8	29,5	26,2	26,9
1,4-ДХБ-2 (транс-)	67,6	66,0	64,0	66,8	64,5	61,2	66,5	62,7	57,1	59,0	55,9	53,2

* Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров 28,7:71,3.

** Опыт с предварительным нанесением нафтената меди на Al_2O_3 .

*** Вместо Al_2O_3 применяли эквивалентное количество AlCl_3 .

Добавка в реакционную смесь 1—100 вес. % (по 1,4-ДХБ-2) окиси алюминия (ч. д. а.) увеличивает выход 3,4-ДХБ-1 до 21,5% (рис.), причем и в этом случае более реакционноспособным является *транс*-изомер. Отметим, что в отличие от данных [3] предварительное нанесение катализатора—нафтената меди—на неорганический носитель не приводит к существенному изменению выхода продукта реакции (табл. 1).

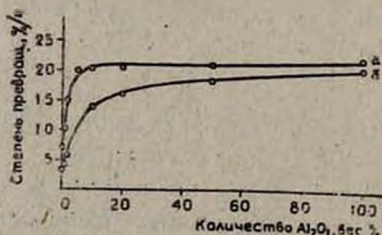


Рис. Зависимость выхода 3,4-ДХБ-1 от количества окиси алюминия (а — результаты, полученные через час, б — через 15 мин).

Можно было предположить, что в условиях реакции окись алюминия частично превращается в хлористый алюминий, который и активи-

вирует изомеризацию 1,4-ДХБ-2. Однако установлено (табл. 1), что замена окиси алюминия эквимолярным количеством хлористого алюминия, наоборот, ингибирует изучаемую реакцию, т. е. активирующая роль принадлежит окиси алюминия.

В табл. 2 приведены результаты, показывающие влияние окиси алюминия на изомеризацию без добавки нафтената меди. Так, установлено, что при 115° в отсутствие окиси алюминия и нафтената меди изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 практически не имеет места. В присутствии окиси алюминия (в количестве 50 вес. %) без нафтената меди также не наблюдается заметного образования 3,4-ДХБ-1 (0,8% за час). Картина резко меняется после добавки 0,2 вес. % раствора нафтената меди (17,6%). Этот факт наглядно показывает активирующее действие окиси алюминия.

Как и следовало ожидать, активирующее действие поверхности окиси алюминия сохраняется и при снижении температуры реакции до 90° (табл. 3). Однако при этом в случае больших количеств окиси алюминия после 15 мин наблюдается некоторое ускорение реакции.

Таблица 1

в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди

Количество Al_2O_3 , вес. % по 1,4-ДХБ-2

5**			5***			10			20			50			100		
в р е м я , м и н																	
15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
11,5	18,2	20,4	1,3	1,9	2,6	14,1	18,5	20,3	16,1	19,9	20,3	18,3	20,1	20,9	20,0	20,2	21,5
28,5	25,1	21,7	29,9	29,2	29,4	28,0	26,3	23,0	28,1	26,2	22,2	27,7	24,7	21,3	26,4	23,9	20,6
60,0	56,7	54,9	68,8	68,9	68,0	57,9	55,2	56,7	55,8	53,9	57,5	54,0	55,2	57,8	53,5	55,8	57,9

Изучено также влияние соотношения *цис*- и *транс*-изомеров в исходном 1,4-ДХБ-2 на катализируемую нафтенатом меди изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии окиси алюминия. Для сравнения приведены также аналогичные данные, полученные без добавки активатора. Из данных табл. 4 видно, что при относительно высокой концентрации *цис*-изомера (44,8%) в отсутствие активатора в основном наблюдается его расход. При этом же соотношении стереоизомеров в присутствии активатора первоначально наблюдается значительное уменьшение количества *транс*-изомера, которое затем растет. При низких концентрациях *цис*-1,4-ДХБ-2 реакция в основном происходит за счет *транс*-изомера.

Интересно отметить, что при применении 50 вес. % окиси алюминия (д/х) активирующее влияние носителя несколько ниже (табл. 5). Выход 3,4-ДХБ-1 удастся повысить при использовании в качестве носителя равного количества силикагеля, при этом использование силикагеля с размерами гранул 40—100 мк оказывается более эффективным, чем 5—40 мк (табл. 5). Важным преимуществом предложенных активаторов

является возможность их многократного использования. Так, доказано что окись алюминия (ч. д. а.) не теряет активность после 5-кратного использования (табл. 5).

Таблица

Влияние количества нафтената меди на изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии 50 вес. % Al_2O_3 (ч. д. а.)

Состав реак- ционной смеси, %	Количество нафтената меди, вес. % по 1,4-ДХБ-2											
	0*			0			0,2			1		
	в р е м я , м и н											
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	0,0	0,1	0,2	0,5	0,6	0,8	10,1	14,6	17,6	18,3	20,1	20,9
1,4-ДХБ-2 (цис-)	28,7	28,7	28,7	29,1	29,3	29,5	28,4	28,1	26,8	27,7	24,7	21,3
1,4-ДХБ-2 (транс-)	71,3	71,2	71,1	70,1	70,1	69,6	61,5	57,3	55,6	54,0	55,2	57,8

* Опыт без Al_2O_3 .

Таблица 5

Влияние Al_2O_3 (ч. д. а.) на изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди при 90°

Состав реак- ционной смеси, %	Количество Al_2O_3 , вес. % по 1,4-ДХБ-2											
	0			1			5			50		
	в р е м я, м и н											
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	0,8	1,3	1,5	0,7	1,4	1,6	1,2	3,3	7,3	2,7	7,9	14,4
1,4-ДХБ-2 (цис-)	28,8	28,4	28,3	28,5	28,9	29,9	27,4	28,4	28,9	28,3	27,8	27,7
1,4-ДХБ-2 (транс-)	70,4	70,3	70,2	70,8	69,7	68,5	71,4	68,3	63,8	69,0	64,3	57,9

Установлено также, что при меньших количествах носителя по активизирующему влиянию силикагель уступает окиси алюминия (табл. 6).

Экспериментальная часть

Смесь 12 г 1,4-ДХБ-2, 0,12 г (1 вес. % по 1,4-ДХБ-2) раствора нафтената меди в уайт-спирите и активатора перемешивали в круглодонной колбе с рубашкой при 115°. Через 15, 30 и 60 мин отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W (рис., табл. 1—6).

В опытах по регенерации активатора (табл. 5) окись алюминия декантацией отделяли от реакционной смеси, промывали ацетоном, эфиром и сушили.

Таблица 4

Влияние соотношения *цис*- и *транс*-изомеров в исходном дихлорбутене на изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди в 50 вес. % окиси алюминия (ч. д. а.)

Состав реак- ционной смеси, %	Соотношение <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров в 1,4-ДХБ-2, %														
	44,8:55,2			36,6:63,4			28,7:71,3			16,6:83,4			5,4:94,6		
	в р е м я, мин														
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	17,1 (4,4)	18,4 (6,6)	23,2 (9,9)	14,0 (3,6)	17,0 (4,6)	19,8 (7,1)	18,3 (3,4)	20,1 (5,2)	20,9 (7,3)	20,7 (3,7)	21,3 (5,6)	23,0 (9,6)	19,7 (7,6)	23,8 (10,7)	26,4 (13,1)
1,4-ДХБ-2 (<i>цис</i> -)	38,5 (42,8)	32,3 (43,7)	26,1 (37,4)	32,7 (34,9)	28,1 (34,8)	24,2 (34,8)	27,7 (29,0)	24,7 (28,8)	21,3 (28,7)	15,8 (16,7)	14,6 (17,0)	14,2 (16,5)	4,1 (5,2)	4,0 (5,3)	3,8 (5,3)
1,4-ДХБ-2 (<i>транс</i> -)	44,4 (52,8)	49,3 (49,7)	50,7 (52,7)	53,3 (61,5)	54,9 (60,6)	56,0 (58,1)	54,0 (67,6)	55,2 (66,0)	57,8 (64,0)	63,5 (79,6)	62,1 (77,4)	62,8 (73,9)	76,2 (87,2)	72,2 (84,0)	69,8 (81,6)

* В скобках приведены результаты, полученные в отсутствие окиси алюминия.

Влияние 5) вес. % (по 1,4-ДХБ-2) различных добавок на изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди

Состав реакционной смеси, %	Д о б а в к а											
	Al ₂ O ₃ (ч.л.а.)*			Al ₂ O ₃ (д/х)			SiO ₂ (5/40)			SiO ₂ (40/100)		
	в р е м я, мин											
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	18,3	20,1	20,9	16,8	18,9	19,3	20,9	22,1	21,4	19,9	24,5	25,1
1,4-ДХБ-2 (цис-)	27,7	24,7	21,3	25,6	24,2	19,5	25,2	22,7	21,1	24,6	22,4	16,1
1,4-ДХБ-2 (транс-)	54,0	55,2	57,8	57,6	56,9	61,2	53,2	55,2	54,5	55,5	53,1	57,1

* Аналогичные результаты получены также при 5-кратном использовании активатора.

Влияние силикагеля (40/100) на изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди

Состав реакционной смеси %	Количество силикагеля, вес. % по 1,4-ДХБ-2														
	0			1			5			20			50		
	в р е м я, мин														
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	3,4	5,2	7,3	3,5	5,4	7,3	3,6	6,7	8,6	11,2	13,2	13,9	19,9	24,5	25,1
1,4-ДХБ-2 (цис-)	29,0	28,8	28,7	29,7	29,4	26,7	30,7	29,1	29,9	28,6	29,2	27,1	24,6	22,4	16,1
1,4-ДХБ-2 (транс-)	67,6	66,0	64,0	66,8	65,2	66,0	65,7	64,2	61,5	60,4	57,6	59,0	55,5	53,1	57,1

ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԿՐՈՂՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎՐԱ ՊՂՆՁԻ ՆԱՅՏՆԱՏՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶՎՈՂ 1,4-ԴԻԺԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻԺԼՈՐԲՈՒՏԵՆԻ ԻԶՈՄԵՐՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Այլոժիների օբսիդի և սիլիկազելի օրինակով հայտնաբերվել է անօրգանական կրողների մակերևույթի ակտիվացնող դերը պղնձի նաֆտենատով կատալիզվող 1,4-դիքլոր-2-բուտենը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերման ռեակցիայում:

A STUDY OF THE CATALYTIC ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE INTO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE WITH CUPRIC NAPHTHENATE ON INORGANIC CARRIERS

A. Ts. MALKHASSIAN, L. A. KHACHATRIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The activating role of inorganic carrier surfaces (aluminum oxide and silicagel) in the isomerization of 1,4-dichloro-2-butene into 3,4-dichloro-1-butene in the presence of cupric naphthenate has been elucidated.

1. Г. Т. Мартirosян, А. Ц. Малхасян, Л. А. Хачатрян, С. М. Миракян, Промышл. Ар-
менин, 1981, № 1, 51.
2. G. H. Posner, Angew. Chem., 90, 527 (1978)
3. G. Bram, T. Fillebeen-Khan, Chem. Comm., 1979, 522.

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 601—607 (1982 г.)

УДК 541.64+547.362/365

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

Л. А. АКОПЯН, И. С. ЦАТУРЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 X 1981

Изучена полимеризация ряда пропаргиловых, бутинильных и бромэтинильных соединений в присутствии хлористого палладия в диметилформамиде. Показано, что влияние индукционного эффекта, вносимого функциональными группами, находящимися в β -положении по отношению к тройной связи, весьма ощутимо и свидетельствует о зависимости полимеризационной способности ацетиленового соединения от степени поляризации тройной связи. Приведены результаты изучения спектров ЭПР и электропроводности полученных полимеров.

Табл. 3, библи. ссылок 16.

Ранее было показано, что склонность пропаргиловых соединений ($\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$) к полимеризации в присутствии PdCl_2 в среде пиридина зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей (X). Учитывая, что этим же фактором обусловлена подвижность ацетиленового водорода, предпочтение отдавалось этинилгидридному механизму полимеризации или механизму, включающему внутрикомплексное полиприсоединение $\equiv\text{CH}$ к $\text{C}\equiv\text{C}$ координированных вокруг палладия пропаргиловых соединений [1]. Для проверки сделанного предположения необходимо было изучить катализированную PdCl_2 полимеризацию дизамещенных ацетиленовых соединений, не содержащих ацетиленового водорода.

Предварительные опыты показали, что полимеризацию дизамещенных ацетиленовых соединений в присутствии каталитических количеств хлористого палладия удобно проводить, в частности, с точки зрения конверсии, в среде кипящего диметилформамида (ДМФА). Поскольку в [1] полимеризация терминальных ацетиленовых соединений проводилась в среде пиридина, мы сочли нужным изучить полимеризацию тех же терминальных ацетиленов в растворе ДМФА (для исключения влияния фактора растворителя). Опыты показали, что та же закономерность наблюдается и при проведении полимеризации в среде ДМФА: большей склонностью к полимеризации обладают ацетиленовые соединения, имеющие акцепторные заместители. Следует отметить, что в среде ДМФА единственными продуктами каталитического превращения исследованных терминальных ацетиленов являются линейные полимеры без

образования продуктов циклоолигомеризации (циклотримеры и циклотетрамеры). Результаты полимеризации терминальных ацетиленовых соединений в присутствии хлористого палладия в среде ДМФА приведены в табл. 1.

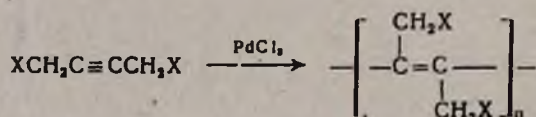
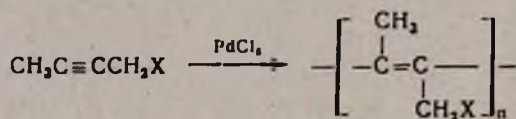
Таблица 1

Полимеризация пропаргиловых соединений $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$ (мономера 0,09 моля, ДМФА 25 мл, хлористого палладия 0,00028 моля, 150°)

X	Выход полимера, %	$\eta_{\text{вн}}^{20}$, $\text{дл.}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$1\cdot 10^{-17}$, $\text{спин}/2$	ΔH , Э	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	гетероат.	С	Н	гетероат.
OCH_3^*	1,6	—	4,7	10,0	66,33	5,32	—	68,54	8,63	—
OC_2H_5	23,3	$1,3\cdot 10^{-14}$	5,8	8,8	80,90	6,40	—	81,89	6,10	—
OSOC_2H_5	44,3	$< 10^{-14}$	8,7	10,0	73,85	5,24	—	74,49	5,09	—
OSOC_2H_3	47,7	$< 10^{-14}$	4,4	10,0	62,10	5,41	—	61,22	6,16	—
$\text{OSOC}_2\text{H}_4\text{NO}_2$	52,0	$4,0\cdot 10^{-14}$	3,2	7,4	—	—	8,00	—	—	7,90
ОН	93,0	$3,2\cdot 10^{-11}$	3,2	8,1	65,60	6,74	—	64,27	7,19	—
Br	96,2	$1,0\cdot 10^{-5}$	5,0	6,6	—	—	65,70	—	—	67,17

* Температура полимеризации 140°.

В качестве дизамещенных ацетиленовых соединений нами выбраны 2-бутин-1-ол, 2-бутин-1,4-диол и их производные. Опыты показали, что хлористый палладий в ДМФА с одинаковым успехом катализирует также полимеризацию названных ацетиленов.



При этом замена ацетиленового водорода в $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$ на CH_3 или CH_2X группы не нарушает наблюдаемую закономерность—полимеризация способствуют заместители акцепторного характера (табл. 2).

Таким образом, способность акцепторных заместителей активировать ацетиленовые мономеры и повышать их склонность к полимеризации необязательно объяснять подвижностью ацетиленового водорода, поскольку наблюдаемая закономерность одинаково характерна как для терминальных, так и для двузамещенных ацетиленов. Роль акцепторных заместителей, очевидно, сводится к поляризации тройной связи (не только к уменьшению плотности ее электронного облака). В пользу такого вывода говорит сравнение результатов полимеризации в одинаковых условиях $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OSOC}_2\text{H}_3$ и $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OSOC}_2\text{H}_3$. Несимметричный ацетат 2-бутин-1-ола с одной акцепторной группой

имеет большую склонность к полимеризации, чем симметричный диацетат 2-бутин-1,4-диола с двумя акцепторными группами. При анионной полимеризации ацетиленовых соединений, наоборот, важнее общее понижение электронной плотности тройной связи, чем ее поляризованность, которая у несимметричных ацетиленов должна быть больше; при этом ацетилены с двумя симметрично расположенными акцепторными группами более активны, чем с одной группой [2].

Таблица 2

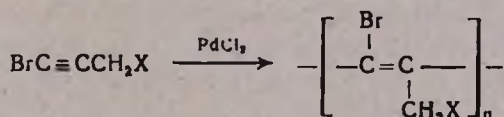
Полимеризация дизамещенных ацетиленовых соединений (м. момера 0.09 моля, ДМФА 25 мл, хлористого палладия 0.00028 моля: $\sim 150^\circ$)

X	Выход полимера, %	$[\eta]_{0.1/2}$	Найдено, %		Вычислено, %	
			C	H	C	H
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$						
$\text{OC}_2\text{H}_4\text{NO}_2^*$	80,1	0,085	—	6,84	—	7,33
OSOC_2H_5	72,1	0,052	71,27	6,04	75,84	5,79
Br	65,4	—	34,29	6,20	36,12	3,79
OSOCCH_3	53,8	0,058	67,19	7,36	64,27	7,19
OH	51,4	0,070	72,09	7,81	68,54	8,63
OCH_3	16,1	0,055	69,71	9,00	71,39	9,53
$\text{XCH}_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{X}$						
OH	45,5	0,090	60,34	6,69	55,82	7,05
OSOCCH_3	18,7	0,067	59,07	5,62	56,47	5,92
OCH_3	6,3	0,07	60,26	6,72	63,26	8,83

* Анализ азота.

Следует отметить, что в продуктах полимеризации дизамещенных ацетиленов отсутствуют продукты циклизации (производные бензола или циклооктатетраена).

Роль поляризации тройной связи в объяснении полимеризационной способности ацетиленовых соединений наглядно видна на примерах бромэтинильных соединений.



В этом ряду, как и следовало ожидать, наблюдается обратная закономерность: бромэтинильные соединения с донорными заместителями имеют большую склонность к полимеризации, чем таковые с акцепторными группами (табл. 3). Аналогично пропаргиловому спирту, бромэтинилкарбинол благодаря возможности дополнительной связи с катализатором за счет водородных связей держится особняком и полимеризуется с наибольшим выходом. По той же причине бромэтинил-

карбинол полимеризуется лучше, чем соответствующий третичный карбинол.

Полученные замещенные поливинилбромиды представляют собой темно-окрашенные (от темно-коричневого до черного) порошки. В их ИК спектрах имеются частоты поглощения в области $1625\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, характерные для полисопряженных систем линейного строения. Благодаря полисопряжению поливинилбромиды имеют электропроводности, лежащие в области, характерной для органических полимерных полупроводников. Изучение температурной зависимости сопротивления полимера диметилбромэтинилкарбинола показало, что он типичный полупроводник—имеет отрицательный температурный коэффициент $\alpha = -6,56\%/^\circ\text{C}$ и энергию активации проводимости $\Delta E = 0,47\text{ эВ}$. Поливинилбромиды парамагнитны и дают ЭПР сигнал с $g \approx 2$. Интенсивность (J) ЭПР поглощения и ширина сигнала (ΔH) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Полимеризация бромэтинильных соединений $\text{BrC}\equiv\text{CX}$ (мономера 0,09 моля, ДМФА 25 мл, хлористого палладия 0,00028 моля, $\sim 130^\circ$)

X	Выход полимера, %	$[\eta]$, дЛ/г	σ_{20} , ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$	$1 \cdot 10^{-17}$, спин/г	ΔH , Э	Br, %	
						найде-но	вычис-лено
$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{NO}_2$	30,5	0,078	$2,1 \cdot 10^{-13}$	4,5	6,3	36,88	31,21
$\text{CH}_3\text{OCONH}_2$	32,4	—	$3,7 \cdot 10^{-6}$	5,9	7,5	43,47	45,15
CH_3Br	32,7	—	$2,6 \cdot 10^{-6}$	5,3	7,5	77,20	80,77
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$	39,3	—	$1,3 \cdot 10^{-6}$	2,7	7,0	45,26	49,02
CH_3OCH_3	54,5	0,110	$2,3 \cdot 10^{-7}$	3,0	7,7	55,17	53,63
$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	81,4	0,062	$< 10^{-14}$	1,0	7,3	37,67	37,86
CH_3OH	97,3	—	$1,9 \cdot 10^{-6}$	5,0	7,5	56,61	59,25

Поскольку полибромвинилены получены впервые, представлялось интересным изучение их термогравиметрического поведения. Характерно, что для большинства полибромвиниленов начало термического разложения (судя по резкому падению веса) лежит в одинаковой температурной области ($\sim 200^\circ$). В табл. 4 приведены потери веса полибромвиниленов при одинаковых температуре (при 350°) и содержании брома в полибромвиниле до и после термодеструкции.

Полученные результаты позволяют сделать предположение, что в полибромвиниленах термолабильными участками являются атомы брома.

Зависимость склонности к полимеризации ацетиленовых соединений от степени поляризации тройной связи хорошо согласуется с σ -виниловым механизмом полимеризации.

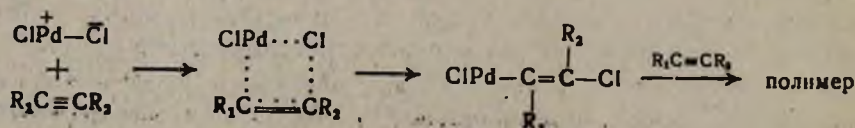


Таблица 4

Содержание брома в полибромвиниленах и потеря их веса при повышении температуры со скоростью 5°/мин

Полибромвинилены	Содержание брома в исходном полимере, %	Потеря веса при 350°, %	Содержание брома в термозолотом полимере, %
---CBr=C--- $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	31,21	33,0	25,50
---CBr=C--- $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	37,86	40,5	13,22
---CBr=C--- $\text{CH}_2\text{OSOC}_6\text{H}_5$	45,15	50,0	12,07
---CBr=C--- CH_2OCH_3	53,63	49,0	10,98
---CBr=C--- CH_2OH	59,25	57,5	11,82
---CBr=C--- CH_2Br	80,77	61,0	30,14

Экспериментальная часть

Пропаргиловый спирт (т. кип. 111°/680 мм, n_D^{20} 1,4305) и бутиндиол-1,4 (т. кип. 143°/12 мм, т. пл. 58°) использовали после соответствующей очистки и перегонки. Метилловый [3], фениловый [4], *n*-нитрофениловый [1] эфиры, ацетат [5] и бензоат [4] пропаргилового спирта, бромистый пропаргил [6], 2-бутин-1-ол [7], метилловый эфир [7], ацетат [7] и бензоат [7] 2-бутин-2-ола, 1-бром-2-бутин [8], метилловый эфир [9], ацетат [10] 2-бутин-1,4-диола, 1,4-дибром-2-бутин [11], бромэтинилкарбинол [12], метилловый эфир бромэтинилкарбинола [13], бромдиметилэтинилкарбинол [14] получили по известным методикам.

Фениловый эфир 2-бутин-1-ола синтезировали по аналогии с фениловым эфиром пропаргилового спирта; выход 70%, т. кип. 117°/16,5 мм, n_D^{20} 1,5380; по литературным данным, т. кип. 124—126,5°/25 мм, n_D^{20} 1,5372 [15].

n-Нитрофениловый эфир 2-бутин-1-ола синтезировали по аналогии с *n*-нитрофениловым эфиром пропаргилового спирта; выход 30,3%, т. пл. 120—121° (из *n*-гексана). Найдено %: N 7,35. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3$. Вычислено %: N 7,33.

Ацетат бромэтинилкарбинола получали по аналогии с ацетатом пропаргилового спирта; выход 79,05%, т. кип. 43,5°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4785, d_4^{20} 1,5386. Найдено: MR_D 32,60; % C 34,30; H 2,75; Br 55,11. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$. Вычислено: MR_D 32,70; % C 51,21; H 3,4; Br 37,86.

n-Нитрофениловый эфир бромэтинилкарбинола получали по аналогии с *n*-нитрофениловым эфиром пропаргилового спирта; выход

62,19%, т. пл. 153°. Найдено %: С 42,35; Н 2,35; Br 32,38; N 6,39. $C_9H_6O_2NB$. Вычислено %: С 42,21; Н 2,36; Br 31,21; N 5,47.

1,3-Дибромпропин получали по аналогии с пропаргилбромидом; выход 51%, т. кип. 53—54°/10 мм, n_D^{20} 1,5669; по литературным данным, т. кип. 53—54°/10 мм, n_D^{20} 1,5690 [16].

Электропроводность (σ_{20}) полимеров измеряли в специальной ячейке диаметром 18 мм, под давлением 500 кг/см² с помощью прибора МОМ-3М. Толщина полимерных таблеток 0,5—0,7 мм.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Е-3 фирмы «Varian»; эталон служил дифенилпикрилгидразил.

Термогравиметрический анализ полибромвиниленов осуществляли на дериватографе «Паулик-Паулик и Эрдей», при скорости нагрева 5°/мин.

Полимеризация. Раствор ацетиленового соединения и катализатора в ДМФА кипятили при температуре бани 150° в течение 5 ч. Количество компонентов и полученных полимеров приведены в табл. 1—3. Полимеры на основе пропаргилловых соединений, производных 2-бутин-1,4-диола (кроме диметилового эфира) и бромэтинильных соединений выделяли осаждением из реакционной смеси эфиром, а полимеры на основе 2-бутинильных соединений и диметиловый эфир 2-бутин-1,4-ола — отгонкой растворителя и непрореагировавших мономеров и очищали осаждением из раствора в ДМФА водой. Полимеры сушили в вакууме (12 мм) при 54°.

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ PdCl₂-Ի ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐԻԱՆ, Ս. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք պրոպարգիլային, բուտինիլային և բրոմ-էթինիլային միացությունների պոլիմերացումը PdCl₂-ի ազդեցությամբ դի-մեթիլֆորմամիդում, ծույց է տրված, որ եռակի կապի նկատմամբ β-դիրքում գտնվող ֆունկցիոնալ խմբերով պայմանավորված ինդուկցիոն էֆեկտի ազ-դեցությունը բավականին զգալի է և դրանով է բացատրվում ացետիլենային միացությունների պոլիմերացման ընդունակության կախվածությունը եռակի կապի պոլյարացման աստիճանից: Ստացված պոլիմերները բնութագրված են էՊԻ սպեկտրների տվյալներով և էլեկտրոհաղորդականություններով:

POLYMERIZATION OF SUBSTITUTED ACETYLENIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF PALLADIUM CHLORIDE

L. A. AKOPIAN, I. S. TSATURIAN, S. B. GUEVORKIAN and S. G. MATSOYAN

The polymerization of certain propargylic, butynylic and bromo-ethynylic compounds in the presence of PdCl₂ in dimethylformamide has been studied. The influence of the inductive effect conditioned by the functional groups in β-position in regard to the triple bond has been found to be very effective. The dependence of the polymerization ability of the acetylenic compounds upon the polarization degree of the triple bond may be explained by this fact. The polymers obtained have been characterised by EPR and electroconductivity data.

1. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамкоян, С. Г. Мацюян, ВМС, А17, 2517 (1975).
2. Н. М. Соболева, Т. Ф. Карпенко, Г. Ф. Дворко, ДАН УССР, Б6, 542 (1973).
3. J. M. Hellbron, E. R. Jones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946. 28.
4. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, ВМС, 8, 1642 (1964).
5. А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, ОХН 1980, 693.
6. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», М., 1968, стр. 212.
7. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, 4, 79 (1947).
8. K. E. Schulte, K. P. Reiss, Chem. Ber., 87, 964 (1954).
9. G. F. Hennion, Floyd P. Kupletski, J. Org. Chem., 18, 101 (1953).
10. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, ЖОХ, 27, 2629 (1957).
11. A. W. Johnson, J. Chem. Soc., 1946, 1009.
12. L. F. Hatch, W. E. Blankenstein, Shih Hsi Chu, J. Org. Chem., 23, 397 (1958).
13. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацюян, ВМС, А19, 1068 (1977).
14. И. Н. Назаров, Г. А. Швахгеймер, ЖОХ, 29, 457 (1959).
15. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, 3, 259 (1948).
16. L. F. Hatch, L. E. Kidwell, J. Am. Chem. Soc., 76, 289 (1954).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, 607—610 (1982 г.)

УДК 54.541.64/678+547.58:586.1.5.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНГИДРИДОВ ИЗОМЕРНЫХ ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Д. Н. ОГАНЕСЯН, В. Б. ГАВАЛЯН,
Т. Г. КАРАПЕТЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VI 1981

Проведена полимеризация ангидридов изомерных винилбензойных кислот (АВБК), а также сополимеризация АВБК со стиролом. Показано, что как при полимеризации, так и при сополимеризации образуются исключительно нерастворимые термостойкие полимеры.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 2.

В последние годы внимание исследователей все больше привлекают вопросы, связанные с изучением закономерностей трехмерной полимеризации дивинилных соединений ароматического ряда и свойств образующихся при этом полимеров. Высокая термостабильность, неплавкость, стойкость к действию различных агрессивных сред делают этот тип полимеров весьма интересным.

В продолжение исследований в области синтеза и полимеризации производных стирола представлялось интересным осуществить синтез ангидридов изомерных винилбензойных кислот (АВБК), изучить их радикальную полимеризацию и некоторые свойства образующихся при этом полимеров.

Синтез указанных ангидридов осуществляли взаимодействием хлорангидридов винилбензойных кислот с соответствующими кислотами в эфирном растворе в присутствии пиридина [1].

Для оценки способности АВБК к полимеризации исследовали зависимость выхода полимеров от продолжительности полимеризации при выбранных стандартных условиях: концентрация мономеров в растворе бензола $[M] = 0,04$ моль/л, концентрация инициатора—перекиси бензоила ПБ 0,5 мол. % (от мономера), температура полимеризации 50, 60, 70° (рис. 1).

Как и следовало ожидать, в указанных условиях АВБК образуют полимеры исключительно трехмерного строения.

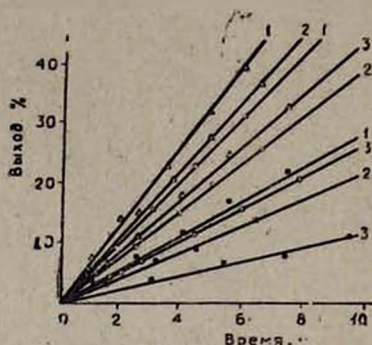


Рис. 1. Зависимость выхода полимеров АВБК от продолжительности полимеризации. 1—*о*-АВБК, 2—*м*-АВБК, 3—*п*-АВБК: ● — при 50°, ○ — при 60°, △ — при 70°.

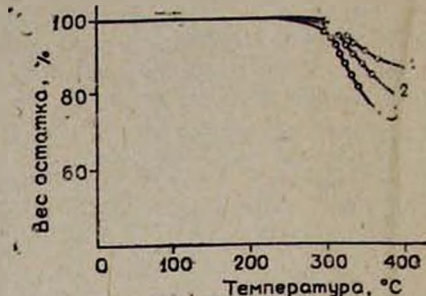


Рис. 2. Термогравиметрические кривые полимеров АВБК. 1 — *п*-АВБК, 2 — *м*-АВБК, 3 — *о*-АВБК.

Скорости гелеобразования (V') определяли до 15% превращения мономеров. В зависимости от положения винильных групп в ряду АВБК наблюдается следующий порядок скорости гелеобразования: *о*-АВБК > *м*-АВБК > *п*-АВБК.

Изучена термоокислительная устойчивость на воздухе полученных полимеров АВБК (рис. 2). Из ТГА полимеров АВБК видно, что они по термоокислительной устойчивости образуют ряд: *п*-АВБК > *м*-АВБК > *о*-АВБК.

Проведена сополимеризация АВБК стиролом в массе, в присутствии 0,5 мол. % динитрила азо-бис-изомасляной кислоты от веса мономеров, при весовом соотношении АВБК: стирол 5 : 95. Нужно отметить, что при сополимеризации указанных систем также образуются нерастворимые и неплавкие полимеры. Оказалось, что при этом гелеобразование наступает в случае *п*-АВБК через 5, *м*-АВБК—15 и *о*-АВБК—30 мин.

На рис. 3 приведены кривые ТГА сополимеров АВБК со стиролом, а также для сравнения ТГА полистирола.

Из этого рисунка видно, что по термоокислительной устойчивости полученные сополимеры образуют ряд: *п*-АВБК, *м*-АВБК, полистирол, *о*-АВБК.

Экспериментальная часть

Исходные ангидриды *о*- и *м*-винилбензойных кислот получали взаимодействием хлорангидридов указанных кислот с соответствующими

кислотами в эфирном растворе в присутствии пиридина, как описано в [1].

Ангидрид *о*-винилбензойной кислоты. Из 5 г (0,03 моля) хлорангидрида *о*-винилбензойной кислоты, 4,43 г (0,03 моля) *о*-винилбензойной кислоты и 3 мл пиридина получают 5,3 г (75%) ангидрида с т. пл. 27—28°.

Скорости гелеобразования (*V*) ангидридов изомерных винилбензойных кислот в растворе бензола (0,03 моль/л) в присутствии 0,5 мол. % ПБ (от мономера) при 50, 60 и 70°

Таблица

Мономер	$V \cdot 10^6$, моль/л·с
	0,29 0,40 0,69
	0,19 0,38 0,58
	0,12 0,22 0,50

ной кислоты и 3 мл пиридина получают 5,3 г (75%) ангидрида с т. пл. 27—28°. Найдено %: С 76,47; Н 5,53. $C_{17}H_{14}O_3$. Вычислено %: Н 76,7; Н 5,22. ИК спектр, cm^{-1} : 1720, 1780 (COO).

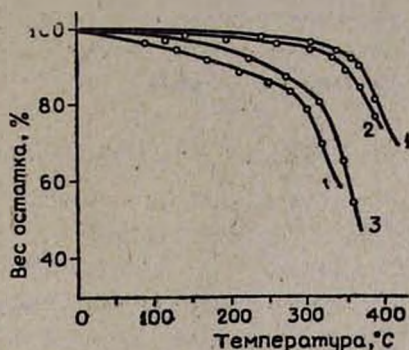


Рис. 3. Термогравиметрические кривые сополимеров АВБК со стиролом и полистирола. 1 — *п*-АВБК, 2 — *м*-АВБК, 3 — полистирол, 4 — *о*-АВБК.

Ангидрид *м*-винилбензойной кислоты. Из 5 г (0,03 моля) хлорангидрида *м*-винилбензойной кислоты, 4,43 г (0,03 моля) *м*-винилбензойной кислоты и 3 мл пиридина получают 5,1 г (73,3%) ангидрида с т. пл. 20—21°. Найдено %: С 76,56; Н 5,39. $C_{17}H_{14}O_3$. Вычислено %: С 76,7; Н 5,21. ИК спектр, cm^{-1} : 1720, 1755 (COO).

Индивидуальность АВБК доказана с помощью ГЖХ на приборе «Хром-3» при носителе *n*-AW-hmds 0,125—0,160 мм.

Для ангидрида *п*-винилбензойной кислоты температура испарителя 300—340°, колонки—180°, детектора—200°, скорость пропускания газа 6—6,5 $cm^3/мин$. Для ангидридов *о*- и *м*-винилбензойных кислот 250, 180, 200°, 6—6,5 $cm^3/мин$, соответственно.

ИК спектры мономеров сняты на приборе UR-20 в брикетах.

Полимеризация АВБК. Мономеры, содержащие в качестве инициатора перекись бензоила 0,5 мол. % от мономера в растворе бензола, предварительно освобождали от растворенных газов продуванием азота, свободного от кислорода. Полимеризацию проводили ампульным методом при выбранных стандартных условиях. Выпавшие полимеры отфильтровывали, промывали бензолом и сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

ТГА образцов полимеров проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы «Паулик-Паулик и Эрдей» нагреванием навески полимера на воздухе ($5^\circ/\text{мин}$) от 20 до 500° .

ԻՋՈՄԵՐ ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՅԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՆՀԻԴՐՈՒՆԵՐԻ
ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Դ. Ն. ՆՈՎԱՆԻՍԻԱՆ, Վ. Բ. ՂԱՎԱԼԻԱՆ, Բ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏԻԱՆ և Դ. Մ. ՊՈՂՈՍԻԱՆ

Իրականացված է իզոմեր վինիլբենզոյական թթուների անհիդրիդների առդիկալային պոլիմերացումը բենզոիլ պերօքսիդի ներկայությամբ, ինչպես նաև նրանց համապոլիմերացումը ստիրոլի հետ: Յուրյց է տրված, որ նշված մոնոմերների պոլիմերման և համապոլիմերման ժամանակ գոյանում են բացառապես անլուծելի պոլիմերներ: Ուսումնասիրված է ստացված պոլիմերների թերմակայունությունը և ցույց է տրված, որ նրանք օժտված են բարձր թերմակայունությամբ:

RADICAL POLYMERIZATION OF ISOMERIC VINYL BENZOIC
ACID ANHYDRIDES

D. N. OVANNISSIAN, V. B. GAVALIAN, T. G. KARAPETIAN
and G. M. POGOSSIAN

The radical polymerization of isomeric vinylbenzoic acid chlorides in the presence of benzoyl peroxide, as well as their copolymerization with styrene has been realized. It has been shown that during the polymerization and copolymerization of these monomers insoluble polymers are formed exclusively.

The thermal stability of the polymers obtained has been studied and it was found that they exhibit high thermostability.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. А. Адрова, К. К. Хоменкова, А. К. Дубнова, ЖОХ, 34, 1545 (1964).
2. Е. В. Кузнецов, С. М. Дивгуч, Л. А. Бударица, Н. И. Авагулова, В. Ф. Куренков, Практикум по химии и физике полимеров, Изд. «Химия», М., 1977, стр. 13.

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 610—616 (1982 г.)

УДК 542.252/954

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ (ОБМЕНА) ПРИ КАТИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α , β -
ДИМЕТИЛСТИРОЛА С m -НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 I 1982

Исследована сополимеризация α , β -диметилстирола с m -нитробензальдегидом под действием эфирата трехфтористого бора в хлорбензоле и нитробензоле при 50° . Рассмотрен механизм реакции и определены константы сополимеризации.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 10.

Исследование сополимеризации α -метилстирола (α -МС) с *м*-нитробензальдегидом (*м*-НБА) показало, что ее закономерности резко отличаются от закономерностей сополимеризации стирола с ароматическими альдегидами. В связи с этим интересно было исследовать сополимеризацию *м*-НБА с другим аналогичным мономером— α, β -диметилстиролом (α, β -ДМС). Соплимеризация проведена под действием эфирата трехфтористого бора (ЭФБ) в хлорбензоле и нитробензоле при 50° (табл. 1, 2 и рис.).

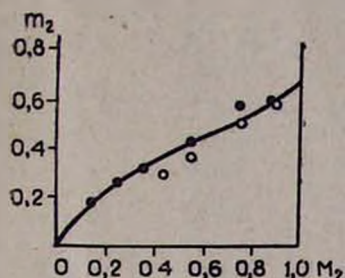


Рис. Зависимость состава сополимера (m_2) от состава исходной смеси (M_2) при сополимеризации α, β -ДМС с *м*-НБА под действием ЭФБ при 50° в нитробензоле (○) и хлорбензоле (●). M_2 —мол. доля *м*-НБА в исходной смеси. m_2 —мол. доля *м*-НБА в сополимере.

Полученные данные показывают, что содержание *м*-НБА в сополимере, как и при сополимеризации с α -МС, может быть больше 50 мол. %, и состав сополимера в отличие от сополимеризации со стиролом [1] почти не зависит от растворителя. Имея ввиду, что при сополимеризации α -МС и α, β -ДМС с *м*-НБА идет присоединение молекул *м*-НБА к собственным активным центрам, если им в растущей цепи предшествуют замещенные стирольные единицы, необходимо было рассмотреть механизм этой реакции и влияние некоторых факторов на состав сополимера более подробно. К таким факторам относятся: а) влияние обратимости реакции роста цепи α -МС и α, β -ДМС на состав сополимера и б) влияние реакции замещения на состав сополимера.

Если рассмотреть механизм реакции без учета влияния обратимости и замещения, тогда реакции роста цепи можно выразить следующей схемой:

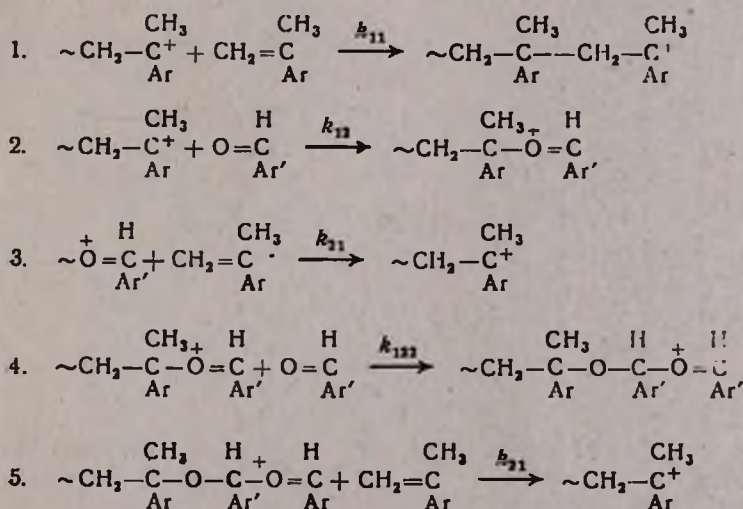


Таблица 1

Сополимеризация *α,п*-ДМС с *м*-НБА (M_2) под действием ЭФБ (0,07 мол. %) при 50° в нитробензоле (на 0,05 моля смеси взято 10 мл нитробензола)

№	Средн. мол. доля <i>м</i> -НБА в исходной смеси, %	Время реакции, мин	Выход, %	Анализ сополимера, %		Средн. мол. доля <i>м</i> -НБА в сополимере по %: N, C	[η] дЛ/г 25° в бензоле
				N	C		
1 (I)	0,89	16	18,6	5,54	68,65	0,58*	0,016
1 (II)	0,89	16	8,6	5,62	67,92	0,59	
2 (I)	0,78	14	33,0	4,48	66,91	0,55	
2 (II)	0,78	14	11,4	—	73,70	0,46	
3 (I)	0,54	12	51,0	3,99	77,62	0,37	
3 (II)	0,54	12	13,8	4,24	78,70	0,36	
4 (I)	0,43	10	52,5	3,70	79,71	0,30	
4 (II)	0,43	10	21,0	—	—	—	
5 (I)	0,22	8	53,5	3,16	81,85	0,27	0,011
5 (II)	0,22	8	23,2	—	82,04	0,22	0,018
6 (I)	0,15	6	23,4	2,18	82,51	0,21	0,018
6 (II)	0,15	6	34,8	—	83,18	0,19	0,025

I — сополимер осажден 80% метанолом, II — сополимер осажден малым количеством воды из декантированного раствора.

* Эквивалентный вес сополимера, рассчитанный по расходу B_{r_2} , равен 192 и 233, а по выделенному HBr — 213 и 239.

Таблица 2

Сополимеризация *α,п*-ДМС с *м*-НБА M_2 под действием ЭФБ (0,07 мол. %) при 50° в хлорбензоле (на 0,05 моля смеси взято 10 мл хлорбензола)

№	Средн. мол. доля <i>м</i> -НБА в исходной смеси, M_2	Время реакции, мин	Выход, %	Анализ сополимера, %		Средн. мол. доля <i>м</i> -НБА в сополимере по %: N, C, — m_2
				N	C	
1 (I)	0,14	17	34,0	2,21	82,04	0,21*
1 (II)	0,14	17	17,7	1,82	—	0,17**
2 (I)	0,25	20	61,7	2,79	79,07	0,28
2 (II)	0,25	20	11,5	2,73	80,35	0,26
3 (I)	0,36	21	53,8	3,63	80,72	0,32
3 (II)	0,36	21	17,8	3,26	80,35	0,30
4 (I)	0,55	24	57,5	4,33	74,78	0,43
4 (II)	0,55	24	8,4	4,29	75,34	0,42
5 (I)	0,75	32	8,1	5,70	68,78	0,58
5 (II)	0,75	32	38,0	5,19	68,87	0,57
6 (I)	0,88	35	15,5	5,57	68,23	0,58
6 (II)	0,88	35	1,2	5,66	67,92	0,59

* [η] = 0,017 дЛ/г в бензоле при 25°.

** [η] = 0,018 дЛ/г в бензоле при 25°.

Этой схеме соответствует следующее уравнение состава сополимера [2]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r_2 + S)(r_1 S + 1)}{2r_2 + S} \quad (1)$$

где

$$r_2 = \frac{k_{122}}{k_{21}}, \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

M_1 — мономер стирол, M_2 — мономер альдегид.

Это уравнение полностью описывает данные сополимеризации α -МС и α, β -ДМС с μ -НБА.

Константы уравнения (1) определены следующим образом: если $S \gg r_2$, $n = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 S$, т. е. n зависит от S , прямолинейно, тангенс угла наклона прямой равен r_1 ; если же $1 \gg r_1 S$ из уравнения (1) получаем $\frac{2n-1}{1-n} \cdot r_2 = S$. Графическим методом для низких значений S определены r_2 и методом подбора кривых уточнены их значения (табл. 3).

Таблица 3

Константы сополимеризации μ -НБА с α -МС и α, β -ДМС,
вычисленные по уравнению (1)

Мономер M_1	Температура реакции, °C	Растворитель	r_1	r_2
α -метилстирол	-20	толуол	0,50	1,00
"	25	толуол	0,25	0,40
"	50	нитробензол	0,30	0,30
α, β -диметилстирол	50	хлорбензол	0,60	0,13
"	50	нитробензол	0,60	0,13

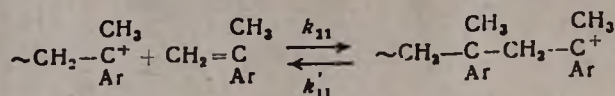
При высоких процентах превращения рассчитаны средние составы исходных смесей и из уравнения (1) определены константы r_1 и r_2 , точность которых проверялась по интегральному уравнению (2).

$$\begin{aligned} \ln \frac{[M_2]}{[M_2^0]} = & \left(2C - \frac{b}{2a} \right) \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4aC}} \times \\ & \times \ln \frac{(2aS + b - \sqrt{b^2 - 4aC})(2aS_0 + b + \sqrt{b^2 - 4aC})}{(2aS + b + \sqrt{b^2 - 4aC})(2aS_0 + b - \sqrt{b^2 - 4aC})} + \\ & + \frac{1}{2a} \ln \frac{aS^2 + bS + C}{aS_0^2 + bS_0 + C} \end{aligned} \quad (2)$$

где $a = r_1 - 1$; $b = r_1 r_2 - 2r_2 + 1$; $r_2 = C$, $[M_2^0]$ и $[M_2]$ — концентрации мономера M_2 в исходной смеси и в момент завершения реакции;

S_0 и S — отношение $\frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}$ и $\frac{[M_1]}{[M_2]}$.

При определении констант не учтена обратимость реакции роста цепи винилового мономера. При учете обратимости первая реакция схемы обр-та:



Если имеет место квазистационарность активных центров и мономер расходуется в основном на реакции роста цепи, то получается следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r_2' + S)(r_1 S + 1)}{2r_2' + S} - \frac{r_1 S(r_2' + S) \cdot \rho_{11} r_1 [M_2]}{(2r_2' + S) \left[\rho_{11} \frac{r_1(1-\alpha)}{[M_2]} + r_1 S + 1 \right]} \quad (3)$$

где

$$\rho_{11} = \frac{k_{11}'}{k_{11}}, \quad \alpha = \frac{A \pm \sqrt{A^2 - 4r_1^2 \cdot \rho_{11} [M_1]}}{2\rho_{11} \cdot r_1}$$

Принимая во внимание уравнение (3) и значения $\Delta H = 37,8 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta S = 120,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$, известные в литературе для α -МС [4, 5], можно рассчитать влияние обратимости реакции роста α -МС на состав сополимера. Из вышеприведенных данных следует, что при 50° для α -МС $\rho_{11} = 1$. Конечно, значения ΔH и ΔS зависят от среды, однако эти изменения малы и для приблизительной оценки значения ρ_{11} не имеют существенного значения. Рассчитанные значения m_2 с учетом реакции обратимости и без нее ($\rho_{11} = 0$) показывают, что это влияние мало (табл. 4).

Таблица 4

Влияние обратимости реакции ρ_{11} на состав сополимера m_2 ,
рассчитанное по уравнению (3)

M_1 , моль/л	M_2 , моль/л	$m_2 (r_1=0,6; r_2=0,13)$		$m_2 (r_1=0,3; r_2=0,3)$	
		$\rho_{11}=0$	$\rho_{11}=1$	$\rho_{11}=0$	$\rho_{11}=1$
2	2	0,41	0,43	0,49	0,49
1	1	0,41	0,44	—	—
0,5	0,5	0,41	0,46	0,49	0,50
2,63	0,67	0,23	0,27	0,33	0,35
1,3	0,33	0,23	0,29	0,33	0,37

Вследствие некоторого влияния реакции обратимости на состав сополимера при 50° и низкого молекулярного веса полученных сополимеров (табл. 1 и 2) значения констант r_1 и r_2 (табл. 3) необходимо принять в качестве приблизительных.

Рассмотрение уравнения (3), когда $S \rightarrow 0$, показывает, что обратимость реакции роста цепи мономера M_1 не влияет на максимальное содержание мономера M_2 в сополимере.

Теоретическое рассмотрение влияния реакции замещения концевых НБА единиц активного центра на состав сополимера, когда НБА присоединяется к собственному активному центру, если его концевой единице предшествует α -МС или α, η -ДМС единица, показывает, что протекание этой реакции сильно влияет на состав сополимера [3], уменьшая количество НБА в сополимере, чего не наблюдается при сополимеризации m -НБА с α -МС и α, η -ДМС.

Суммируя, можно заключить, что, действительно, при сополимеризации α -МС и α, η -ДМС с m -НБА замещение практически не протекает, вследствие чего закономерности сополимеризации резко отличаются от закономерностей сополимеризации стирола с m -НБА и другими альдегидами. Это в свою очередь подтверждает, что своеобразные закономерности, наблюдаемые при сополимеризации стирола с ароматическими альдегидами, вероятно, являются следствием реакции замещения (обмена) концевых альдегидных единиц активного центра другими молекулами.

Экспериментальная часть

α, η -ДМС получен из диметил- n -толилкарбинола аналогично получению 2-хлорстирола [6], высушен над хлористым кальцием и подвергнут фракционной перегонке в вакууме в атмосфере азота. Для опыта использован свежеперегнаный в атмосфере азота α, η -ДМС, предварительно высушенный над безводным сульфатом кальция (т. кип. $44^\circ/3$ мм). Чистота проверена на газо-жидкостном хроматографе.

Очистка и сушка m -НБА, нитробензола, хлорбензола и ЭФБ проведены по [1, 7]. Сополимеризация и очистка полученных сополимеров проведены по [8]. Определены характеристические вязкости сополимеров на вискозиметре Уббелюде [9] и двойные связи методом бромирования [10].

ՏՆՂԱԿԱԼՄԱՆ (ՓՈՆԱՆԱԿՄԱՆ) ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ: α , η -ԴԻՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈԼԻ
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ Վ-ՆԻՏՐՈՐԵՆՉԱԼԴԵԶԻՎԻՏԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՏԱՆ և Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄՆՉՅԱՆ

Ուսումնասիրված է α , η -դիմեթիլստիրոլի համապոլիմերումը վ-նիտրոբենզալդեհիդի հետ բորֆտորիդի եթերատի ազդեցությամբ 50° -ում նիտրոբենզոլում և քլորբենզոլում: Դտնված է, որ վ-նիտրոբենզալդեհիդը կարող է միանալ իր ալտիվ կենտրոնին, եթե նրա ծայրային միավորին նախորդում է α , η -դիմեթիլստիրոլային միավոր:

Որոշված են վ-նիտրոբենզալդեհիդի հետ α -մեթիլ- և α , η -դիմեթիլստիրոլների համապոլիմերման հաստատունները և գտնված է, որ α -մեթիլ- և α , η -դիմեթիլստիրոլների աճի ռեակցիաների դարձելիության ազդեցությունը համապոլիմերների բաղադրության վրա տվյալ պայմաններում փոքր է:

SUBSTITUTION (EXCHANGE) REACTIONS DURING THE CATIONIC COPOLYMERIZATION. THE COPOLYMERIZATION OF α , p -DIMETHYLSTYRENE WITH m -NITROBENZALDEHYDE

A. A. DURGARIAN and Zh. N. TERLEMEZIAN

The copolymerization of α , p -dimethylstyrene with m -nitrobenzaldehyde in the presence of $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ at 50°C in nitrobenzene and chlorobenzene has been studied.

It has been found that the solvent has no influence upon the composition of the copolymer.

The copolymerization reaction mechanism of α -methyl and α , p -dimethylstyrenes with m -nitrobenzaldehyde has been discussed. The copolymerization constants have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, ВМС, А13, 1755 (1971).
2. А. А. Дургарян, ВМС, Б9, 182 (1967).
3. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, ВМС, Б22, 250 (1980).
4. S. Bywater, J. Polymer Sci., 26, 259 (1957).
5. M. Izu, K. F. O'Driscoll, J. Polymer. Sci., 8, A-1, 1687 (1970).
6. L. A. Brooks, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1295 (1944).
7. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 26, 429 (1973).
8. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 35, 509 (1982).
9. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 303.
10. С. Вайбель. Идентификация органических соединений, ИЛ, М., 1957, стр. 287.

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 616—622 (1982 г.)

УДК 543.544.25/45

РАЗДЕЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ C_{10} — C_{16} , C_{17} — C_{20} И СООТВЕТСТВУЮЩИХ СВОБОДНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ И ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Р. С. МИРЗОЯН, В. П. КУКОЛЕВ, В. Е. БАДАЛЯН,
Р. А. ПЕТРОСЯН, А. Л. МКРТЧЯН и Д. Г. ДОЛУНЦ

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 20 V 1980

Показано, что на носителях хромосорб Р и цветохром-1К происходит разрешимое разделение сложных метиловых эфиров кислот C_{10} — C_{16} и C_{17} — C_{20} . Лучшее разделение имеет место при использовании цветохрома-1К. На носителях хроматон N-AW и цветохром-1К происходит удовлетворительное разделение смесей монокарбоновых кислот C_{10} — C_{16} и C_{17} — C_{20} .

Рис. 2, табл. 4, библиограф. ссылок 12.

Ранее [1,2] были изучены некоторые хроматографические характеристики цветохрома с целью применения в газовой хроматографии. В

настоящей работе цветохром-1К и хромосорб Р исследованы как адсорбенты—разделители сложных метиловых эфиров жирных кислот C_{10} — C_{16} и C_{17} — C_{20} .

Газо-адсорбционное (ГАХ) и газо-жидкостное (ГЖХ) хроматографирование проводили на приборе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности, колонки 1 м×4 мм и 1,4 м×4 мм на хромосорбе Р, фракции 0,25—0,317 мм на цветохроме-1К, фракции 0,315—0,46 мм на хроматоце N-AW, DMCS, фракции 0,20—0,25 мм с применением полиэтиленгликольадипината (ПЭГА) в качестве неподвижной жидкой фазы (НЖФ). Т. кол. 190—210°, т. дет. 250°, т. исп. 285—320°, скорость газаносителя (водорода) 20—50 мл/мин.

Метиловые эфиры кислот C_{10} — C_{20} получены метилированием жирных кислот и идентифицированы переэтерификацией кислот, а также введением в образец индивидуального соединения—метилового эфира стеариновой кислоты [9—11].

Таблица 1

Хроматографические характеристики метиловых эфиров кислот C_{10} — C_{16} , полученные на носителях цветохром-1К, хромосорб Р

Кислота	Относит. время удерж. мет. эфиров (по отношению к метилстеарату), τ		$t_{\text{макс.}}$, с		Кр		As		H, мм	
Нонадециловая	1,46	1,49	1000	995	1,68	1,2	0,57	1,2	1,81	2,4
Стеариновая	1,0	1,0	685	670	1,3	0,92	1,17	1,25	4,24	6,24
Маргариновая	0,62	0,65	425	435	1,36	1,1	1,19	1,56	4,58	4,4
Пальмитиновая	0,39	0,43	268	290	1,03	1,07	0,91	1,25	4,92	5,0
Пентадециловая	0,25	0,29	172	195	0,71	0,90	1,14	1,34	4,0	4,1
Миристиновая	0,17	0,21	115	140	0,78	1,52	1,92	2,10	3,65	2,83
Тридециловая	0,13	0,15	92	100	1,66	1,06	1,0	0,83	0,26	0,24
Лауриновая	0,11	0,12	72	78	0,94	0,9	1,01	1,0	2,0	2,4
Ундециловая	0,08	0,09	56	60	1,08	1,0	0,85	0,75	1,39	2,0
Каприновая	0,06	0,06	43	42	—	—	1,0	1,0	1,07	1,33

Примечание: Кр — критерий разделяемости, ВЭТТ (H) — высота теоретической тарелки, As — адсорбционная активность носителя.

Возможность разложения метиловых эфиров монокарбоновых кислот проверялась в процессе ГЖХ с использованием НЖФ ПЭГА 20 вес. % от массы твердых носителей. Оценка хроматографической эффективности диатомитовых носителей при оптимальном варианте (ГАХ) проводилась по всем пикам смеси сложных метиловых эфиров, по которым вычислялись As, τ, ВЭТТ (H) и Кр. Результаты сведены в табл. 1, 2 и иллюстрируются на рис. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что анализируемые компоненты элюируются в порядке возрастания их температур кипения в гомологическом ряду сложных метиловых эфиров монокарбоновых кислот. Низкая адсорбционная активность и эффективное

разделение при стандартной дозировке пробы имеют место при использовании носителя цветохром-1К с одновременным отсутствием каталитической активности испытываемых носителей по отношению к разложению адсорбатов. Это хорошо согласуется с данными ГЖХ с наложением НЖФ ПЭГА 20 вес. % от массы носителя. Наряду с этим полагая, что в аналогичных условиях с увеличением времени удерживания анализируемых компонентов пик эфиров становятся размытыми.

Таблица 2

Хроматографические характеристики метиловых эфиров кислот $C_{17}-C_{20}$, полученные на цветохроме-1К

Кислота	τ	$t_{\text{макс}}, \text{с}$	Kp	As	H, мм
Арахидовая	2,42	1575	1,09	—	—
Нонадециловая	1,56	1015	1,16	—	—
Стеариновая	1,0	652	1,17	1,20	4,07
Мargarиновая	0,63	410	1,22	1,17	4,60
Пальмитиновая	0,40	260	1,09	1,04	4,3
Пентадециловая	0,27	173	0,98	1,16	4,24
Миристиновая	0,16	120	1,0	0,59	4,07
Тридециловая	0,13	85	1,08	1,2	3,89
Лауриновая	0,1	63	0,96	1,0	0,6
Ундециловая	0,08	50	0,62	1,2	0,5
Каприновая	0,06	40	—	1,0	0,7
Пеларгоновая	0,05	35	—	—	—

При сравнении времен анализа ($t_{\text{макс}}$) оказалось, что для прояснения всех компонентов методом ГАХ на хромосорбе Р и цветохроме-1 требуется 995 и 1000с, соответственно (рис. 1).

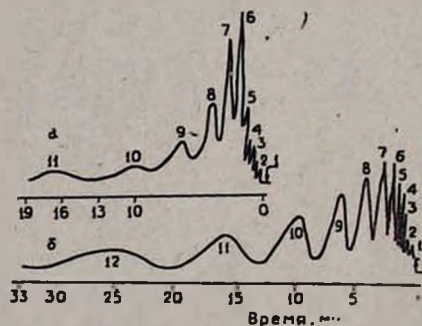


Рис. 1, а. Хроматограмма разделения на носителе цветохром-1К метиловых эфиров жирных кислот $C_{10}-C_{16}$: 1 — пеларгоновой, 2 — каприновой, 3 — ундециловой, 4 — лауриновой, 5 — тридециловой, 6 — миристиновой, 7 — пентадециловой, 8 — пальмитиновой, 9 — маргариновой, 10 — стеариновой, 11 — нонадециловой. Объем пробы (q) 4 мкл, газ-носитель — водород.

б. Хроматограмма разделения на носителе цветохром-1К метиловых эфиров жирных кислот $C_{17}-C_{20}$: 1 — пеларгоновой, 2 — каприновой, 3 — ундециловой, 4 — лауриновой, 5 — тридециловой, 6 — миристиновой, 7 — пентадециловой, 8 — пальмитиновой, 9 — маргариновой, 10 — стеариновой, 11 — нонадециловой, 12 — арахидовой. Объем пробы (q) 4 мкл, газ-носитель — водород.

Хроматографирование метиловых эфиров кислот $C_{17}-C_{20}$ с использованием цветохром-1К (рис. 1) показало, что с увеличением числа углеродных атомов в цепи происходит более селективное, но менее эффективное разделение компонентов. Это, по-видимому, связано с их более высокой температурой кипения.

Из приведенных данных можно заключить, что носители хромосорб Р и, особенно, цветохром-1К можно применять для разделения метиловых эфиров монокарбоновых кислот $C_{10}-C_{20}$ в газо-адсорбционном варианте элюирования.

Нами также исследована возможность разделения свободных жирных кислот $C_{10}-C_{20}$ методом ГЖХ на носителях хроматон N-AW и цветохром-1К. По мере возрастания числа углеродных атомов в цепи органических кислот ($C_{16}-C_{20}$) хроматографическое элюирование затрудняется из-за большого размывания их пиков.

Известен ряд методов непосредственного газо-жидкостного хроматографического определения смеси жирных кислот [3—12], однако все они трудоемки, требуют специфичных носителей, неподвижных жидких фаз и особых условий хроматографирования.

Поэтому чаще всего применяют метод разделения смеси эфиров указанных кислот.

В настоящей работе исследована возможность разделения смеси кислот $C_{10}-C_{20}$ без их предварительной обработки, носители хроматон N-AW фракции 0,20—0,25 мл, цветохром-1К фракции 0,315—0,46 мл с применением ПЭГА 20 вес. % от массы твердых носителей, в качестве ИЖФ. Т. кол. 220° , т. дет. 275° , т. исп. 320° (кислот $C_{10}-C_{16}$) и 400° (кислот $C_{17}-C_{20}$), расход газа-носителя (водорода) 80 мл/мин. При постоянной дозировке анализируемые пробы вводились в колонку в виде раствора в винилацетате и без него. Оценка хроматографических носителей проводилась по всем пикам смеси указанных кислот, по которым рассчитывалось относительное время удерживания кислот по отношению к стеариновой кислоте (t) и кажущееся максимальное время удерживания ($t_{\max}$) (табл. 3, 4) (рис. 2). Данные табл. 3, 4 подтверждают, что по мере возрастания температур кипения анализируемых компонентов их элюационные пики становятся размытыми и проявляются по мере возрастания числа углеродных атомов в гомологическом ряду жирных кислот.

Количество пиков на всех хроматограммах при условии достаточного разделения одинаково. Разрешимое разделение наблюдалось при использовании хроматона N-AW и цветохрома-1К, однако в последнем случае наибольшая эффективность колонки (Н) наблюдается при длине 1 м. При сопоставлении продолжительности времен анализов ($t_{\max}$) с использованием вышеуказанных носителей оказалось, что если оно одинаково для проявления кислот фракции $C_{10}-C_{16}$, то время элюации кислот $C_{17}-C_{20}$ на носителе цветохром-1К (2420 с) незначительно превосходит представленное значение для хроматона N-AW (2388 с).

Идентификация пиков проводилась введением в образцы кислот $C_{10}-C_{16}$ и $C_{17}-C_{20}$ —миристиновой и стеариновой кислот, которые ис-

пользовались также в качестве внутреннего стандарта для количественного определения кислот.

Таблица 3

Хроматографические показатели монокарбоновых жирных кислот C_{10} — C_{16}

Кислота	На цветохроме-1K					На хроматоне N-AW				
	t	$t_{\text{макс.}}$ с	Kp	H , мм	As	t	$t_{\text{макс.}}$ с	Kp	As	H , мм
Энантовая	0,05	80	—	0,85	—	0,04	64	1,0	0,9	—
Каприловая	0,07	110	1,1	0,9	—	0,06	97	1,2	0,9	—
Пеларгоновая	0,09	130	1,4	1,0	—	0,08	127	1,0	0,8	—
Каприновая	0,12	170	1,2	1,0	1,50	0,09	150	1,1	1,0	2,5
Ундециловая	0,13	210	1,3	1,0	1,20	0,13	210	1,1	1,0	1,6
Лауриновая	0,17	260	1,3	1,0	1,63	0,17	275	1,0	1,0	1,7
Тридециловая	0,21	322	1,0	1,2	2,10	0,22	345	1,4	0,5	2,3
Миристиновая	0,28	430	1,2	0,9	1,98	0,29	467	1,2	0,6	2,8
Пентадециловая	0,40	585	1,3	1,0	2,00	0,39	630	1,1	0,8	3,9
Пальмитиновая	0,52	770	1,1	1,5	3,05	0,53	840	1,1	1,6	5,3
Маргариновая	0,71	1050	1,3	1,2	2,23	0,78	1230	1,1	0,9	4,8
Стеариновая	1,00	1470	1,4	1,1	1,92	1,03	1600	1,4	1,0	4,6
Нонадециловая	1,30	1920	2,1	1,6	0,85	1,20	1920	1,3	0,5	0,6

Таблица 4

Хроматографические показатели монокарбоновых жирных кислот C_{17} — C_{20}

Кислота	На цветохроме-1K					На хроматоне N-AW				
	t	$t_{\text{макс.}}$ с	Kp	As	H , мм	t	$t_{\text{макс.}}$ с	Kp	As	H , мм
Энантовая	0,02	22	—	1,00	2,40	0,06	82	1,00	1,00	5,1
Каприловая	0,06	84	2,20	1,00	1,33	0,08	107	1,20	1,10	5,6
Пеларгоновая	0,08	110	1,30	0,95	2,26	0,11	139	1,10	1,02	5,7
Каприновая	0,11	147	0,91	0,99	2,60	0,14	183	1,00	1,00	4,8
Ундециловая	0,15	207	0,76	1,00	2,67	0,18	231	0,93	1,67	5,9
Лауриновая	0,19	250	0,95	0,95	2,46	0,21	275	1,17	1,25	3,9
Тридециловая	0,29	390	1,10	1,01	1,97	0,23	304	1,20	1,33	3,1
Миристиновая	0,32	428	1,23	1,65	2,37	0,30	397	1,20	1,07	3,4
Пентадециловая	0,41	555	1,08	0,92	2,66	0,40	527	1,10	1,86	3,5
Пальмитиновая	0,54	730	2,12	1,40	2,61	0,53	695	1,20	1,20	3,2
Маргариновая	0,73	980	1,07	1,67	2,74	0,70	918	1,20	1,70	4,0
Стеариновая	1,00	1350	1,19	1,50	1,56	1,00	1305	1,16	1,30	4,6
Нонадециловая	1,33	1790	1,24	2,25	2,33	1,36	1779	1,02	1,70	5,6
Арахиновая	1,79	2420	1,50	0,90	2,40	1,83	2388	1,20	0,60	3,8

Из приведенных результатов можно заключить, что носители хроматон N-AW и цветохром-1К можно успешно применять для разделения жирных монокарбоновых кислот C_{10} — C_{20} в варианте элюирования ГЖХ.

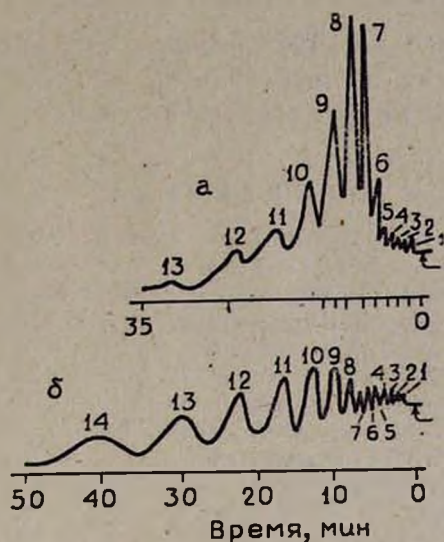


Рис. 2, а. Хроматограмма разделения смесей жирных монокарбоновых кислот C_{10} — C_{16} на носителе цветохром-1К. НЖФ—20% полиэтиленгликольадипинат: 1 — энантовая, 2 — каприловая, 3 — пеларгоновая, 4 — каприновая, 5 — ундециловая, 6 — лауриновая, 7 — тридециловая, 8 — миристиновая, 9 — пентадециловая, 10 — пальмитиновая, 11 — маргариновая, 12 — стеариновая, 13 — нонадециловая. $q=5$ мкл (газ-носитель—водород).

б. Хроматограмма разделения смесей жирных монокарбоновых кислот C_{17} — C_{20} на носителе цветохром-1К, НЖФ—20% полиэтиленгликольадипинат: 1 — энантовая, 2 — каприловая, 3 — пеларгоновая, 4 — каприновая, 5 — ундециловая, 6 — лауриновая, 7 — тридециловая, 8 — миристиновая, 9 — пентадециловая, 10 — пальмитиновая, 11 — маргариновая, 12 — стеариновая, 13 — нонадециловая, 14 — арахидовая. $q=5$ мкл (газ-носитель—водород).

C_{10} — C_{16} , C_{17} — C_{20} ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՏ ՀԱՄԱՊԱՏԱՍԽԱՆ
ՄԵԹԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ ԳԱԶ-ԱԴԱՍՈՐԳՅՈՒՆ
ԵՎ ԳԱԶ-ՀԵՂՈՒԿ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻՆՈՒՄ

Ռ. Ս. ՄԻՐՋԱՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈՒԵՎ, Վ. Ե. ԲԱՄԱՅԱՆ,
Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Լ. ՄԿՐՏՅԱՆ և Դ. Դ. ԴՈՒՈՒՆՑ

Ցույց է տրված, որ «Ճվետոքրոմ» դիատոմիտային կրիչի կիրառմամբ էրականացվել է C_{10} — C_{20} հազեցած միահիմն թթուների և նրանց համապատասխան մեթիլ էսթերների բաժանումը գազ-հեղուկ և գազ-ազոտրեցիոն բրոմատոգրաֆիայով:

SEPARATION OF C_{10} — C_{20} FATTY ACIDS AND THEIR METHYL ESTERS IN GAS ADSORPTION AND GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

R. S. MIRZOYAN, V. P. KUKOLEV, V. E. BADALIAN, R. A. PETROSSIAN,
A. L. MKRTCHIAN and D. G. DOLOUNTS

It has been shown that the separation of C_{10} — C_{20} fatty acids and their methyl esters can be realized using diatomite carriers "Tsvetochrome" in gas-liquid and gas-adsorption chromatography.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Мирзоян, А. С. Иванов, Г. Ш. Тер-Оганесян, Арм. хим. ж., 32, 14 (1979).
2. Р. С. Мирзоян, Н. Е. Месропян, С. С. Манлян, Арм. хим. ж., 32, 530 (1979).
3. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., 63, 144 (1956).
4. L. Gosselin, J. D. E. Graess, J. Chromatogr., 110, 117 (1975).
5. C. H. Orr, J. E. Callen, J. Am. Chem. Soc., 80, 249 (1958).
6. S. R. Lipsky, R. A. Landowne, J. E. Lovelock, Anal. Chem., 31, 852 (1959).
7. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., 50, 679 (1952).
8. Н. И. Иванова, В. А. Рыбаков, А. Н. Калимов, Реф. сб. «Методы анализа и контроля качества продукции в химич. промышленности», НИИТЗХим, М., Вып. 6, 1979, стр. 1.
9. ГОСТ 23239, 17 (1978).
10. ОСТ 38.7.25, 19 (1973).
11. ГОСТ 5.1492, 8 (1975).
12. J. Janak, M. Dobidová, K. Vere, Prednáška na analyt. Konferenci, Praha, 1959.

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 622—624 (1982 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.412.113 : 542.945.947

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ЕДКОГО НАТРА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК АЛИФАТИЧЕСКИХ (C_8 — C_{10}) СПИРТОВ

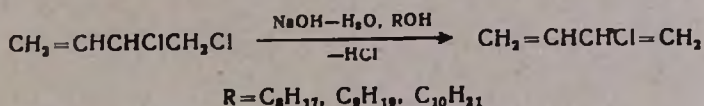
А. Ц. МАЛХАСЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 19 IV 1982

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) в хлоропрен спиртовой щелочью известно достаточно хорошо [1—4]. Однако этот метод не нашел практического применения в промышленности из-за трудностей, связанных с выпадением осадка образовавшегося хлористого натрия, регенерацией спирта, очисткой сточных вод и др. При использовании же каталитических добавок ряда диполярных соединений выход хлоропрена не превышает 93% [5].

В настоящей работе исследовано влияние каталитических добавок октилового, нонилового и децилового спиртов на дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен с целью создания способа получения хлоропрена, пригодного как для препаративного, так и промышленного органического синтеза.



Данные таблицы показывают, что использование 0,5—5 вес. % (по 3,4-ДХБ-1) добавок алифатических (C_8 — C_{10}) спиртов заметно повышает конверсию исходного дихлорбутена (до 98% вместо 80% в случае холостого опыта) и выход хлоропрена (до 99% вместо 88%). По завершении реакции использованные спирты остаются на поверхности водного слоя, что не исключает возможности их отделения и повторного использования.

Таблица

Спирт	Количество спирта, % по 3,4-ДХБ-1	Конверсия 3,4-ДХБ-1, %	Выход хлоропрена, %	Количество α -хлоропрена в хлоропрене, %	Количество органического углерода в стоках, %
—	—	80	88	2,0	0,16
Октиловый	0,5	86	92	1,9	0,11
	1,0	90	95	1,7	0,09
	5,0	96	97	1,1	0,08
Нониловый	0,5	89	94	1,8	0,10
	1,0	94	98	1,3	0,09
	5,0	97	98	1,0	0,08
Дециловый	0,5	90	96	1,7	0,10
	1,0	94	98	1,3	0,08
	5,0	98	99	0,8	0,07

Следует также отметить то обстоятельство, что в присутствии примененных добавок существенно уменьшается доля побочных реакций, что, в свою очередь, приводит к уменьшению количества органики в стоках (до 0,07% вместо 0,16% в случае холостого опыта). Этот результат имеет несомненный практический интерес, поскольку наличие небольших количеств α -хлоропрена в хлоропрене ухудшает качество хлоропреновых каучуков и латексов. Кроме того, немаловажное значение имеет также факт уменьшения органики в стоках, т. к. очистка стоков дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в промышленности является трудоемким и дорогостоящим процессом.

Экспериментальная часть

Октиловый, нониловый и дециловый спирты (реактивы марки «ч.») использовали без дополнительной очистки.

Методика проведения экспериментов и анализов описана в [5].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США № 3965203, РЖХ, 1977, 8Н14П.
2. Пат. Японии № 6610. РЖХ, 1971, 20Н40П.
3. Пат. СССР № 512694, Бюлл. изобр. № 16 (1977).
4. Заявка Франции № 2341545, Изобр. в СССР, 1978, № 4.
5. А. Ц. Малхасян, Л. А. Хачатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 34, 404 (1981).