

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ

ВОЛГОГРАДСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

Серия

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выпуск 4

№ 5(31)

Межвузовский сборник научных статей
Издается с января 2004 г.

2007

РПК
"Политехник"
Волгоград
2007

Учредитель: ГОУ высшего профессионального образования
"Волгоградский государственный технический университет"

Сборник зарегистрирован в Управлении регистрации и лицензионной работы в сфере массовых коммуникаций федеральной службы по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия ПИ № ФС77–25660 от 13 сентября 2006 г.

Главный редактор сборника "Известия ВолгГТУ"

д-р хим. наук, проф. член-корр. РАН *И. А. Новаков*

Редакционная коллегия серии: чл.-корр. РАН, проф. *И. А. Новаков* (главный редактор)
академик РАН, проф. *Ю. Б. Монаков* (зам. главного редактора)
д-р хим. наук, проф. *Ю. В. Попов* (зам. главного редактора)

д-р хим. наук, проф. *Г. Д. Бахтина*,
д-р хим. наук, проф. *Л. Н. Бутенко*,
д-р хим. наук, проф. *Г. М. Бутов*,
д-р хим. наук, проф. *В. В. Дербишер*,
д-р техн. наук, проф. *В. Ф. Желтобрюхов*,
д-р хим. наук, проф. *Ю. Л. Зотов*,
д-р техн. наук, проф. *В. Ф. Каблов*,
д-р хим. наук, проф. *В. А. Навроцкий*,
д-р хим. наук, проф. *Б. С. Орлинсон*,
д-р хим. наук, проф. *А. И. Павлючко*,
д-р хим. наук, проф. *С. С. Радченко*,
д-р хим. наук, проф. *А. И. Рахимов*,
д-р хим. наук, проф. *О. И. Тужиков*,
д-р хим. наук, проф. *В. В. Чапуркин*,
д-р хим. наук, проф. *В. Е. Шишкин*,
канд. техн. наук, доцент. *Е. А. Зауэр* (ответственный секретарь)

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. № 5(31) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – 124 с. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).

Представлены работы, посвященные исследованиям в области химии и технологии элементоорганических и каркасных мономеров, полимеров и композитов на основе новых и известных соединений.

Ил. 63. Табл. 53. Библиогр.: 281 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

I. ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

- Хакимуллин Ю. Н., Минкин В. С., Дебердеев Р. Я., Новаков И. А.,
Нистратов А. В., Фролова В. И.*
Отверждение и модификация полисульфидных олигомеров:
структура, свойства и области применения вулканизатов..... 5

II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

- Бутов Г. М., Мохов В. М., Паришин Г. Ю., Кунаев Р. У.*
Взаимодействие 5,7-диметил-1,3-дегидроадамантиана с камфорой
и бромкамфорой..... 22
- Бутов Г. М., Паришин Г. Ю., Кунаев Р. У., Мохов В. М.*
Исследование взаимодействия 1,3-дегидроадамантиана с алифатическими
фторированными β -дикетонами..... 25
- Бутов Г. М., Мохов В. М., Камнева Е. А.*
Кислотно-каталитическое взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана
с алкилбензолами..... 27
- Бутов Г. М., Мохов В. М., Дьяконов С. В.*
Взаимодействия 1,3-дегидроадамантиана с эфирами α -галогенкарбоновых
кислот..... 30
- Бутов Г. М., Мохов В. М., Камнева Е. А.*
Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана и его гомологов
с производными бензола..... 34
- Попов Ю. В., Мохов В. М., Мишель Кхаммо*
Синтезы на основе 1-бром-4-оксоадамантиана..... 36
- Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Савельев Е. Н.*
Синтез гидроксикислот адамантана..... 40
- Ускач Я. Л., Зотов С. Б., Попов Ю. В., Варшавер Е. В.*
Совершенствование производства бензилового спирта..... 42
- Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Гросс А. И.*
Синтез новых N-замещенных производных кетонов, содержащих
дифенилоксидный фрагмент..... 47
- Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Гросс А. И., Авдеев С. А., Уценко В. П.*
Поиск путей синтеза кетонов, содержащих дифенилоксидный фрагмент..... 49
- Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Смирнова М. В.*
Синтез и реакции гидрохлоридов имидатов *m*-феноксibenзойной кислоты.. 52
- Рахимов А. И., Пугачева Е. А.*
Особенности окисления амидов фосфористой кислоты серой и селеном..... 56
- Зотов С. Б., Тужиков О. И., Хохлова Т. В., Метлякова Е. А.*
Перезтерификация диалкилфосфитов гликолями..... 59
- Шишкин В. Е., Медников Е. В., Юхно Ю. М.*
Фунгицидная активность фосфорилированных имидатов..... 62

<i>Максименко И. Ю., Козловцев В. А., Навроцкий В. А.</i> Применение результатов квантово-химических расчетов для прогнозирования состава катализатора изомерных превращений ароматических углеводородов C ₈	66
<i>Новаков И. А., Павлючко А. И., Васильев Е. В.</i> Спектроскопическое вычисление энергии диссоциации СН-связей в ряде галогенпроизводных алканов, алкенов и аренов.....	69
<i>Глазов В. И., Духанин Г. П., Дхайбе М. Х.</i> Термодинамические свойства нитрит-нитратного теплоносителя NaNO ₂ -KNO ₃	76
<i>Рахимов А. И., Каменева И. Ю., Федунов Р. Г., Кудашев С. В.</i> Реакция дифторкарбена с 2(1Н)-тион-6-метил-4(3Н)-пиримидиноном.....	80
III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Новаков И. А., Нистратов А. В., Ваниев М. А., Лукьяничев В. В., Новопольцева О. М., Резникова О. А.</i> Исследование влияния ускорителей на структуру и свойства вулканизатов полисульфидных олигомеров.....	84
<i>Новаков И. А., Нистратов А. В., Ваниев М. А., Лукьяничев В. В., Лукастик В. А., Фролова В. И.</i> Исследование влияния растворителей на процесс структурообразования вулканизатов полисульфидных олигомеров.....	91
<i>Рубанова Р. А., Бутов Г. М., Першин В. В.</i> Исследование влияния состава вулканизирующей системы на химическую стойкость резин на основе СКЭПТ-40 к агрессивным средам.....	97
<i>Новаков И. А., Сторожакова Н. А., Зубавичус Я. В., Краснов А. П.</i> Особенности структурной реорганизации макромолекулярной системы поликапроамида под действием микроколичеств полифторированных спиртов.....	101
<i>Сторожакова Н. А., Косенкова С. А., Рахимов А. И., Федунов Р. Г.</i> Синтез полифторалкиловых эфиров олигомеров ε-аминокапроновой кислоты.....	105
<i>Думский Ю. В., Чередникова Г. Ф., Думский С. Ю., Попов Ю. В., Бутов Г. М.</i> Новые возможности использования нефтеполимерных смол в лакокрасочных материалах.....	108
<i>Цебоева Т. К., Акчурин Т. К.</i> Физико-химические основы получения беслинкерного вяжущего.....	111
<i>Тужиков О. О., Хохлова Т. В., Сычев Н. В., Зотов С. Б., Тужиков О. И., Желтобрюхов В. Ф.</i> Исследование нитрования сажи окислами азота.....	113
<i>Новаков И. А., Навроцкий А. В., Дрябина С. С., Малышева Ж. Н., Липатов С. В.</i> Исследование структурообразования дисперсий активного ила в процессах уплотнения и флокуляции.....	116
IV. БИБЛИОГРАФИЯ	
<i>Голованчиков А. Б.</i> Рецензия на книгу А. С. Тимонина "Инженерно-экологический справочник".....	120

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 678.684.82.04

*Ю. Н. Хакимуллин**, *В. С. Минкин**, *Р. Я. Дебердеев**
*И. А. Новаков***, *А. В. Нистратов***, *В. И. Фролова***

**ОТВЕРЖДЕНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ:
СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ**

*Казанский государственный технологический университет

**Волгоградский государственный технический университет

E-mail: rubber@vstu.ru

Обзор посвящен анализу исследований в области вулканизации и модификации полисульфидных олигомеров. Проведен анализ влияния вулканизирующих агентов, ускорителей и модификаторов на структуру и свойства материалов. Выявлены перспективные вулканизирующие системы и модификаторы, позволяющие формировать материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: полисульфидные олигомеры, отверждение, модификация

Промышленное производство жидких тиоколов – полисульфидных олигомеров (ПСО) марок LP-2 и LP-3 – впервые было организовано в США (Thiokol Chemical Corp) в 1943 году [1]. Особенности строения ПСО определили широкое применение материалов на их основе в авиа-, машино- и судостроении, электротехнической и строительной индустрии. В настоящее время полисульфидные олигомеры в наибольшей степени востребованы в строительстве в качестве герметиков, уплотнительных компаундов и покрытий различного назначения [2].

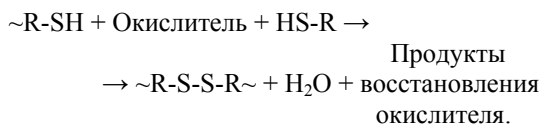
Несмотря на многочисленные исследования, посвященные полисульфидным олигомерам, уникальный комплекс свойств материалов на их основе и широкие возможности применения определяют возрастающий интерес к этому классу соединений. Важно отметить, что более 80 % всего выпускаемого в России (г. Казань) объема жидких тиоколов идет на экспорт в Германию, Японию, Китай и США [3]. Среди основных потребителей ПСО, разработчиков и производителей герметизирующих, гидроизолирующих и антикоррозионных материалов различного назначения на постсоветском пространстве, среди таких, как "Тэнакс" (Латвия), "Гермика" (Москва), ЗАО "Кварт" (Москва) и ОАО "Казанский завод СК", следует выделить компанию "Сази" (Москва). Специалистами компании разработан ряд композиций на основе жидких тиоколов для герметиков и антикоррозионных покрытий с торговыми названиями "Сазиласт" и "Лепта". Обладая повышенными эксплуатационными характеристиками, данные материалы хорошо зарекомендовали себя на

современном рынке промышленных герметиков и покрытий, и являются весьма конкурентоспособными по отношению к зарубежным и отечественным аналогам [4].

В данном обзоре проведен анализ исследований в области вулканизации и модификации полисульфидных олигомеров. Авторами ставилась задача обобщения и систематизации имеющихся в научно-технической литературе экспериментальных данных, посвященных влиянию химической природы вулканизирующих систем и модификаторов на структуру и свойства материалов.

Вулканизация полисульфидных олигомеров

В основе процесса отверждения ПСО лежит реакция взаимодействия концевых HS- групп с различными неорганическими и органическими окислителями. В отдельных случаях, например, при высокотемпературной вулканизации, удлинение цепи и образование пространственной сетки может происходить за счет взаимодействия дисульфидных связей олигомерных макромолекул с окислителем [5]. Параметры вулканизационного процесса зависят от многих факторов, среди которых наиболее существенными являются: строение олигомера, природа окислителя, наличие активирующих или ингибирующих добавок, температура и влажность среды. Большинство выпускаемых промышленностью полисульфидных олигомеров являются трехфункциональными. Поэтому при отверждении тиоколов происходит как удлинение макромолекул, так и их редкое сшивание за счет окисления меркаптогрупп в разветвлениях цепей по типу окислительной поликонденсации:

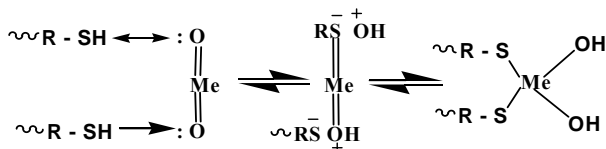


В большинстве случаев такая реакция протекает экзотермично, что обеспечивает достаточную скорость окисления функциональных групп олигомера при комнатной температуре [6].

В качестве вулканизирующих агентов используются следующие соединения:

1. *Оксиды и диоксиды металлов* Mn, Pb, Sb, Al, Fe, Sn, Te, Mg, Zn, Cd, Cu, Ba. Представители данного класса относятся к промышленным вулканизирующим агентам ПСО. Использование этих соединений позволяет эффективно проводить вулканизацию при комнатной температуре.

Окисление ПСО оксидами и диоксидами металлов принято представлять как процесс ионно-радикальной природы. Его условно можно разделить на ионную и радикальную стадии, хотя обе они реализуются только в случае возмущения всей валентной оболочки оксида или диоксида металла. Это исключает компенсацию градиента электронной плотности, возникающего на одном атоме кислорода при его протонировании за счет электронной оболочки второго атома, и тем самым способствует раскрытию металл-кислородных связей:



Появление относительно долго живущих комплексов меркаптогрупп с кислородом, образующихся в результате раскрытия металл-кислородных связей диоксида, создает запас времени для взаимодействия SH-групп с молекулой диоксида, что делает возможным осуществление процесса вулканизации в вязких средах [7].

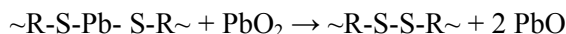
Известно, что среди этих соединений наиболее активным является диоксид свинца [8]. Получение меркаптидов, как правило, сопровождается образованием димеркаптидов свинца:



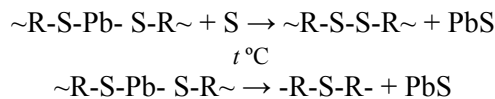
Имеющийся в виде примеси в основном продукте оксид свинца также реагирует с тиолом и образует димеркаптид свинца:



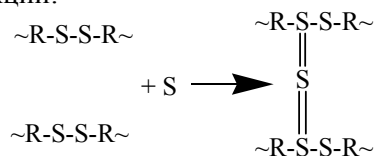
Большинство полученных связей вновь окисляется до дисульфидных:



Обеспечить полноту окисления связей -Pb-S- до -S-S- возможно введением небольшого количества серы или подводом тепла:



При введении серы могут образовываться дополнительные поперечные связи по следующей реакции:

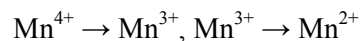


Сера при этом является активатором процесса вулканизации. Присутствие серы в небольших количествах позволяет увеличить твердость, сопротивление сжатию и модуль упругости получаемого вулканизата.

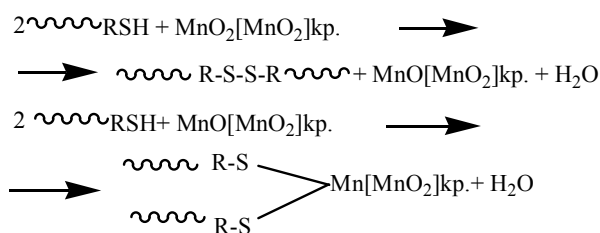
Обычно диоксид свинца применяется в виде пасты, диспергированной в пластификаторах или ограниченных растворителях. Вследствие высокой токсичности диоксида свинца, применение его существенно ограничено.

Поскольку на практике в основном используется диоксид марганца, мы сочли необходимым подробно рассмотреть особенности процесса вулканизации в присутствии данного соединения. Диоксид марганца является более "мягким" окислителем, чем диоксид свинца.

Несмотря на широкое практическое применение, механизм вулканизации ПСО в присутствии MnO_2 остается малоизученным [9]. Предполагается, что процесс отверждения сопровождается переходом металла через ряд окисленных состояний:



и протекает в условиях адсорбции макромолекул тиокола на поверхности кристаллических частиц диоксида марганца [10, 11]. В этом случае окисление меркаптогрупп в общем виде выглядит следующим образом:



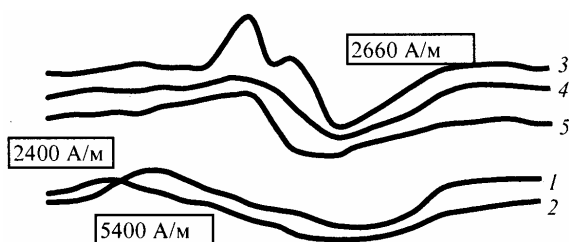


Рис. 1. Спектры ЭПР исходного MnO_2 (1), вулканизирующей пасты № 9 (2) и вулканизатов ПСО с концентрацией вулканизирующего агента с $n=1$ (3), 2 (4) и 3 (5) при 290 °К (где n – избыток MnO_2 по сравнению со стехиометрическим количеством)

На рис. 1 приведены спектры ЭПР вулканизатов ПСО, диоксида марганца и промышленно

выпускаемой вулканизирующей пасты № 9, представляющей собой смесь MnO_2 , дибутилфталата, стеариновой кислоты и аэросила. Параметры спектров свидетельствуют о том, что MnO_2 и паста № 9 на ее основе дают сигнал ЭПР, обусловленный ионами Mn^{4+} . Появление широкой линии ЭПР обусловлено сильным характером ковалентной связи иона Mn^{4+} с атомами кислорода [12, 13]. Одним из доказательств наличия таких ионов является снижение значения g -фактора с увеличением температуры [14], что наблюдается экспериментально.

Значения спектров ЭПР для вулканизатов полисульфидных олигомеров, полученных с различным содержанием окислителя при изменении температуры, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения параметров спектров ЭПР диоксида марганца и вулканизатов ПСО, полученных в присутствии данного окислителя

Образец	g -фактор $\pm 0,001$ (290 °К)	g -фактор $\pm 0,001$ (77 °К)	(290 °К) $\delta H \cdot 10^{-2}$, А/М	(77 °К) $\delta H \cdot 10^{-2}$, А/М
1. MnO_2 (в виде порошка)	1,956	1,992	2954,9	357,4
2. MnO_2 (в виде пасты № 9 с содержанием основного вещества 40 %)	1,958	1,992	2460	358,4
Вулканизаты ПСО, полученные при использовании MnO_2 (где n - избыток MnO_2 по сравнению со стехиометрическим количеством)				
3. $n = 1,0$	2,062	2,005	328,8	435,6
4. $n = 2,0$	1,961	1,998	332,8	397,6
5. $n = 3,0$	1,951	2,004	339,7	369,6

При температуре 290 °К в вулканизатах наблюдается сложная форма линии ЭПР, причем усложнение исчезает с увеличением концентрации MnO_2 , а также при понижении температуры до 77 °К. Наблюдаемые значения параметров спектров ЭПР и формы линии в вулканизатах ПСО указывают на переход $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$. Есть основание полагать, что в вулканизатах ПСО ионы Mn^{2+} объединяются в ионообменные пары и составляют так называемые "кластерные" области. О таком распределении свидетельствует уменьшение интенсивности сигнала ЭПР при понижении температуры [15], а также изменение ширины линии с изменением температуры, аналогичное наблюдаемому в работе [16]. Об обменном характере взаимодействия между микрофазами адсорбированных ионов марганца, находящихся на достаточно больших расстояниях и в разных плоскостях, свидетельствует наблюдаемая лоренцева форма линии ЭПР [17, 18]. При этом, вероятно,

обменные процессы в вулканизатах тиокола протекают через молекулы воды, присутствующие в олигомере и образующиеся в результате окисления сульфгидрильных групп. Следовательно, можно полагать, что по мере накопления в полимере ионов Mn^{2+} молекулы воды будут способствовать окислению SH-групп за счет возникающего взаимодействия, то есть будут активировать процесс вулканизации ПСО [19].

Существенное влияние на структуру, а в конечном счете и на свойства материалов оказывает способ введения вулканизирующего агента. На рис. 2 приведены температурные зависимости ширины линии ЯМР для вулканизатов ПСО, отвержденных пастой № 9 и порошкообразным диоксидом марганца. Анализ полученных зависимостей свидетельствует о том, что интервал резкого сужения ширины линии ЯМР примерно одинаков для обоих вулканизатов, хотя вид зависимости $\delta H = f(t)$ индивидуален. В обоих случаях резкое сужение линии ЯМР

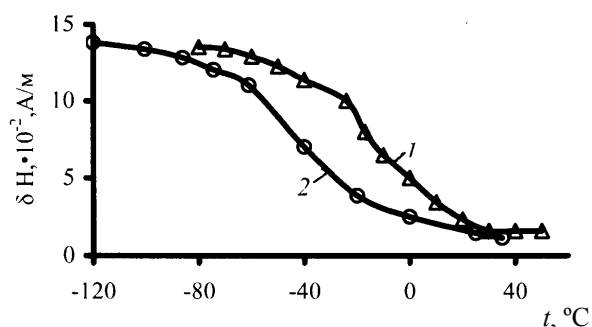


Рис. 2. Температурная зависимость ширины линии ЯМР для вулканизатов полисульфидных олигомеров, отвержденных порошкообразным диоксидом марганца (1) и пастой № 9 (2)

связано с началом развитого сегментального движения в вулканизатах [20].

Характерно, что при использовании диоксида марганца в виде вулканизирующей пасты, температурная зависимость ширины линии ЯМР смещается в область более высоких температур. Определенные из этих зависимостей по методике [21, 22] температуры сужения линии ЯМР - T_c^n составляют для вулканизатов с пластификатором и без него соответственно -27°C и -45°C . Такое различие в поведении вулканизатов связано с особенностями процессов формирования сетки из полисульфидных олигомеров в присутствии кристаллического диоксида марганца. Введение его в состав композиции в виде гомогенной пасты, "однородно" распределяющейся по всему реакционному объему, способствует более полному превращению концевых групп олигомера, чем в случае применения такого же количества порошкообразного окислителя. Это проявляется в

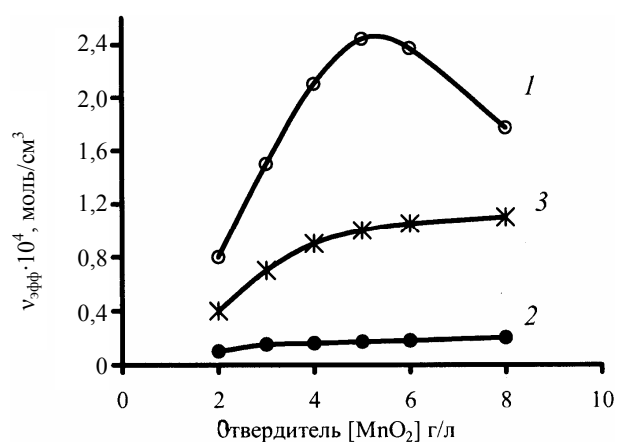


Рис. 3. Кривые зависимости плотности цепей сетки от содержания пасты № 9 (1), от порошка MnO_2 (2), от содержания химических цепей сетки (3)

значениях плотности эффективных цепей сетки, различающихся на порядок в зависимости от способа введения диоксида марганца (рис. 3).

Более полному превращению HS-групп олигомера в системах, где присутствует пластификатор, способствует также повышение гибкости макромолекул, в то время как введение порошкообразного окислителя вследствие специфической адсорбции макромолекул на твердых поверхностях MnO_2 приводит к снижению молекулярной подвижности. Адсорбционные взаимодействия в системах с порошкообразным окислителем приводят к заметному тепловыделению в процессе вулканизации [23]. Тепловые эффекты процесса вулканизации при использовании окислителя в виде пасты значительно меньше. Тепловой эффект процесса вулканизации характеризует суммарно процессы окисления концевых групп олигомера и адсорбционно-десорбционные явления. Роль последних при использовании порошкообразного отвердителя особенно велика, что и оказывает заметное влияние на тепловыделение в процессе вулканизации, поскольку в этом случае образование полимерной сетки происходит недостаточно эффективно, полученные вулканизаты так сильно набухают в толуоле, что не удается определить равновесный модуль сжатия [24]. Применение диоксида марганца в виде пасты способствует формированию химических цепей сетки, концентрация которых симбатно изменяется с содержанием MnO_2 в системе (рис. 3, кривая 3).

При использовании окислителя важно руководствоваться оптимальной его концентрацией, после превышения которой уменьшается эффективность структурирования вулканизатов (рис. 4).

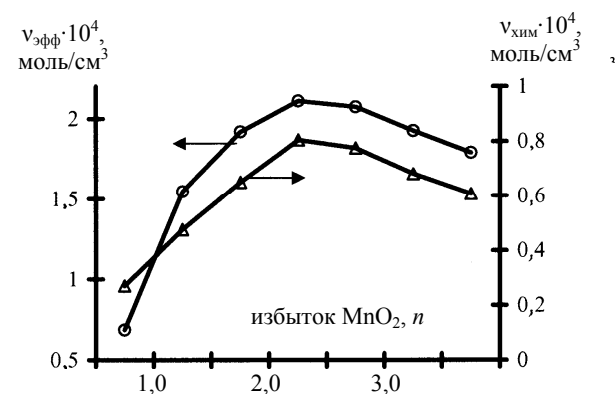


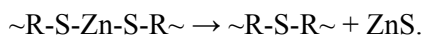
Рис. 4. Зависимость плотности эффективных и химических цепей сетки от концентрации MnO_2

Вулканизаты, отвержденные диоксидом марганца, характеризуются высокими термостабильностью, атмосферостойкостью, маслостойкостью, деформационно-прочностными свойствами. Они используются для герметизации, гидроизоляции и антикоррозионной защиты [25–27].

При отверждении диоксидом марганца получение пигментированных материалов не представляется возможным. Для решения этих проблем долгое время использовался дорогостоящий диоксид титана [28]. В работе [29] показана эффективность использования в качестве вулканизирующего агента оксида цинка (ZnO). Процесс вулканизации может быть представлен следующей схемой:



При этом возможна и дальнейшая реакция:



Материалы, полученные при вулканизации оксидом цинка, в сравнении с отвержденными диоксидом марганца, имеют более низкий уровень термических и релаксационных характеристик, адгезии к субстратам, стойкости к растворителям [30].

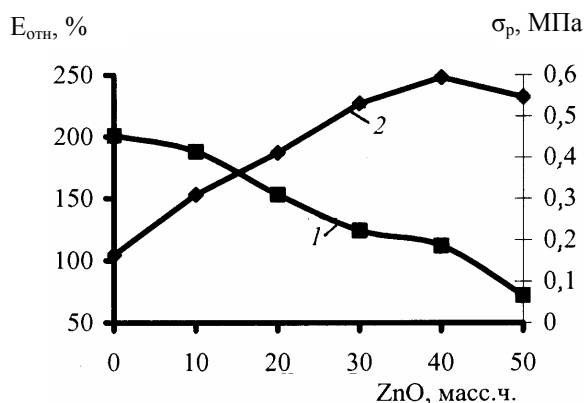
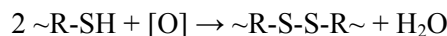
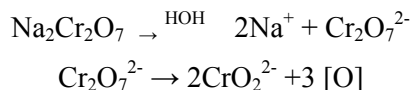


Рис. 5. Зависимость E_{отн} (1) и σ_p (2) герметика на основе ТПМ-2-полимера от содержания ZnO

На примере полииоэфира – ТПМ-2 – полимера (рис. 5) показано влияние количества вводимого оксида цинка на физико-механические свойства вулканизатов.

Герметики на основе ТПМ-2 полимера, отвержденные оксидом цинка, используются в строительстве для герметизации стыков примыканий конструкций [31, 32].

2. Неорганические окислители (хроматы, хлораты, бораты нитраты щелочных и щелочноземельных металлов). Отверждение, как правило, проводится при повышенных температурах. Взаимодействие с водным раствором бихромата натрия протекает следующим образом [33]:



Концентрация вулканизирующего агента, содержащего атомы металлов переменной валентности, способные участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с олигомером, оказывает влияние на гибкость цепей и параметры полимерных сеток [34]. При этом скорость отверждения изменяется прямо пропорционально избытку вулканизирующего агента *n* (рис. 6).

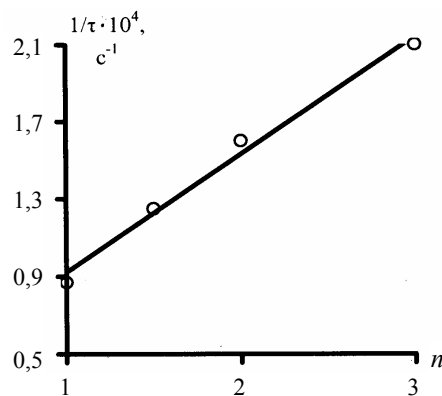


Рис. 6. Зависимость скорости вулканизации 1/τ (величины, обратной времени достижения τ – максимального значения изменения ширины линии поглощения в спектре ЯМР) от избытка бихромата натрия *n*

Поскольку высокая скорость отверждения вызывает увеличение дефектности полимерной сетки, слишком большой избыток отвердителя может препятствовать полному превращению концевых групп олигомера. Поэтому зависимости плотности цепей сетки от количества окислителя имеют вид экстремальных кривых (рис. 7).

Оптимальные плотности структурирования достигаются, если количество бихромата натрия в 1,5–2 раза превышает рассчитанное по уравнению реакции [35]. Для таких образцов

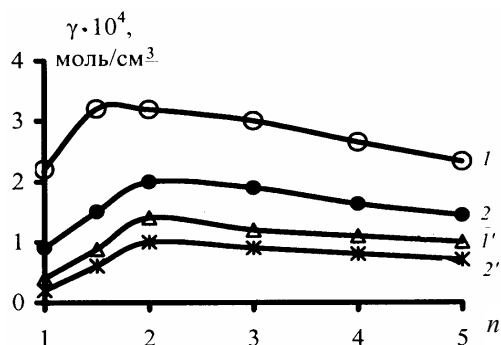


Рис. 7. Зависимость плотности эффективных (1, 2) и химических (1', 2') цепей сетки в ненаполненных вулканизатах, отвержденных бихроматом натрия (1, 1') и диоксидом марганца (2, 2') от избытка отвердителя

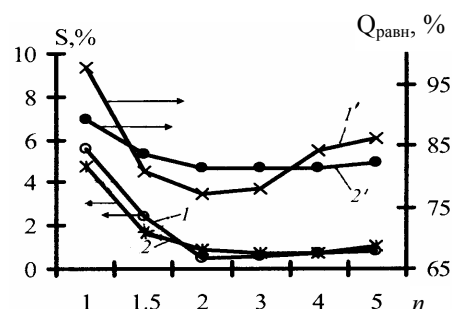


Рис. 8. Зависимость содержания золь-фракции S (1, 2) и равновесной степени набухания $Q_{равн}$ (1', 2') вулканизатов, полученных с использованием бихромата натрия (1, 1') и диоксида марганца (2, 2') от избытка окислителя

наблюдается минимальное содержание золь-фракции и равновесной степени набухания в бензоле (рис. 8).

Получаемые в присутствии бихромата натрия вулканизаты характеризуются большей плотностью химических цепей, по сравнению с материалами, отвержденными оксидами и диоксидами металлов [36]. В табл. 2 представлена

сравнительная характеристика влияния вулканизирующего агента на структурные параметры вулканизатов.

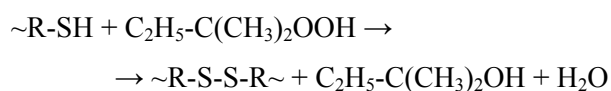
Бихромат натрия достаточно широко используется для создания герметизирующих материалов. Другие неорганические окислители (например, хлораты, бораты) имеют ограниченное практическое применение [37].

Таблица 2

Влияние типа вулканизирующего агента на эффективную плотность поперечных связей, плотность химических и физических связей в ненаполненных и саженаполненных вулканизатах жидкого тиокола

Характеристика вулканизата	Тип вулканизирующего агента	Плотность поперечных связей 10^4 , моль/см ³			Доля химических связей в эффективной плотности сетки, %	Эффективность химического сшивания, %
		эффективная	химическая	физическая		
Ненаполненный	Бихромат натрия	2,86	1,32	1,54	6,1	57,4
Наполненный	То же	9,42	6,10	3,32	64,8	
Ненаполненный	Диоксид марганца	2,01	1,04	0,97	51,7	5,2
Наполненный	То же	5,23	1,98	3,25	37,8	
Ненаполненный	п-Хинондиоксид	0,98	0,58	0,40	52,5	25,2
Наполненный	То же	5,63	2,96	2,67	59,3	
Ненаполненный	Диоксид свинца	0,83	0,50	0,33	60,3	21,8
Наполненный	То же	2,03	1,03	1,00	50,8	

3. *Неорганические, органические пероксиды и гидропероксиды* (пероксид водорода, пероксид бензоила, гипериз, пероксид диизопропилбензола). Отверждение этими соединениями проводится как при обычных, так и при повышенных температурах. В этом случае образуются стабильные карбинолы, а олигомеркаптаны превращаются в высокомолекулярные дисульфиды:



Избыточное содержание пероксида приводит к гомолитическому распаду полимера под влиянием свободных радикалов или к их деструкции по ацетальным связям вследствие образования кислых продуктов.

Типичная рецептура композиции, отверждаемой в присутствии пероксидов, выглядит следующим образом:

	масс. ч.
Полисульфидный олигомер	100
Диоксид титана	50
Гипериз	6–8
Амин	0,25–1

Отверждение пероксидами и гидропероксидами позволяет получать пигментированные материалы, однако вулканизаты, как правило, характеризуются пониженной термостойкостью [38–41].

4. *Органические окислители* (моно-, ди- и три нитробензол, тринитротолуол, *n*-хинондиоксим). Отверждение проводится при повышенных температурах.

Наиболее активным из этой группы соединений является *n*-хинондиоксим:

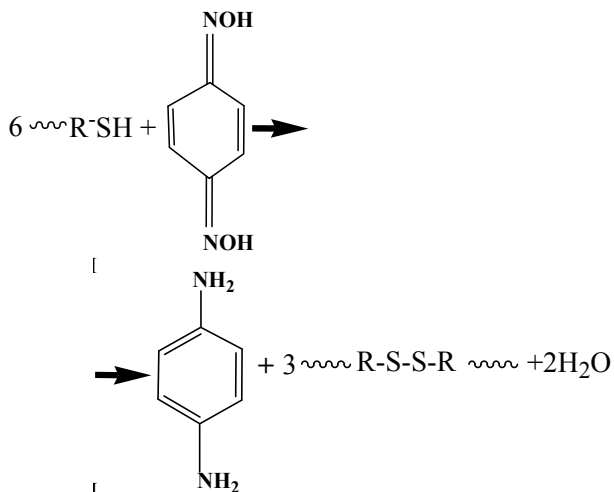
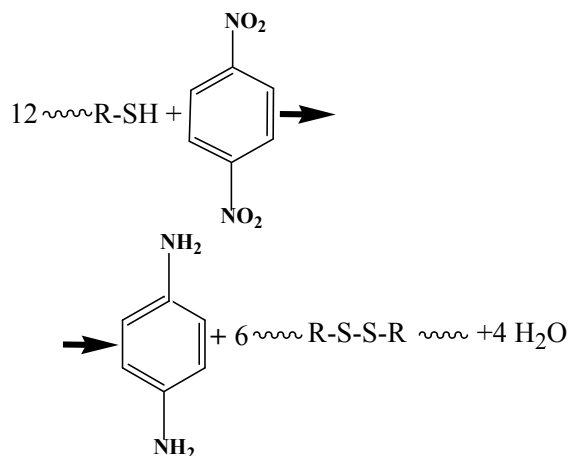


Схема вулканизации динитробензолом выглядит следующим образом:



Получаемые вулканизаты достаточно теплостойки, однако имеют ограниченное практическое применение [42].

5. *Нафтенаты и октоаты поливалентных металлов* – железа, кобальта, марганца. Данные соединения используются как переносчики молекулярного кислорода и катализаторы окисления тиоколов для получения тонких пленок. Низкие прочностные свойства вулканизатов, получаемых в присутствии нафтенатов и ок-

тоатов поливалентных металлов, определили ограниченность их применения [5].

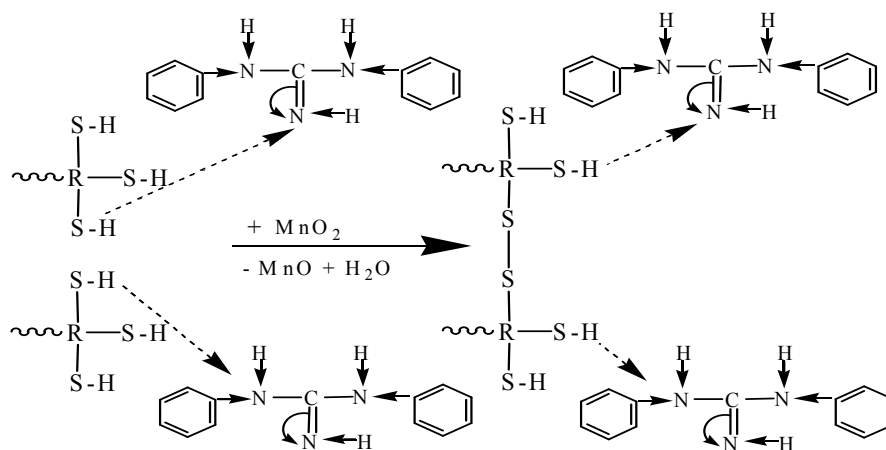
7. *Оловоорганические соединения*. Вулканизаты имеют высокие механическую прочность и клеящие свойства, однако используются в специализированных целях. Механизм отверждения оловоорганическими соединениями на сегодняшний день остается малоизученным [43].

Структура и свойства вулканизатов во многом зависят от разветвленности полисульфидного олигомера. Так, для более разветвленных олигомеркаптанов точка гелеобразования достигается быстрее. При небольших количествах вводимого в процессе синтеза разветвляющего агента (до 2,5 мол. %) скорость роста цепи намного больше скорости процесса разветвления. Независимо от типа отвердителя скорость вулканизации тем выше, чем больше степень разветвленности олигомера [2].

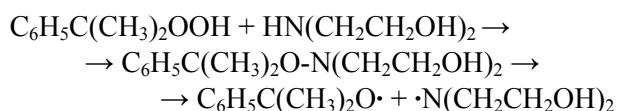
Из числа рассмотренных вулканизирующих агентов на практике в настоящее время используются – диоксид марганца, бихромат натрия и оксид цинка. По активности они располагаются в следующий ряд $Na_2Cr_2O_7 > MnO_2 > ZnO$. Наибольшую густоту пространственной сетки вулканизатам придает бихромат натрия. Однако, образующийся в результате окисления хромат растворяется и экстрагируется водой и водными растворами электролитов, что существенно увеличивает дефектность структуры материалов. Использование оксида цинка возможно лишь для получения вулканизатов с невысокими прочностными свойствами. Такие материалы малоэффективны для эксплуатации в водных растворах электролитов. Для создания агрессивностойких покрытий и герметизирующих компаундов целесообразно использование диоксида марганца. Образующийся в процессе вулканизации нерастворимый в воде оксид марганца остается в составе отвержденной композиции и действует по известному механизму антикоррозионных добавок. Определенный практический интерес представляют материалы, полученные при использовании в качестве вулканизирующего агента смеси оксида цинка и диоксида марганца. При этом MnO_2 активирует процесс вулканизации на начальных стадиях, а затем в реакцию окисления вступает оксид цинка. Варьированием соотношения $MnO_2:ZnO$ достигается возможность регулирования свойств вулканизатов в достаточно широких пределах.

Значительное влияние на параметры вулканизационной сетки оказывает химическая природа ускорителя. Предполагается [5], что ускоритель оказывает активирующее воздействие на HS- группу полисульфидного олигомера. Так, например, при использовании дифенилгуанидина происходит поляризация сульфид-

рильной связи за счет взаимодействия (образования водородной связи) между протоном меркаптана и атомом азота ускорителя [11]. Схематично химизм вулканизации ПСО в присутствии диоксида марганца можно представить следующим образом:



Эффективными активаторами являются моно- и диэтанолamines. Если они используются в сочетании с перекисными вулканизирующими агентами, то кроме традиционной активации SH-групп, следует ожидать образования свободных радикалов в результате реакций, протекающих при радикальной полимеризации в присутствии традиционных окислительно-восстановительных систем [5]:



Эффективным ускорителем вулканизации, осуществляемой с использованием гидропероксидов или бихромата натрия, является диэтаноламин. По сравнению с широко применяемым на практике дифенилгуанидином, он менее токсичен. Введение диэтанолamina позволяет увеличить жизнеспособность композиций. В зависимости от содержания вулканизирующего агента в композиции необходимо корректировать количество диэтанолamina. При этом следует учитывать, что с увеличением количества ускорителя значительно меняются свойства материалов (табл. 3).

Использование диэтанолamina в системах с гидропероксидом изопропилбензола позволяет повысить температуру начала размягчения вулканизатов с 85 °С (при применении дифенилгуанидина) до 120 °С [44].

Таблица 3

Свойства герметиков, отверженных гидропероксидом изопропилбензола (содержание технического углерода П-803 - 30 масс. ч., гидропероксида изопропилбензола - 10 масс. ч.)

Количество диэтанолamina, масс. ч	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
0,3	3,1	170	0
0,5	3,3	240	4
0,75	3,3	250	0
1,0	2,2	260	4
2,0	1,8	200	4

Окисление ПСО органическими гидропероксидами может активироваться также оксидами, хлоридами, карбонидами и комплексными соединениями молибдена, абитатом меди, оксидами щелочноземельных металлов.

Определенный практический интерес представляет использование моноэтанолamina в качестве ускорителя для тиokol-эпоксидных композиций, вулканизуемых бихроматом натрия. Отвержденные образцы характеризуются высокими прочностными свойствами [35].

В работе [45] представлены сравнительные данные по кинетическим характеристикам процесса вулканизации ПСО диоксидом марганца в присутствии некоторых азотсодержащих ускорителей (табл. 4). По эффективности активи-

Таблица 4

Зависимость кинетических характеристик процесса вулканизации от природы и содержания ускорителя

Название ускорителя	Содержание, масс. ч	Температура вулканизации, °С						Энергия активации, КДж/моль	
		20		40		60			
		$K_{п1} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$K_{п2} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$K_{п1} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$K_{п2} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$K_{п1} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$K_{п2} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	E_1	E_2
Отсутствует	–	1,28	5,17	3,96	10,34	5,74	20,17	34	28
Дифенилгуанидин	0,2	5,64	20,87	8,76	25,34	14,64	32,64	23,2	18,6
	0,6	13,84	48,57	19,65	52,85	25,18	65,34	18,4	14,3
	1,0	18,34	77,96	26,18	82,78	44,15	96,54	15,7	10,8
Триэтаноламин	0,2	2,36	14,34	7,01	22,54	12,99	29,32	30,0	23,4
	0,6	10,12	30,66	17,65	48,95	24,11	63,43	27,5	18,3
	1,0	16,00	59,36	23,01	80,29	42,50	94,48	23,5	14,5
Полиэтилен-полиамин	0,2	3,46	17,88	7,36	25,18	13,67	29,98	27,3	22,0
	0,6	11,67	40,68	18,04	49,95	24,99	63,78	24,3	16,2
	1,0	17,01	69,26	24,10	80,95	43,22	94,87	21,9	12,6
2,4,6-трис-диметиламинометил-фенол (УП-606/2)	0,2	2,98	15,36	7,12	22,96	13,17	29,58	28,6	22,8
	0,6	10,64	35,19	17,90	49,36	24,74	63,66	25,5	17,5
	1,0	16,65	64,32	23,16	80,81	42,89	94,64	22,7	13,1
2-меркаптобензимидазолат цинка (2-МБИ)	0,2	2,34	12,67	6,85	21,96	12,54	29,05	31,6	24,7
	0,6	7,84	27,99	17,27	48,51	23,96	62,36	28,7	19,6
	1,0	13,61	56,78	22,76	80,01	42,10	93,87	25,2	15,8
глутаральанилин (АМ-1)	0,2	2,00	11,32	6,65	21,54	12,30	28,89	31,6	24,8
	0,6	6,61	26,00	17,01	48,35	23,72	62,20	29,1	19,9
	1,0	13,38	52,34	22,84	79,64	41,89	93,66	25,5	16,1
N-о-гидроксифенил-м-феноксифенилметанилин (АМ-2)	0,2	1,88	11,06	6,51	21,00	12,12	28,65	32,1	25,2
	0,6	6,95	25,84	16,58	47,96	23,58	62,03	30,4	20,4
	1,0	12,64	51,16	22,10	79,08	41,67	93,45	26,2	16,8
N-п-метилфенил-фенилметанилин (АМ-3)	0,2	1,80	10,56	6,34	20,78	12,00	28,49	32,3	25,0
	0,6	6,77	24,95	16,34	46,54	23,27	61,80	29,4	20,1
	1,0	12,36	50,00	22,01	78,16	41,34	93,11	25,7	16,3

рующего действия представленные в таблице ускорители выстраиваются в следующий ряд:

ДФГ>ПЭПА>УП-606/2> ТЭА >2-МБИ>
>АМ-1>АМ-3>АМ-2.

Показано, что высокой плотностью сшивки и наилучшими прочностными свойствами обладают вулканизаты, полученные в присутствии ускорителей, в которых у атомов азота сосредоточена наибольшая электронная плотность.

Наилучшими деформационно-прочностными свойствами обладают вулканизаты, отвержденные при использовании в качестве ускорителя УП-606/2.

Использование алифатических аминов позволяет получать вулканизаты с повышенной относительным удлинением. Несмотря на более

низкие прочностные свойства, такие материалы, благодаря высокому относительному удлинению, могут эффективно использоваться для формирования покрытий в узлах примыканий конструкций, подверженных значительным температурно-деформационным изменениям. Определенный интерес в качестве ускорителей вулканизации ПСО представляют азометиновые соединения, позволяющие формировать вулканизаты с повышенной стойкостью к агрессивным средам [46, 47].

При вулканизации ПСО диоксидом марганца кислые или щелочные добавки оказывают обычно заметное воздействие на скорость окисления. Управлять скоростью процесса можно изменением дозировок вулканизирующего агента и ускорителя. При этом, чем меньше ко-

личество отвердителя, тем сильнее проявляется влияние ускорителя [5].

В целом следует отметить, что информация о механизме действия ускорителей в составе композиций на основе полисульфидных олигомеров существенно ограничена.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что структура олигомера и химическая природа вулканизирующего агента оказывают значительное влияние на свойства отвержденных материалов. Так, например, повышение степени разветвленности ПСО приводит к образованию более плотной полимерной сетки и к ускорению процесса отверждения. Однако, при этом возрастает дефектность сетки. Варьированием вулканизирующей системы достигается возможность регулирования кинетических параметров процесса отверждения и структуры вулканизатов.

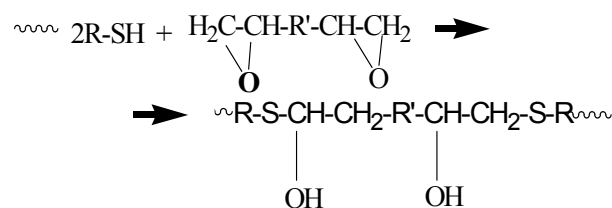
Химическая модификация ПСО

Недостатки вулканизатов тиоколов, такие как низкая адгезионная и когезионная прочность, высокая остаточная деформация при сжатии и ее быстрое накопление под воздействием постоянной нагрузки, а также низкая стойкость к действию концентрированных кислот и щелочей, определили необходимость модифицирования ПСО. Выбор модификаторов диктуется достаточно жесткими условиями, поскольку они не должны вызывать заметного снижения свойств, присущих вулканизатам полисульфидных олигомеров. Кроме того, желательно применять приемлемые по экономическим показателям промышленно выпускаемые продукты, способные к самостоятельному отверждению или к блоксополимеризации с ПСО без дополнительных производственных затрат. Физическая модификация ПСО, осуществляемая путем введения активных наполнителей, пластификаторов, адгезивов, как правило, приводит лишь к незначительному улучшению свойств [46–50]. Более перспективной является

химическая модификация. В качестве модификаторов для полисульфидных олигомеров используются следующие соединения:

а) *эпоксидные олигомеры*. Модификация тиоколов эпоксидными смолами относится к числу наиболее распространенных способов улучшения адгезии вулканизатов ПСО. При модификации возможны два параллельно протекающих процесса [51]:

– образование блоксополимера;



– образование взаимопроникающих сеток при самостоятельном отверждении эпоксидного и тиоколового олигомеров.

Если отверждение проводится при комнатных температурах, в качестве ускорителей вулканизации используются соединения аминного типа: этилендиамин, диметилолмочевина, уротропин, полиалкиленполиамины, аминокфенолы. Ускорение процесса возможно также в присутствии гидроксида натрия, хроматов щелочных металлов, эфиров многоатомных спиртов, ангидридов многоатомных спиртов. В качестве высокомолекулярных ускорителей, улучшающих свойства продуктов отверждения, используются полиэфирные смолы, полиакрилаты, каменноугольные смолы, хлорированный поливинилхлорид [53].

В табл. 5 приведены значения вторых моментов линии ЯМР при низких температурах и плотности цепей сетки вулканизатов. Значения вторых моментов изменяются антибатно в зависимости от количества введенного модификатора. Это объясняется тем, что при отверждении ПСО в присутствии эпоксидной смолы наблюдается снижение плотностей цепей сетки вулканизатов [54].

Таблица 5

Значения ΔH_2^2 и плотностей цепей сетки вулканизатов ПСО в зависимости от количества смолы Э-40

Композиция (по составу)	$\Delta H_2^2, Гс^2$			Плотность цепей сетки, ($\cdot 10^4$, моль/см ³)			
	Температура, °С			эффективных		химических	
	-100	-120	-140	Na ₂ Cr ₂ O ₇	MnO ₂	Na ₂ Cr ₂ O ₇	MnO ₂
ПСО (без смолы)	16,5	17,8	18,1	5,5	5,2	1,9	1,8
ПСО+Э-40 (5 масс. ч.)	14,0	15,1	15,6	4,2	4,1	1,8	1,6
ПСО+Э-40 (10 масс. ч.)	12,5	14,2	14,8	3,0	2,8	1,8	1,6

Для изготовления герметиков строительного назначения используют механические смеси тиокола с эпоксидной смолой (в количестве 5–10 масс. ч. на 100 масс. ч. ПСО). Срок хранения получаемой герметизирующей пасты вследствие взаимодействия ПСО со смолой не более 3 месяцев. Вязкость такой композиции с увеличением длительности хранения возрастает [55]. Кроме того, прочность вулканизатов значительно ниже, чем для материалов, не содержащих адгезионной добавки. В работе [56] показано, что более предпочтительно введение эпоксидной смолы на стадии синтеза жидкого тиокола. В этом случае срок хранения герметизирующей пасты составляет 12 месяцев. Продукты отверждения сополимерного тиокола характеризуются более высоким уровнем физико-механических свойств, тепло- и агрессивностойкостью. Как видно из рис. 9, герметики на основе сополимерного с эпоксидной смолой тиокола значительно превосходят по стойкости к старению промышленные образцы.

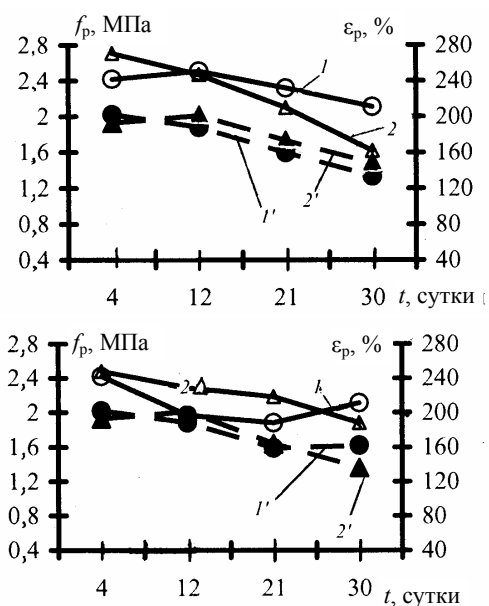


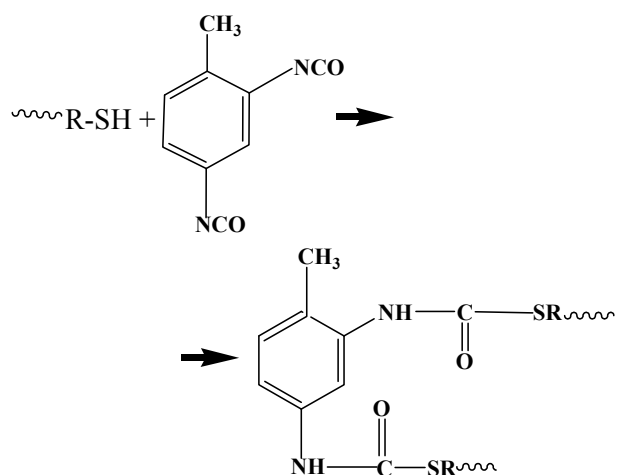
Рис. 9. Зависимость свойств герметиков У-30МЭС-10 (а) и УТ-32 (б) на основе сополимерного (1-3) и промышленного (1'-3') тиоколов от продолжительности старения на воздухе при 125 °С

Это, по-видимому, связано с процессами структурообразования в процессе старения эпоксидной смолы, значительная часть которой в промышленных герметиках остается химически несвязанной.

Превосходство материалов на основе сополимерного с эпоксидной смолой тиокола проявляется также в 2,5–4,0 раза меньшем набухании в воде и в 1,5 раза меньшем набухании в

толуоле в сравнении с промышленными герметиками. При этом материалы, полученные в процессе сополимеризации, отличаются более высоким уровнем адгезионных свойств [57–59];

б) соединения, содержащие изоцианатные группы. Взаимодействие ПСО и низкомолекулярных соединений, содержащих изоцианатные группы, протекает с образованием тиоуретановых фрагментов –SC(O)NH–.



В работе [60] в качестве модельной системы для изучения процесса структурирования композиций на основе ПСО и макроизоцианатов использовался ТДИ, который широко применяется для синтеза уретановых предполимеров. Модификацию низкомолекулярным диизоцианатом проводят либо при нагревании, либо в присутствии катализаторов – октоата олова, дибутилдилаурата олова, ацетата фенилртути. В этом случае продукты отверждения характеризуются низкими физико-механическими свойствами.

Эффективное отверждение жидких тиоколов может осуществляться с помощью реакции тиоуретанообразования форполимерами с концевыми изоцианатными группами в присутствии третичных аминов. По своему смыслу это направление максимально соответствует требованиям к процессу модификации ПСО, поскольку здесь не предполагается предварительной химической и технологической подготовки композиции и удается совмещать реакции модификации и вулканизации, которые благодаря применению катализаторов, способны протекать без нагревания [61–63]. В этой связи следует отметить работу Эли и Франка [64], где исследуются свойства тиоуретанового герметика на основе полисульфида с концевыми меркаптогруппами и уретанового преполимера.

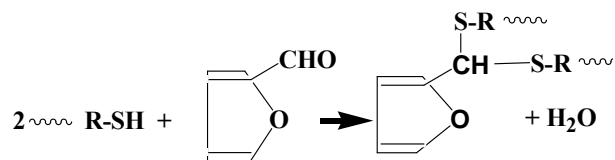
Отверждение ведется отдельно по компонентам, то есть вводится аминный отвердитель для уретанового форполимера и окислительный агент для ПСО. Основу полимерной матрицы составляет не тиоуретановый, а полиуретановый компонент системы. Это определяет необходимость введения в отверждающую систему, наряду с третичными аминами, окислителей ПСО [63, 64].

Использование в качестве форполимеров СКУППЛ-4503 (продукт взаимодействия лапрола 5003 с диизоцианатом) и СКУПФЛ-100 (продукт взаимодействия простого эфира на основе тетрагидрофурана с диизоцианатом) позволяет получать материалы с высокими деформационно-прочностными и адгезионными свойствами [65, 66].

Для получения герметиков многоцелевого назначения проводят взаимодействие олиготиолов с уретанэпоксидными олигомерами. Модифицированные материалы характеризуются повышенными физико-механическими свойствами и температурой деструкции [67–73];

в) *фенольные смолы*. Совулканизация жидкого тиокола с фенольными и родственными им смолами протекает с образованием гибких моносульфидных мостиков между кольцами фенола при взаимодействии меркаптановых групп тиокола и гидроксильных групп активной метилольной группы $-CH_2OH$ фенольного кольца смолы. Отверждение проводится при повышенных температурах. Продукты отверждения нашли ограниченное практическое применение [74, 75];

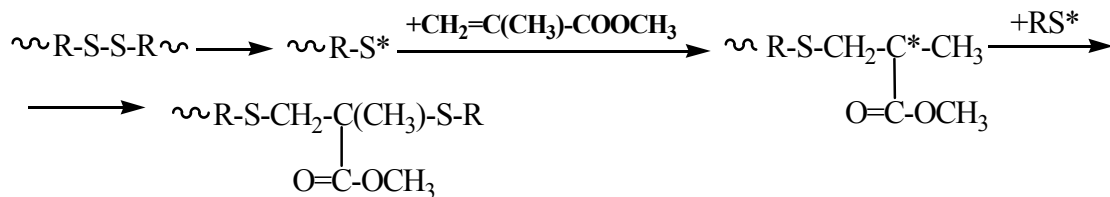
г) *фурфурол*. Отверждение проводится в присутствии аминных активаторов или муравьиной кислоты:



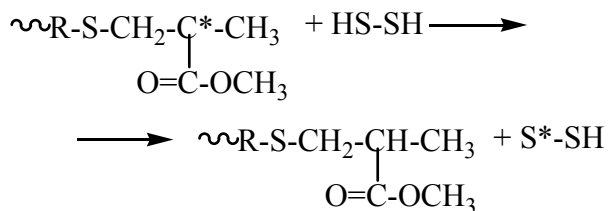
Модификация фурфуролом используется в случае необходимости получения низковязких составов. Вулканизаты имеют удовлетворительную теплостойкость и могут эксплуатироваться до температур 100–130 °С [76–80];

д) *ненасыщенные соединения*. Обычно такие процессы проводят в присутствии генераторов свободных радикалов (например, динитрилозобисизомасляной кислоты, органических перекисей и гидроперекисей), применяемых самостоятельно или в сочетании с активаторами аминного типа. Из ненасыщенных соединений используют акрилаты, полиэферы, абиетинаты, бутилкаучук, полибутадиен [81–3].

Значительный интерес представляет реакция тиоколов с акриловыми мономерами, которая осуществляется уже при комнатной температуре [84]. Взаимодействие ПСО происходит по сульфгидрильным группам. Если процесс проводится при повышенной температуре, возможен гомолитический распад дисульфидных связей. Вероятно, образование радикалов $-R-S^*$ и $-R-S-S^*$, способных взаимодействовать по двойной связи. Образование свободных радикалов при отрыве водорода от SH-группы олигомера не является определяющим в этом процессе, поскольку аддукты, получаемые при взаимодействии олигомеркаптанов и акрилатов, имеют высокую среднечисленную функциональность. На примере метилметакрилата (ММА) механизм взаимодействия выглядит следующим образом:



Снижение функциональности аддуктов связано с реакциями передачи цепи:



Если отверждение проводится при комнатной температуре, необходимо введение инициаторов перекисного типа. В их присутствии из вулканизатов не удастся выделить экстрагированные гомополимеры метилметакрилата.

С увеличением количества ММА от 10 до 50 % в смеси (смешение проводится при 180 °С) степень превращения мономера возрастает, одновременно наблюдается снижение содержания

общей серы в продуктах взаимодействия. Исследования позволяют говорить о раскрытии двойной связи в ММА и о наличии в образующихся модифицированных материалах SH-групп. Общая схема взаимодействия тиокола с

ММА может быть представлена как радикальная реакция, сопровождающаяся образованием олигомеров с реакционноспособными группами. В табл. 6 приведены характеристики продуктов модификации смесей ПСО и ММА.

Таблица 6

Степень превращения ММА и характеристики продуктов взаимодействия ПСО-ММА [85]

ММА, введенный при модификации, масс. %	Степень превращения ММА, %	Содержание SH-групп, %		Содержание общей серы, %		i_n		Функциональность
		Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Эбулиоскопически	По конечным группам	
–	–	–	3,27	–	38,21	1750	2020	1,73
10	10	2,94	2,94	34,50	34,50	2010	2240	1,80
15	25	2,78	2,70	32,00	32,60	1870	2440	1,53
25	40	2,45	1,69	28,60	29,45	2160	3010	1,44
50	70	1,63	1,13	18,92	19,10	–	4050	–

Исследования, посвященные взаимодействию тиоколов с олигоэфиракрилатами, в частности с диметакрилатом триэтиленгликоля (ТГМ-3), также свидетельствуют о возможности разрушения дисульфидных связей в процессе модификации. Образующиеся продукты отверждаются в результате окисления концевых тиольных групп с удлинением цепей и редким их сшиванием. Использование ТГМ-3 и МГФ-9 в количестве до 5 масс. ч. позволяет повысить адгезию тиоколовых герметиков к различным субстратам [86].

В работах [87, 88] исследованы модификации тиоколов с ненасыщенными полиэфирами (НПЭ), осуществляемые за счет взаимодействия -SH- групп тиокола и двойных связей НПЭ. Выявлено, что использование НПЭ в составе герметиков приводит к дополнительному структурированию вулканизатов. На эффективность полиэфиров в тиоколовых композициях влияет не только их концентрация, но и природа двойной связи, определяемая строением вводимых в НПЭ сомономеров. Введение в жидкие тиоколы ненасыщенных полиэфиров в количестве 1–3 масс. ч. приводит к увеличению адгезии к стеклу и дюралю, условной прочности при разрыве [88–93].

Для получения агрессивостойких материалов интерес представляют композиции полисульфидный олигомер – полимеризационно-способное соединение, отверждаемые органическими гидропероксидами. В качестве полимеризационноспособных соединений в таких

системах используются ненасыщенные полиэфирные смолы и глицидилметакрилат. Композиты сочетают в себе достаточную кислотостойкость материалов на основе ненасыщенных соединений и щелочестойкость вулканизатов полисульфидных олигомеров. Кроме того, процесс отверждения протекает практически без саморазогрева реакционной массы и сопровождается незначительными усадками. Такие композиты нашли применение в качестве антикоррозионных покрытий [94–100].

Таким образом, особенности строения и высокая реакционная способность полисульфидных олигомеров определяют разнообразие вариантов их отверждения и модификации, что делает возможным получение материалов с широким комплексом регулируемых эксплуатационных свойств. Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что перспективными вулканизирующими агентами на сегодняшний день являются диоксиды и бихроматы металлов. Полученные в их присутствии вулканизаты характеризуются наиболее универсальным комплексом свойств. Регулирование кинетических параметров вулканизационного процесса эффективно осуществляется при использовании в качестве ускорителей алифатических аминов и пространственно замещенных аминафенолов. К перспективным способам модификации следует отнести взаимодействие полисульфидных олигомеров с соединениями, содержащими функциональные изоцианатные, винильные и эпоксидные группы. Эти методы позволяют

существенно минимизировать такие недостатки материалов на основе олигомеркаптанов, как низкие адгезионная и когезионная прочность. Несмотря на очевидные преимущества, существующие способы модификации полисульфидных олигомеров направлены прежде всего на создание герметизирующих материалов, к которым не предъявляется жестких требований по прочностным показателям, агрессивности и др. По этой причине, актуальная задача получения материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками требует разработки новых принципов модификации как на стадии синтеза, так и на стадии переработки полисульфидных олигомеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Thiokol Liquid Polymer LP-2. Thiocol Corp., 1947. – 45 с.
2. Минкин, В. С. Промышленные полисульфидные олигомеры: синтез, вулканизация, свойства / В. С. Минкин, Р. Я. Дебердеев, Ф. М. Палютин, Ю. Н. Хакимуллин. – Казань: Новое знание, 2004. – 176 с.
3. Минкин, В. С. Жидкие тиоколы – настоящее и будущее // Материалы Менделеевского съезда общей и прикладной химии / В. С. Минкин, А. Г. Ликумович. – СПб. 1998. – Т. 2. – С. 189–190.
4. Новое поколение тиоколовых материалов для антикоррозионной защиты / Лакокрасочные материалы. № 9. – 2002. – С. 28.
5. Аверко-Антонович, А. А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе / А. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Р. А. Смыслов. – Л.: Химия, 1983. – 128 с., ил.
6. Синтез, структура и свойства полисульфидных олигомеров. Обзор / В. С. Минкин, А. В. Нистратов, М. А. Ваниев, Ю. Н. Хакимуллин, Р. Я. Дебердеев, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ. – Волгоград. – Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". – 2006. – № 1(16). – Вып. 3. – С. 9–20.
7. Строение и вулканизация полисульфидных олигомеров / В. С. Минкин, А. В. Косточко, П. П. Суханов, П. А. Кирпичников // Тр. Междунар. конф. по каучуку и резине IRC'94. – М., 1994. – Т. 3. – С. 98–105.
8. Nephediev E. S. e.a. In: 24 th Congress Ampere Magnetic Resonance and related phenomena. Poznan, 1988. – D. 67.
9. Аверко-Антонович, Л. А. Особенности формирования сетки из полисульфидных олигомеров / Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников // Препринты. Современные проблемы физики и химии каучука и резины. Секция А. – 1978. – Т. 1. – С. 89–104.
10. Суханов, П. П. Механизм окисления полисульфидных олигомеров диоксидами металлов / П. П. Суханов, В. С. Минкин, Ю. Н. Хакимуллин // Тезисы докладов IX Междунар. конф. по химии и физико-химии олигомеров "Олигомеры 2005". Одесса, 2005. – С. 130.
11. Vulcanization of liquid thiokol based sealants by manganese dioxide/ Khakimullin Y.N., Minkin V.S., Minkina Y.V., Chistyakov VA, Deberdeev R.Ya, Zaikov G.E. // Inter. I. Polym. Mater. – 2000. – V.47. – P. 367–372.
12. Таврин, А. Е. Физико-химические исследования вулканизации и свойств вулканизатов жидких тиоколов. Дисс... канд. хим. наук: 02.00.06. Казань: КХТИ, 1969.
13. Таврин, А. Е. Исследование вулканизации жидких тиоколов методом ДТА / А. Е. Таврин, Б. Я. Тейтельбаум // Докл. АН СССР. – 1969. – Т. 186. – № 5. – С. 1065–1068.
14. Куска, Х. ЭПР комплексов переходных металлов / Х. Куска, М. Роджерс. – М.: Химия, 1970. – 82 с.
15. Note on the paramagnetic resonance of iron inglass / J.Gastner, I.S. Newell, W.C. Holton, C.P.Slichter // J. Chem. Phys. – 1960.V.32. – № 3. – P. 668–672.
16. Панфилов, В. В. Парамагнитный резонанс сернистого марганца в широком интервале температур / В. В. Панфилов, А. Ф. Верещагин // Доклады АН СССР. – 1964. – Т. 154. – № 4. – С. 819–824.
17. Николаева, И. В. Исследование ионов марганца, адсорбированных на силикагелях, методом ЭПР // Журнал структур. химии / И. В. Николаева, Н. Н. Тихомирова. – 1966. – № 7. – № 3. – С. 351–354
18. ЭПР ионов марганца в стеклообразной системе // Л. Д. Богомолов, В. Н. Лазуркин, И. В. Чепелева, А. А. Бельская // Доклады АН СССР. – 1965. – Т. 165. – № 6. – С. 1336–1338.
19. Минкин, В. С. NMR studies of Liquid thiocols vulcanisates. Y.Oxidatkm Communications / В. С. Минкин, Ю. Н. Хакимуллин, Р. Я. Дебердеев. – 2001. – v.24. – № 6. – P. 370–374.
20. Минкин, В. С. Исследование физико-химических процессов в полисульфидных и полиуретановых олигомерах методом ЯМР. Дисс...канд. хим. наук: 02.00.06. – Казань: КХТИ, 1975.
21. Маклаков, А. И. Ядерный магнитный резонанс и энергия активации сегментального движения в полимерах // А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов / Высокомолекул. соедин. Сер.А. – 1968. – Т. 10. – № 4. – С. 662–667.
22. Минкин, В. С. Строение и вулканизация полисульфидных олигомеров// Препринты Междунар. конф. / В. С. Минкин, П. А. Кирпичников, А. Г. Ликумович / Каучук и резина. – М., 1994. – С. 98–105.
23. Singh Hakam. A new class of nigh performance polysulfide polymers// Rubber World. – 1987. – 196. – № 5. – 32. – P. 34–36.
24. Изучение вулканизации полисульфидных олигомеров методом ЯМР / В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, В. Н. Ястребов, Т. З. Мухутдинова // Высокомолекул. соедин. Серия А. – 1987. – Т. 16. – № 8. – С. 1709–1713.
25. Антикоррозионные покрытия на основе тиокологового герметика / И. А. Новаков, А. В. Нистратов, Ю. В. Семенов и др. // Клеи. Герметики. Технологии: ежемесяч. науч.-техн. и учеб.-метод. журнал. – 2005. – № 8. – С. 17–20.
26. Лабутин, А. Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков / А. Л. Лабутин, К. С. Монахова, Н. С. Федорова. – М.-Л.: Химия, 1966. – 208 с.
27. Идиятова, А. А. Разработка составов герметиков на основе полисульфидных олигомеров. Дисс... канд. техн. наук, 02.00.06. – Казань: КХТИ, 1999.
28. Смылова, Р. А. Герметики на основе жидкого тиокола. – М.: Химия, 1974. – 85 с.
29. Вулканизация жидких тиоколов оксидом цинка / А. А. Идиятова, Ю. Н. Хакимуллин, Ф. Ш. Гафуров, А. Г. Ликумович // Каучук и резина. – 2002. – № 4. – С. 25–29.
30. Хакимуллин, Ю. Н. Границы применимости герметиков на основе жидких тиоколов и ТПМ-2 полимера в

- строительстве // Сб. научных трудов Международной НТК / Ю. Н. Хакимуллин, В. Г. Хозин / Композиционные строительные материалы. Теория и практика. – Пенза, 2002. – С. 350–351.
31. Свойства и применение герметиков на основе ТПМ-2 полимера / Р. Р. Валеев, Ю. Н. Хакимуллин, А. А. Идиятова и др. // Сб. трудов научно-практической конференции / Состояние и перспективы развития ОАО "Казанский завод синтетического каучука". – Казань, 2001. – С. 97–102.
32. Термические свойства герметиков на основе ТПМ-2 полимера / Р. Р. Валеев, Ю. Н. Хакимуллин, В. А. Быльев, А. Г. Лиакумович // Сб. трудов IX конференции / Структура и динамика молекулярных систем. – Яльчик, 2002. – С. 84–87.
33. Аверко-Антонович, Л. А. К изучению механизма окисления полисульфидных олигомеров бихроматом натрия / Л. А. Аверко-Антонович, В. Е. Рубанов, Л. И. Климов // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 1977. – Т. 19. – № 7. – С. 1593–1595.
34. Мухутдинова, Т. З. Влияние типа вулканизирующего агента на эффективность сшивания вулканизатов / Каучук и резина / Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович. – 1971. – № 12. – С. 10–13.
35. Композиция моноэтаноламин + бихромат натрия – отвердитель эпоксидно-полисульфидных олигомеров / А. П. Поликарпов, Л. А. Аверко-Антонович, Г. В. Романова, А. П. Красильников // Каучук и резина. – 1982. – № 2. – С. 27–28.
36. О вулканизации жидких тиоколов бихроматами натрия и калия / Л. А. Аверко-Антонович, Я. С. Зарецкий, П. А. Кирпичников // Каучук и резина. – 1968. – № 4. – С. 11–18.
37. Pratt E.F., Mc. Cowera T.R. Investigation of some properties polysulfide oligomers. // J.Org. Chem. -1964. – V. 29. – P. 1540–1543.
38. Рубанов, В. Е. Модификация полисульфидных олигомеров некоторыми ненасыщенными соединениями. Дисс ... канд. техн. наук: 02.00.06. Казань, 1978.
39. Петров, О. И. Отверждение олигомеркаптанов в присутствии твердой фазы. Дисс ... канд. хим. наук: 02.00.06. Казань, 1999
40. Лабутин, А. Л. Техника защиты от коррозии. – 1965. – № 2. – С. 27–45.
41. Thiokol LP-2. Liquid polymer // Thiokol Information № A-201. American Edition. – 1956. – 143 p.
42. Провинтеев, Н. В. Гидроизоляционные, кровельные и герметизирующие материалы / Н. В. Провинтеев, В. И. Ватажина, В. Ф. Панкратов. – Госстройиздат, 1963. – 145 с.
43. Parker A.I. Thiokol information British and Foreign Expert // Prosp. Thiokol Chemical Corp. – 1956. – № 20. – P. 21–24.
44. Аверко-Антонович, Л. А. Об использовании диэтаноламина в качестве ускорителя вулканизации жидкого тиокола / Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Ф. С. Прохоров // Каучук и резина. – 1968. – № 5. – 18–19.
45. Нистратов, А. В. Разработка новых материалов на основе тиоколсодержащих композиций. Дисс ... канд. техн. наук: 02.00.06. Волгоград, 2006.
46. Патент РФ № 2283334, С 09К 3/10. Герметизирующая и гидроизоляционная композиция / М. А. Ваниев, А. В. Нистратов, И. А. Новаков и др. – № 2005125475/04; Заявлено 10.08.2005; Опубл. 10.09.2006. Бюл. № 25.
47. Патент РФ № 2288933, С 09К 3/10. Герметизирующая и гидроизолирующая композиция / М. А. Ваниев, А. В. Нистратов, И. А. Новаков и др. – № 2005125476/04; Заявлено 10.08.2005; Опубл. 14.11.2006. Бюл. № 15.
48. Влияние природы пластификаторов на структурно-механические свойства вулканизатов тиоколового герметика / И. А. Новаков, А. В. Нистратов, М. А. Ваниев и др. // Клеи. Герметики. Технология: ежемес. науч.-техн. и учеб.-метод. журнал. – 2006. – № 2. – С. 15–18.
49. Разработка материалов кровельного и гидроизоляционного назначения на основе полисульфидных олигомеров / И. А. Новаков, А. В. Нистратов, М. А. Ваниев и др. // Строительные материалы. – 2007. – № 1. – С. 2–4.
50. Модифицированные тиоколовые герметики с улучшенными адгезионными свойствами / М. А. Мухутдинов, Ю. Н. Хакимуллин, Л. Ю. Губайдуллин, А. Г. Лиакумович // Каучук и резина. – 1998. – № 3. – С. 33–35.
51. Влияние природного и модифицированного мела на свойства тиоколовых герметиков / Р. Р. Валеев, А. А. Идиятова, О. В. Петров, Ю. Н. Хакимуллин и др. // Каучук и резина. – 2001. – № 3. – С. 29–32.
52. Тиokol-эпоксидные композиции, вулканизуемые системой пероксид-амин / Л. И. Ашихмина, Л. Н. Ямалиева, Е. С. Нефедьев, Л. А. Аверко-Антонович // Каучук и резина, 1988. – № 12. – С. 19–20.
53. Свойства сополимеров тиоколов с эпоксидной смолой / Ю. Н. Хакимуллин, А. И. Куркин, Ф. Ш. Гафуров, А. Г. Лиакумович // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. Вып. 3. – С. 501–504.
54. Свойства герметиков на основе сополимерного с эпоксидной смолой тиокола / Ю. Н. Хакимуллин, А. И. Куркин, А. Г. Лиакумович, Ю. А. Ионов // Каучук и резина. – 2001. – № 4. – С. 22–25.
55. Ашихмина, Л. И. Тиokol-эпоксидные материалы. Дисс ... докт. техн. наук. – Казань, 1989.
56. Изучение кинетики и механизмов отверждения тиоуретановых герметиков / А. И. Куркин, Ю. Н. Хакимуллин, О. В. Петров и др. // Сб. статей VII Всерос. конф. / Структура и динамика молекулярных систем. – Йошкар-Ола, Москва, 2000. – С. 504–506.
57. Куркин, А. И. Влияние состава на свойства тиоуретановых герметиков / А. И. Куркин, Ю. Н. Хакимуллин, А. Г. Лиакумович // Каучук и резина, 2000. – № 5. – С. 33–36.
58. Изучение кинетики отверждения тиоуретанэпоксидных композиций / М. М. Назипов, А. А. Табачков, А. Д. Елчуева и др. // Каучук и резина, 2003. – № 6. – С. 7–8.
59. Зарецкий, Я. С. Применение жидких тиоколов в промышленности // Я. С. Зарецкий, Л. В. Распопова, Л. А. Аверко-Антонович / Строит. материалы. – 1965. – № 9. – С. 4–5.
60. Апухтина, Н. П. Жидкие тиоколы / Н. П. Апухтина, Р. А. Шляхтер, Р. А. Новоселок // Каучук и резина, 1957. – № 6. – С. 7–11.
61. Патент РФ №2230081. "Эпоксидная композиция". Опубл. 10.06.2004.
62. Саундерс, Дж. Х. Химия полиуретанов / Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш. – М., 1968. – 470 с.
63. Патент № 2929794 США. Тиоуретановая композиция // Chem. Abstrs. – 1960. – V.15/16009 с.
64. Патент № 39518098 США. Тиоуретановая композиция // Изобр. За рубежом. – 1976. – № 16.
65. А. С. 704120 СССР, МКИ С 08 G 75/00. Способ получения простых полиэфиров с концевыми тиольными группами.

64. Пат. 3440273 США. МКИ С 08. Отверждающиеся жидкие полиотиол-полимеркаптануретаны.
65. Куркин, А. И. Влияние состава на свойства тиоуретановых герметиков / А. И. Куркин, Ю. Н. Хакимуллин, А. Г. Лиакумович // Каучук и резина. – 2000. – № 5. – С. 33–36.
66. Изучение кинетики и механизмов отверждения тиоуретановых герметиков / А. И. Куркин, Ю. Н. Хакимуллин, О. В. Петров и др. // Сб. статей VII Всеросс. конф. / Структура и динамика молекулярных систем. – Йошкар-Ола, Москва, 2000. – С. 504–506.
67. Shonfeld E. An organo-sulfur urethane elastomere system // J. Polym. Sci. -1961. -V.49. – P. 277–288.
68. Owen F.D., Macknight M.I., Tobolsky A.V. Uretane elastomers containing disulfide and tetrasulfide linkages // J. Amer. Chem. Soc. - 1964. - V.68. №4. – P. 784–786.
69. Апухтина, Н. П. Синтез и свойства тиоуретановых эластомеров / Н. П. Апухтина, Ф. Б. Новоселок, Л. С. Куровская, Т. К. Тарнавская // Синтез и физико-химия полимеров. – Киев, 1970. – Вып. 6. – С. 141–143.
70. Идиятова, А. А. Герметики на основе полисульфидных олигомеров различной природы / А. А. Идиятова, Ю. Н. Хакимуллин, А. Г. Лиакумович // Каучук и резина. – 2001. – № 3. – С. 27–29.
71. Хакимуллин, Ю. Н. Современные подходы к получению отверждающихся герметиков / Ю. Н. Хакимуллин, Л. Ю. Губайдуллин // Вторые Кирпичниковские чтения, пленарные доклады. – Казань, 2001. – С. 63–68.
72. Куркин, А. И. Изучение кинетики и механизмов отверждения тиоуретановых герметиков / А. И. Куркин, Ю. Н. Хакимуллин, О. В. Петров и др. // Сб. статей VII Всеросс. конф. / Структура и динамика молекулярных систем. – Йошкар-Ола, Москва, 2000. – С. 504–506.
73. Однокомпонентный тиоуретановый герметик / А. Д. Елчуева, И. В. Бортников, Н. В. Аристова, А. А. Табачков // Каучук и резина, 2002. – № 2. – С. 27–28.
74. Новые тиоколовые герметики для строительной техники / В. М. Фридланд, Я. С. Зарецкий, Л. В. Распопова, Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников // Пром. синт. каучука. – 1966. – № 1. – С. 24–26.
75. N. Osamu. Liquid polysulfide polymers. // Eng. Mater. – 1971. – V.19. – P. 79–83.
76. Jorczak I.K., Belisle I.A. Modification of polysulfide polymers // J.Soc.Plast.Eng. -1954. – № 10. – P. 23–26.
77. Vietti D.E. Polysulfides. V.5. Comprehensive Polymer Science. Publisher Pergamon Press.,1988.- P. 167-179.
78. Lucke H. Aliphatic Polysulfides. Publisher Huthing & Wepf, Verlag Basel, 1994.
79. Yu.N. Khakimullin, V.S. Minkin, O.Ya. Oshepkov, R.Ya. Deberdeev and G.E. Zaikov. Kinetics of the industrial liquid thiokols vulcanisation // Radical and ion reactions: problems and ways of their solution / G.E. Zaikov editor, Nova Science Publisher, Inc./ Huntington, New York, 2001, P. 107-113.
80. V.S.Minkin, Yu. E. Kotelnikov, Yu.N.Khakimullin, R.Ya Deberdeev, G.E.Zaikov, Yu.V.Minkina. Structure and molecular activity of liquid thiokols vulcanisates// Radical and ion reactions: problems and ways of their solution / G.E. Zaikov editor, Nova Science Publisher, Inc./ Huntington, New York, 2001, P. 209-215.
81. Khakimullin Y.N., Minkin V.S., Idiatova A.A., Minkina Y.V., Deberdeev R.Ya, Zaikov G.E. Manganese Dioxide Structural Influence on Polysulfide Oligomers Cure Speed // Inter. I. Polym. Mater. -2000. -V.47.-P. 373-378.
82. Пат. 2929794 США. МКИ 2, 929, 794. Резиноподобные композиции на основе полисульфидных олигомеров.
83. Пат. 3951898 США. МКИ С1. С 08 G. Композиции на основе полисульфидных олигомеров.
84. Изучение механизма взаимодействия полисульфидных олигомеров с метилметакрилатом/ В. С. Минкин, Г. В. Романова, Л. А. Аверко-Антонович и др. // Высокомолек. соедин., 1975. –Т(А)XVII. – № 5. – С. 1009–1013.
85. Отверждение тиоколовых герметиков в присутствии непредельных соединений / Ю. Н. Хакимуллин, Р. Р. Валеев, Л. Ю. Губайдуллин и др. // Пластические массы. – 2002. – № 7. – С. 33–36.
86. Хакимуллин, Ю. Н. Модификация тиоколовых герметиков ненасыщенными полиэфирами / Ю. Н. Хакимуллин, Р. Р. Валеев, А. Г. Лиакумович // Тезисы докладов V конф. по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия-99". Нижнекамск, 1999. – С. 119.
87. Изучение механизма взаимодействия полисульфидных олигомеров с метилметакрилатом/ В. С. Минкин, Г. В. Романова, Л. А. Аверко-Антонович и др. // Высокомолек. соедин., 1975.–Т(А)XVII. – № 5. – С. 1009–1013.
88. Изучение кинетики вулканизации полисульфидных олигомеров, модифицированных олигоэфиракрилатами, импульсным методом ЯМР / В. С. Минкин, Г. В. Романова, Л. А. Аверко-Антонович и др. // Высокомолек. соедин. – Сер. Б. – Т. 24. – № 7. – С. 806–809.
89. Обзор. Модификация герметиков на основе полисульфидных олигомеров / В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, П. А. Суханов // Высокомолек. соедин. – Том. (А) 31. – № 2. – 1989. – С. 238–252.
90. Валеев, Р. Р. Высоконаполненные герметизирующие композиции на основе полисульфидных олигомеров. Дисс ... канд. техн. наук: 05.17.06, Казань, 2004. – 155 с.
91. Модифицированные тиоколовые герметики с улучшенными адгезионными свойствами / М. А. Мухутдинов, Ю. Н. Хакимуллин, Л. Ю. Губайдуллин, А. Г. Лиакумович // Каучук и резина, 1998. – № 3. – С. 33–35.
92. Хакимуллин, Ю. Н. Высоконаполненные композиционные материалы строительного назначения на основе насыщенных эластомеров. Дисс ... докт. техн. наук: 05.17.06. – Казань, 2003.
93. Смылова, Г. А. Применение отверждающихся герметиков в строительной технике / Г. А. Смылова, В. М. Швец, И. Саривилли // Обзор информации ВНИИТИ и эконом. промыш. строит. материалов, 1991, Серия 6. – № 2. – 50 с.
94. Нистратов, А. В. Разработка новых материалов на основе композиции полисульфидный олигомер–полимеризационноспособное соединение / А. В. Нистратов, В. И. Фролова // XI Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г. Волгоград, 8–10 ноября 2006 г.: Тезисы докладов / ВолгГТУ и др. – Волгоград, 2007. – С. 35–37.
95. Нистратов, А. В. Разработка композиций на основе тиоколовых герметиков для агрессивостойких покрытий / А. В. Нистратов, К. С. Стукалов, М. А. Ваниев // VII Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г. Волгоград, 12–15 ноября 2002 г. – Тезисы докладов / ВолгГТУ и др. – Волгоград, 2003. – С. 48–49.
96. Нистратов, А. В. Разработка модифицированных материалов на основе тиоколовых олигомеров / А. В. Нистратов, А. В. Семенов, К. В. Колесова // Тезисы докладов Санкт-Петербургской конференции молодых ученых / Со-

временные проблемы науки о полимерах. – Санкт-Петербург, 2005. – С. 50.

97. *Нистратов, А. В.* Исследование влияния рецептурных факторов на структуру и свойства композиций на основе полисульфидных олигомеров / А. В. Нистратов, Ю. В. Семенов / X Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г. Волгоград, 8–10 ноября 2005 г.: Тезисы докладов / ВолгГТУ и др. – Волгоград, 2006. – С. 56–57.

98. Ли Т.С.П. Полисульфидные олигомеры в гермети-

ках, адгезивах, покрытиях и резинах // Каучук и резина, 1995. – № 2. – С. 9–13.

99. Положительное решение по заявке на патент РФ № 2005125476/04, МПК С09К3/10. Композиция для гидроизолирующего, антикоррозионного и герметизирующего покрытия / А. В. Нистратов, М. А. Ваниев, И. А. Новиков, В. В. Лукьяничев, В. А. Лукасик; Заявлено: 15.12.2005.

100. *Минкин, В. С.* ЯМР в промышленных полисульфидных олигомерах. – Казань: АБАК, 1997. – 222 с.

Yu. N. Hakimullin, V. S. Minkin, R. Ya. Deberdeev, I. A. Novakov, A. V. Nistratov, V. I. Frolova
**HARDENING AND MODIFICATION OF POLYSULPHIDE OLYGOMERS: STRUCTURE, PROPERTIES
AND APPLICATION FIELDS**

Kazan State Technological University
Volgograd State Technical University

Abstract. The review is devoted to the analysis of researches in the field of the vulcanization and modification of polysulphide oligomers. The analysis of influence of vulcanizing agents, accelerators and modifiers on structure and properties of materials has been carried out. Perspective systems for vulcanization and the modifiers allowing to form materials with the increased operational properties have been revealed.

Keywords: polysulphide oligomers, hardening, modification

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.518+547.599.6

*Г. М. Бутов**, *В. М. Мохов***, *Г. Ю. Паришин**, *Р. У. Кунаев**
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5,7-ДИМЕТИЛ-1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА
 С КАМФОРЫ И БРОМКАМФОРЫ**

*Волжский политехнический институт (филиал ВолгГТУ)
 **Волгоградский государственный технический университет
 E-mail: butov@volpi.ru

Впервые осуществлено взаимодействие 5,7-диметил-1,3-дегидроадамантиана с природными производными бициклопептанона на примере камфоры. Обнаружено, что данное взаимодействие приводит к присоединению 1,3-диметиладамантильной группы к α -углеродному атому бициклического кетона. В свою очередь, присоединение к бромкамфоре протекает с разрывом связи C-Br, при этом атом брома внедряется в положение 5 адамантильной группы. Обсуждается влияние стереоизомерного состава бициклических кетонов на строение образующихся продуктов.

Ключевые слова: 5,7-Диметил-1,3-дегидроадамантиан, бициклопептанон.

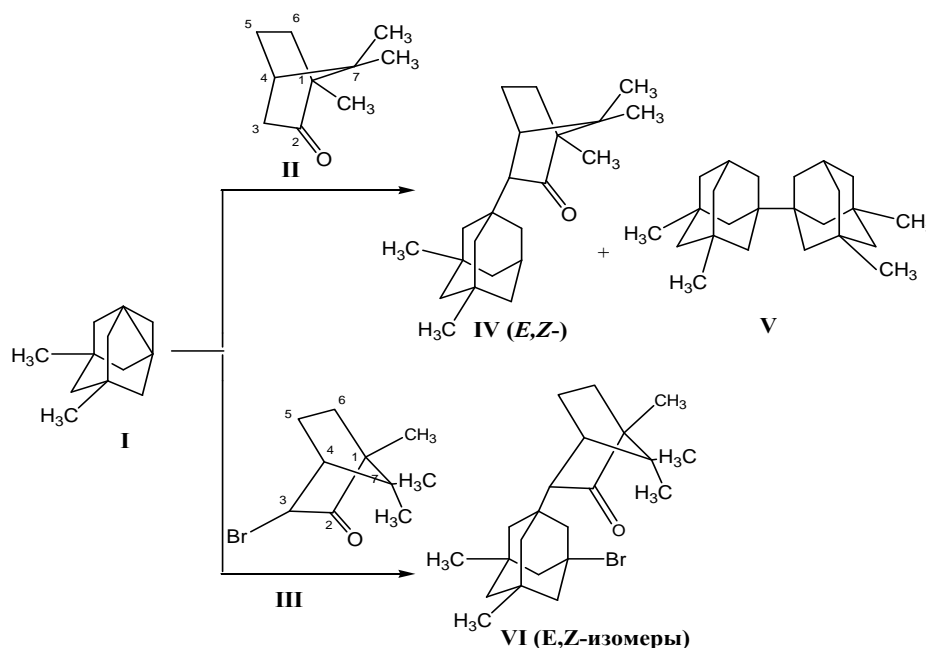
Камфора относится к производным бициклопептанона и является редким примером соединения, в котором шестичленный цикл имеет конформацию ванны. Камфора содержит два асимметрических атома углерода и, в силу специфики системы конфигурации обоих хиральных центров, существует в виде двух оптически активных стереоизомеров (*E*-, *Z*-). Камфора вступает во многие реакции, характерные для кетонов. Рацемическое соединение (смесь *E*-, *Z*- изомеров) в некоторых отношениях является менее реакционноспособным по сравнению с чистыми оптическими антиподами и не образует продуктов присоединения с бисульфитом натрия [1].

Рацемическую камфору синтезируют из α -пинена через формильное производное. Она возбуждает центральную нервную систему (ЦНС), стимулирует дыхание и обменные процессы в миокарде (кардиотоник). Назначают ее

при сердечной недостаточности, отравлениях наркотиками и снотворными, а также для растираний при ревматизме.

Введение атома брома в α -положение к карбонильной группе резко меняет фармакологическую картину соединения. Бромкамфора, улучшая сердечную деятельность, приобретает седативные свойства и успокаивает ЦНС. Применяют ее при неврастении и неврозах сердца [2].

С целью получения соединений, сочетающих в своей структуре как адамантильный радикал, так и фрагмент бициклического кетона нами осуществлено взаимодействие 5,7-диметил-1,3-дегидроадамантиана I (5,7-ДМ-1,3-ДГА) с бициклическими кетонами: 1,7,7-триметилбицикло-[2.2.1]гептан-2-оном II (камфора) и 3-бром-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-оном III (бромкамфора).



Исходные бициклические кетоны представляли собой рацемические соединения.

Состав продуктов реакции исследовался методом хромато-масс-спектрологии.

Установлено, что при взаимодействии 5,7-ДМ-1,3-ДГА с 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-оном II образуются два стерео (*E*-, *Z*-) изомерных продукта (соотношение 1:1) при соединении по вторичному (положение 3) углеродному атому с молекулярными ионами 314(*m/z*), строения IV (рис. 1).

Установлено, что при взаимодействии 5,7-ДМ-1,3-ДГА с 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-оном II образуются два стерео (*E*-, *Z*-) изомерных продукта (соотношение 1:1) при соединении по вторичному (положение 3) углеродному атому с молекулярными ионами 314(*m/z*), строения IV (рис. 1).

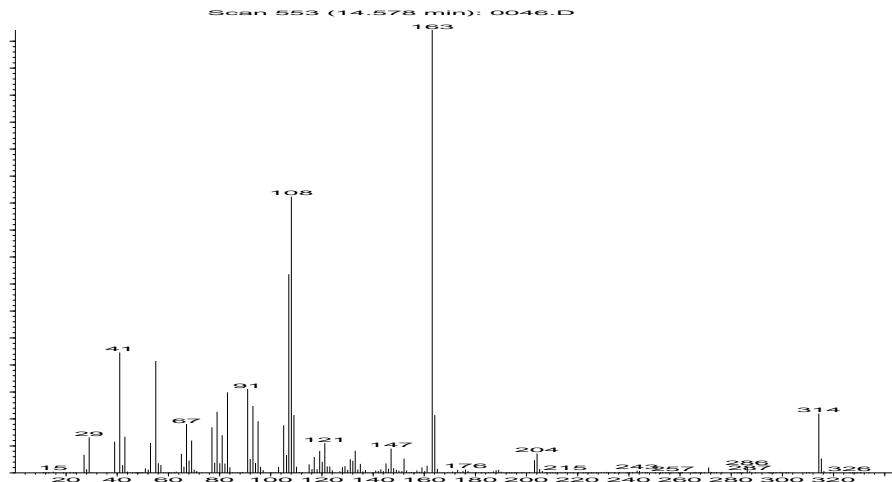


Рис. 1. Масс-спектр одного из стереоизомеров 1,7,7-триметил-3-(5,7-диметил-адамант-1-ил)бицикло[2.2.1]гептан-2-она (IV)

В качестве побочного продукта реакции был обнаружен 5,7,5',7'-тетраметил-1,1'-диадамантил V, строение которого было подтверждено встречным синтезом из 1,3-диметил-5-бромадамантана. Наличие данного продукта реакции, являющегося, по-видимому, результатом рекомбинации 5,7-диметил-1-адамантильных радикалов, указывает на вероятный механизм взаимодействия 5,7-ДМ-1,3-ДГА с 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-оном II.

В отличие от камфоры II, бромкамфора III реагирует с 5,7-ДМ-1,3-ДГА не по С-Н связи третьего углеродного атома (положение 3), а по связи С-Br с образованием двух стереоизомерных продуктов VI (*E*-, *Z*-) (соотношение 1:1).

Графический вид кластеров ионов продуктов VI (*E*-, *Z*-) *m/z* = 393, 314, 243 соответствует наличию атома брома в 3-положении адамантана (рис. 2). В спектре отсутствует также ион *m/z* 163, отвечающий незамещенному диметил-адамантильному фрагменту, а присутствует ион *m/z* 161, характерный для 1,3-дизамещения.

Образование стереоизомерных продуктов строения IV(*E*-, *Z*-) и VI(*E*-, *Z*-) подтверждено наличием на хроматограммах соответствующих пиков, близких по времени выхода, имеющих идентичные масс-спектры с незначительными изменениями в интенсивностях характерных пиков (таблица).

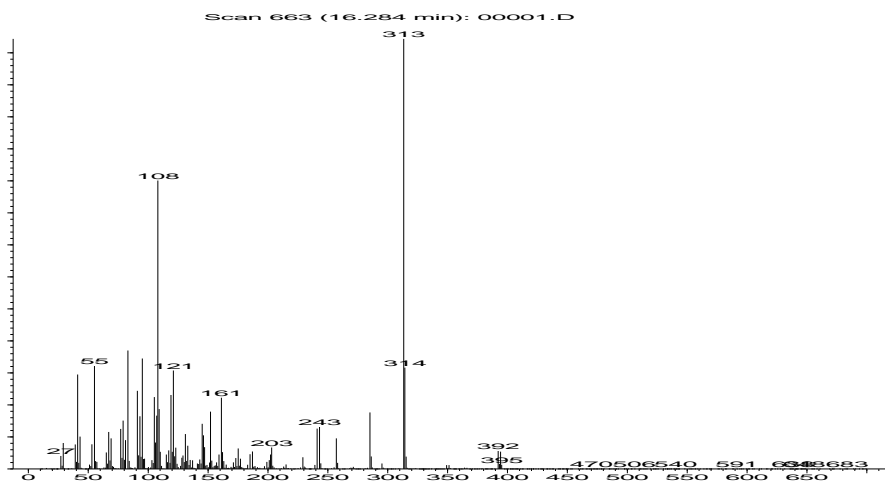


Рис. 2. Масс-спектр одного из стереоизомеров 1,7,7-триметил-3-(1-бром-5,7-диметил-адамант-3-ил)бицикло[2.2.1]гептан-2-она(VI)

Параметры ЯМР¹H и масс-спектров продуктов реакции

№ соединения	Время удержания, мин	ЯМР ¹ H, δ, м. д	МАСС-СПЕКТРЫ, M/Z (I _{отн.} , %)
IV(E-)	14,58	0,8 с (9H, 3CH ₃), 0,9 с (6H, 2CH ₃ , Ad), 1,0–2,0 м (18H), 2,2 к (1H, CH)	314 (10) [M ⁺], 286 (1) [M-2CH ₃] ⁺ , 204 (4), 163 (100) [(CH ₃) ₂ Ad ⁺].
IV(Z-)	14,74		314 (10) [M ⁺], 286 (1) [M-2CH ₃] ⁺ , 204 (3), 163 (100) [(CH ₃) ₂ Ad ⁺].
V	14,89	–	326 (13) [M ⁺], 163 (100) [(CH ₃) ₂ Ad ⁺].
VI(E-)	16,28	–	394 (2) [M+1], 350 (1), 313 (100) [M-BR] ⁺ , 243(10), 161(15).
VI(Z-)	16,42		394 (2) [M+1], 350 (1), 313 (100) [M-BR] ⁺ , 243(9), 161(15).

Таким образом разработан эффективный мало стадийный метод получения 1,3-диметиладамант-1-илсодержащих производных камфоры и бромкамфоры, содержащих липофильную адамантильную группу и низкомолекулярную биорегуляторную группу, с высокими выходами в достаточно мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектры получены на приборе "HEWLETTPACKARD GC 5890 SERIES II/MSD 5972 SERIES" в режиме прямого ввода. Энергия ионизации электронов 70 эв. Спектр ЯМР¹H записан на приборе "Varian Mercury-300".

1,7,7-триметил-3-(5,7-диметил-адамантил)бицикло[2.2.1]гептан-2-он (IV)(E, Z-). В реактор к 1,52 г (0,01 моль) 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-она в атмосфере сухого аргона при комнатной температуре приливали 1,62 г (0,01 моль) свежеперегнанного 5,7-ДМ-1,3-ДГА (T_{кип} = 65–68 °C / 10 мм рт. ст.), после чего доводили температуру реакционной массы до 80 °C, выдерживали без перемешивания 5 часов.

По окончании реакции массу вакуумировали (P = 10–15 мм рт. ст.) для удаления непрореагировавших исходных соединений, остаток подвергали вакуумной перегонке (P = 5–10 мм рт. ст, т. кип. фракции = 240–260 °C). Полученный продукт перекристалizовывали из этанола и получили 2,51 г (0,008 моль, 80 %) 1,7,7-триметил-3-(5,7-диметил-адамантил)бицикло[2.2.1]гептан-2-она, бесцветные кристаллы, T_{пл} 110–112 °C (возгоняется).

Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 314 (10) [M⁺], 286 (1) [M, -2CH₃]⁺, 204 (2), 163 (100) [(CH₃)₂ Ad⁺].

Спектр ЯМР¹H, δ, м. д. (ЧХУ, 300 МГц): 0,8 с (9H, 3CH₃), 0,9 с (6H, 2CH₃, Ad), 1,0–2,0 м (18H), 2,2 к (1H, CH).

1,7,7-триметил-3-(1-бром-5,7-диметил-адамантил)бицикло[2.2.1]гептан-2-он(VI)(E, Z-). Аналогично из 2,31 г (0,01 моль) 3-бром-1,1,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-она и 1,62 г (0,01 моль) свежеперегнанного 5,7-ДМ-1,3-ДГА получили 2,8 г (0,0071 моль, 71 %) 1,7,7-триметил-3-(1-бром-5,7-диметил-адамантил)бицикло[2.2.1]гептан-2-она, бесцветные кристаллы, T_{пл} 35–40 °C.

Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 394 (2) [M+1], 350 (1), 313 (100) [M-Br]⁺, 243(10), 161(15).

Полученные продукты могут представлять практический интерес, как биологически активные соединения.

Работа выполнялась при финансовой поддержке федерального агентства по образованию РФ по программе "Развитие научного потенциала высшей школы" 2005 г. (подпрограмма 3, раздел 3, код проекта 4507).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рудаков, Г. А. Химия и технология камфоры / Г. А. Рудаков / 2 изд., испр. и доп. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 208 с.
2. Солдатенков, А. Т. Основы органической химии лекарственных веществ / А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, И. В. Шендрик. – М.: химия, 2001. – 192 с.
3. Шапин, И. Ю. Пропеллановые катион-радикалы. Необычное электронное строение катион-радикалов тетрацикло[3.3.1.1^{3,7}.0^{1,3}]декана (1,3-дегидроадамантил) // Докл. АН / И. Ю. Шапин, С. И. Белопушкина, Д. А. Тюрин. – 2000. – Т. 372. – № 1. – С. 60–63.

G.M. Butov*, V.M. Mokhov**, G. Yu. Parshin*, R.U. Kunaev*

REACTION OF 5,7-DIMETHYL-1,3-DEHYDROADAMANTANE WITH CAMPHOR AND BROMOCAMPHOR

*Volzhsky Polytechnical Institute (filial of VSTU)

**Volgograd State Technical University

Abstract. The reaction of 5,7-dimethyl-1,3-dehydroadamantane with natural bicycloheptanone derivatives such as camphor has been disclosed. It has been found that this interaction leads to addition of 1,3-dimethyladamantyl group to α-carbon atom of bicyclic ketone. In turn, addition to bromocamphor leads to cleavage of C-Br bond and bromine atom inserts into 5th position of adamantyl group. Influence of stereoisomeric composition of bicyclic ketones on structure of products has been discussed.

Keywords: 5,7-Dimethyl-1,3-dehydroadamantane, bicycloheptanone.

УДК 547.572'518

Г. М. Бутов*, Г. Ю. Паришин*, Р. У. Кунаев*, В. М. Мохов**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ФТОРИРОВАННЫМИ β -ДИКЕТОНАМИ

*Волжский политехнический институт (филиал ВолгГТУ)

**Волгоградский государственный технический университет

E-mail: butov@volpi.ru

Обнаружено, что 1,3-дегидроадамтан взаимодействует с рядом фторсодержащих β -дикетонов с образованием соответствующих адамантилсодержащих продуктов. Несмотря на высокую степень енолизации исходных дикетонов, присоединение 1,3-дегидроадамтана протекает исключительно по связи С-Н исходных дикарбонильных соединений.

Ключевые слова: 1,3-Дегидроадамтан, фтор, β -дикетоны.

Введение в органические молекулы атомов фтора существенно модифицирует их биологическую активность, во многих случаях увеличивая их возможности в качестве лекарственных препаратов и агрохимикалий [1]. В то же время целый ряд эффективных лекарственных препаратов различного назначения содержат фрагмент адамантана в качестве фармакофорной основы [2, 3].

Фторсодержащие β -дикетоны во многих случаях превосходят по своим полезным свойствам нефторированные аналоги и обладают рядом особенностей, обусловленных присутствием атома фтора в молекуле. Известно действие фторированных β -дикетонов на ферменты. Так сообщается об ингибирующем влиянии на окисление сукцинатов, снижении активности цитохромредуктазы и малатдегидрогеназы. Фторсодержащие β -дикетоны типа $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ уже сами представляют определенный интерес в качестве биологически активных веществ, и в то же время являются многоцелевыми синтонами для синтеза разнообразных фторсодержащих гетероциклов, широко исследуемых в качестве лекарственных препаратов и пестицидов [1].

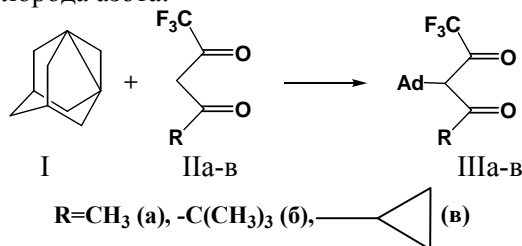
Поэтому получение адамантилсодержащих фторированных β -дикетонов является актуальной задачей. Создание ранее неизвестных адамантилированных по мостиковому углеродному атому фторсодержащих β -дикетонов, могло бы представить интерес для получения новых типов биологически активных веществ как ациклического, так и гетероциклического ряда.

Следует подчеркнуть, что использование для введения адамантильного фрагмента известных приемов С-алкилирования по активному метиленовому фрагменту в случае фторсодержащих β -дикетонов непригодно, так как их С-алкилирование удается осуществить в очень редких случаях и тем более неизвестно их С-адамантирование.

Ранее нами был разработан наиболее общий способ получения адамантилсодержащих β -дикарбонильных соединений, основанный на прямом адамантировании 1,3-дегидроадамтаном (I) исходных дикетонов [4]. Однако не было исследовано взаимодействие данного на-

пряженного пропеллана (I) с рядом алифатических фторированных β -дикетонов и не изучался состав реакционных масс.

1,3-ДГА (I) быстро (за 1–1,5 часа) взаимодействует с разнообразными фторсодержащими алифатическими β -дикетонами типа $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}$ (IIa–в) в среде диэтилового эфира, в атмосфере сухого и очищенного от кислорода азота:



Реакция протекала с заметным экзотермическим эффектом, более значительным, чем при взаимодействии с нефторированными β -дикетонами [4], что, очевидно, связано с более высокой подвижностью атомов водорода у α -углеродного атома в данных соединениях. Так, рKa в воде трифторацетилацетона равна 4,7 [1]. Тем же фактом объясняются высокие выходы продуктов реакции (IIIa–в) (84–93 %).

Содержание енольных форм в исходных β -дикетонах (IIa–в) уже при температуре 33–35 °С составляет 95–99 %. Поэтому ожидалось, что основным продуктом реакции будут адамантиловые эфиры енола.

Однако, несмотря на данный факт, основными и единственными продуктами реакции адамантирования являются адамантилсодержащие β -дикетоны (IIIa–в).

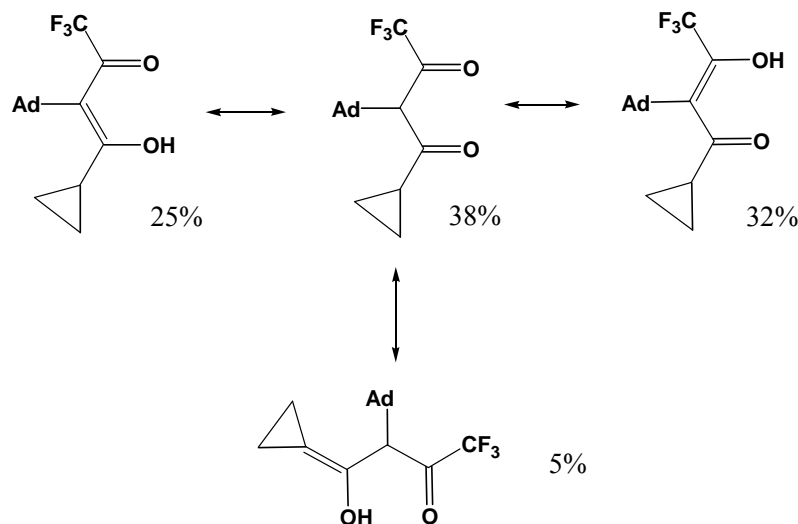
Структура продуктов (IIIa–в) доказана методами масс- ЯМР¹H-спектроскопии. Очистку целевых продуктов осуществляли последовательно вакуумной перегонкой и перекристаллизацией из изопропанола. Выход целевых адамантилсодержащих β -дикетонов (IIIa–в) составил 84–93 %.

Исследование состава продуктов реакции показало, что в реакционных массах присутствуют продукты С-адамантирования (IIIa, в) в кето- и енольной формах, IIIб – только в кето-форме, и практически отсутствуют продукты О-адамантирования.

В масс-спектрах продуктов реакции наряду с сигналами молекулярных ионов M^+ , присутствуют сигналы адамантил-катионов Ad^+ (m/z 135) и отсутствуют сигналы оксиадамантил-катионов AdO^+ (m/z 151), что доказывает С-адамантирование исходных β -дикетонов (IIIa–в).

Наличие енольных форм целевых продуктов (IIIa, в) в реакционных массах было доказа-

но методом хромато-масс-спектрологии. На хроматограммах присутствуют пики нескольких продуктов (с близким временем удержания), имеющих одинаковые значения m/z молекулярного иона, отличающиеся только их интенсивностью. Так 2-(1-адамантил)-1-циклопропил-4,4,4-трифтор-1,3-бутандион (IIIв) существует в следующих таутомерных формах:



3-(1-Адамантил)-1,1,1-трифтор-2,4-пентандион (IIIa) в реакционной массе существует в трех таутомерных формах – кетонной (33 %) и двух енольных (34 и 33 %).

Масс-спектры енольных форм целевых продуктов наряду с сигналами адамантил-катиона Ad^+ (m/z 135) максимальной интенсивности, содержат сигналы слабой интенсивности ионов $[M-H_2O]^+$ и молекулярных ионов M^+ , что характерно для вторичных гидроксилсодержащих соединений [5]. В свою очередь в масс-спектрах кето-форм целевых продуктов (IIIa–в) присутствуют характерные сигналы молекулярных ионов M^+ и адамантил-катионов Ad^+ , однако их интенсивность не превышает 63 %.

В ИК-спектрах синтезированных соединений (IIIa, в) наряду с полосами поглощения в области 1656–1680 и 1748–1780 cm^{-1} , соответствующим валентным колебаниям карбонильных групп кетоформы, присутствуют полосы поглощения в области 1580–1640 cm^{-1} , соответствующих сигналу карбонильной группы енольной формы. Например, у 1,1,1-трифторметил-3-адамантил-2,4-пентандиона (IIIa) присутствует полоса поглощения 1628 cm^{-1} . Кроме того, у енольных форм в области 3431–3467 cm^{-1} присутствуют полосы поглощения гидроксильных групп.

Таким образом установлено, что склонность полученных продуктов к енолизации зависит от структуры алкильного заместителя R. Если R содержит первичный или вторичный атом уг-

лерода, связанный с карбонильным углеродом, то енолизация происходит, если третичный, трифтор- и дифторметильный или ароматический заместители [5], то не происходит.

Отсутствие продуктов О-адамантирования при адамантировании алифатических фторированных β -дикетонов нельзя объяснить с точки зрения теории резонанса. Содержание енольной формы у исходных фторированных β -дикетонов в условиях реакции превышает 90 %, а в некоторых случаях (IIIa) близко к 100 %, однако преобладают продукты С-адамантирования.

Важное значение приобретает термодинамическая устойчивость образующихся при депротонировании анионов. В этом случае в продуктах реакции всегда будет преобладать термодинамически наиболее устойчивый изомер. Очевидно, имеет место термодинамический контроль реакции.

Получение склонных к енолизации адамантилсодержащих β -дикетонов позволяет значительно расширить спектр их применения как синтонов в синтезе новых терапевтически активных соединений – потенциальных лекарственных препаратов.

Таким образом, впервые исследовано взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с рядом алифатических фторированных β -дикетонов и получен ряд новых енолизующихся адамантилсодержащих β -дикетонов. Установлено влияние природы заместителя на склонность продуктов к енолизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР¹H полученных соединений записаны на приборе "Varian Mercury-300". Хромато-масс-спектр получен на приборе "Varian MAT-111" в режиме прямого ввода. Энергия ионизации электронов 70 эв.

3-(1-Адамантил)-1,1,1-трифтор-2,4-пентандион (IIIa). В 40 мл диэтилового эфира, 10 г (0,064 моль) 1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона и 4 г (0,03 моль) свежеевозогнанного 1,3-ДГА выдерживают 1,5 часа при температуре 30–35 °С. По окончании реакции растворитель и избыток исходного β-дикетона отгоняют. Остаток вакуумируют, продукт перекристаллизовывают из изопропанола, получают 8 г (93 %) 3-(1-адамантил)-1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона – белое кристаллическое вещество. $T_{пл} = 43–44$ °С. Масс-спектр (m/z , $I_{отн}$, %): 288 (3 %) $[M]^+$, 245 (27 %) $[M-CH_3C(O)]^+$, 135 (63 %) Ad^+ , 43 (100 %) $[CH_3C(O)]^+$. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д.: 1,58–1,65 τ (6H, Ad), 1,76–1,88 м (6H, Ad), 2,0 с (3H, Ad), 2,1–2,2 м (3H, CH₃), 3,72 (1H, CH)

3-(1-Адамантил)-1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександион (IIIб). Аналогично, 9 г (0,045 моль) 1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександиона и 3 г (0,022 моль) свежеевозогнанного 1,3-ДГА в 40 мл абсолютного диэтилового эфира выдерживают 1,5–2 часа. Получают 6,2 г (84 %) 3-(1-адамантил)-1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександиона – белое кристаллическое вещество. $T_{пл} = 61–63$ °С. Масс-спектр (m/z , $I_{отн}$, %): 330 M^+ (2 %), 233 $[M-CF_3CO]^+$ (1,8 %), 135 Ad^+ (28 %), 57 $[C(CH_3)]^+$ (100 %). Спектр ЯМР¹H, δ, м. д.: 1,1 с (9H, 3CH₃), 1,54–1,65 м (6H, Ad), 1,75–1,8 д (6H, Ad), 1,94 с (3H, Ad), 4,82 с (1H, CH)

2-(1-Адамантил)-1-циклопропил-4,4,4-трифтор-1,3-бутандион (Шв). Аналогично, 10 г (0,05 моль) 1-циклопропил-4,4,4-трифтор-1,3-бутандиона и 3 г (0,022 моль) свежеевозогнанного 1,3-ДГА в 40 мл абсолютного диэтилового эфира выдерживают 1,5–2 часа. Продукт перегоняют. Получают 6,1 г (88 %) 2-(1-адамантил)-1-циклопропил-4,4,4-трифтор-1,3-бутандиона, представляющего собой бесцветную прозрачную жидкость, $n_D = 1,4965$, $T_{кип} = 154–155$ °С /4. Масс-спектр (m/z , $I_{отн}$, %): 314 M^+ (1,5 %), 245 $[M-CF_3CO]^+$ (3 %), 135 Ad^+ (10 %), 69 CF_3^+ (100 %), 41 $[CH(CH_2)_2]^+$ (26 %). Спектр ЯМР¹H, δ, м. д.: 0,95–1,05 м (4H, 2CH₂), 1,6–1,65 м (12H, Ad) 1,92 с (3H, Ad), 3,45 с (1H, CH).

Работа проводилась при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ в рамках программы "Проведение научных исследований молодыми учеными".

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пашкевич, К. И. Фторсодержащие β-дикетоны // Успехи химии / К. И. Пашкевич, В. И. Салоутин, И. Я. Постовский. – 1981. – №. 2. – С. 325–354.
2. Морозов, И. С. Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева / Волгоградская мед. академия. – Волгоград, 2001. – 320 с.
3. Климошкин, Ю. Н. Технологические решения синтеза фармацевтических препаратов и продуктов адамантанового ряда // Научные химические технологии: Тезисы докладов XI Международной научно-технической конференции / Ю. Н. Климошкин. – Самара, 2006. – С. 39–40.
4. Лебедев, А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – М.: Бином, 2003. – 493 с.
5. Пат. № 2187493 РФ, МКИ C07C 49/115, 49/76, 45/45, 45/61, C07 D 307/46, 333/16. Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов и др. Способ получения адамантилсодержащих β-дикетонов и кетоэфиров. Заявлено 26.12.2000. Опубл. 20.09.2002. Бюл. № 3. Приоритет 26.12.2000.

G.M. Butov*, G. Yu. Parshin*, R.U. Kunaev*, V.M. Mokhov**

INVESTIGATION OF 1,3-DEHYDROADAMANTANE INTERACTION WITH ALIPHATIC FLUORINATED β-DIKETONES

*Volzhsky Polytechnical Institute (filial of VSTU)

**Volgograd State Technical University

Abstract. It has been found, that 1,3-dehydroadamantane interacts with different fluorine-containing β-diketones to form corresponding adamantyl-containing products. Despite of high degree of enol formation of β-diketones, the addition of 1,3-dehydroadamantane leads only to C-H – insertion in initial dicarbonyl compounds.

Keywords: 1,3-Dehydroadamantane, fluorine, β-diketones.

УДК 547.563

Г. М. Бутов*, В. М. Мохов**, Е. А. Камнева*
КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С АЛКИЛБЕНЗОЛАМИ

*Волжский политехнический институт (филиал ВолгГТУ)

**Волгоградский государственный технический университет

E-mail: butov@volpi.ru

Реакция 1,3-дегидроадамантана с бензолом или алкилбензолами из ряда: толуол, этилбензол, кумол в присутствии следов серной кислоты приводит к образованию соответствующих адамантилированных продуктов с выходами 83-96%. Исследованное взаимодействие может быть использовано для получения *para*-замещённых адамантилбензолов.

Ключевые слова: 1,3-Дегидроадамантан, алкилбензолы, адамантилбензол.

Производные адамантана находят широкое применение при решении теоретических проблем современной органической химии, техники и медицины [1–2].

Содержащие адамантановый фрагмент структуры используют в качестве фармацевтических препаратов, для синтеза конструктивных полимеров, как материалы для лазерной фотолитографии и объемные лиганды в металлокомплексном анализе [3].

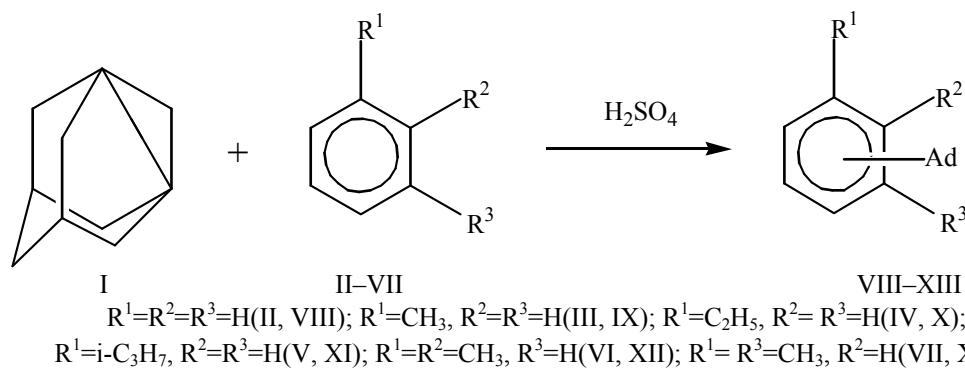
Среди соединений подобного рода видное место занимают ароматические производные, имеющие адамантановый заместитель. В последнее время появляются работы, посвященные созданию химиотерапевтических препаратов против вируса бешенства – производных фениладамантана [4].

В литературе описаны методы синтеза адамантилсодержащих ароматических соединений, основанные на алкилировании ароматических соединений функциональными производными адамантана – галогенадамантанов, спиртов, нитратов [5–8]. Указанные реакции проводят при повышенных температурах (до 150 °С),

в течение длительного времени (до 40 часов), в присутствии катализаторов (фосфорный ангидрид [6], кислоты Льюиса) [5, 8].

Весьма перспективным алкилирующим агентом, исключающим указанные недостатки выше названных методов алкилирования, может быть 1,3-дегидроадамантан (1,3-ДГА). Ранее было установлено [9], что он реагирует с жирноароматическими углеводородами в отсутствие катализатора по метильной группе алкиларенов. Данным методом получены гомологи 1-бензиладамантана. В то же время каталитические реакции 1,3-ДГА практически не исследовались. В этой связи несомненный интерес представляют реакции 1,3-ДГА в присутствии протонных катализаторов, а удобным и интересным объектом исследования являются жирноароматические соединения.

С целью изучения указанного взаимодействия 1,3-дегидроадамантан (I) вводили в реакцию с соединениями ряда бензол (II) – толуол (III) – этилбензол (IV) – изопропилбензол (V) – *o*-(VI) и *m*-ксилолы (VII) в присутствии каталитических количеств серной кислоты:



Реакции проводили при температуре кипения реагентов (бензол, толуол) или растворителя – диэтилового эфира (в случае реагентов IV-VII). Адамантилированные продукты выделяли путем отгонки непрореагировавших реагентов с последующей перекристаллизацией из спирта.

Строение и индивидуальность полученных соединений подтверждали с помощью тонкослойной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ПМР спектроскопии. Свойства полученных соединений совпадали с литературными данными.

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что при взаимодействии бензола (II) с (I) образуется единственный продукт реакции – 1-фениладамантан с выходом до 96 %. Реакция сопровождается интенсивным выделением тепла и завершается в течение 10–20 мин при температуре кипения бензола.

При взаимодействии (I) с толуолом (II), этилбензолом (III), изопропилбензолом (V) образуются продукты преимущественно *para*-за-

мещения. Образование указанных продуктов алкилирования, по-видимому, объясняется не только ориентирующим влиянием алкильных заместителей ароматического кольца, но и стерическими эффектами, затрудняющими атаку в *o*-положение алкилбензолов объемным адамантильным катионом. Выход продуктов реакции 83–87 %. В результате реакции (I) с *o*-(VI) и *m*-ксилолами (VII) замещение происходит в положении 4 и 5 ароматического ядра соответственно. Выход продуктов реакции 86–88 %.

ПМР-спектры характеризуются наличием протонов адамантильного радикала в интервале 1,68–2,02 м. д. и *para*-замещенного бензольного кольца в интервале 7,02–7,20 м. д. Сигналы протонов заместителей под влиянием адамантильного радикала смещены в сильное поле.

В масс-спектрах соединений (VII–IX) имеются пики, соответствующие молекулярному иону недиссоциированной молекулы, и пики, соответствующие разрушению адамантанового скелета [M-C₄H₉].

Таким образом, разработан универсальный метод синтеза ариладамантанов с помощью 1,3-дегидроадамантиана, позволяющий получать широкий спектр целевых продуктов. Предложенный метод выгодно отличается от ранее описанных, так как реакция получения протекает при невысоких температурах, в течение непродолжительного времени (20–30 мин. вместо 20–40 часов) с использованием доступного катализатора, который легко удаляется, с образованием продуктов реакции с высоким выходом (до 96 %).

(Адамант-1-ил)бензол (VII). К 15 мл бензола в присутствии 0,03 г (0,0003 моль) серной кислоты в атмосфере сухого азота при комнатной температуре прикапывают раствор 4 г (0,0298 моль) свежеевозогнанного 1,3-дегидроадамантиана в 20 мл бензола. Смесь выдерживают 30 мин при температуре 80 °С. По окончании реакции смесь нейтрализуют карбонатом натрия, отфильтровывают, отгоняют избыток бензола. Продукт выделяют перекристаллизацией из спирта. Выход 6,10 г (96 %); $T_{пл}$ 82 °С. Лит. данные: $T_{пл}$ 82 °С [7]. Масс-спектр, m/z (интенсивность): 212 (M^+ , 55 %), 155 ($M-C_4H_9$, 67,5 %), 91 ($C_7H_7^+$, 18 %).

4-(Адамант-1-ил)толуол (VIII). Получен аналогично соединению (VII) при температуре 110 °С. Выход 5,63 г (83 %); $T_{пл}$ 98–99 °С. Лит. данные: $T_{пл}$ 98–99 °С [7]. Масс-спектр, m/z (интенсивность): 226 (M^+ , 82 %), 169 ($M-C_4H_9$, 100 %), 91 ($C_7H_7^+$, 22 %).

4-(1-Адамант-1-ил)-этилбензол (IX). К 6,36 г (0,06 моль) этилбензола в присутствии 0,03 г (0,0003 моль) серной кислоты в атмосфере сухого азота при комнатной температуре прикапывают раствор 4 г (0,0298 моль) свежеевозогнанного 1,3-дегидроадамантиана в 20 мл диэтилового эфира. Смесь выдерживают 30 мин при температуре 30–35 °С. По окончании реакции смесь нейтрализуют карбонатом натрия, отфильтровывают, отгоняют избыток эфира и этилбензола. Продукт выделяют перекристаллизацией из спирта. Выход 6,34 г (87 %); $T_{пл}$ 65–66. Лит. данные: $T_{пл}$ 65–67 [7]. Масс-спектр, m/z (интенсивность): 240 (M^+ , 100 %), 183 ($M-C_4H_9$, 79 %), 91 ($C_7H_7^+$, 16 %).

4-(Адамант-1-ил)-изопропилбензол (X). Получен аналогично соединению (IX). Выход 6,60 г (86 %); $T_{пл}$ 86 °С; $T_{кип}$ 185 °С (5 мм рт. ст.).

Лит. данные: $T_{пл}$ 86 °С [8]. Спектр ЯМР 1H (δ , м. д.): 1,10 с (3H, CH_3), 1,18 с (3H, CH_3), 1,76–2,04 м (15H, $C_{10}H_{15}$); 2,68–2,92 (1H), 7,04–7,20 (4H, C_6H_4).

4-(Адамант-1-ил)-о-ксилол (XI). Получен аналогично соединению (IX). Выход 6,37 г (88 %); $T_{пл}$ 111–112 °С. Лит. данные: $T_{пл}$ 109–112 °С [5]. Спектр ЯМР 1H (δ , м. д.): 1,20–1,50 м (15H, $C_{10}H_{15}$), 1,71 с (6 H, CH_3), 6,20–6,60 (3H, C_6H_3).

5-(Адамант-1-ил)-м-ксилол (XII). Получен аналогично соединению (IX). Выход 6,22 г (86 %); $T_{пл}$ 108–110 °С. Лит. данные: $T_{пл}$ 108–110 °С [5]. Спектр ЯМР 1H (δ , м. д.): 1,60–2,15 м (15H, $C_{10}H_{15}$), 2,25 с (6H, CH_3), 6,75–6,90 м (3H, C_6H_3).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Багрий, Е. И. Адамантаны: получение, свойства, применение. – М. Наука, 1989. – 264 с.
2. Багрий, Е. И. Новое в химии адамантианов / Е. И. Багрий // Нефтехимия. – 1995. – Т. 35. – № 3. – С. 214–218.
3. Климович, Ю. Н. Технологические решения синтеза фармацевтических препаратов и продуктов адамантианового ряда / Ю. Н. Климович // Тез. докл. XI Международной научно-технической конференции / Научные химические технологии-2006. – С. 39–40.
4. Даниленко, Г. И. Синтез и защитное действие производных фениладамантиана в отношении вируса бешенства / Г. И. Даниленко, Е. А. Шабловская, Л. А. Антонова, С. В. Гужова и др. // Хим.-фарм. журнал – 1998. – № 2. – С. 28–30.
5. Воронков, А. В. Влияние стерического фактора на синтез алкилпроизводных бензола / А. В. Воронков, А. А. Алиев, А. В. Кутраков, В. В. Воронков // Журнал органической химии. – 1999. – Т. 35. – № 1. – С. 324–326.
6. Зосим, Л. А. Алкилирование ароматических углеводородов оксипроизводными адамантиана / Л. А. Зосим, А. Г. Юрченко // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16. – № 4. – С. 887–888.
7. Моисеев, И. К. Реакции нитратов адамантианов с соединениями адамантианового ряда / И. К. Моисеев, Р. И. Дорошенко // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 18. – № 6. – С. 1233–1236.
8. Но, Б. И. Алкилирование изопропилбензола функциональными производными адамантиана / Б. И. Но, Г. М. Бутов, С. М. Леденев, Р. А. Жулите // Основы органического синтеза и нефтехимия. – Ярославль, 1989. – Вып. 25. – С. 79–87.
9. Бутов, Г. М. Радиальное алкилирование алкиларенов 1,3 – дегидроадамантианом / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, М. Н. Зрянина, Б. И. Но // Химия и технология карбоновых соединений / Тезисы докладов IX Международной научной конференции. – 2001. – С. 90–91.

G.M. Butov*, V.M. Mokhov**, E.A. Kamneva*

ACID-CATALYZED INTERACTION OF 1,3-DEHYDROADAMANTANE WITH ALKYL BENZENES

*Volzhsky Polytechnical Institute (filial of VSTU)

**Volograd State Technical University

Abstract. Reaction of 1,3-dehydroadamantane with benzene and alkylbenzenes, such as toluene, ethylbenzene and cumene in presence of catalytic amounts of sulphuric acid gives corresponding adamantylated products with 83–96% yields. This interaction can be used to prepare *para*-substituted adamantylbenzenes.

Keywords: 1,3-Dehydroadamantane, alkylbenzenes, adamantylbenzene.

УДК 547.326.302.518

*Г. М. Бутов**, *В. М. Мохов***, *С. В. Дьяконов**
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С ЭФИРАМИ
 α -ГАЛОГЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Волжский политехнический институт (филиал ВолгГТУ)
 **Волгоградский государственный технический университет
 E-mail: butov@volpi.ru

Изучено взаимодействие между 1,3-дегидроадамантаном и эфирами α -галогенкарбоновых кислот. Впервые получены соответствующие эфиры адамантилсодержащих галогенированных кислот, их выходы достигали 83%. Изучено влияние природы и числа атомов галогена в исходных эфирах на региоселективность данной реакции присоединения.

Ключевые слова: 1,3-Дегидроадамантан, α -галогенкарбоновые кислоты.

1,3-Дегидроадамантан (I) относится к классу напряженных пропелланов и широко используется для введения адамант-1-ильного радикала в молекулы веществ путем его присоединения по связям O-H, S-H, N-H, C-H и другим группам, содержащим подвижный водород [1–3]. До сих пор, однако, очень слабо изучены реакции данного углеводорода с веществами, содержащими активные связи углерод-галоген. Известны реакции (I) с некоторыми галогеналканами, в ряде случаев протекающие неоднозначно [4, 5]. Ранее нами также было изучено взаимодействие (I) с хлорангидридами карбоновых кислот [6]. В продолжение этих исследований предпринята попытка осуществить взаимодействие (I) с эфирами α -галогенкарбоновых кислот, для которых известна лабильность галогена во многих реакциях замещения. В литературе отсутствуют сведения о взаимодействии (I) с этиловыми эфирами α -галогеналканкарбоновых кислот или родственными им соединениями.

Интерес к исследованию данной реакции основан на вероятности протекания двух параллельных процессов: присоединение к (I) с разрывом связи C-H исходных эфиров и образованием сложных эфиров α -галогенкарбоновых кислот, содержащих адамантильную группу у α -углеродного атома, и с разрывом связи C-Ha1 с образованием 3-галоген-1-(этоксикарбонил)алкиладамантанов. Вероятность первого взаимодействия обусловлена близостью протонподвижности C-H связи α -углеродного атома сложных эфиров карбоновых кислот и соответствующих нитрилов, взаимодействие которых с (I) описано в литературе [7]. Так, величины рKa для ацетонитрила и этилацетата в воде равны соответственно 25 и 26 [8]. При этом образование (3-галоген-адамант-1-ил)- α -замещенных эфиров карбоновых кислот представляет несомненный препаративный интерес, так

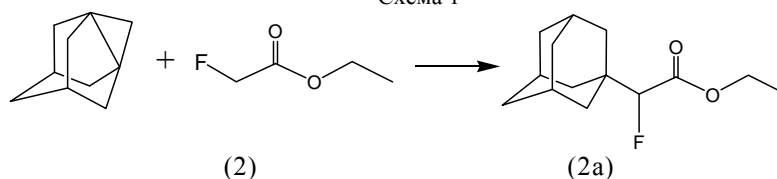
как позволяет получить искомые соединения одну стадию.

В качестве исходных реагентов были использованы этиловые эфиры α -галогенкарбоновых кислот: фторуксусной (2), хлоруксусной (3), бромуксусной (4), дихлоруксусной (5), трихлоруксусной (6); 2-хлорпропионовой (7), 2-бромпропионовой (8) и 2-бром-изомасляной (9); 2-хлормасляной (10), 2-броммасляной (11) и 2-бромвалериановой (12). Подобный выбор объектов исследования позволяет установить влияние природы галогена и числа атомов галогена на региоселективность данных реакций, а также оценить реакционную способность эфиров с различной природой галогена и длиной углеводородной цепочки.

Реакции 1,3-дегидроадамантана (I) с этиловыми эфирами α -галогенкарбоновых кислот осуществлялись в среде 3–5-кратного мольного избытка исходных эфиров при температуре 50–60 °C в течение 4–6 часов. Исходный (I) растворялся в диэтиловом эфире и прибавлялся к эфиру α -галогенкарбоновых кислот при перемешивании, после чего удалялся из реакционной массы отгонкой. В некоторых случаях, при добавлении диэтилового раствора (I), наблюдался экзотермический эффект. Полученные продукты очищались вакуумной перегонкой. Эти соединения представляют собой вязкие слабоокрашенные или бесцветные жидкости, их состав и строение подтверждены методами ЯМР¹H и масс-спектрологии. Данные спектральных исследований и их физико-химические константы представлены в экспериментальной части.

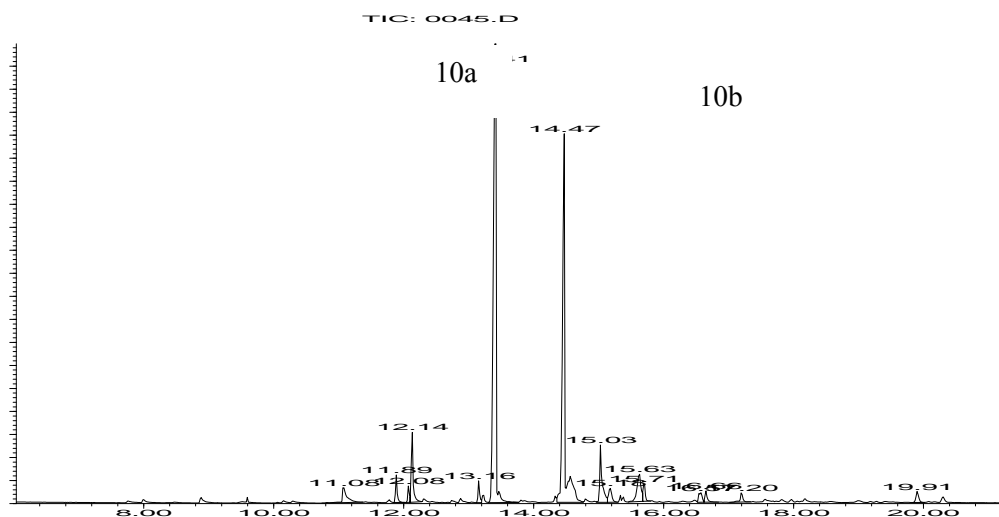
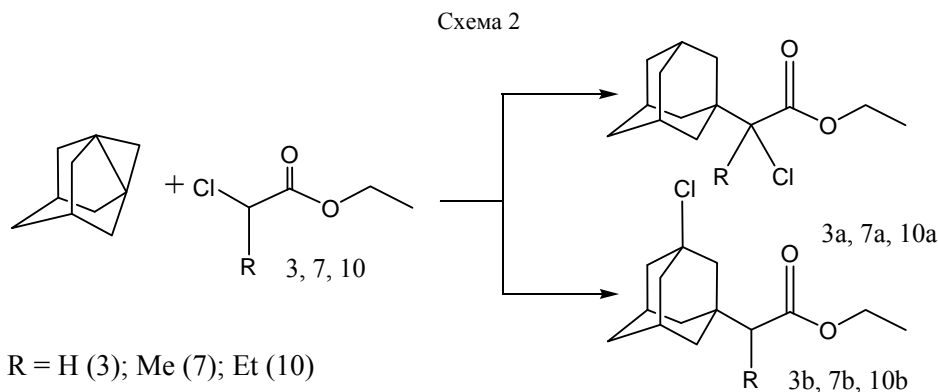
Обнаружено, что взаимодействие (I) с этил-2-фторацетатом (2) протекает исключительно с разрывом связи C-H в исходном эфире и приводит к образованию этилового эфира 2-(адамант-1-ил)-2-фторуксусной кислоты (2a) с выходом 65 % (схема 1):

Схема 1



Однако, при взаимодействии (I) с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты (3) методом хромато-масс-спектрологии установлено образование смеси продуктов реакции как по C-H, так и по C-Cl связям, с преобладанием этилового эфира 2-(адамант-1-ил)-2-хлоруксусной ки-

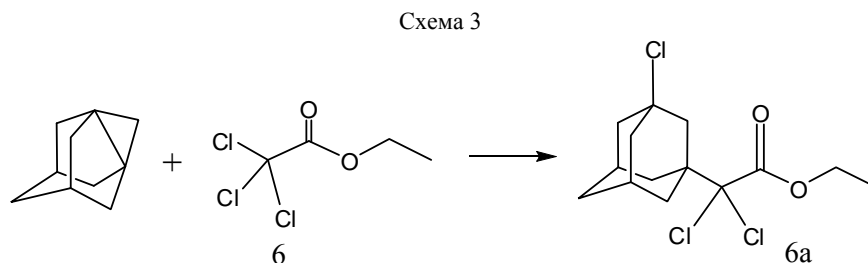
слоты (3a). Аналогичное наблюдалось и при взаимодействии (I) с этиловыми эфирами других 2-хлоркарбоновых кислот (7, 10) (схема 2), хроматограмма продуктов взаимодействия (I) с этиловым эфиром 2-хлормасляной кислоты представлена на рисунке.



Хроматограмма продуктов взаимодействия (I) с этиловым эфиром 2-хлормасляной кислоты

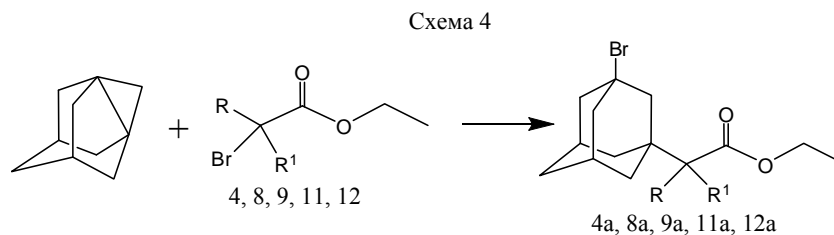
С увеличением числа атомов хлора в молекуле исходного эфира (3, 5, 6) соотношение продуктов реакции по C-H и C-Cl связям изменяется в пользу последних. Так взаимодействие

(I) с шестью атомами хлора приводит селективно к эфиру 2'-(3-хлор-адамант-1-ил)-2',2'-дихлоруксусной кислоты (6a) (схема 3):



Замена атома хлора на атом брома в этиловом эфире 2-хлоруксусной кислоты (соединение 4), а также использование других эфиров α-бромкарбоновых кислот (8, 9, 11, 12) приво-

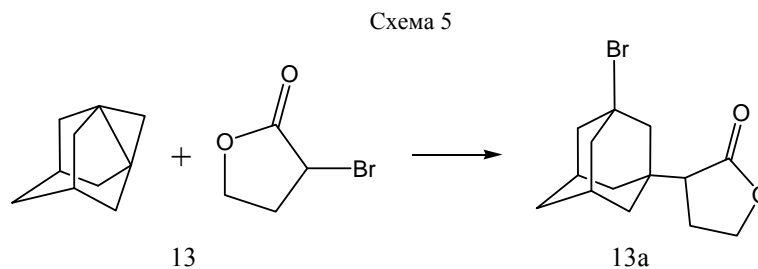
дит к преимущественному образованию продукта реакции (I) по связи C-Br, с образованием 3-бром-1-(этоксикарбонил)алкиладамантанов с высоким выходом (75–87 %) (схема 4):



где R=H: R¹=H (4), Me (8), Et (11), *n*-Pr (12); R= R¹= Me (9)

К аналогичному результату приводит взаимодействие (I) с α -бромбутиролактоном (13),

как представителем циклических галогенсодержащих сложных эфиров (схема 5):



Таким образом, на основании изучения реакции (I) с этиловыми эфирами α -галогеналканкарбоновых кислот разработан удобный препаративный метод получения 3-бром-1-(этоксикарбонил)алкиладамантанов, которые представляют интерес как полупродукты для синтеза биологически активных веществ. Установлено, что с увеличением порядкового номера галогена в исходном эфире, а также количества атомов галогена возрастает доля 1,3-замещенных производных адамантана. При этом длина алкильной цепочки кислотного остатка практически не влияет на соотношение продуктов реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика 1. Этил 2-(1-адамантил)фторацетат (2a). К 10,6 г (0,1 моль) этилового эфира фторуксусной кислоты (этил фторацетата) в атмосфере сухого азота при комнатной температуре прикапывают раствор 2 г (0,015 моль) (I) в 25 мл абсолютного диэтилового эфира, далее растворитель отгоняют, реакционную смесь выдерживают при температуре 50–70 °С в течение 6 часов, затем избыток этилового эфира 2-фторуксусной кислоты отгоняют, остаток перегоняют в вакууме (методика 1) и получают 2,35 г (0,0097 моль, 65 %) этил 2-(1-адамантил)фторацетата. $T_{\text{кип}}$ 162–163 °С /10 мм рт. ст. n_D^{20} 1,5108. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1,29 т (3H, CH₃), 1,54–2,65 (14 H, 1,3-адамантил-1,3), 4,20, 4,42 2с (1H, CHF), 4,25 кв (2 H, -CH₂O-).

Этил 2-(1-адамантил)хлорацетат (3a). Получен по методике 1 из 8 г (0,07 моль) этилового эфира хлоруксусной кислоты (этил хлорацетата) и 2 г (0,015 моль) (I). Температура 50–70 °С, время 6 часов. Выделено 2,75 г (0,011 моль, 72 %) этил 2-(1-адамантил)хлорацетата. $T_{\text{кип}}$ 92–93 °С /5 мм рт. ст. n_D^{20} 1,5082. Масс-спектр, *m/e*, 1%: 135, 100 %, [1-Ad]; 147, 3 %, [AdC]; 221, 1 %, [M-C1]; 256, 1 %, [M].

Этил (3-бром-1-адамантил)ацетат (4a). Получен по методике 1 из 14,7 г (0,088 моль) этилового эфира α -бромуксусной кислоты (этил 2-бромацетата) и 3 г (0,022 моль) (I). Температура 55–60 °С, время 5 часов. Получено 5,27 г (0,075 моль, 79,6 %) этил (3-бром-1-адамантил)ацетата. $T_{\text{кип}}$ = 146–147 °С /2 мм рт. ст. n_D^{20} 1,5310. Масс-спектр, *m/e*, 1% : 272, 15 % [M-C₂H₅]; 214, 8 %, [AdBr]; 193, 1 % [AdCH₂COO]; 134, 100 %, [1,3-Ad], 79–80, 29 %, [Br].

Этил хлор(3-хлор-1-адамантил)ацетат (5a). Получен по методике 1 из 10,6 г (0,0675 моль) этилового эфира дихлоруксусной кислоты (этил дихлорацетата) и 2 г (0,015 моль) (I). Температура 57–60 °С, время 6 часов. Выделено 3,58 г (0,0123 моль, 82 %) этил хлор(3-хлор-1-адамантил)ацетата. $T_{\text{кип}}$ 175–176 °С /3 мм рт. ст. n_D^{20} 1,5298. Масс-спектр, *m/e*, 1%: 133, 25 %, [1,3-Ad]; 169, 100 %, [ClAd]; 217, 3 %, [ClAdCC1]; 255, 2 %, [M-Cl]; 289, 1 %, [M].

Этил дихлор(3-хлор-1-адамантил)ацетат (6a). Получен по методике 1 из 16,8 г (0,088 моль) этилового эфира трихлоруксусной кислоты

(этил трихлорацетата) и 3 г (0,022 моль) (I). При смешении наблюдается незначительный экзотермический эффект. Температура 60 °С, время 4 часа. Выделено 5,96 г (0,0183 моль, 83,2 %) этил дихлор (3-хлор-1-адамантил) ацетата. $T_{\text{кип.}} = 181\text{--}183$ °С / 5 мм рт. ст. n_{D}^{20} 1,5332. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1,27 т (3 Н, CH_3 (эф.)), J 5,3 Гц); 1,50–2,30 (14Н, 1,3-адамантил), 4,34 кв (2Н, $-\text{OCH}_2-$, J 8 Гц). Масс-спектр, m/e, 1%: 133, 26 %, [1,3-Ad]; 169, 100 %, [ClAd]; 253, 15 %, [ClAdCC $_2$ H $_5$]; 289, 12 %, [M-Cl].

Этил 2-(1-адамантил)-2-хлорпропаноат (7a). Получен по методике 1 из 11,5 г (0,0842 моль) этилового эфира 2-хлорпропионовой кислоты (этил 2-хлорпропаноата) и 2,8 г (0,021 моль) (I). Температура 60 °С, время 5 часов. Получено 3,02 г (0,015 моль, 53,4 %) этил 2-(1-адамантил)-2-хлорпропаноата. $T_{\text{кип.}} = 160\text{--}162$ °С / 5 мм рт. ст. n_{D}^{20} 1,5289. Масс-спектр, m/e, 1%: 135, 100 %, [1-Ad]; 161, 4 %, [AdCCN $_3$]; 197, 4 %, [AdC(C1)CH $_3$]; 271, 2 %, [M].

Этил 2-(3-бром-1-адамантил)пропаноат (8a). Получен по методике 1 из 16,72 г (0,0924 моль) этилового эфира α -бромпропионовой кислоты (этил 2-бромпропионата) и 3 г (0,022 моль) (I). Температура 60 °С, время 4,5 часа. Выделено 5,61 г (0,0178 моль, 81 %) этил 2-(3-бром-1-адамантил)пропаноата. $T_{\text{кип.}} = 144\text{--}145$ °С / 0,5 мм рт. ст. n_{D}^{20} 1,5218. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1,00 т (3 Н, CH_3 , J 7 Гц); 1,20 т (3 Н, CH_3 (эф.)), J 6,6 Гц); 1,40–2,30 (14Н, 1,3-адамантил, 1Н, СНС(О)), 4,07 кв (2Н, $-\text{OCH}_2-$, J 6 Гц).

Этил 2-(3-бром-1-адамантил)-2-метилпропаноат (9a). Получен по методике 1 из 17,92 г (0,11 моль) этилового эфира α -бром-2-метилпропионовой кислоты (этил 2-бром-2-метилпропионата) и 3 г (0,022 моль) (I). Температура 50–60 °С, время 5 часов. Выделено 6,06 г (0,0192 моль, 87,5 %), этил 2-(3-бром-1-адамантил)-2-метилпропаноата. $T_{\text{кип.}} = 159\text{--}160$ °С / 2 мм рт. ст. n_{D}^{20} 1,5240. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1,05 с (6 Н, 2 CH_3); 1,20 т (3 Н, CH_3 (эф.)), J 7,1 Гц); 1,52–2,35 (14Н, 1,3-адамантил), 4,08 кв (2Н, $-\text{OCH}_2-$, J 6,4 Гц).

Этил 2-(1-адамантил)-2-хлорбутаноат (10a). Получен по методике 1 из 12 г (0,08 моль) этилового эфира 2-хлормасляной кислоты (этил 2-хлорбутаноата) и 2,7 г (0,02 моль) (I). Температура 60 °С, время 5 часов. Получено 3,38 г (0,012 моль, 59 %) этил 2-(1-адамантил)-2-хлорбутаноата. $T_{\text{кип.}} = 171\text{--}173$ °С / 5 мм рт. ст. n_{D}^{20} 1,5223. Масс-спектр, m/e, 1%: 135,

100 %, [1-Ad]; 175, 3 %, [AdCC $_2$ H $_5$]; 211, 4 %, [AdC(C1)C $_2$ H $_5$]; 284, 2 %, [M]. Также получено 2,58 г (0,009 моль, 40 %) этил 2-(3-хлор-1-адамантил)бутаноата.

Этил 2-(3-хлор-1-адамантил)бутаноат (10b). Масс-спектр, m/e, 1%: 133, 26 %, [1,3-Ad]; 169, 100 %, [ClAd]; 209, 3 %, [ClAdCC $_2$ H $_5$]; 283, 1 %, [M].

Этил 2-(3-бром-1-адамантил)бутаноат (11a). Получен по методике 1 из 14,62 г (0,075 моль) этилового эфира α -броммасляной кислоты (этил 2-бромбутирата) и 2 г (0,015 моль) (I). Температура 60 °С, время 6 часов. Выделено 3,74 г (0,0114 моль, 75,8 %) этил 2-(3-бром-1-адамантил)бутаноата. $T_{\text{кип.}} = 170\text{--}172$ °С / 3 мм рт. ст. n_{D}^{20} 1,5199. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,77 т (3 Н, CH_3 , J 10,8 Гц); 1,29 т (3 Н, CH_3 (эф.)), J 11,6 Гц); 1,35–2,3 (14Н, 1,3-адамантил; 1Н, СНС(О)); 2Н, $-\text{CH}_2-$), 4,20 кв (2Н, $-\text{OCH}_2-$, J 6,2 Гц).

Этил 2-(3-бром-1-адамантил)пентаноат (12a). Получен по методике 1 из 13,8 г (0,066 моль) этилового эфира α -бромвалериановой кислоты (этил 2-бромвалерата) и 3 г (0,022 моль) (I). Температура 55–60 °С, время 5 часов. Получено 5,7 г (0,0166 моль, 75,5 %) этил 2-(3-бром-1-адамантил)пентаноата. $T_{\text{кип.}} = 178\text{--}179$ °С / 2 мм рт. ст. n_{D}^{20} 1,5182. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,88 т (3 Н, CH_3 , J 7,6 Гц); 1,21 т (3 Н, CH_3 (эф.)), J 7,4 Гц); 1,35–2,30 (14Н, 1,3-адамантил, 1Н, СНС(О)); 4Н, $-(\text{CH}_2)_2-$), 4,10 кв (2Н, $-\text{OCH}_2-$, J 6,5 Гц).

4-(3-Бром-1-адамантил)тетрагидрофуран-2-он (13a). Получен по методике 1 из 12 г (0,073 моль) γ -бутиролактона и 2 г (0,015 моль) (I). Температура 60–65 °С, время 6 часов. Выделено 3,5 г (0,0113 моль, 75 %) 4-(3-бромадамантил-1-ил)тетрагидрофуран-2-он, $T_{\text{кип.}} = 159\text{--}160$ °С / 2 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1,52–2,35 (14Н, 1,3-адамантил; 2Н, CH_2), 2,65 т (1Н, СНС(О), J 9,2 Гц), 4,25–4,4 2 т (1+1Н, $-\text{OCH}_2-$, J 8 Гц).

Спектры ЯМР ^1H полученных соединений записаны на приборе "Varian Mercury-300" (рабочая частота 300МГц) и "Bruker DAX-500" (рабочая частота 500МГц).

В качестве растворителя использовался четыреххлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – гексаметилдисилоксан (ГМДС) или тетраметилсилан (ТМС). Хроматомасс-спектрофотометр HEWLETT-PACKARD GC 5890 SERIES II/MSD 5972 SERIES, ионизирующее напряжение 70 эВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Когай, Б. Е. Реакции [3.3.1]-пропеллана (1,3-дегидроадамантана) с N-Н- и С-Н-кислотами // Химия органических полиэдров / Б. Е. Когай, В. А. Соколенко / Тез. докл. науч. конф., Волгоград, 1981г. / ВолгПИ. – Волгоград, 1981. – С. 73.
2. Но, Б. И. Новый метод синтеза 1-(ацилперокси)-адамантанов на основе 1,3-дегидроадамантана // Б. И. Но, Г. М. Бутов, В. М. Мохов, С. А. Сафонов // Журнал органической химии. – 1998. – Т. 34. – Вып. 6. – С. 942–943.
3. Но, Б. И. Присоединение тиолов к 1,3-дегидроадамантану / Г. М. Бутов, В. М. Мохов // Журнал органической химии. – 1999. – Т. 35. – Вып. 1. – С. 154–155.
4. Петрунева, Р. М. Реакции 1,3-дегидроадамантана с фосфорорганическими соединениями / Р. М. Петрунева / Автореф. дис. канд. хим. наук. – Волгоград, 1990. – 22 с.
5. Бутов, Г. М. Реакции 1,3-дегидроадамантанами с алкил- и бензилгалогенидами // Тез. докл. Международной науч.-тех. конф. / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Т. В. Зорина, Н. П. Пастухова, Б. И. Но / Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений. – Самара, 2004. – С. 85.
6. Мохов, В. М. Синтез (3-галоген-адамант-1-ил)алкилкетон / В. М. Мохов, Г. Ю. Паршин, Г. М. Бутов, Б. И. Но / Тез. докл. IX Международной науч. конф. / Химия и технология каркасных соединений – Волгоград, 2001. – С. 92–93.
7. Пат. № 2240310 РФ. Способ получения адамантилсодержащих нитрилов / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, Е. Н. Вишневецкий / Опубл. 2005.
8. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 520 с.

G.M. Butov*, V.M. Mokhov**, S.V. Dyakonov

REACTION OF 1,3-DEHYDROADAMANTANE WITH ESTERS OF α -HALOGENATED CARBOXYLIC ACIDS

*Volzhsky Polytechnical Institute (filial of VSTU)

**Volograd State Technical University

Abstract. The interaction between 1,3-dehydroadamantane and esters of α -halogenated carboxylic acids has been investigated. The yields of corresponding adamantylated esters have achieved 83%. The influence of nature and number of halogen atoms in esters on addition reaction regioselectivity has been disclosed.

Keywords: 1,3-Dehydroadamantane, α -halogenated carboxylic acids.

УДК 547.61

Г. М. Бутов*, В. М. Мохов**, Е. А. Камнева*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА И ЕГО ГОМОЛОГОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЛА

*Волжский политехнический институт (филиал ВолгГТУ)

**Волгоградский государственный технический университет

E-mail: butov@volpi.ru

Найдено, что нагревание 1,3-дегидроадамантана или его метилированных гомологов с такими соединениями, как N,N-диметиланилин или анизол, приводит к образованию *para*-адамантилированных производных бензола без применения катализатора. Обнаружено сильное влияние заместителей в бензольном кольце на выходы продуктов и на возможность протекания изучаемой реакции.

Ключевые слова: 1,3-Дегидроадамантан, производные бензола.

Замещенные ариладамантаны могут представлять интерес в качестве полупродуктов в синтезе некоторых биологически активных веществ или мономеров, однако не все производные этого класса соединений можно синтезировать тривиальными методами. По нашему мнению, одним из перспективных путей получения данных производных бензола является использование в качестве адамантилирующего агента 1,3-дегидроадамантана (I).

В литературе описана реакция (I) с анилином в присутствии катализатора – гидрохлорида анилина. При этом образуется смесь N-адамантил-1-анилина и 4-адамантил-1-анилина в соотношении 4:1 [1]. Известна реакция углеводорода (I) с фенолом, также приводящая к образованию смеси продуктов С- и О- алкилирования [2]. Однако, дальнейшие исследования в данной области до недавнего времени не проводились.

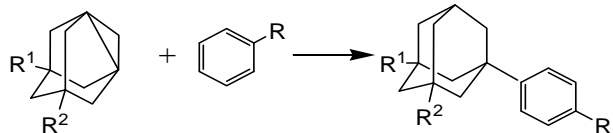
Ранее было обнаружено, что 1,3-дегидроадамантан в отсутствие катализатора неожиданно взаимодействует с жирноароматическими углеводородами: с толуолом, ксилолами,

мезитиленами и дуролом, исключительно по метильной группе [3], с образованием (адамант-1-илметил)метилбензолов. В этой связи интересным представлялось изучить реакции (I) с ароматическими соединениями, в которых метильная группа не была бы связана непосредственно с ароматическим кольцом, а имелись бы иные заместители. Это позволило бы синтезировать сложные по структуре функциональные производные адамантана в одну стадию и распространить этот метод для получения ряда соединений подобного класса.

В частности, впервые осуществлена реакция (I) или его алкилзамещенных гомологов с производными бензола, содержащими активирующие группы различной силы, из ряда: N,N-диметиланилин, анизол, трет.-бутилбензол. Реакция проводилась в отсутствие катализатора, при мольных соотношениях реагентов равном соответственно 1 : 5–6, в среде избытка исходных производных бензола при температуре 120–130 °С в течение 5–6 часов. Полученные продукты очищали перегонкой в вакууме. Выходы составляли 35–80 %.

Состав продуктов реакции анализировался методом хромато-масс-спектрологии, состав и строение синтезированных соединений подтверждены ЯМР¹H-спектрологией, а также элементным анализом.

Анализ продуктов реакции показал, что в связи с отсутствием α -метильной (метиленовой) группы у бензольного ядра образуются продукты адамантирования самого ароматического кольца по схеме:



где, $R^1 = R^2 = H$: $R = N(CH_3)_2, OCH_3, C(CH_3)_3$;
 $R^1 = H, R^2 = CH_3$: $R = N(CH_3)_2, C(CH_3)_3$;
 $R^1 = R^2 = CH_3$: $R = N(CH_3)_2$.

Данное взаимодействие основано на ранее неизвестном свойстве (I) и его гомологов алкилировать ароматическое ядро производных бензола, содержащих различные активирующие заместители в отсутствие катализатора, причем алкилирование ароматического ядра протекает региоселективно в *para*-положение к данным заместителям, в соответствии с правилами ориентации. Таким образом, проведенная реакция может быть использована, как альтернативный способ получения некоторых 1-(4-R-арил)адамантанов.

Разработанный способ позволяет получать достаточно широкий ряд соединений различного строения. Ограничением в выборе исходных соединений является отсутствие заместителей, содержащих группы OH, NH₂, COOH и им подобных, реакционноспособных по отношению к (I) и его гомологам. Кроме этого, обнаружено, что некаталитическое адамантирование I производных бензола с дезактивирующими группами (нитрильная, галогены, сложноэфирная, нитрогруппа) в рассматриваемых условиях не протекает.

Обнаружено влияние активирующей силы заместителя в ароматическом ядре на выход продуктов реакции. Например, выход продуктов адамантирования N,N-диметиланилина (сильно активирующая группа) и анизол (умеренно активирующая) и достигает 50–80 %, в то время, как реакция (I) или его гомологов с трет.-бутилбензолом (слабо активирующая) в аналогичных условиях дает выход лишь 35–45 %. Это позволяет предположить механизм электрофильного замещения. Однако, изучение состава продуктов реакции 5,7-диметил-1,3-дегидроадамантана с N,N-диметиламинобензолом методом хромато-масс-спектрологии показало, что наряду с целевым продуктом *para*-замещения ароматического ядра ($[M^+]$ 283, 15 %; $[M-AdMe_2]^+$, 120, 100 %), образуется побочный продукт димеризации исходного 5,7-диметил-

1,3-дегидроадамантана - 3,3',5,5'-тетраметил-1,1'-диадамантил ($[M^+]$ 326, 7 %; 163 (100 %)), что, по-видимому, может быть объяснено с позиций радикального механизма. В связи с этим однозначное объяснение механизма реакции в настоящее время не представляется возможным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-(4-N,N-Диметиламино)фениладамантан. К 13,3 г (0,11 моль) N,N-диметиланилина в атмосфере сухого азота при комнатной температуре прикапывают раствор 3 г (0,022 моль) (I) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира, после чего растворитель отгоняют, реакцию смесь выдерживают при температуре 120 °С в течение 5 часов, затем избыток N,N-диметиланилина удаляют перегонкой, остаток вакуумируют при 100–110 °С (5 мм рт. ст.) для удаления непрореагировавшего (I), продукт перегоняют, очищают перекристаллизацией из изопропанола и получают 4,43 г (0,0174 моль, 79 %) 1-(4-N,N-диметиламино)фениладамантана, $T_{кип} = 218–219$ °С/10 мм рт. ст. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 1,50–1,92 5с (15 H, адамант-1-ил), 2,86 с (6 H, -N(CH₃)₂), 6,52, 7,00 2м (2+2 H, _{1,4}-C₆H₄). Найдено, %: C 84,77, H 9,73, N 5,5. C₁₈H₂₅N. Вычислено, %: C 84,71, H 9,80, N 5,50.

1-(4-Метокси)фениладамантан. Аналогично, к 14,26 г (0,132 моль) анизол в атмосфере сухого азота при комнатной температуре прикапывают раствор 3 г (0,022 моль) (I) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира, после чего растворитель отгоняют, реакцию смесь выдерживают при температуре 125 °С в течение 6 часов, затем избыток анизол удаляют перегонкой, продукт очищают перегонкой в вакууме и получают 4,26 г (0,0176 моль, 80 %) 1-(4-метокси)фениладамантан. $T_{кип} = 206–208$ °С/11 мм рт. ст. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0,9 с (3 H, CH₃), 1,55–2,16 6с (15 H, адамант-1-ил), 3,67 с (3 H, CH₃O), 6,78, 7,06 2м (2+2 H, _{1,4}-C₆H₄). Найдено, %: C 84,36, H 9,06. C₁₇H₂₂O. Вычислено, %: C 84,30, H 9,09.

1-(4-трет.-Бутил)фениладамантан. Аналогично, к 16,21 г (0,121 моль) трет.-бутилбензола в атмосфере сухого азота при комнатной температуре прикапывают раствор 3 г (0,022 моль) (I) в 20 мл абсолютного диэтилового эфира, после чего растворитель отгоняют, реакцию смесь выдерживают при температуре 130 °С в течение 6 часов, затем избыток трет.-бутилбензола удаляют перегонкой, продукт очищают перегонкой в вакууме и получают 4,42 г (0,0165 моль, 75 %) 1-(4-трет.-бутил)фениладамантана, $T_{кип} = 213–215$ °С/13 мм рт. ст. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0,79 с (9H, C(CH₃)₃); 1,2–2,18 5с (15 H, адамант-1-ил), 6,88, 7,18 2м (2+2 H, C₆H₄). Найдено, %: C 89,57, H 10,42. C₂₀H₂₈. Вычислено, %: C 89,55, H 10,45.

3-Метил-1-(4-N,N-диметиламино)фениладамантан. К 8,18 г (0,676 моль) N,N-диметиланилина в атмосфере сухого азота при комнатной температуре прикапывают раствор 2 г (0,0135 моль) 5-метил-1,3-дегидроадамантиана в 10 мл абсолютного диэтилового эфира, после чего растворитель отгоняют, реакционную смесь выдерживают при температуре 125 °С в течение 5,5 часов, затем избыток N,N-диметиланилина удаляют перегонкой, продукт очищают перегонкой в вакууме и получают 2,72 г (0,0101 моль, 75 %) 3-метил-1-(4-N,N-диметиламино)фениладамантана, $T_{\text{кип}} = 223\text{--}225$ °С/10 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,72 с (3 Н, CH_3), 1,16–1,96 с (14 Н, адамант-1-ил), 2,92 с (6 Н, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,46, 7,01 м (2+2 Н, $_{1,4}\text{-C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: С 84,79, Н 10,35, N 5,19. $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N}$. Вычислено, %: С 84,76, Н 10,37, N 5,20.

3,5-Диметил-1-(4-N,N-диметиламино)фениладамантан. К 9,34 г (0,077 моль) N,N-диметиланилина в атмосфере сухого азота при комнатной температуре прикапывают раствор 2,5 г (0,0154 моль) 5,7-диметил-1,3-дегидроадамантиана в 15 мл абсолютного диэтилового эфира, после чего растворитель отгоняют, реакционную смесь выдерживают при температуре 125 °С в течение 6 часов, затем избыток N,N-диметиланилина удаляют перегонкой, продукт очищают перегонкой в вакууме и получают 2,54 г (0,009 моль, 58 %) 3,5-диметил-1-(4-N,N-диметиламино)фениладамантана, $T_{\text{кип}} = 226\text{--}227$ °С/10 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,76 с (6 Н, 2 CH_3), 1,20–2,00 с (13 Н, адамант-1,3,5-ил), 2,80 с (6 Н, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,52, 7,01 м (2+2 Н, $_{1,4}\text{-C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: С 84,84, Н 10,23, N 4,91. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}$. Вычислено, %: С 84,81, Н 10,25, N 4,94.

3-Метил-1-(4-трет.-бутил)фениладамантан. Аналогично, к 10,85 г (0,081 моль) трет.-

бутилбензола в атмосфере сухого азота при комнатной температуре прикапывают раствор 2 г (0,0135 моль) 5-метил-1,3-дегидроадамантиана в 20 мл абсолютного диэтилового эфира, после чего растворитель отгоняют, реакционную смесь выдерживают при температуре 130 °С в течение 6 часов, затем избыток трет.-бутилбензола удаляют перегонкой, продукт очищают перегонкой в вакууме и получают 4,42 г (0,0165 моль, 45 %) 3-метил-1-(4-трет.-бутил)фениладамантана, $T_{\text{кип}} = 217\text{--}219$ °С/14 мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,625 с (3 Н, CH_3), 0,783 с (9Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,20–2,25 с (14 Н, адамант-1-ил), 6,95–7,21 м (4 Н, C_6H_4). Найдено, %: С 89,37, Н 10,63. $\text{C}_{21}\text{H}_{30}$. Вычислено, %: С 89,36, Н 10,64.

Спектры ЯМР ^1H полученных соединений записывались на спектрометре "Varian Mercury-300", рабочая частота 300 МГц. В качестве растворителя использовался четыреххлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – гексаметилдисилоксан (ГМДС) или тетраметилсилан (ТМС). Хроматомасс-спектрофотометр HEWLETT-PACKARD GC 5890 SERIES II/MSD 5972 SERIES, ионизирующее напряжение 70 эВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Когай, Б. Е.* Реакции [3.3.1]-пропеллана (1,3-дегидроадамантиана) с N-Н- и С-Н-кислотами // Химия органических полиэдров / Б. Е. Когай, В. А. Соколенко / Тез. докл. науч. конф. / Волгоград, 1981г. / ВолгПИ. – Волгоград, 1981. – С. 73.
2. *Соколенко, В. А.* Реакции 1,3-дегидроадамантиана с фенолом // Перспективы развития химии каркасных соединений и их применение в отраслях промышленности / В. А. Соколенко, Н. М. Свирская / Тез. докл. науч. конф. – Киев, 1986. – С. 59.
3. *Бутов, Г. М.* Радикальное алкилирование 1,3-дегидроадамантианом жирноароматических углеводородов / Г. М. Бутов, В. М. Мохов, М. Н. Зрянина, Б. И. Но / Тез. докл. IX Международной науч. конф. / Химия и технология каркасных соединений // Волгоград, 2001. – С. 90–91.

G.M. Butov, V.M. Mokhov**, E.A. Kamneva**

REACTION OF 1,3-DEHYDROADAMANTANE AND ITS HOMOLOGS WITH BENZENE DERIVATIVES

*Volzhsy Polytechnical Institute (filial of VSTU)

**Volograd State Technical University

Abstract. It has been disclosed that heating of 1,3-dehydroadamantane or its methylated homologs with such compounds as N,N-dimethylaniline or anisole leads to formation of 4-adamantylated benzene derivatives without use of any catalyst. Great influence of substituents in benzene ring on yields of resulting products and possibility of investigated reaction has been found.

Keywords: 1,3-Dehydroadamantane, benzene derivatives.

УДК 547.61

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Мишель Кхаммо СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ 1-БРОМ-4-ОКСОАДАМАНТАНА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Разработан способ получения новых производных адамантанона-2, замещённых в положении 5. Реакция между 1-бром-4-оксоадамантианом и вторичными аминами приводит к получению 1-диалкиламино-4-оксоадамантианов с выходами 50-55%. В свою очередь, взаимодействие 1-бром-4-оксоадамантиана с N,N-диметиланилином или анизолом приводит к образованию соответствующих 1-арил-4-оксоадамантианов.

Ключевые слова: Адамантианон-2, 1-диалкиламино-4-оксоадамантиан, 1-арил-4-оксоадамантиан.

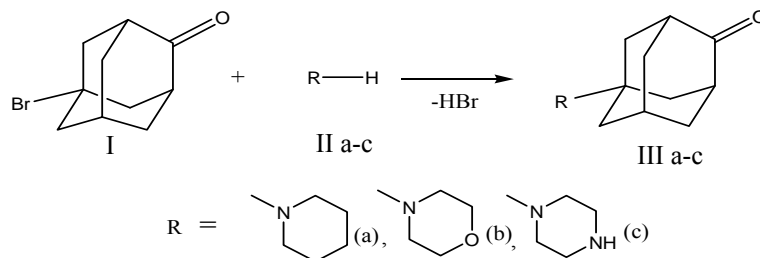
Известно, что производные адамантана, замещенные в положении 2, зачастую являются более перспективными соединениями в отношении биологической активности, чем производные, замещенные в положении 1. [1]. Наиболее удобным синтоном для получения данных соединений является адамантанон-2.

Вследствие вероятной практической ценности данного класса соединений представляется актуальным синтез новых веществ, содержащих 2-адамантильный радикал, в частности различных аминопроизводных, аналоги которых обладают ценными химическими и медико-биологическими свойствами, с целью возможного их использования в медицине.

В литературе приводятся сведения о синтезе из 5-гидрокси-2-адамantanона (кемантана) ряда 4-аминопроизводных адамантана [2], в том числе содержащих гидроксигруппу в по-

ложении 1 адамантанового ядра [3]. Однако сведения о получении и свойствах производных адамантана, содержащих кетогруппу в положении 4 и диалкиламинный заместитель в положении 1 отсутствуют. В связи с этим целью настоящей работы являлось нахождение путей функционализации адамантанового ядра в положения 1,4 на основе реакций производных адамантанона-2.

Для получения 1-диалкиламино-4-оксоадамantanов нами впервые осуществлено замещение атома брома в 1-бром-4-оксоадамantanе (I) на замещенную аминогруппу. В качестве исходных диалкиламинов нами были взяты пиперидин (IIa), морфолин (IIb) и пиперазин (IIc). В результате проведенных работ нами разработан способ получения ранее неизвестных адамантилсодержащих соединений (IIIa-c), имеющих в своем составе как кетогруппу, так и защищенную аминогруппу.



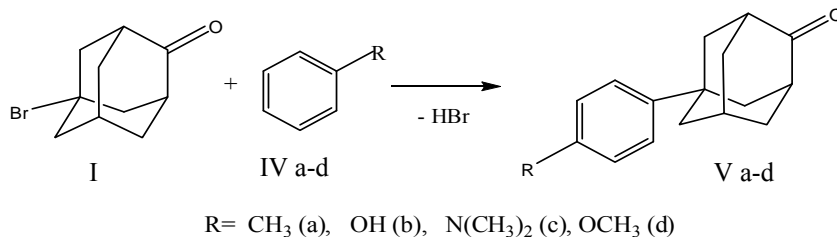
Взаимодействие (I) с (IIa-c) осуществлялось в запаянной ампуле при мольном соотношении 1:3–4 и температуре 190–220 °С в течение 7–8 часов. После выделения выход продуктов (IIIa-c) достигает 54 %.

Строение синтезированных соединений подтверждено ЯМР¹H-спектроскопией и элементным анализом. Параметры спектров ЯМР¹H и физико-химические константы синтезированных соединений представлены в экспериментальной части.

Из литературных данных известно, что адамантанон-2 способен вступать в реакцию с фенолом или производными анилина [4]. При этом происходит присоединение двух молекул ароматического вещества по карбонильной

группе адамантан-2-она. С другой стороны, известно, что 1-бромадамantan при катализе кислотами Льюиса алкилирует ряд производных бензола в *para*-положение с хорошими выходами [5]. Однако, сведения о реакции 1-галоген-4-оксоадамantanов с ароматическими соединениями в литературе отсутствуют.

Нами впервые разработан метод синтеза 1-арил-4-оксоадамantanов (V a-d), заключающийся во взаимодействии (I) с производными бензола из ряда: толуол (IVa), фенол (IVb), диметиланилин (IVc) и анизол (IVd) при мольных соотношениях реагентов равном 1 : 5–6, при температуре 100–180 °С в присутствии кислот Льюиса в течение 5–8 часов с последующим выделением целевого продукта.



Выходы соединений (Va-d) достигают 56 %. Параметры спектров ЯМР¹H и физические свойства полученных соединений представлены в экспериментальной части. Так, подтверждением образования ожидаемых продуктов служат сиг-

налы протонов *para*-замещенных фенильных групп в области 6,5–7,5 м. д. (два характерных мультиплета), а также появление сигналов протонов алкильных заместителей у бензольного кольца. Согласно спектрам ЯМР¹H, *ortho*- и *me*-

та-изомеры в перегнанных продуктах отсутствуют или их содержание чрезвычайно мало.

Как показали проведенные исследования, данная реакция в условиях алкилирования ароматических соединений 1-бромадамантаном [5] не протекает и требуются более жесткие условия синтеза, что объясняется меньшей реакционной способностью 1-бром-4-оксоадамантана по сравнению с 1-бромадамантаном.

С целью поиска путей практического применения синтезированных соединений была исследована их вероятная биологическая активность методом электронного скрининга. Компьютерная программа PASS позволяет предсказывать по структурной формуле соединения свыше 700 фармакологических эффектов и механизмов действия с точностью ~ 85 % при скользящем контроле с исключением по одному. Прогноз выполняется на основе анализа взаимосвязей "структура-активность".

Показано, что синтезированные 1-диалкиламино-4-оксоадамантаны могут проявлять значительный интерес, как объекты дальнейших исследований. Например, 5-пиперазиноадамантан-2-он (IIIc) показал вероятность проявления жаропонижающей (0,901), иммуностимулирующей (0,896), антигриппозной (0,825) активности, кроме этого прогнозируется широкий спектр антипаркинсонической активности, как снижающей тремор, так и ригидность (0,704–0,767). Пиперидино- и морфолино-производные данного класса соединений, помимо вышеуказанных, возможно проявляют спазмолитическую и иммуномодулирующую активность.

1-Арил-4-оксоадамантаны (Va-d) показали способность проявлять противовирусную и иммуностимулирующую активность.

Из проведенного скрининга можно сделать вывод о перспективности дальнейших исследований биологической активности ряда синтезированных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-N-пиперидино-4-оксоадамантан (IIIa). Смесь 2,3 г (0,01 моль) 1-бром-4-оксоадамантана и 2,55 г (0,03 моль) пиперидина (мольное соотношение 1:3) запаивают в ампулу и выдерживают при температуре 190–210 °С в течение 7 часов. По окончании реакции ампулу расплавляют и добавляют 20 мл воды и 4 мл концентрированной серной кислоты. Нерастворимые неаминосодержащие продукты отделяют фильтрованием. Фильтрат нейтрализуют щелочью и экстрагируют этиловым эфиром. Эфир из органического слоя отгоняют прямой перегонкой, непрореагировавший пиперидин удаляют в вакууме водоструйного насоса. После перекристаллизации из пентана получают 1,24 г (0,0053 моль) 1-N-пиперидино-4-оксоадамантана, белое

кристаллическое вещество. $T_{пл} = 104$ °С. Выход продукта = 54 %. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1,24–1,50 м (6H, $(CH_2)_3$); 1,70–1,85 4с, 2,10–2,22 3с (13 H, Ad); 2,3–2,37 д (4H, CH_2NCH_2). Найдено, %: C 77,27, H 9,86, N 6,01. $C_{15}H_{23}NO$. Вычислено, %: C 77,41, H 9,74, N 5,99.

1-N-морфолино-4-оксоадамантан (IIIb). Смесь 2 г (0,0087 моль) 1-бром-4-оксоадамантана и 3 г (0,0348 моль) осушенного морфолина (мольное соотношение 1:4) запаивают в ампулу и выдерживают при температуре 200–210 °С на воздушной бане в течение 8 часов. По окончании реакции ампулу расплавляют и добавляют 35 мл воды и 5 мл концентрированной серной кислоты и нагревают до максимального растворения, затем отфильтровывают непрореагировавший 1-бром-4-оксоадамантан, а фильтрат нейтрализуют щелочью. Выпавший продукт экстрагируют эфиром, после чего растворитель упаривают. Продукт очищают вакуумной перегонкой ($T_{кип} = 203–5$ °С/20 мм рт. ст.) и получают 1,02 г (0,0043 моль) 1-N-морфолино-4-оксоадамантана, вязкая слабо окрашенная жидкость, кристаллизующаяся при стоянии. $T_{пл} = 98–100$ °С. Выход продукта = 50 %. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1,71, 1,80, 2,23, 2,65 4с (13 H, Ad); 3,23т (4H, CH_2OCH_2), 3,56 т (4H, CH_2NCH_2). Найдено, %: C 70,1, H 8,75, N 5,92. $C_{14}H_{21}NO_2$. Вычислено, %: C 70,29, H 8,79, N 5,86.

1-N-пиперазино-4-оксоадамантан (IIIc). Смесь 3 г (0,013 моль) 1-бром-4-оксоадамантана и 4 г (0,047 моль) пиперазина (мольное соотношение 1 : 3,6) запаивают в ампулу и выдерживают при температуре 200–220 °С на воздушной бане в течении 8 часов. По окончании реакции ампулу расплавляют и добавляют 40 мл воды и 6 мл концентрированной серной кислоты и нагревают до максимального растворения, после чего отфильтровывают непрореагировавший 1-бром-4-оксоадамантан, а фильтрат нейтрализуют щелочью. Выпавший продукт экстрагируют эфиром, затем растворитель упаривают. Продукт очищают вакуумной перегонкой ($T_{кип} = 210$ °С/20 мм рт. ст.) и получают 1,58 г (0,007 моль) 1-N-пиперазино-4-оксоадамантана, вязкая жидкость светло-коричневого цвета, кристаллизующаяся при стоянии. $T_{пл} = 110$ °С. Выход продукта = 52 %. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1,31 д (1H, NH); 1,26, 1,75, 2,26 3с (13 H, Ad); 2,43–2,75 м (4H, CH_2NCH_2), 2,68–2,73 3с (4H, CH_2NCH_2). Найдено, %: C 71,81, H 9,9, N 11,96. $C_{14}H_{22}N_2O$. Вычислено, %: C 72,61, H 9,28, N 11,87.

1-n-Толлил-4-оксоадамантан (Va). Смесь 4,8 г (0,021 моль) 1-бром-4-оксоадамантана и 11,6 г (0,126 моль) толуола (мольное соотношение 1:6) нагревают в присутствии 0,5 г (0,004 моль) катализатора $AlCl_3$ при температуре 100 °С

в течение 7 часов. По окончании реакции катализатор отмывают водой, толуол удаляют прямой перегонкой. После сублимирования получают 2,57 г (0,011 моль) 1-*n*-толил-4-оксоадамантина, белое кристаллическое вещество. $T_{пл} = 106\text{--}108\text{ }^\circ\text{C}$. Выход продукта = 51 %. Спектры ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1,5–2,64 5с (13H, Ad); 2,21 с (3H, CH₃); 6,98, 7,03 2д (2+2H, $_{1,4}\text{-C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: С 85,01, Н 8,33. C₁₇H₂₀O. Вычислено, %: С 85,21, Н 8,12.

1-n-Гидроксифенил-4-оксоадамантин (Vb). Смесь 2,2 г (0,0096 моль) 1-бром-4-оксоадамантина и 4,52 г фенола (0,048 моль) (мольное соотношение 1: 5) и каталитических количеств FeBr₃ нагревают с воздушным холодильником при температуре 180 °С в течение 6 часов. По окончании реакции к реакционной массе добавляют 15 мл 20 % щелочи для удаления исходного фенола. При этом соль 1-*n*-гидроксифенил-4-оксоадамантина не растворима в воде и отфильтровывается. Непрореагировавший бромадамантинон отмывают на фильтре метиленхлоридом. После промывания слабым раствором соляной кислоты до кислой реакции осадок отмывают дистиллированной водой. После осушки и сублимации получают 1,32 г (0,0054 моль) 1-*n*-гидроксифенил-4-оксоадамантина, белое кристаллическое вещество. $T_{пл} = 184\text{--}185\text{ }^\circ\text{C}$. Выход продукта 56 %. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1,69, 1,806, 1,87, 1,91, 2,02, 2,44 6с (13H, Ad); 5,21 ш. с (1H, OH); 6,58–7,04 2д (2+2H, $_{1,4}\text{-C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: С 79,35, Н 7,43. C₁₆H₁₈O₂. Вычислено, %: С 79,43, Н 7,5.

1-(n-N,N-Диметиламино)фенил-4-оксоадамантин (Vc). Смесь 4,8 г (0,021 моль) 1-бром-4-оксоадамантина и 12,7 г (0,11 моль) диметиланилина (мольное соотношение 1: 5,2) нагревают в присутствии 0,6 г (0,0048 моль) катализатора ZnCl₂ при температуре 120 °С в течение 8 часов. По окончании реакции катализатор отмывают водой, избыток диметиланилина удаляют перегонкой в вакууме водоструйного насоса. После сублимирования остатка получают 2,89 г (0,0113 моль) 1-(*n*-N,N-диметиламино)фенил-4-оксоадамантина, слабо окрашенное кристаллическое вещество. $T_{пл} = 81\text{--}83\text{ }^\circ\text{C}$. Выход продукта = 54 %. Спектры ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1,7, 2,32, 2,58, 3,25 4с (13H, Ad);

2,82 с (6H, N(CH₃)₂); 6,68, 6,83 2д (2+2H, $_{1,4}\text{-C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: С 80,41, Н 8,43, N 5,18. C₁₈H₂₃ON. Вычислено, %: С 80,29, Н 8,55, N 5,20.

1-(n-Метокси)фенил-4-оксоадамантин (Vd). Смесь 4,5 г (0,019 моль) 1-бром-4-оксоадамантина и 10,8 г (0,1 моль) анизола (мольное соотношение 1: 5,3) нагревают в присутствии 0,6 г (0,0048 моль) катализатора ZnCl₂ при температуре 120 °С в течение 5 часов. По окончании реакции катализатор отмывают водой, анизол удаляют перегонкой в вакууме водоструйного насоса. После сублимирования получают 2,23 г (0,0093 моль) 1-(*n*-метокси)фенил-4-оксоадамантина, белое кристаллическое вещество. $T_{пл} = 68\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$. Выход продукта = 49 %. Спектры ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1,75–2,74 5с (13H, Ad); 3,81 с (3H, OCH₃); 7,10, 7,42 2д (2+2H, $_{1,4}\text{-C}_6\text{H}_4$). Найдено, %: С 79,72, Н 7,83. C₁₇H₂₀O₂. Вычислено, %: С 79,69, Н 7,8.

Физико-химические исследования синтезированных соединений. Спектры ЯМР¹H полученных соединений записывались на спектрометре "Varian Mercury-300", рабочая частота 300 МГц. В качестве растворителя использовался четыреххлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – гексаметилдисилоксан (ГМДС) или тетраметилсилан (ТМС).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Морозов, И. С. Фармакология адамантанов / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева. – Волгоград: Волгоградская мед. академия, 2001. – 320 с.
2. Замещенные N-адамантиланилины, проявляющие психостимулирующую и антикаталептическую активность / Н. М. Зайцева, Н. В. Климова, Л. Н. Лаврова, И. С. Морозов / А. с. СССР № 1018361, МКИ C07C211/00, A61K31/13 – 1994.
3. Оксипроизводные ди-(адамантил)амины, обладающие антикаталептической активностью / М. И. Шмарьян, В. В. Климова, Л. Н. Лаврова и др. / А. с. СССР № 731714, МКИ C07C215/00 – 1995.
4. Osamu Suzuki, Hirohiko Yokomizo, Takeshi Arai, Namiko Nakajama/ Aromatic diamine compounds. US Patent №5420351, C07C 211/54, – 1995.
5. Изучение реакции алкилирования бензола и его гомологов галоидадамантинами / С. С. Новиков, С. С. Радченко, И. А. Новаков и др. // Функциональные органические соединения и полимеры. – Волгоград: Волгоградский политехнический институт. 1977. – С. 6–9.

Yu. V. Popov, V.M. Mokhov, Mishel Khammo
SYNTHESES BASED ON 1-BROMO-4-OXOADAMANTANE
Volgograd State Technical University

Abstract. A new method of 5-substituted adamantanone-2 derivatives preparation has been represented. Reaction between 1-bromo-4-oxoadamantane and secondary amines has given 1-dialkylamino-4-oxoadamantanes with yields of 50-55%. In turn, interaction of investigated derivatives of adamantane with N,N-dimethylaniline or anisole has resulted in obtaining of corresponding 1-aryl-4-oxoadamantanes.

Keywords: Adamantanone-2, 1-dialkylamino-4-oxoadamantane, 1-aryl-4-oxoadamantane.

УДК 547.481.057

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Е. Н. Савельев
СИНТЕЗ ГИДРОКСИКИСЛОТ АДАМАНТАНА
 Волгоградский государственный технический университет
 E-mail: phanchem@vstu.ru

Оксикислоты, содержащие адамантановую группу, были получены окислением алкиладамантанкарбоновых кислот в смеси серной и азотной кислоты и в присутствии уксусной кислоты. Реакция была выполнена при 25-35°C при соотношении серная кислота: азотная кислота: уксусная кислота: алкиладамантанкарбоновая кислота 11,25:1:0,5:1. Выход синтезированных адамантансодержащих оксикислот составил от 76 до 87 %.

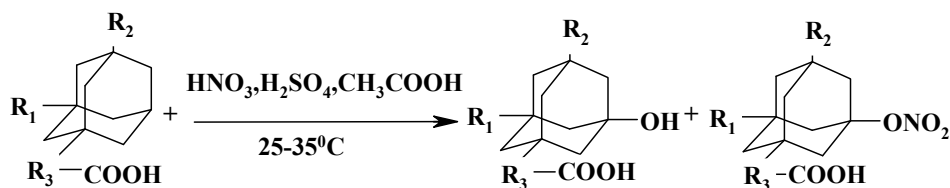
Ключевые слова: адамантан, окисление, 3-гидроксиадамантан-1-карбоновая кислота, 3-гидрокс-5-метил-адамантан-1-карбоновая кислота, 3-этил-5-гидроксиадамантан-1-карбоновая кислота, 3-(3-гидрокси-1-адамантил)пропионовая кислота, (3-гидрокси-5,7-диметил-1-адамантил) уксусная кислота, 2,2'-(5-гидрокситрицикло [3.3.1.1^{3,7}] декан-1,3-диол) диуксусная кислота.

Гидроксикислоты адамантана могут служить полупродуктами для получения полимеров и биологически активных соединений [1–3]. Поэтому разработка новых способов синтеза гидроксикислот является актуальной задачей. Описанный в литературе способ синтеза гидроксипроизводных адамантана взаимодействием адамантансодержащих кислот со 100 %-ной азотной кислотой и последующим гидролизом полученного нитроксипроизводного при 60–90 °С в присутствии мочевины в водной уксусной кислоте дает возможность получать данные производные с выходами от 60–90 %. Однако высокого выхода гидроксипроизводных

можно достичь при достаточно длительном кипячении [4].

Другой способ синтеза гидроксикислот адамантана заключается в окислении адамантансодержащих карбоновых кислот смесью серной и азотной кислот при 25–45 °С. Однако выход гидроксикислот при этом не превышает 70 % и требует достаточно большого избытка серной и азотной кислот [5].

Для уменьшения количества кислых стоков и повышения селективности процесса окисления нами предложено добавить уксусную кислоту к известной окислительной системе, содержащей азотную и серную кислоты.



где 1: R₃-одинарная связь, R₁=R₂=H;

3: R₃-одинарная связь, R₁=H, R₂=CH₃;

5: R₃ = (CH₂)₂, R₁=R₂=H;

2: R₃-одинарная связь, R₁= C₂H₅, R₂=H;

4: R₃ = CH₂, R₁= R₂=CH₃;

6: R₃ = CH₂, R₂=CH₂COOH, R₁=H.

В качестве модельного соединения была выбрана адамантанкарбоновая кислота. В последующих исследованиях использовались замещенные алкиладамантанкарбоновые кислоты. Реакцию проводили при температуре 25–35 °С. Выбор температурного интервала обусловлен тем, что при температуре реакции ниже 25 °С наблюдается неполная конверсия адамантанкарбоновой кислоты и снижается выход целевого продукта, а при повышении температуры выше 35 °С также отмечается снижение выхода гидроксикислот вследствие протекания более глубоких процессов окисления, приводящих к образованию трудновыделяемых продуктов. Необходимо также отметить, что при использовании уксусной кислоты в мольном соотношении меньше 0,25 на 1 моль адамантанкарбоновой кислоты наблюдается значительное снижение степени конверсии исходного соединения. При использовании соотношения

уксусной кислоты выше эквимольного также наблюдается снижение выхода целевого продукта в связи с затруднением его выделения. Кроме того, при окислении 1-адамантилкарбоновой кислоты (1), 3-метил-1-адамантилкарбоновой кислоты (2) и 3-этил-1-адамантилкарбоновой кислоты (3) в качестве побочного продукта образуется достаточно устойчивый нитроэфир. В дальнейшем реакционную смесь, содержащую гидроксикислоту и нитроэфир гидролизовали (без выделения) гидроксидом натрия при нагревании. Повышенная устойчивость нитроэфиров объясняется электроноакцепторным влиянием карбоксильной группы. Промежуточно образующиеся нитроэфиры соединений 4–6 были неустойчивы, что объясняется меньшим электроноакцепторным влиянием карбоксильной группы, и при выделении превращались в гидроксикислоты. По всей видимости, увеличение выхода целе-

вых продуктов связано с повышением скорости и селективности процесса, улучшением гомогенизации реакционной массы вследствие образования более "мягкой" окислительной частицы нитроний-катиона, сольватированного смесью уксусной и серной кислот.

Для ГЖХ-анализа полученных соединений нами были синтезированы эфиры соответствующих оксикислот. Однако в связи с высокой лабильностью гидроксильной группы получить эфиры взаимодействием тионилхлорида с гидроксикислотой оказалось невозможным (протекает замещение гидроксильной группы на хлор). Анализ гидроксикислот проводили в виде метоксиметилловых эфиров, которые были получены взаимодействием с 4-х кратным избытком диазометана.

По данным ГЖХ содержание основного вещества варьируется в интервале 95–97,5 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры снимались на ИК-Фурье спектрометре "Nicolet 5700".

ПМР-спектры – на ЯМР-спектрометре "Varian-300" в ДМСО.

ГЖХ-анализ проводили на хроматографе "Perkin-Elmer" $t_n = 50–230$ °С, $t_{исп} = 250$ °С, $V_{нагр} = 10$ °С/мин, $V_{г.нас.ит} = 30$ см³/мин, $I_{кол} = 1$ м, фаза 15 % СКТФТ-50 % на интероне; газ-носитель – азот.

Синтез 3-гидрокси-1-адамантилкарбоновой кислоты. К раствору из 95,8 мл (1,80 моля) 94,6 %-ной серной кислоты, 4,6 мл (0,08 моля) уксусной кислоты постепенно прибавляют 28,8 г (0,16 моля) адамантанкарбоновой кислоты и, поддерживая температуру не выше 25 °С, прикапывают 10,8 мл (0,16 моля) 66,2 %-ной азотной кислоты. После окончания прикапывания выдерживают реакционную массу в течение двух часов, выливают на 200 г льда, отфильтровывают. Полученный осадок, растворяют в гидроксиде натрия, поддерживая температуру 50–60 °С, и перемешивают в течение 1 часа до прекращения выделения окислов азота. Затем реакционную массу охлаждают до температуры 5–10 °С и подкисляют серной кислотой. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и получают 27,3 г (0,139 моль, 87 % от теоретического) 3-гидрокси-1-адамантилкарбоновой кислоты (перекристаллизовывают из ССl₄). $T_{пл} = 206–208$ °С (203–205 °С [4]). Чистота 97,5 % (по данным ГЖХ).

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3435(ОН), 2945, 2899, 2807, 2592, 1710 (СО), 1450, 1339, 1304, 1254,

1136, 1062, 1043, 1006, 925, 868, 796, 707, 706.

ЯМР (¹H) в (ДМСО d₆): м 1,432–1,721 (12Н-СН₂ в Ad), с 2,057 (2Н СН в Ad), с 4,5 (1Н ОН).

Синтез 3-гидрокси-5-метил-1-адамантилкарбоновой кислоты. Синтез проводят аналогично синтезу 1, за исключением использования 31 г (0,16 моля) 3-метил-1-адамантилкарбоновой кислоты и продолжительности процесса 3 часа. Выход 3-гидрокси-5-метил-1-адамантилкарбоновой кислоты 29,9 г (0,142 моль, 89 % от теоретического). $T_{пл} = 148–150$ °С. Чистота 95,5 % (по данным ГЖХ).

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3427(ОН), 2945, 2899, 2807, 2592, 1704(СО), 1450, 1339, 1304, 1254, 1136, 1062, 1043, 1006, 925, 868, 796, 707, 706.

ЯМР (¹H) в (ДМСО d₆): с 0,788 (3Н СН₃), м 1,225–1,518 (12Н-СН₂ в Ad), с 2,091 (1Н СН в Ad), с 4,510 (1Н ОН).

Синтез 3-этил-5-гидрокси-1-адамантилкарбоновой кислоты. Синтез проводят аналогично синтезу 1, за исключением использования 31 г (0,16 моля) 3-этил-1-адамантилкарбоновой кислоты и продолжительности процесса 3 часа. Выход 3-этил-5-гидрокси-1-адамантилкарбоновой кислоты 29,7 г (0,132 моль, 83 % от теоретического). Чистота 97 % (по данным ГЖХ). $T_{пл} = 161–163$ °С (163–164 °С – литературные данные [6]).

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3435(ОН), 2915, 2849, 1713(СО), 1452, 1411, 1392, 1359, 1336, 1304, 1271, 1244, 1216, 1187, 1148, 1107, 1069, 1034, 995, 980, 951, 902, 831, 801, 771.

ЯМР (¹H) в (ДМСО d₆): т 0,708 (J 7,2 Гц, 3Н СН₃), м 1,225–1,518 (12Н+ 2Н СН₂ в Ad, СН₂СН₃), с 2,105 (1Н СН в Ad), с 4,508 (1Н ОН).

Синтез 3-(3-гидрокси-1-адамантил)пропионовой кислоты. Синтез проводят аналогично синтезу 1, за исключением использования 33,3 г (0,16 моля) 3-(1-адамантил)пропионовой кислоты. Выход 3-(3-гидрокси-1-адамантил)пропионовой кислоты 33,6 г (0,157 моль, 94 % от теоретического). Чистота 96 % (по данным ГЖХ); $T_{пл} = 175–178$ °С.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3447(ОН), 2908, 2857, 2638, 1697(СО), 1448, 1391, 1375, 1338, 1267, 1248, 1220, 1188, 1144, 1089, 1062, 988, 968, 942, 920, 865, 831, 805, 768, 741, 706.

ЯМР (¹H) в (ДМСО d₆): м 1,222–1,449 (12Н + 2Н СН₂ в Ad, СН₂СН₂СООН), м 2,011–2,098 (2Н + 2Н СН в Ad, СН₂СН₂СООН), с 4,357 (1Н ОН).

Синтез (3-гидрокси-5,7-диметил-1-адамантил)уксусной кислоты. Синтез проводят анало-

гично синтезу 1, за исключением использования 33,3 г (0,16 моля) (3,5-диметил-1-адамантил)уксусной кислоты и продолжительности процесса 3 часа. Выход (3-гидрокси-5,7-диметил-1-адамантил)уксусной кислоты 30,4 г (0,135 моль, 85 % от теоретического) (3-гидрокси-5,7-диметил-1-адамантил)уксусной кислоты. Чистота 96 % (по данным ГЖХ). $T_{пл} = 135-138\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3335(OH), 2943, 2897, 2860, 2368, 1699(CO), 1452, 1409, 1354, 1336, 1307, 1294, 1268, 1195, 1160, 1069, 1044, 995, 984, 918, 861, 800.

ЯМР (^1H) в (DMSO d_6): δ 0,765 (6H CH_3), δ 0,926-1,266 (12H- CH_2 в Ad), δ 1,967 (2H CH_2COOH), δ 4,510 (1H OH).

Синтез 5-гидрокси-1,3-адамантилендиуксусной кислоты. К раствору в 125 мл (2,2 моля) 94,6 %-ной серной кислоты, 4,6 мл (0,08 моля) уксусной кислоты прибавляют постепенно 40,3 г (0,16 моля) 1,3-адамантилендиуксусной кислоты и, поддерживая температуру не выше $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, прикапывают 19,0 мл (0,28 моля) 66,2 %-ной азотной кислоты. После окончания прикапывания, выдерживают реакционную массу в течение 3-х часов, выливают на 300 г льда. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и перекристаллизовывают из воды. Выход 5-гидрокси-1,3-адамантилендиуксусной кислоты 32,5 г (0,121 моль, 76 % от теоретического). $T_{пл} = 235-238\text{ }^{\circ}\text{C}$.

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, E. N. Savelev
SYNTHESIS HYDROXY ACIDS ADAMANTANE
Volgograd State Technical University

Abstract. Hydroxy acids containing adamantane group have been obtained by oxidation of alkyladamantanecarboxylic acids in mixture of sulfuric and nitric acid and in the presence of acetic acid. Reaction has been carried out at $25-35^{\circ}\text{C}$ and molar ratio of sulfuric acid: nitric acid: acetic acid: alkyladamantanecarboxylic acid equal to 11,25:1:0.5:1. The yields of synthesized adamantane-containing hydroxy acids have varied from 76 to 87 %.

Keywords: adamantane, oxidation, 3-hydroxyadamantane-1-carboxylic acid, 3-hydroxy-5-methyladamantane-1-carboxylic acid, 3-ethyl-5-hydroxyadamantane-1-carboxylic acid, 3-(3-hydroxy-1-adamantyl)propanoic acid, (3-hydroxy-5,7-dimethyl-1-adamantyl)acetic acid, 2,2'-(5-hydroxytricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane-1,3-diol)diacetic acid.

УДК 547.568.1

Я. Л. Ускач*, С. Б. Зотов*, Ю. В. Попов*, Е. В. Варшавер**
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА

*Волгоградский государственный технический университет

**Волгоградское ОАО "Химпром"

E-mail: zotov_sb@vstu.ru

Исследования позволили создать «гибкую» технологическую схему получения высококачественного бензилового спирта за счет использования отходов для получения товарной продукции, количественный выпуск и ассортимент которой можно регулировать в широком диапазоне в соответствии с запросами рынка.

Ключевые слова: бензиловый спирт, «гибкая» технологическая схема.

Бензиловый спирт (БС) широко используется в парфюмерной промышленности и при получении аспартама – заменителя сахара. Учитывая, что основной вид сырья для БС – хлори-

стый бензил (ХБ) высокого качества производился только на Волгоградском ОАО "Химпром", в рамках государственной программы здесь же планировалось создание этих про-

дуктов. Выход (3-гидрокси-5,7-диметил-1-адамантил)уксусной кислоты 30,4 г (0,135 моль, 85 % от теоретического) (3-гидрокси-5,7-диметил-1-адамантил)уксусной кислоты. Чистота 96 % (по данным ГЖХ). $T_{пл} = 135-138\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3350(OH), 2884, 2846, 2663, 1695(CO), 1628, 1449, 1432, 1404, 1334, 1306, 1286, 1264, 1161, 1144, 1053, 989, 953, 875, 832, 808, 800, 742.

ЯМР (^1H) в (DMSO d_6): δ 1,330–1,433 (12H- CH_2 в Ad), δ 2,010 (4H CH_2COOH), δ 2,105 (1H CH в Ad), δ 5,559 (1H OH).

Таким образом, разработан технологичный способ синтеза гидроксикислот адамантана, который позволяет уменьшить количество кис-

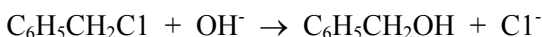
лых стоков, повысить селективность процесса окисления, выход и чистоту целевых продуктов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

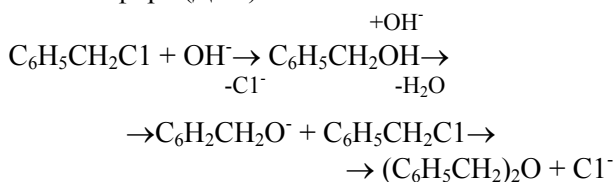
1. Багрий, Е. И. Адамантаны: получение, свойства применение / Е. И. Багрий. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
2. Фармакология адамантанов: монография / И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеев. – Волгоград: Волгоградская медицинская академия, 2001. – 320 с.
3. Хардин, А. П. Высокомолекулярные соединения на основе полиэдранных углеводородов / А. П. Хардин, С. С. Радченко. – Волгоград: ВПИ, 1981. – 129 с.
4. Климошкин, Ю. Н. Синтез и гидролитическое превращения нитроксипроизводных / Ю. Н. Климошкин, Е. О. Жилкина // Журнал органич. химии. – 1993. – Т. 29. – №.7. – С. 1358–1364.
5. Бутенко, Л. Н. Разработка способов получения полифункциональных производных адамантана / Автореф. дис. канд. техн. наук. / Л. Н. Бутенко. – Волгоград: – 1975. – 28 с.
6. Степанов, Ф. Н. Кислотный гидролиз трех- и четырехзамещенных производных адамантана / Ф. Н. Степанов, Ю. И. Сердобольский // Журнал органич. химии. – 1966. – Т. 2. – №.9. – С. 1612–1615.

изводства с увеличением мощности производства ХБ.

Основным промышленным способом получения бензилового спирта является гидролиз хлористого бензила растворами гидроксида или карбоната щелочных металлов при температуре 90–140 °С и давлении от атмосферного до 1,4 мПа с использованием растворителя или без него [1–7]. Реакция гидролиза хлористого бензила подробно изучена [8] и сопровождается отщеплением хлор-иона по схеме:

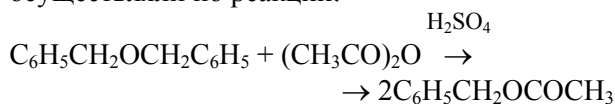


Побочной реакцией при этом является алкоголиз БХ, приводящий к образованию дибензилового эфира (ДБЭ):



Гидролиз ХБ является реакцией нуклеофильного замещения и может протекать как по бимолекулярному механизму (Sn₂), так и по мономолекулярному (Sn₁). Установлено [8], что реакция по механизму Sn₁ не зависит от концентрации щелочи в водосодержащем растворителе, а по Sn₂-механизму – прямо пропорциональна ей, и по мере того, как концентрация растворителя приближается к водному раствору, преобладающим становится процесс Sn₁, вытесняющий Sn₂. С увеличением концентрации щелочи скорость гидролиза снижается и выход спирта уменьшается при одновременном возрастании выхода побочного ДБЭ.

Образование ДБЭ, увеличивая отходы производства, снижало его технико-экономические показатели. Поэтому нами был проработан способ его утилизации с получением товарного бензилацетата. Получение последнего из ДБЭ осуществляли по реакции:



Процесс идет в достаточно мягких условиях, но требует избытка уксусного ангидрида. Выход бензилацетата ~ 65 %. Способ позволяет уменьшить количество отхода ДБЭ на 30–35 % и дополнительно получить новый товарный продукт.

Учитывая возможность получения высококачественного бензилацетата и стабильную потребность в нем рынка, при создании промышленного производства БС был выбран вариант гидролиза ХБ гидроокисью натрия, обеспечивающий получение ДБЭ в количестве, необходимым для обеспечения заявочной потребности в бензилацетате. Однако в условиях постоянно растущих цен бензилацетат перешел в категорию экономически невыгодных продуктов, что обусловило закрытие его производства и привело к появлению в значительных количествах не утилизируемого ДБЭ (до 300 кг/т товарного БС). Это обстоятельство потребовало исследований условий получения БС для минимизации образования побочного ДБЭ. Нами изучен гидролиз ХБ различными реагентами с одновременной проверкой влияния на процесс и других факторов – мольного соотношения компонентов, времени синтеза. Условия экспериментов и усредненные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия гидролиза ХБ

Гидролизующий агент, концентрация в % масс.	Мольное соотношение хлористый бензил: гидролизующий агент	Время синтеза, час	Состав сырья бензилового спирта, % масс.				
			Хлористый бензил	Бензальдегид	Бензиловый спирт	Дибензиловый эфир	Σ прочих примесей
NaOH, 9,2	1:1,1	5,5	0,14	0,36	78,13	21,37	0,11
NaOH, 12,0	1:1,2	5,0	0,05	0,41	74,47	24,8	0,27
Na ₂ CO ₃ , 10,0	1:0,5	5,0	2,85	0,49	87,3	9,10	0,26
Na ₂ CO ₃ , 10,3	1:0,75	8,0	0,37	0,42	37,82	11,07	0,32
Na ₂ CO ₃ , 10,3	1:1	8,0	0,19	0,22	89,34	10,02	0,23
Na ₂ CO ₃ , 15,0	1:0,75	5,0	0,14	0,35	91,5	7,8	0,21
Na ₂ CO ₃ , 15,0	1:1	5,0	0,02	0,36	94,0	5,39	0,26

Из полученных данных следует, что использование карбоната натрия взамен гидроксида натрия уменьшает образование ДБЭ в 2,5–4 раза. При этом определяющими факторами являются мольное соотношение ХБ – гидролизующий агент и его концентрация. С увели-

чением избытка и концентрации последнего содержание ДБЭ уменьшается ~ в 2 раза.

Промышленная проверка полностью подтвердила лабораторные данные. Переход с гидроксида натрия на его карбонат позволил при гидролизе ХБ в производственных условиях

сократить количество образующегося ДБЭ с 200–300 кг до 60–70 кг на 1 т товарного БС. Однако предложенная технология не исключила имеющийся существенный недостаток способа получения БС гидролизом ХБ, а именно – достаточно высокое остаточное содержание непрореагировавшего ХБ в реакционной массе, удаление которого требует применения очень эффективной ректификации. Присутствие даже в незначительных количествах ХБ в БС снижает органолептические характеристики последнего и не позволяет использовать его в парфюмерии.

Из литературы известен ряд способов получения чистого БС, в которых не прореагировавший ХБ удаляют, например, острым паром. Предложено его удаление из реакционной массы третичными аминами или их солями, или проведением гидролиза при температуре 180–275 °С и давлении 10–16,5 бар в среде органического растворителя с использованием трубчатого реактора или применением ректификационной колонны с 50–500 теоретическими тарелками [1, 2, 5, 9]. Выше перечисленные способы усложняют технологический процесс и требуют значительных капитальных затрат.

Проведенные нами исследования позволили разработать простой в исполнении технологический процесс, обеспечивающий уменьшение количества образующихся на стадии гидролиза примесей при практически полном отсутствии остаточного ХБ в БС-сырце.

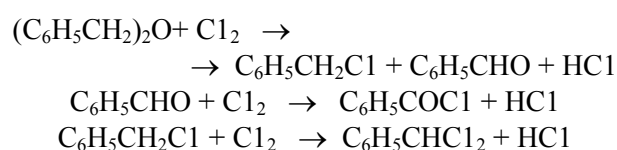
Сущность предлагаемого способа получения БС [9] заключается в том, что процесс гидролиза ведут в две ступени при температуре 90–140 °С, причем на первой ступени используют 10–15 %-ный водный раствор карбоната натрия, а на второй ступени гидролизу подвергают органическую фазу первой ступени 15–40 %-ным водным раствором гидроксида щелочного металла при их объемном соотношении 1:0,1–0,005.

Щелочной раствор второй ступени с концентрацией не менее 25 % используется вновь в технологическом процессе, а при снижении концентрации менее 25 % его направляют на 1 ступень гидролиза.

Промышленная реализация способа позволила значительно улучшить экономические показатели производства, добиться стабильного выпуска высококачественного [12] конкурентоспособного БС (он стал реализовываться на международном рынке), упростить технологию,

увеличить мощность производства за счет сокращения времени проведения первой стадии, большая длительность которой была обусловлена необходимостью максимального снижения остаточного содержания ХБ в реакционной массе. Однако, отсутствие областей самостоятельного применения ДБЭ оставляло проблему утилизации последнего по-прежнему актуальной. Для ее решения нами было проведено исследование по хлорированию ДБЭ с переводом его в продукты [10, 11], представляющие интерес для ОАО "Химпром".

В процессе хлорирования имеют место следующие последовательно протекающие реакции:



Основными компонентами получаемой реакционной массы являются ХБ и бензоилхлорид, причем количество побочных примесей в виде непрореагировавшего ДБЭ, бензальдегида и бензалхлорида может регулироваться подачей хлора. Хлорирование вели как в присутствии инициатора (порофора), так и без него. В первом случае температуру поддерживали в интервале 95–105 °С, во втором – 105–140 °С. Нагрузку по хлору в обоих случаях изменяли в пределах 0,3–0,4 л/час на 1 г ДБЭ.

В табл. 2 представлены данные по зависимости состава полученной реакционной массы от количества подаваемого хлора и температуры. Из них следует, что мольное соотношение ДБЭ–хлор, равное 1:2 и более, обеспечивает 99 %-ную конверсию ДБЭ, а соотношение не менее 1:2,15 обеспечивает минимальное содержание бензальдегида.

Разработанный процесс хлорирования ДБЭ легко вписывался в существующую схему производства. Самым оптимальным способом переработки полученных хлорсодержащих продуктов было производство из них высокоэффективного ингибитора кислотной коррозии по отработанной на предприятии технологии. В пользу данного варианта было наличие потребности в ингибиторе для защиты металла цистерн при транспортировке соляной кислоты, а также возможность реализации данной технологии на существующей схеме получения ингибитора В-2 без каких-либо капитальных затрат.

Таблица 2

Хлорирование ДБЭ

№ опыта	Состав ДБЭ, % масс.		Условия хлорирования					Состав хлорсмеси, % масс.							
	ДБЭ	Σ примесей	Температура, °С	Порофор, %	Время, час	Расход хлора, г/г-час	Мольное соотношение ДБЭ:хлор	Бензальдегид	Хлористый бензил	Бензоилхлорид	Бензаль хлорид	ДБЭ	Бензилбензоат	Бензогри-хлорид	Σ прочих примесей
1	99,5	0,5	90÷100	0,15	2	0,39	1:2,15	2,5	43,2	41,5	11,3	0,25	0,2	0,2	0,84
2	99,5	0,5	95÷100	0,2	3	0,35	1:1,35	1,8	31,4	43,8	20,9	0,25	0,08	0,4	1,36
3	99,5	0,5	80÷95	0,15	2	0,325	1:1,75	14,33	46,16	34,4	2,41	0,9	0,05	–	1,15
4	97,8	2,2	90÷100	0,15	2,15	0,3	1:2	6,7	43,7	44,8	2,8	0,15	0,57	–	1,28
5	99,5	2,2	80÷90	0,2	3,0	0,37	1:3,1	2,95	8,34	40,37	42,95	0,02	0,02	4,7	0,65
6	97,8	2,2	95÷105	0,2	2,5	0,31	1:2,15	3,3	39,3	45,2	10,8	0,03	0,28	0,15	0,94
7	90,0	10	90÷105	0,2	2,5	0,32	1:2,2	4,58	32,44	38,46	18,05	0,12	2,25	0,8	3,3
8	97,8	2,2	125÷135	–	2,7	0,32	1:2,45	4,24	37,65	44,5	11,65	0,03	0,63	0,15	1,15
9	90,0	10	125÷140	–	2,7	0,32	1:2,45	10,37	34,61	48,27	4,66	–	1,24	0,05	0,8

Ингибитор получали [11] последовательной обработкой смеси, полученной хлорированием ДБЭ, сначала 10 %-ным водным раствором едкого натра при температуре 40–50 °С, а затем выделившегося органического слоя 25 %-ным водным раствором аммиака и 37 %-ным раствором формальдегида при температуре 35–102 °С. Условия и результаты опытов представлены в табл. 3. Приведенные мольные соотно-

шения по основным компонентам (хлористый бензил, бензальхлорид, формальдегид и аммиак) являются оптимальными и основываются на химизме протекающих реакций. Их уменьшение приводит к снижению конверсии хлорсодержащих компонентов, а увеличение соотношений не обеспечивает положительного эффекта, обуславливая лишь количественный рост химзагрязненного стока.

Таблица 3

Получение ингибитора коррозии

Загрузка на гидролиз, г	Состав хлормассы после гидролиза, % масс.			Бензальдегид	Прочие	Загрузка на синтез, г			Мольное соотношение компонентов		Бензальдегид	Коэффициент коррозии*, г/м ² -час	Получено ингибитора, г	Внешний вид ингибиторванной кислоты
	Бензилхлорид	Бензальхлорид	Бензоилхлорид			Хлормасса	Аммиак	Формальдегид	Хлористый бензил : формальдегид	Хлористый бензил : бензаль-хлорид : аммиак				
200	65,6	15,71	3,5	11,27	4,5	130,0	32,5	20,7	1:1	1:1:2,4	19,9	0,049	113,7	Прозрачная жидкость
200	66,0	15,76	3,65	10,03	4,6	132,0	33,0	21,9	1:1,05	1:1:2,37	10,9	0,058	112,2	–
200	63,5	14,9	3,9	9,7	8,0	128,0	28,7	20,48	1:1	1:1:2,2	16,0	0,056	107,5	–
200	59,67	15,15	4,23	14,64	6,3	130,0	30,2	19,8	1:1	1:1:2,49	22,0	0,065	101,4	–
200	65,03	15,6	3,51	11,27	4,7	128,0	32	20,5	1:1	1:1:2,4	9,2	0,06	103,7	–

* Коэффициент коррозии для ингибитора В-2 (эталон сравнения) 0,2 г/м²-час.

Из экспериментальных данных установлено, что продукт обладает хорошей ингибирующей способностью, что позволяет в 3–4 раза уменьшить его расход по сравнению с известными промышленными ингибиторами, в том числе В-2, при одновременном снижении коэффициента коррозии в 2,5–3 раза. Хорошая растворимость ингибитора в соляной кислоте по сравнению с ингибитором В-2 позволяет получать ингибированную соляную кислоту по нормируемому показателю "внешний вид" не отличающуюся от абгазной.

Как один из вариантов снижения себестоимости БС изучена возможность использования другого сырья для его синтеза:

а) хлорсмеси, полученной после отделения толуола из ХБ-сырца, содержащего минимальное количество (около 1 %) бензальхлорида, что достигалось снижением конверсии толуола;

б) дистиллята кубовых производства ХБ с их гидролизом и последующим диспропорционированием образующегося бензальдегида по реакции Канниццаро:



Для обоих процессов были рассчитаны экономические показатели, выявившие их низкую эффективность. Однако, в случае прекращения выпуска (при падении спроса) товарного бензальдегида, вторая схема может быть использована с удовлетворительным экономическим эффектом.

Таким образом, проведенные исследования позволили создать "гибкую" технологическую схему получения высококачественного БС, что комплексно решает проблемы производства. Ее создание на существующем оборудовании производства хлористого бензила и ингибитора В-2 исключает существенные капитальные затраты и позволяет значительно улучшить экономические и экологические показатели производства как за счет увеличения мощности производства БС, так и за счет использования

отходов для получения товарной продукции, количественный выпуск и ассортимент которой можно регулировать в широком диапазоне в соответствии с запросами рынка.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А. С. № 550376 СССР, МКИ С07С 31/16, С07С29/00. Способ получения бензилового спирта / В. М. Задорский, В. В. Солодовников, В. И. Мамонтов и др. (СССР); Заявлено 17.05.76. Оpubл. 17.05.77. Бюл. № 5. РЖХ, 1978, 10Н152П.
2. А. С. № 216042 ЧССР, МКИ С07С 33/22. Способ получения бензилового спирта / Scpreiber Jiri, Pscheidt Jiri, Janda Frantisek. Оpubл. 01.09.84. РЖХ, 1985, 10Н160П.
3. А. С. № 216049 ЧССР, МКИ С07С 33/22. Способ получения бензилового спирта / Scpreiber Jiri, Pscheidt Jiri, Janda Frantisek. Оpubл. 01.09.84. РЖХ, 1985, 10Н161П.
4. А. С. № 225183 СССР, МКИ 12,26/01 (С07с). Способ получения бензилового спирта / В. В. Кашников, Н. И. Гельперин, С. А. Войткевич и др. Оpubл. 20.12.86. РЖХим, 1969, 22Р485П.
5. Пат. № 2130782 Франции, С07С 35/00, С07С 29/00. Непрерывный способ получения бензилового спирта / Velsicol Chemical Corp. Оpubл. 10.11.72. РЖХим, 1976, 7Н197П.
6. А. С. № 216044 ЧССР, МКИ С07С 33/22. Непрерывный способ получения бензилового спирта / Scpreiber Jiri, Pscheidt Jiri, Janda Frantisek. Оpubл. 01.09.84. РЖХим, 1985, 10Н162П.
7. Пат. № 1341113 Англии, МКИ С2С С07С 31/16. Способ получения бензилового спирта / Withers H., Wilson Jr. Rose J. РЖХ, 1974, 24Н168П.
8. Моцырев, Г. В. Хлорпроизводные алкилароматических углеводородов / Г. В. Моцырев, И. Н. Успенская. – М.: Химия, 1983. – 229 с.
9. Пат. № 2086529 РФ, МКИ 6С07С33/32. Способ получения бензилового спирта / Я. Л. Ускач, Е. В. Варшавер, Т. П. Круглова, И. М. Мильготин. Заявлено 24.07.95. Оpubл. 10.08.97. Бюл. № 22. Приоритет 24.07.95.
10. Пат. № 2152381 РФ, МКИ 7С07 С 51/58 22/04 63/10. Способ получения ароматических хлорсодержащих соединений / Е. В. Варшавер, Т. П. Круглова, Я. Л. Ускач. Заявлено 31.08.98. Оpubл. 10.07.2000. Бюл. № 19. Приоритет 31.08.98.
11. Пат. № 2164551 РФ, МКИ 7С23 F 11/04. Способ получения ингибитора кислотной коррозии / Заявл. 31.08.98. Оpubл. 10.05.2000. Бюл. № 13. Приоритет 31.08.98.
12. Пат. № 2099322 РФ, МКИ 6С07С 33/22 23/94. Способ стабилизации бензилового спирта / Е. В. Варшавер, Т. П. Круглова, Я. Л. Ускач. Заявлено 27.02.96. Оpubл. 20.12.97. Бюл. № 35. Приоритет 27.02.96.

Ya.L. Uskach., S.B. Zotov, Yu.V. Popov, E.V. Varshaver
IMPROVEMENT OF BENZYL ALCOHOL PRODUCTION.
 Volgograd State Technical University

Abstract. Researches have allowed to create "flexible" technological scheme of production of benzyl alcohol of high quality at the wastes usage to get marketable products quantitative issue and assortment of which could be regulated in wide range according to market requests.

Keywords: benzyl alcohol, "flexible" technological scheme.

УДК 547. 572. 1

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, А. И. Гросс
СИНТЕЗ НОВЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЕТОНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

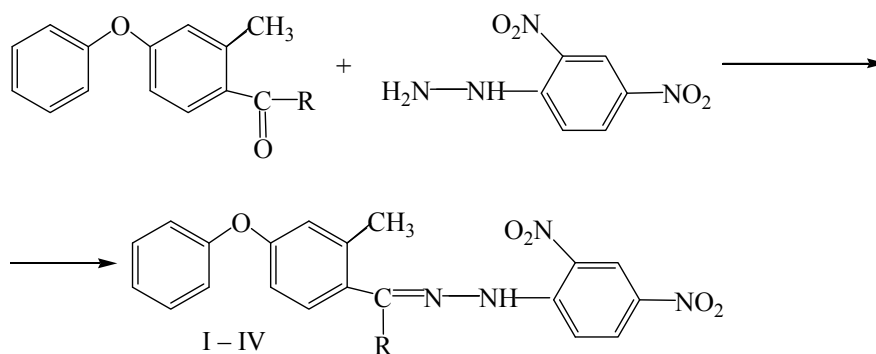
Волгоградский государственный технический университет
 E-mail: tons@vstu.ru

Изучено поведение ароматических кетонов, содержащих в своей структуре фенокситолуольный фрагмент, в реакциях с 2,4-динитрофенилгидразином и формамидом в присутствии концентрированной муравьиной кислоты.

Ключевые слова: кетоны, производные дифенилоксида, биологически активные вещества, гидразоны, реакция Лейкарта-Валлаха.

Производные дифенилоксида, содержащие разнообразные функциональные группы, представляют значительный практический интерес [1–3]. Особую практическую значимость имеют азотсодержащие соединения с феноксифенильным фрагментом в своей структуре. Для многих из них характерно наличие фармакологической активности [4, 5].

В продолжение направленных синтезов биологически активных веществ и исследования реакционной способности полученных нами ароматических кетонов, содержащих в своей структуре фенокситолуольный фрагмент (1-(2-метил-4-феноксифенил)-1-алканонов), было осуществлено их взаимодействие с 2,4-динитрофенилгидразином по схеме:



где R=CH₃ (I); C₃H₇ (II); CH(CH₃)₂ (III); C₆H₅ (IV).

В результате были получены гидразоны с выходом от 65 до 88 %.

Наибольший выход получен для гидразона 1-(2-метил-4-феноксифенил)-фенилметанона.

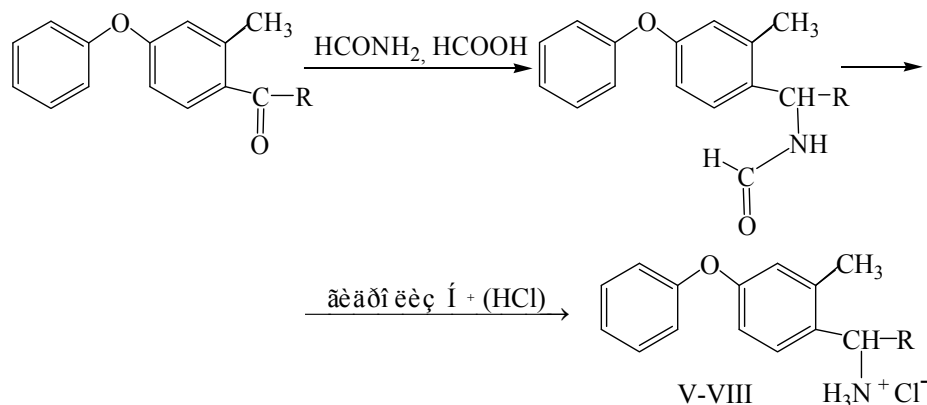
Таблица 1

Выход, температура плавления и ЯМР-спектры 2,4-динитрофенилгидразонов 1-(2-метил-4-феноксифенил)-1-алканонов

Соединение	R	Выход, %	T _{пл} , °C	Сигналы спектров ЯМР ¹ H, δ, м. д.
I	CH ₃	79	177–178	2,258 c (3H, CH ₃ -Ar), 10,573 c (1H, NH), 2,107 c (3H, CH ₃), 6,847-8,841 м (11H, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₃ , C ₆ H ₃)
II	C ₃ H ₇	65	130–131	2,097 c (3H, CH ₃ -Ar), 10,595 c (1H, NH), 0,951 т (3H, CH ₃), 1,588 м (2H, CH ₂), 2,602 т (2H, CH ₂), 7,042-8,747 м (11H, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₃ , C ₆ H ₃)
III	CH(CH ₃) ₂	72	122–123	2,079 c (3H, CH ₃ -Ar), 10,555 c (1H, NH), 1,183 м (6H, 2CH ₃), 2,867 м (1H, CH), 6,864-8,747 м (11H, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₃ , C ₆ H ₃)
IV	C ₆ H ₅	88	83–84	1,987 c (3H, CH ₃ -Ar), 10,797 c (1H, NH), 7,144-8,698 м (16H, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₃ , C ₆ H ₅ , C ₆ H ₃)

Изучено поведение данных кетонов в реакции Лейкарта–Валлаха. Восстановительное аминирование 1-(2-метил-4-феноксифенил)-1-

алканонов осуществлялось под действием формамида и концентрированной муравьиной кислоты, которое протекает по схеме:



где R=CH₃ (V); C₃H₇ (VI); CH(CH₃)₂ (VII); C₆H₅ (VIII).

Нами было установлено, что кислотный гидролиз промежуточного формамидного производного неэффективен, так как выход хлоргидрата амина не превышал 5–10 %, то есть гидролиз протекал медленно даже в концентрированном растворе соляной кислоты.

В то же время щелочной гидролиз позволил получить амины с хорошими выходами (табл. 2). Ввиду высокой молекулярной массы полученных аминов, их очистка осуществлялась через получение гидрохлоридов аминов с последующей перекристаллизацией из изопропанола.

Таблица 2

Выход, температура плавления и ЯМР-спектры гидрохлоридов аминов, содержащих дифенилоксидный фрагмент

Соединение	R	Выход, %	T _{пл} , °C	Сигналы спектров ЯМР ¹ H, δ, м.д.
V	CH ₃	60	212–214 (возг.)	2,272 с (3H, CH ₃ -Ar), 8,367 с (3H, ⁺ NH ₃), 1,411 д (3H, CH ₃), 4,442 м (1H, CH), 6,831-7,536 м (8H, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₃)
VI	C ₃ H ₇	32	215–221 (возг.)	2,266 с (3H, CH ₃ -Ar), 8,374 с (3H, ⁺ NH ₃), 0,796 т (3H, CH ₃), 1,206 м (2H, CH ₂), 1,879 м (2H, CH ₂), 4,305 т (1H, CH), 6,831-7,529 м (8H, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₃)
VII	CH(CH ₃) ₂	63	215–217 (возг.)	2,254 с (3H, CH ₃ -Ar), 8,372 с (3H, ⁺ NH ₃), 0,949 д (3H, CH ₃), 1,049 д (3H, CH ₃), 4,031 д (1H, CH), 6,839-7,492 м (8H, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₃)
VIII	C ₆ H ₅	91	225–230 (возг.)	2,203 с (3H, CH ₃ -Ar), 9,205 с (3H, ⁺ NH ₃), 4,435 с (1H, CH), 6,823-7,655 м (13H, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₃ , C ₆ H ₅)

Полученные результаты показали, что метильная и феноксигруппа несколько снижают реакционную способность 1-(2-метил-4-феноксифенил)алканолов, что отразилось на повышении температуры и продолжительности реакции восстановительного аминирования. Такие более жесткие условия позволили получить целевые продукты с хорошими выходами, сопоставимыми с выходами для ацетофенонов и бензофенона [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР ¹H-спектры регистрировали на спектрометре “Varian Mercury 300 ВВ” при рабочей частоте 300 МГц, растворитель – четыреххлористый углерод, диметилсульфоксид (ДМСО-d₆).

1-(2-Метил-4-феноксифенил)этанон(2,4-динитрофенил)гидразон (I). К 2,02 г (0,010 моль) 2,4-динитрофенилгидразина прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и 15 мл воды. В теплый раствор приливают 50 мл спир-

та. К этому свежеприготовленному раствору прибавляют раствор 2,54 г (0,011 моль) 1-(2-метил-4-феноксифенил)этанона в 10 мл спирта. Через несколько минут гидразон выпадает в осадок, раствор оставляют на ночь для завершения процесса. Выпавший в осадок 2,4-динитрофенилгидразон 1-(2-метил-4-феноксифенил)этанона отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход продукта 3,62 г (79 %), T_{пл} 177–178 °C.

Спектр ЯМР¹ H, δ, м. д.: 2,38 с (3H, CH₃), 10,39 с (1H, NH), 6,86–7,94 (8H, C₆H₅OC₆H₃).

Гидразоны II–IV получены аналогично.

1-(2-Метил-4-феноксифенил)этиламина гидрохлорид (V). В реактор загружают 10,00 г (0,044 моль) 1-(2-метил-4-феноксифенил)этанона, 30,60 г (0,679 моль) формамида и 15,61 г (0,339 моль) концентрированной муравьиной кислоты. Постепенно нагревают реакционную смесь до 175–280 °C и кипятят 50–55 ч. Затем реакционную массу разбавляют водой и ор-

ганический слой экстрагируют 1,2-дихлорэтаном. Экстракт промывают водой и отгоняют растворитель. Полученное формальное производное заливают 75–100 мл 50 %-ного раствора едкого натрия (NaOH). Смесь кипятят в течение 10 часов при перемешивании. Реакционную массу обрабатывают 1,2-дихлорэтаном, экстракт промывают водой. Затем растворитель упаривают, а амин очищают, для этого остаток растворяют в абсолютном эфире и подкисляют раствор до pH 4–5 раствором хлористого водорода в спирте. Из раствора при охлаждении выпадает хлоргидрат амина (7,0 г, выход 60 %). Продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из изопропанола. Выход гидрохлорида 1-(2-Метил-4-феноксифенил)этиламина после перекристаллизации 42 % (4,86 г), $T_{пл}$ 212–214 °С (возг.).

Спектр ЯМР¹ H, δ , м. д.: 2,26 м (3H, CH₃), 4,14 м (1H, CH), 8,37 с (3H, ⁺NH₃).

Гидрохлориды аминов VI–VIII получены по аналогичной методике.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Энциклопедия лекарств. – 8-е изд., перераб. и доп. – М.: РЛС-2001, 2001. – 1503 с.
2. Пат. № 3939278, США. William B. Laceyfield, Winston S. Marshall. Phenoxyphenyl-acetylenes and thio analogues thereof as antithrombotic agents. опубли. 17.02.1976.
3. Пат. № 4638009, США. Yasuo Itho et al. Derivatives of 3-pyrrolidino-propiofenone and a process for preparation thereof.
4. Чичерина, Г. В. Синтез и реакции азометиннов, содержащих м-феноксифенильную группу: Дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.04. – Защищена 12.03.1998. – Волгоград, 1998. – 176 с.
5. Ермакова, Т. А. Синтез и исследование свойств новых дииминов, содержащих карбоциклические фрагменты: Дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.04. – Защищена 17.04.2002. – Волгоград, 2002. – 155 с.
6. Богословский, Б. М. Реакция Лейкарта // Реакции и методы исследования органических соединений. Книга 3. – М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1953. – С. 254–314.

Yu. V. Popov, T. K. Korchagina, A. I. Gross

SYNTHESIS OF NEW N-SUBSTITUTED KETONES CONTAINING DIPHENYLOXIDE-MOIETY
Volograd State Technical University

Abstract. The behaviour of aromatic ketones containing phenoxytoluene-moiety in reaction with 2,4-dinitrophenylhydrazine and formamide in presence of concentrated formic acid has been studied.

Keywords: ketones, diphenyloxide derivatives, biological active compounds, hydrazones, Leuckart-Vallach reaction.

УДК 547. 572. 1. 057

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, А. И. Гросс, С. А. Авдеев, В. П. Ущенко

ПОИСК ПУТЕЙ СИНТЕЗА КЕТОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

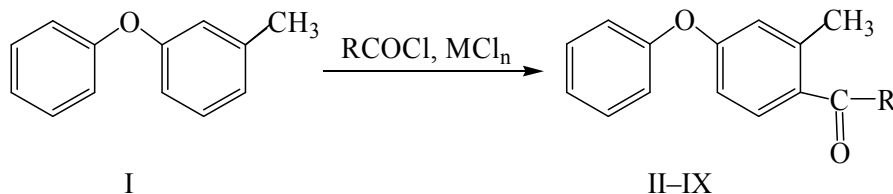
Рассмотрено несколько способов получения ароматических кетонов, содержащих дифенилоксидный фрагмент. Изучено влияние природы катализатора и растворителя на выход целевого продукта.

Ключевые слова: кетоны, карбонильная группа, ацилирование, дифенилоксидный фрагмент, метод Гриньяра, реакция Ульмана.

Среди ряда других производных дифенилоксида [1, 2] наибольший интерес представляют соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу. Эти соединения сами проявляют различные виды биологической активности [3], а также могут служить исходными для синтеза различных производных, обла-

дающих медико-биологическими свойствами.

В продолжение работ [4] по синтезу карбонильных соединений с дифенилоксидным фрагментом ацилированием м-фенокситолуола (I) хлорангидридами карбоновых кислот получены кетоны (II–IX) с содержанием их в продуктах 90–92 %.



где R=CH₃ (II); C₅H₁₁ (III); C₇H₁₅ (IV); C₁₁H₂₃ (V); C₁₅H₃₁ (VI); C₁₇H₃₅ (VII); C₆H₅ (VIII); м-NO₂C₆H₄ (IX); M = Al (n=3); Sb (n=5); Sn (n=4).

В качестве катализаторов были использованы хлориды алюминия, сурьмы (V), олова (IV).

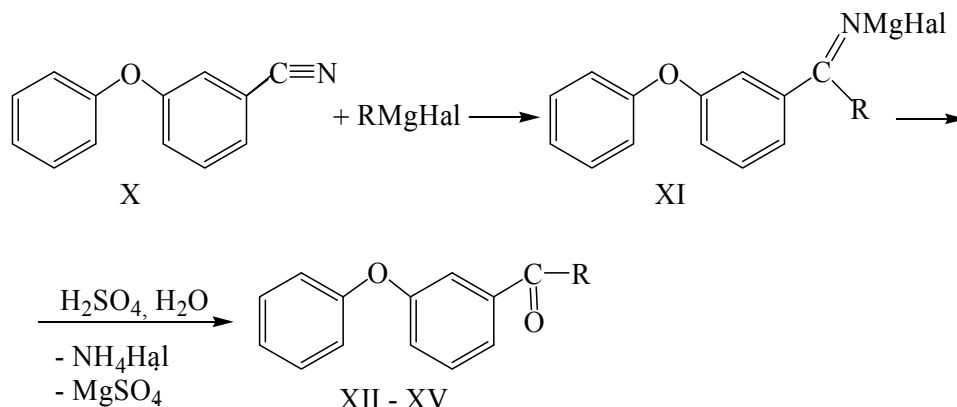
Реакцию проводили в малополярных растворителях (1,2-дихлорэтан, метилхлорид), а также

в полярном нитробензоле. Наибольшая селективность и высокий выход достигаются при использовании AlCl_3 и метилхлорида [5].

Все полученные кетоны содержат метильную группу в *орто*-положении по отношению к ацетильному фрагменту, оказывающую неблагоприятный стерический и индукционный эффект (+ I-эффект). Для синтеза кетонов более реакционноспособной структуры (XII) был использован метод Гриньяра. 3-феноксибензо-

нитрил (X) вводился во взаимодействие с реактивом Гриньяра при мольном соотношении 1 : 1,1. Реакцию проводили в среде абсолютного эфира при температуре кипения растворителя в течение 10 часов с алифатическими и 20 часов с ароматическими реагентами Гриньяра. Гидролиз 1-(3-феноксифенил)алканонимина (XI) проводился в кислой среде при кипячении в течение 1,5 часов.

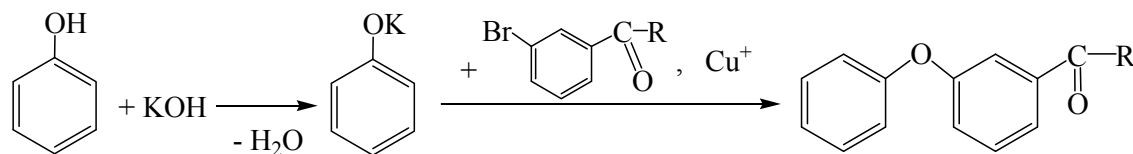
Взаимодействие осуществлялось по схеме:



где $\text{R}=\text{CH}_3$ (XII); C_2H_5 (XIII); C_3H_7 (XIV); $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (XV).

В поисках более технологичного способа получения таких кетонов была предпринята попытка использовать реакцию Ульмана, то

есть взаимодействием *m*-бромалкилфенона и фенолята калия в присутствии каталитических количеств меди:



Однако, выход 1-(3феноксифенил)этан-1-она (XII) не превысил 20 %.

С целью повышения эффективности этого способа нами изучалось влияние природы катализатора и растворителя на выход целевого продукта.

Из литературных данных известно, что в качестве катализатора применяется металлическая медь, ее соли CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{OCOMe})_2$, CuSO_4 , CuCl , CuBr , CuI , CuCO_3 и окислы CuO , Cu_2O [6]. Относительная каталитическая активность разных форм меди существенным образом зависит от способа приготовления катализатора, условий реакции и ряда других факторов, однако, активным началом катализатора, вероятно, является одновалентная медь [6]. Нами в качестве катализаторов были использованы металлическая медь и однохлористая медь.

Реакцию проводили в осушенном тетрагидрофуране (ТГФ) при температуре 65 °С. Кон-

троль за ходом реакции вели при помощи тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Как видно из таблицы, при использовании в качестве катализатора CuCl выход целевого продукта меньше, чем при использовании металлической меди. Это, по-видимому, связано с тем, что в данном случае образуется большая доля побочных продуктов за счет образования катиона Cu^+ , а содержание Cu^+ в металлической меди чрезвычайно мало [6].

Из литературных данных известно, что в качестве растворителей в реакции Ульмана применяют избыток фенола, спирты, гликоли, диоксан, кетоны, диметилформамид, нитробензол, пиридин и его производные [6, 7]. Однако, строгой корреляции между эффективностью растворителя и его характеристиками, например, основностью, не установлено [6]. Большинство применяемых растворителей содержат в своей молекуле гетероатом, обладающий не-

поделенной парой электронов, что, вероятно, способствует комплексообразованию с катализатором, а поскольку действие катализатора так или иначе связано также с образованием комплексов с реагентами, то необходимо, чтобы комплекс медь–растворитель был в достаточной степени диссоциирован.

При проведении реакции *m*-бромацетофенона и фенолята калия нами были использованы следующие растворители: фенол, ТГФ, *N*-метилпирролидинон, пиридин, 1,4-диоксан и ацетон.

Выходы продукта представлены в таблице.

Влияние природы органического растворителя на выход целевого продукта

Растворитель	Катализатор	Время истощения <i>m</i> -бромацетофенона (по данным ТСХ)	Выход целевого продукта, %
ТГФ	Cu	10	70
ТГФ	CuCl	12	45
Фенол	Cu	10	40
<i>N</i> -метил-пирролидинон	Cu	15	14
Пиридин	Cu	24	следы
1,4-диоксан	Cu	8	15
Ацетон	Cu	12	45

Синтезы проводили при температуре кипения растворителя.

Как видно из таблицы, наиболее целесообразно использовать в качестве растворителя ТГФ, так как целевой продукт образуется с наибольшим выходом (70 %). Это, по-видимому, связано с тем, что комплекс медь–ТГФ является в достаточной степени диссоциированным, что и способствует лучшему протеканию реакции. Анализ реакционной массы методом жидкостной хроматографии и масс-спектрологии показал присутствие в ней 83 % 1-(3-феноксифенил)этанона, 9 % *m*-бромацетофенона, 6 % фенола, а также присутствие незначительных примесей (до 1 %), что подтверждает высокую селективность реакции в подобранных условиях.

Попытки получить реакцией Ульмана 1-(3-феноксифенил)пропан-1-он (XIII) в условиях, при которых был получен 1-(3-феноксифенил)этан-1-он (XII) с наибольшим выходом (70 %) не увенчались успехом, и вместо ожидаемого продукта был выделен исходный *m*-бромпропиофенон, что говорит о низкой активности последнего и только увеличение продолжительности взаимодействия до 25 часов позволило получить целевой продукт (XIV) с выходом 60 %.

На основе синтезированных кетонов получены аминокетоны, оксимы, амины, гидразоны и спирты. Все эти соединения по данным вычислительного скрининга, проведенного с помощью компьютерной программы PASS, разработанной институтом биомедицинской хи-

мии им. Ореховича, являются перспективными биологически активными веществами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР ¹H-спектры регистрировали на спектрометре "Varian Mercury 300 ВВ", рабочая частота 300 МГц, растворитель четыреххлористый углерод (ЧХУ), диметилсульфоксид (ДМСО-d₆).

ИК-спектры сняты на приборе "Spekord M-82". Спектры жидких веществ снимались в тонком слое.

1-(3-Феноксифенил)этан-1-он (XII). 3 г (0,12 моль) магниевой стружки в 30 мл абсолютного эфира, 3 г йодистого метила и кристаллик йода перемешивают до начала реакции. Остальные 13 г (всего 0,11 моль) йодистого метила, растворенные в 40 мл абсолютного эфира, добавляют в течение часа. Затем смесь кипятят еще 40 минут. К кипящему раствору в течение 30 минут добавляют 20 г (0,10 моль) 3-феноксibenзонитрила в 50 мл абсолютного эфира. Кипячение продолжают 10 часов. Охлажденную смесь разлагают льдом и серной кислотой, и после отгонки эфира нагревают в течение 1,5 часов. Полученный кетон экстрагируют 1,2-дихлорэтаном. Органический слой промывают водой, раствором соды, опять водой и сушат над Na₂SO₄. После отгонки растворителя кетон очищают вакуумной перегонкой. Выход соединения (XII) – 48 %, T_{кип} 110–112 °C/ (2 мм. рт. ст.). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1600–700 (Ar), 1688 (C=O), 1260–1224 (C-O-C). Спектр ЯМР¹

H, δ , м. д.: 2,38 с (3H, CH₃), 6,8–7,5 м (9H, C₆H₅OC₆H₄).

Кетоны (XIII–XV) получены аналогично.

1-(3-Феноксифенил)пропан-1-он (XIII). Выход – 69 %, T_{кип} 159–161 °C/(2 мм. рт. ст.). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600–650 (Ar), 1696 (C=O), 1260–1228 (C–O–C). Спектр ЯМР¹ H, δ , м. д.: 1,0–1,1 т (3H, CH₃), 2,7–2,8 к (2H, CH₂), 6,6–7,5 м (9H, C₆H₅OC₆H₄).

1-(3-Феноксифенил)бутан-1-он (XIV). Выход – 50 %, T_{кип} 150–151 °C/(3 мм. рт. ст.). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600–700 (Ar), 1684 (C=O), 1240–1212 (C–O–C). Спектр ЯМР¹ H, δ , м. д.: 0,88–0,9 т (3H, CH₃), 1,6–1,63 д (2H, CH₂), 2,7–2,72 д (2H, CH₂), 6,87–7,5 м (9H, C₆H₅OC₆H₄).

1-(3-Феноксифенил)-2-фенилэтан-1-он (XV). Выход – 40 %, T_{кип} 210–211 °C/(1 мм. рт. ст.). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600–700 (Ar), 1680 (C=O), 1244–1240 (C–O–C). Спектр ЯМР¹ H, δ , м. д.: 4,0 с (2H, CH₂), 6,86–7,9 м (14H, C₆H₅OC₆H₄ и C₆H₅).

1-(3-Феноксифенил)этан-1-он (XII) (по реакции Ульмана). К 11,2 г (0,13 моль) расплавленного фенола (42–45 °C) добавляют при перемешивании 4,3 г (0,08 моль) мелкоизмельченного КОН. После растворения всей щелочи возобновляют нагревание при постепенном отгоне воды с фенолом. В течение 3 часов температура смеси должна подняться до 225 °C. Для полного обезвоживания смеси нагревание продолжают еще 1,5 часа. После этого нагревание прекращают, холодильник Либиха заменяют обратным холодильником, вносят 0,47 г (0,005 моля) медного порошка в 15 мл осушенного ТГФ при перемешивании, нагревают реакционную массу до 65–67 °C и выдерживают ее в этом режиме в течение 0,5 часа. По истечении этого времени в течение 2 часов прикапывают

14,8 г (0,075 моль) *m*-бромацетофенона в 20 мл ТГФ и выдерживают при температуре 65–67 °C в течение 10 часов. Затем содержимое реактора отфильтровывают, отгоняют ТГФ. Реакционную массу разбавляют водой, экстрагируют органический слой 1,2-дихлорэтаном (4 x 50 мл). Объединенные органические вытяжки промывают водой и раствором соды до нейтральной реакции, сушат Na₂SO₄. После фильтрации и отгонки растворителя кетон очищают вакуумной перегонкой.

По аналогичной методике получен 1-(3-феноксифенил)пропан-1-он (XIII), только продолжительность реакции увеличена до 25 часов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чичерина, Г. В. Синтез и реакции азометинов, содержащих *m*-феноксифенильную группу: Дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.04. – Защищена 12.03.1998. – Волгоград, 1998. – 176 с.
2. Ермакова, Т. А. Синтез и исследование свойств новых дииминов, содержащих карбоциклические фрагменты: Дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.04. – Защищена 17.04.2002. – Волгоград, 2002. – 155 с.
3. Горелин, М. В. Основы химии и технологии ароматических соединений / М. В. Горелин, Л. С. Эфрос. – М.: Высшая школа, 1988. – 320 с.
4. Степочкина, Д. Г. Синтез и реакции непредельных альдегидов и кетонов, содержащих дифенилоксидный фрагмент: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Волгоград, 2002. – 18 с.
5. Попов, Ю. В. Синтез кетонов, содержащих дифенилоксидный фрагмент / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. П. Ущенко, А. И. Гросс // Журнал органической химии. – 2004. – Т. 40. – Вып. 6. – С. 948–949.
6. Мороз, А. А. Эфирная конденсация Ульмана / А. А. Мороз, М. С. Шварцберг // Успехи химии. – 1974. – Т. XLIII. – Вып. 8. – С. 1443–1461.
7. Jwanro Hassan, Marc Sevignon, Christel Gozzi, Emmanuelle Schultz, Marc Lemaire. Aryl-Aryl Formation One Centure after the Discovery of the Ullmann Reaction// Chem. Rev. – 2002. – chapter 102. – P. 1359–1469.

Yu.V. Popov, T.K. Korchagina, A.I. Gross, S.A. Avdeev, V.P. Ushenko

SEARCHING FOR THE WAYS OF SYNTHESIS OF KETONES CONTAINING DIPHENYLOXIDE-MOIETY Volgograd State Technical University

Abstract. Several ways of formation of aromatic ketones containing diphenyloxy-moiety have been considered. The influence of catalyst and solvent nature on product yield has been researched.

Keywords: ketones, carbonyl group, acylation, diphenyloxy-moiety, the Grignard's methods, the Ullman's reaction.

УДК 547. 572

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, М. В. Смирнова **СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ГИДРОХЛОРИДОВ ИМИДАТОВ** ***m*-ФЕНОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

Волгоградский государственный технический университет
E-mail: tons@vstu.ru

Осуществлено взаимодействие *m*-феноксидбензонитрила с рядом спиртов в присутствии хлористого водорода. На основе гидрохлоридов имидатов *m*-феноксидбензойной кислоты получены свободные и *N*-замещенные имидаты.

Ключевые слова: *m*-феноксидбензойная кислота, *m*-феноксидбензонитрил, реакция Пиннера, гидрохлорид имидата, *N*-замещенные имидаты.

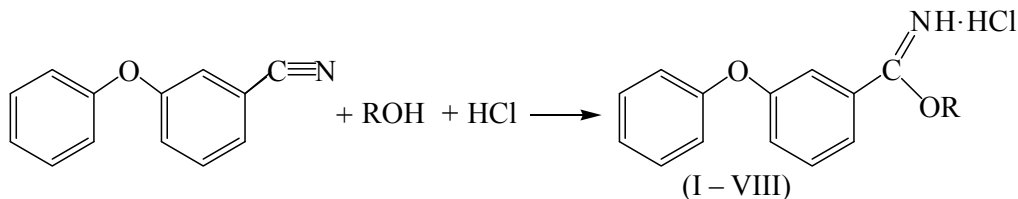
Производные *m*-феноксидбензойной кислоты (МФБК), содержащие разнообразные функциональные группы, представляют значительный

практический интерес. Для многих из них характерно наличие различного вида биологической активности, а некоторые применяются в

качестве средств, используемых в сельском хозяйстве [1].

Следовательно, синтез нового ряда производных МФБК является весьма актуальным.

Ранее [2, 4] был разработан метод синтеза *m*-феноксидибензонитрила, который до наших исследований не вовлекался в реакцию Пиннера с целью получения структурных аналогов фармакологических препаратов и синтонов для дальнейших химических превращений.



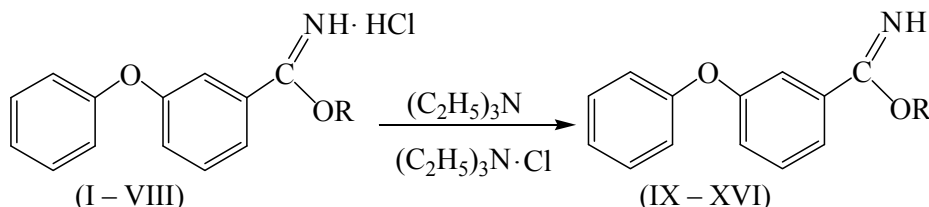
где R=C₂H₅ (I); R=C₃H₇(II); R=*изо*-C₃H₇(III); R=*н*-C₄H₉(IV); R=*втор*-C₄H₉(V); R= *изо*-C₄H₉(VI); R= *трет*-C₄H₉(VII); R= CH₂C₆H₄OC₆H₅(VIII).

Полученные гидрохлориды имидатов *m*-феноксидибензойной кислоты представляют собой кристаллические вещества белого цвета, которые очищали промывкой абсолютным диэтиловым эфиром и последующей его отдувкой при пониженном давлении. Строение полученных соединений подтверждено ИК-спектроскопией [3], результаты которой представлены в табл. 2.

Наличие в ИК-спектрах гидрохлоридов имидатов МФБК характеристических полос по-

глощения в области 1294–1078 см⁻¹ доказывает возникновение простой эфирной связи С–О–С. Присутствие таких связей как С=N и N–H характеризуется присутствием в спектрах полос поглощения в областях 1630 см⁻¹ и 3440–3380, 1800–1690 см⁻¹ соответственно. Отсутствие полосы поглощения в области 2230 см⁻¹ говорит о разрушении связи С≡N.

На основе гидрохлоридов имидатов МФБК были получены свободные имидаты взаимодействием с триэтиламином (ТЭА):



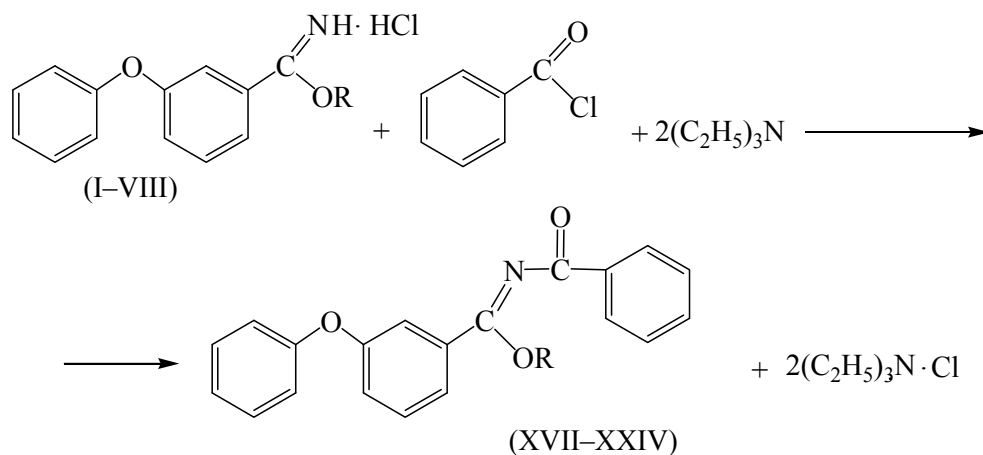
где R=C₂H₅ (IX); R=C₃H₇(X); R=*изо*-C₃H₇(XI); R=*н*-C₄H₉(XII); R=*втор*-C₄H₉(XIII); R= *изо*-C₄H₉(XIV); R= *трет*-C₄H₉(XV); R= CH₂C₆H₄OC₆H₅(XVI).

Реакцию проводили в абсолютном диоксане при комнатной температуре. Полученные свободные имидаты *m*-феноксидибензойной кислоты представляют собой кристаллические вещества белого цвета. Очистка их проводилась перекристаллизацией из бензола. Выход свободных имидатов составил 80–85 %. Строение полученных соединений доказано ИК-, ЯМР¹ Н-спектроскопией (табл. 4).

В ЯМР¹ Н-спектрах свободных имидатов имеются следующие сигналы: в сильном поле спектров триплет в области δ 1,158 м. д. с амплитудной интенсивностью, равной 3 протонным единицам метильной группы; мультиплет

в области δ 1,798 м. д. с амплитудной интенсивностью, равной 2 протонным единицам метиленовой группы. Протоны ароматических колец дают сигналы в виде мультиплета в области δ 6,928–7,452 м. д. В спектрах имеется сигнал с химическим сдвигом в области δ 6,193 м. д. соответствующий протону NH-группы.

Для получения N-замещенных имидатов свободные имидаты (IX–XIV) (а также их гидрохлориды (I–VIII)) были вовлечены в реакцию с хлористым бензоилом в среде абсолютного эфира в присутствии акцептора хлористого водорода:



Реакция протекает при комнатной температуре, с выходом 85–90 %. В качестве акцептора хлористого водорода используется ТЭА. Полученные N-замещенные имидаты *m*-феноксibenзойной кислоты представляют собой кристаллические вещества белого цвета. Очистка их проводилась перекристаллизацией из абсолютного четыреххлористого углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрохлорид этилимидата m-феноксibenзойной кислоты (I). Смесь 5,03 г (0,026 моль) *m*-феноксibenзонитрила и 1,26 г (0,027 моль) абсолютного этанола помещают в четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, термометром, барботером и отводом, защищенным от влаги воздуха. При перемешивании и охлаждении ледяной баней через смесь барботиру-

ют сухой хлористый водород. Температуру в реакторе поддерживают 0–5 °С. В процессе гидрохлорирования реакционная масса начинает кристаллизоваться. При этом привес составляет 2,212 г (0,061 моль) хлористого водорода, что соответствует соотношению нитрил : спирт : хлористый водород = 1 : 1 : 2,35. Контроль осуществляют, взвешивая реактор. Затем реакционную массу оставляют на ночь при температуре 5 °С. После этого избыток хлористого водорода удаляют вакуумированием. Кристаллы промывают абсолютным диэтиловым эфиром с последующей его отдувкой при пониженном давлении. Выход гидрохлорида этилимидата *m*-феноксibenзойной кислоты – 94 %.

Гидрохлориды имидатов *m*-феноксibenзойной кислоты II–VIII получены аналогично.

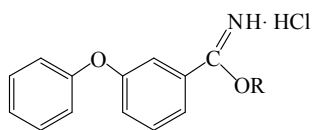
Таблица 2

Параметры ИК-спектров синтезированных гидрохлоридов имидатов *m*-феноксibenзойной кислоты

Соединение	Сигналы ИК-спектров, ν , см^{-1}
I	1294-1078 (C-O-C); 1630 (C=N); 3440-3380, 1800-1690 (N-H)
II	1288-1072 (C-O-C); 1600 (C=N); 3430-3378, 1738-1636 (N-H)
III	1240-1072 (C-O-C); 1642 (C=N); 3450-3385, 1804-1798 (N-H)
IV	1240-1090 (C-O-C); 1642 (C=N); 3472-3250, 1780-1696 (N-H)
V	1240-1072 (C-O-C); 1642 (C=N); 3472-3394, 1730-1650 (N-H)
VI	1240-1090 (C-O-C); 1642 (C=N); 3400-3244, 1810-1696 (N-H)
VII	1246-1072 (C-O-C); 1648 (C=N); 3430-3394, 1738-1650 (N-H)
VIII	1246-1072 (C-O-C); 1648 (C=N); 3430-3394, 1762-1690 (N-H)

Таблица 1

Некоторые физические характеристики гидрохлоридов имидатов *m*-феноксibenзойной кислоты общей формулы



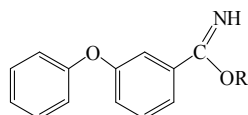
Соединение	Выход, %	T _{пл} , °С	T _{раз} , °С
I	94	122–125	329
II	80	130–131	322
III	95	135–137	320
IV	97	102–105	316
V	99	126–128	312
VI	88	148–150	307
VII	80	75-77	310
VIII	81	88-90	328

Этилимидат м-феноксибензойной кислоты (IX). В трехгорлый реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 5 г (0,018 моль) гидрохлорида этилимидата МФБК (I) в абсолютном диоксане. Затем при перемешивании и охлаждении ледяной баней по каплям прибавляют 2,02 г (0,02 моль) триэтиламина, растворенного в диоксане. Далее смесь перемешивают при комнатной температуре 1,5–2 часа. Гидрохлорид триэтиламина отделяют на фильтре, из фильтрата отгоняют растворитель сначала атмосферной перегонкой, а затем в вакууме. По мере удаления растворителя реакционная масса кристаллизуется. Полученное вещество перекристаллизовывали из абсолютного бензола. Выход – 83 %.

Свободные имидаты м-феноксибензойной кислоты IX–XVI получены аналогично.

Таблица 3

Некоторые физические характеристики имидатов м-феноксибензойной кислоты общей формулы



Соединение	Выход, %	T _{пл} , °C
IX	83	130–131
X	80	132–133
XI	82	131–132
XII	85	113–114
XIII	81	133–134
XIV	84	132–133
XV	85	130–131
XVI	84	130–131

Таблица 4

Параметры ЯМР¹Н, ИК-спектров синтезированных имидатов м-феноксибензойной кислоты

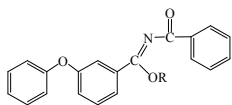
Соединение	Сигналы спектров ЯМР ¹ Н, δ, м. д., ИК-спектров, ν, см ⁻¹
IX	1,158 т (3Н, CH ₃), 1,798 м (2Н, CH ₂), 6,928-7,452 м (9Н, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄), 6,193 с (1Н, NH). 1240-1072 (C-O-C); 1630 (C=N); 3440-3380, 1738-1696 (N-H)
X	0,896 т (3Н, CH ₃), 1,065-1,206 м, (2Н, CH ₂ CH ₃), 1,726-1,879 м (2Н, CH ₂ CH ₂), 6,935-7,457 м (9Н, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄), 6,022 с (1Н, NH). 1294-1078 (C-O-C); 1600 (C=N); 3430-3378, 1810-1650 (N-H)

Окончание табл. 4

Соединение	Сигналы спектров ЯМР ¹ Н, δ, м. д., ИК-спектров, ν, см ⁻¹
XI	1,087 м (6Н, 2CH ₃), 3,90 м (1Н, CH), 6,894-7,213 м (9Н, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄), 6,186 с (1Н, NH). 1240-1090 (C-O-C); 1642 (C=N); 3450-3385, 1780-1690 (N-H)
XII	1,046 м (3Н, CH ₃), 1,188-1,464 м (6Н, (CH ₂) ₃), 6,991-7,461 м (9Н, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄), 6,192 с (1Н, NH). 1246-1072 (C-O-C); 1642 (C=N); 3472-3250, 1730-1636 (N-H)
XIII	0,987 т (3Н, CH ₃), 1,049 д (3Н, CH ₃), 1,532 м (2Н, CH ₂), 3,92 м (1Н, CH), 6,931-7,454 м (9Н, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄), 6,158 с (1Н, NH). 1240-1072 (C-O-C); 1642 (C=N); 3472-3394, 1738-1696 (N-H)
XIV	1,103 м (6Н, 2CH ₃), 1,478 м (2Н, CH ₂), 3,84 м (1Н, CH), 6,928-7,452 м (9Н, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄), 6,182 с (1Н, NH). 1288-1072 (C-O-C); 1642 (C=N); 3400-3244, 1800-1690 (N-H)
XV	0,813-0,897 м (9Н, 3CH ₃), 6,928-7,457 м (9Н, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄), 6,200 с (1Н, NH). 1246-1072 (C-O-C); 1648 (C=N); 3430-3394, 1762-1650 (N-H)
XVI	1,998 м (2Н, CH ₂), 6,865-7,979 м (9Н, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄), 6,203 с (1Н, NH). 1240-1090 (C-O-C); 1648 (C=N); 3430-3394, 1804-1798 (N-H)

N-замещенный этилимидат м-феноксибензойной кислоты (XVII). В четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 5,9 г (0,021 моль) гидрохлорида этилимидата МФБК (I), растворенного в абсолютном диоксане. Затем при перемешивании и охлаждении ледяной баней по каплям прибавляют 4,25 г (0,042 моль) триэтиламина в диоксане, а потом прикапывают 3 г (0,021 моль) хлористого бензоила в диоксане. Далее смесь перемешивают 30 мин при комнатной температуре и затем прогревают при 60–65 °C в течение 2 часов. После этого реакционную массу оставляют при комнатной температуре на 12 часов. Гидрохлорид триэтиламина отделяют на фильтре, из фильтрата отгоняют растворитель сначала атмосферной перегонкой, а затем в вакууме. По мере удаления растворителя реакционная масса кристаллизуется. Полученное вещество перекристаллизовывали из абсолютного четыреххлористого углерода. Выход – 94 %.

Таблица 5
Некоторые физические характеристики
N-замещенных имидатов м-феноксibenзойной
кислоты общей формулы



Соединение	Выход, %	T _{пл} , °C
XVII	90	129–131
XVIII	85	130–131
XIX	86	130–131
XX	90	112–113
XXI	89	130–131
XXII	85	130–131
XXIII	85	128–130
XIV	87	129–130

Yu. V. Popov, T. K. Korchagina, M. V. Smirnova

SYNTHESIS AND REACTIONS OF IMIDATE HYDROCHLORIDES OF M-PHENOXYBENZOIC ACID

Volgograd State Technical University

Abstract. The interaction of m-phenoxybenzotrile with different alcohols in presence of hydrogen chloride has been carried out. Unsubstituted and N-substituted imidates have been obtained on basis of m-phenoxybenzoic acid hydrochlorides.

Keywords: m-phenoxybenzoic acid, m-phenoxybenzotrile, the Pinner reaction, imidate hydrochloride, N-substituted imidates.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мельников, Н. Н. Пестициды. Химия, технология, применение. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
2. Зильберман, Е. Н. Реакции нитрилов. – М.: Химия, 1972. – 448 с.
3. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК-, и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 265 с.
4. Пат. № 4436669, США/ Itho et al. Preparation of aromatic/aliphatic nitriles. опубли. 1984.

УДК 547-318+546.183-325

А. И. Рахимов, Е. А. Пугачева

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ АМИДОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ СЕРЫ И СЕЛЕНОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Показано влияние серы, селена и селеносодержащих производных пентакоординированного фосфора.

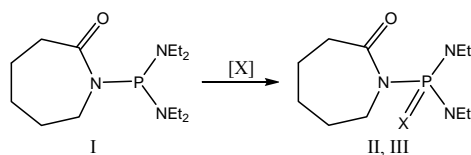
Ключевые слова: сера, селен, производные фосфора

Фосфорсодержащие соединения находят широкое применение для получения комплексов переходных металлов [1, 2], как стабилизаторы полимеров [3], антипирены, эффективные препараты с широким спектром биологической активности [4, 5]. Сочетание липофильных свойств фосфорорганических соединений со специфической биологической активностью делает фосфорселеносодержащие соединения перспективными [6].

Соединения P (III) способны окисляться до соответствующих фосфатов. Легкость протекания реакции окисления зависит от нуклеофильности фосфорорганических соединений и увеличивается от P(OR)₃ к P(NR)₃ [7].

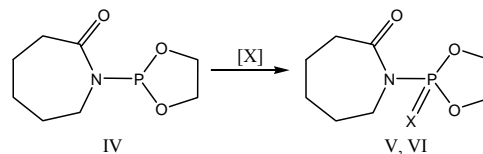
Нами были изучены реакции окисления N-фосфорилированных производных ε-капролактама серой и селеном. Триамидофосфит (I) присоединяет серу и селен по атому фосфора за 6 часов с образованием соответствующего соединения пятивалентного фосфора (II, III).

Реакцию проводят в безводном бензоле при комнатной температуре. Триамидофосфаты (II, III) выделяли колоночной хроматографией.



X = S (II), Se (III)

Введение диоксафосфоланового фрагмента по атому азота ε-капролактама (фосфит IV) затрудняет процесс образования тиопроизводных пятивалентного фосфора (рис. 1). Селенирование также идет с меньшей скоростью (рис. 2).



X = S (V), Se (VI)

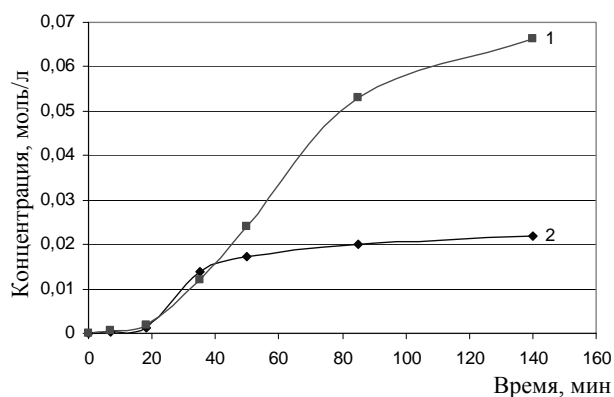


Рис. 1. Кинетические кривые образования продуктов N-Бис(диэтиламино)фосфотионил-2-оксоазепана (II) и 2-(2'-оксоазепанил)-2-тиоксо-1,3,2-диоксафосфола (V)

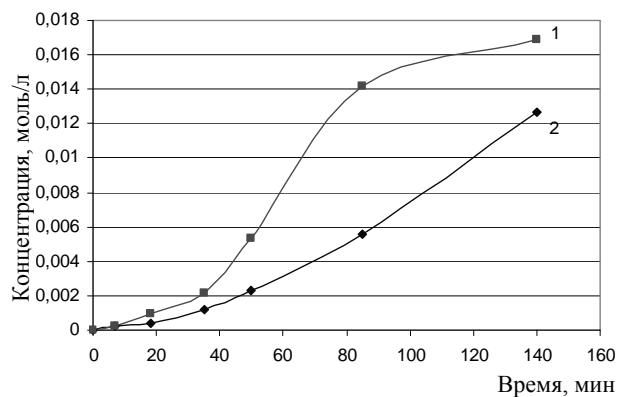


Рис. 2. Кинетические кривые образования продуктов N-Бис(диэтиламино)фосфоселенил-2-оксоазепана (III) и 2-(2'-оксоазепанил)-2-селеноксо-1,3,2-диоксафосфола (VI)

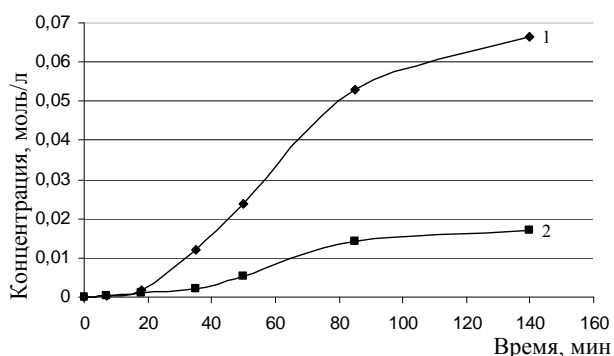


Рис. 3. Кинетические кривые образования продуктов N-Бис(диэтиламино)фосфотионил-2-оксоазепана (II) и N-Бис(диэтиламино)фосфоселенил-2-оксоазепана (III)

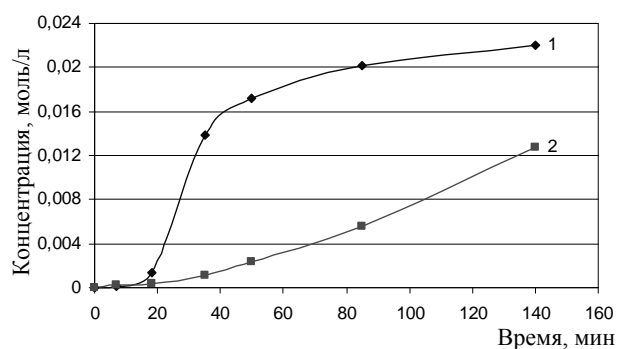


Рис. 4. Кинетические кривые образования продуктов 2-(2'-оксоазепанил)-2-тиоксо-1,3,2-диоксафосфола (V) и 2-(2'-оксоазепанил)-2-селеноксо-1,3,2-диоксафосфола (VI)

Снижение скорости реакции наблюдается при переходе от серы к селену (рис. 3, 4), что связано с возрастанием металлических свойств последнего.

Тионфосфат (V) и селенонфосфат (VI) выделяли на колонке с силикагелем, элюируя продукт системой бензол-диоксан 100:1. Кон-

троль за реакциями осуществляли методами ТСХ и ЯМР ³¹P, ¹H.

Было изучено влияние температуры на протекание вышеописанных реакций. Увеличение температуры реакции до 45 °С (см. табл.) приводит к увеличению выхода тион- и селенонфосфатов до 81,5–97,3 %.

Зависимость выхода тион- и селенонфосфатов от температуры

Соединение	Формула	Температура реакции, °С	Выход, %	t _{пл}	n _D ²⁰
II		15 °С	84,6	—	1,5055
		25 °С	95,1		
		45 °С	97,3		
III		15 °С	58,7	—	1,5240
		25 °С	74,6		
		45 °С	83,9		
V		15 °С	79,9	83–84 °С бел. крист.	—
		25 °С	83,3		
		45 °С	86,6		
VI		15 °С	53,1	87–89 °С бел. крист.	—
		25 °С	71		
		45 °С	81,5		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H соединений в CDCl_3 записаны на приборе "Varian Mercury-300" на частоте 300 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан. ^{31}P -спектры ЯМР соединений в CDCl_3 записаны на приборе "Varian Mercury-300" на частоте 121 МГц, относительно внешнего стандарта – 85 % фосфорной кислоты.

Адсорбционное хроматографирование на колонке соединений (II, III) осуществляли на силикагеле L 100–250 мкм, соединений (V, VI) – на оксиде алюминия II степени активности. Анализ методом ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254 с использованием системы гексан-диоксан, 5:1 (А), гексан-диоксан, 100:1 (Б) бензол-диоксан, 10:1 (В), бензол-диоксан, 100:1 (Г).

Обнаружение пятен на пластинках проводили парами йода и прокаливанием при температуре 250–300 °С.

N-Бис(диэтиламино)фосфотионил-2-оксоазепана (II). К 3,6 г (0,017 моль) соединения (I) в 15 мл бензола добавляли 0,54 г (0,017 моль) серы. После завершения реакции избыток серы отфильтровывали, растворитель отгоняли, а тионфосфат (II) выделяли на колонке с оксидом алюминия, элюируя продукт системой (Б). Выход 5,2 г (95,1 %), n_D^{20} 1,5055; R_f 0,53 (А). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д.: 1,02 т (12Н, NCH_2CH_3), 1,28 к (2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,65 м (4Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2,46 т (COCH_2CH_2), 3,06 к (8Н, NCH_2CH_3), 3,76 т (2Н, NCH_2CH_2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3) δ_r , м. д.: 83,91 с. Найдено, %: С 52,36; Н 9,07; N 12,96; P 9,27 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{OPS}$. Вычислено, %: С 52,64; Н 9,47; N 13,15; P 9,70.

N-Бис(диэтиламино)фосфоселенил-2-оксоазепана (III). Аналогично синтезу соединения (II) из 3,6 г (0,017 моль) фосфита (I) в 15 мл бензола и 1,34 г селена получали селенонфосфат (III), который затем выделяли на колонке с оксидом алюминия, элюируя продукт системой (Б). Выход 4,6 г (74,6 %), n_D^{20} 1,5240; R_f 0,62 (А). Спектр ПМР аналогичен спектру соединения (II). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3) δ_r , м. д.: 86,89 с. Найдено, %: С 45,17; Н 7,96; N 12,07; P 8,21 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{OPSe}$. Вычислено, %: С 45,90; Н 8,25; N 11,47; P 8,45.

2-(2'-оксоазепанил)-2-тиоксо-1,3,2-диоксафосфолан (V). К 2,6 г (0,0125 моль) соединения (IV) в 10 мл бензола добавляли и 0,4 г (0,0125 моль) серы. После завершения реакции

избыток серы отфильтровывали, растворитель отгоняли, а тионфосфат (V) выделяли на колонке с силикагелем, элюируя продукт системой (Г). Выход 2,4 г (83,3 %), $T_{\text{пл}}$ 83–84 °С; R_f 0,71 (В). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д.: 1,71 с (6Н, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2,53 к (2Н, COCH_2CH_2), 3,93 к (2Н, NCH_2CH_2), 4,35 м (2Н, POCH_2CH_2), 4,54 м (2Н, POCH_2CH_2). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3) δ_r , м. д.: 89,52 с. Найдено, %: С 40,56; Н 5,84; N 6,17; P 12,93 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{PS}$. Вычислено, %: С 40,85; Н 6,00; N 5,95; P 13,17.

2-(2'-оксоазепанил)-2-селеноксо-1,3,2-диоксафосфолан (VI). Аналогично синтезу соединения (V) из 2,6 г (0,0125 моль) фосфита (IV) в 10 мл бензола и 1 г (0,0125 моль) селена получали селенонфосфат (VI), который затем выделяли на колонке с силикагелем, элюируя продукт системой (Г). Выход 2,5 г (71 %), $T_{\text{пл}}$ 87–89 °С; R_f 0,64 (В). Спектр ЯМР ^1H аналогичен спектру соединения (V). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3) δ_r , м. д.: 93,7 с. Найдено, %: С 36,56; Н 5,41; N 5,23; P 10,17 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{PSe}$. Вычислено, %: С 34,06; Н 5,00; N 4,96; P 10,98.

Таким образом, выявлено влияние элементов 6 группы таблицы Д. И. Менделеева серы и селена, и строения фосфита на образование серо- и селеносодержащих производных пятивалентного фосфора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Забиров, Н. Г. N-Фосфорилированные амиды и тиоамиды / Н. Г. Забиров, Ф. М. Шамсеев, Р. А. Черкасов // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – № 10. – С. 2189–2219.
2. Кабачник, М. И. Фосфорорганические комплексоны / М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Н. М. Дятлова и др. // Успехи химии. – 1974. – Т. 43. – № 9. – С. 1554–1574.
3. Бесишапошникова, В. И. Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру, свойства и пиролиз ПАН волокна // Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – № 2. – С. 67–70.
4. Нифантьев, Э. Е. Обзор монографий и обзоров по химии фосфорорганических соединений / Э. Е. Нифантьев, Т. С. Кухарева. – М.: Наука, 1989. – 135 с.
5. Косыхова, Л. Синтез и противоопухолевая активность несимметричных триамидов фосфорной кислоты / Л. Косыхова, А. Палайма, З. Стумбриячюте // Химико-фармацевтический журнал. – 2000. – Т. 34. – № 10. – С. 12–14.
6. Ратушная, Е. В. Антибактериальная активность селеноорганических соединений / Е. В. Ратушная, Ю. И. Кирова, М. А. Сучков и др. // Химико-фармацевтический журнал. – 2002. – Т. 36. – № 12. – С. 16–17.
7. Рахимов, А. И. Синтез и свойства фосфорсодержащих производных азапама / А. И. Рахимов, Е. А. Пугачева // Advanced Science of Organic Chemistry: abstracts of International Symposium– Судак (Украина), 2006. – С. 137.

A. I. Rakhimov, E. A. Pugacheva

SPECIFICITY OF OXIDATION OF PHOSPHOROUS ACID AMIDES WITH SULPHUR AND SELENIUM

Volgograd State Technical University

Abstract. The influence of sulphur-, selenium contained compounds on oxidation process of phosphorous acid amides has been shown.

Keywords: sulphur, selenium, compounds of phosphorus

УДК 546.183 + 547.422.22

С. Б. Зотов, О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, Е. А. Метлякова
ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ ГЛИКОЛЯМИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: zotov_sb@vstu.ru

Исследованы продукты перэтерификации диметилфосфита этиленгликолем в различных соотношениях реагентов. Отмечено образование при этом 1,4-диоксана. Обсуждаются возможные причины кислотности полученных продуктов.

Ключевые слова: перэтерификация, диметилфосфит, диэтиленгликоль.

Продолжая исследования механизма реакции перэтерификации диметилфосфита (ДМФ) гликолями [1], с целью установления условий образования кислых дифосфитов линейного характера и возможности выделения и идентификации легкокипящих продуктов, мы ввели ряд изменений в методику перэтерификации [1]. При сохранении температурного интервала реакции (130–150 °С) исключили вакуумирование реакционной массы, осуществили отгон расчетного количества метанола при атмосферном давлении в вышеприведенном

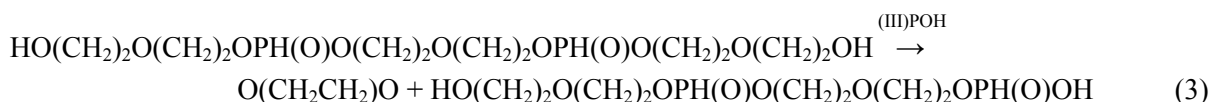


В результате изменений условий синтеза, процесс перэтерификации удалось провести за 1–2 часа. Во всех случаях количество выделенного спирта соответствовало расчетному. Температура паров изменялась в пределах от 62 до 112 °С, что указывало на возможность отгонки более высококипящих, чем метанол, компонентов. Это же явление наблюдалось и при перэтерификации в эквимолекулярных соотношениях реагентов. Повторным фракционированием отгона выделено 90–95 % масс. ме-

температурном интервале и изменили соотношение реагентов. Вместо эквимолекулярного соотношения использовали соотношение ДМФ : диэтиленгликоль (ДЭГ) 2:1, причем процесс осуществляли в условиях, близких к условиям перэтерификации кислых метилфосфинитов и кислых этил- и фенилфосфинитов гликолями [2, 3], добавляя гликоль к нагретому до 130–150 °С ДМФ с одновременным отгоном выделяющегося метанола, что должно способствовать протеканию реакции в сторону образования линейных кислых дифосфитов по реакции:

танола и 5–10 % масс. 1,4-диоксана. Известно [4], что 1,4-диоксан смещает таутомерное равновесие диметилфосфита в сторону трехвалентной формы.

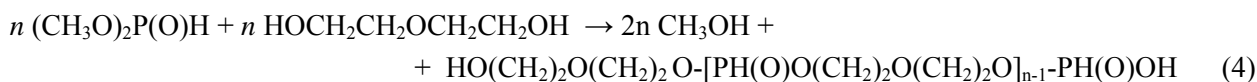
Это смещение с образованием кислотной группировки (III)РОН в свою очередь может способствовать как протеканию процесса дегидратации диэтиленгликоля (2), так и, что более вероятно, перегруппировке замещенного диэтиленгликольдифосфита в моноокислый дифосфит и 1,4-диоксан (3):



и сопровождаться ростом кислотности реакционной массы, что и подтверждается данными потенциометрического титрования [1]. Однако рост кислотности может быть обусловлен, наряду с вышеуказанными процессами, протеканием гидролиза или термического разложения ДМФ до кислого монозамещенного фосфита. Для оценки вклада последних реакций в рост кислотного числа, параллельно основному опыту ставили "глухой" опыт. В ту же баню помещали колбу, в которую загружали равное количество ДМФ и выдерживали ее в течение перэтерификации. По завершению процесса перэтерификации определяли кислотное число в реакционной массе и в "глухом" опыте. Мно-

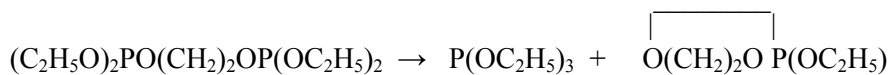
гократные опыты показали, что показатели ДМФ не изменялись в "глухом" опыте не только в наших условиях перэтерификации (1–2 час; 130–150 °С), но и при более жестких, ранее использовавшихся условиях (5 час; 130–160 °С, вакуумирование). Константы ДМФ после "глухого" опыта были идентичны константам исходного ДМФ.

Таким образом, можно констатировать, что рост кислотности является исключительно результатом реакции ДМФ и ДЭГ с преимущественным образованием по схеме (4) олигомеров несимметричного моноокислого диэтиленгликольдифосфита [1]. Подобная схема постулирована рядом авторов [5]:



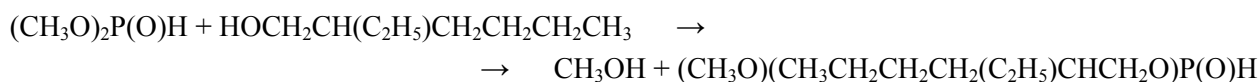
Наши попытки выделения индивидуального продукта в вакууме 5–8 мм рт. ст. были безуспешны. Аналогичные попытки выделения чистых продуктов перегонкой (при $n = 0$) даже при глубоком вакууме приводили к вторичным процессам конденсаций [6]. Проведение переэтерификации при избытке ДМФ по схеме (I) должно было благоприятствовать образованию линейных вторичных дифосфитов, содержащих вместо фрагмента (III)P-OH группу (III)P-OSn₃ и кипящих, как правило, при более низких температурах. При попытке выделить в вакууме 5–8 мм рт. ст. ожидаемый ди(метил)-диэтиленгликольдифосфит при подъеме температуры в бане до 160–170 °С наблюдалось выделение фракции 50–80 °С и образование в кубе высоковязкого, почти бесцветного продукта. Повтор-

ной перегонкой фракции в вакууме получен продукт с $T_{\text{кип}} 51\text{--}53 \text{ }^\circ\text{C}/ 5\text{--}6 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} 1,4035$, $d_4^{20} 1,1944$, ИК- и ПМР-спектры которого аналогичны исходному ДМФ. Количество выделенного ДМФ во всех случаях составляло около половины от загруженного на переэтерификацию исходного ДМФ. Этот факт может быть следствием двух альтернатив: либо из 2-х молей ДМФ только один вступал в реакцию, а второй возвращался в неизменном виде, либо полученный вторичный ди(метил)-диэтиленгликольдифосфит в условиях перегонки подвергается перегруппировке, аналогичной с обнаруженной А. Н. Пудовиком [7, с. 179] перегруппировке полных эфиров алкилендифосфитов, протекающей уже при комнатной температуре:



С целью получения более низкокипящего дифосфита мы попытались синтезировать ди(метил)этиленгликольдифосфит из ДМФ и этиленгликоля (ЭГ) в условиях, аналогичных синтезу ди(метил) диэтиленгликольдифосфита (I). При вакуум-перегонке полученного продукта в условиях перегонки его аналога, во всех случаях был также выделен ДМФ в количествах, составляющих примерно половину от загружаемого на переэтерификацию, а состав кубового остатка был идентичен продукту, полу-

ченному при переэтерификации в эквимолекулярном соотношении ДМФ и соответствующего гликоля. Такие результаты не позволяли установить, какой из обсуждаемых альтернативных путей ведет к данному результату. Для получения определенного ответа нами в реакцию переэтерификации введен вместо ДМФ его аналог метил(2-этилгексил)фосфит, полученный частичной переэтерификацией ДМФ 2-этилгексанолом в условиях, описанных для получения метилалкилфосфитов [4]:



Полученный метил(2-этилгексил)фосфит был введен в реакцию с ЭГ в мольном соотношении 2:1 по схеме:



Ожидалось, что в случае протекания перегруппировки в условиях вакуум-перегонки из моля указанного продукта должно выделиться 0,5 моля ди(2-этилгексил)фосфита. В случае отсутствия перегруппировки будет получена примерно половина не прореагировавшего исходного метил(2-этилгексил)фосфита, наряду с ди(2-этилгексил)фосфитом, образовавшимся при частичном диспропорционировании смешанного фосфита в симметричные. Для оценки

возможного вклада диспропорционирования была проведена выдержка метил(2-этилгексил)фосфита в условиях, аналогичных условиям переэтерификации. Установлено, что степень диспропорционирования метил(2-этилгексил)фосфита в условиях переэтерификации и последующей вакуум-перегонки не превышает 15 %. Результатом переэтерификации метил(2-этилгексил)фосфита действием ЭГ явилось выделение метанола в количестве ~ 0,5 моля на

1 моль загруженного фосфита. Вакуум-перегонкой полученной реакционной массы выделено ~ 0,5 моля метил(2-этилгексил)фосфита с константами идентичными исходному продукту.

Таким образом, установлено, что в изученных нами условиях переэтерификация протекает преимущественно только по одной гидроксильной группе гликоля, независимо от избытка ДМФ.

Полученный результат согласуется с установленными ранее фактами [6, 8], что взаимодействие эквимолекулярных количеств диалкилфосфита и гликоля можно остановить на стадии получения алкилоксиалкилфосфита. Для этого необходим мягкий режим переэтерификации, близкий к использованному нами, недопустимо энергичное нагревание или выдерживание реакционной массы в вакууме. Перегонка, в том числе глубоковакуумная, сопровождается протеканием процессов конденсации [6]. При этом, в случае метилоксиэтилфосфита, на первом этапе за счет внутримолекулярной переэтерификации образуется пятичленный циклический эфир, выделенный высоковакуумной перегонкой, который при хранении быстро полимеризуется [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрометре "Specord M82". ЯМР ^1H спектры снимали на приборе "Tesla BS-567A" с рабочей частотой 100 МГц, внутренний стандарт – ГМДС.

Исходный диметилфосфит (ТУ 6.36.576344-6-88), диэтиленгликоль, этиленгликоль и 2-этилгексанол технический предварительно перегоняли. Отбирали фракцию ДМФ с $T_{\text{кип}}$ 56–58 °С (10 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4035. ДЭГ – фракция с $T_{\text{кип}}$ 133 °С (14 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,4472. ЭГ – фракция с $T_{\text{кип}}$ 109 (25 мм рт. ст.) n_D^{20} 1,4319. 2-этилгексанол $T_{\text{кип}}$ 62 °С (12 мм рт. ст.) n_D^{20} 1,4315.

Методика переэтерификации. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой, системой отгона, включающей форштос с термометром, прямой холодильником с алонжем и приемником, загружали 55 г (0,5 моль) ДМФ. Колбу помещали в нагретую до 130 °С глицериновую баню и при включенной мешалке по каплям добавляли 26,53 г (0,25 моль) ДЭГ. В этой же бане помещали колбу, снабженную обратным холодильником, содержащую 55 г (0,5 моль) ДМФ ("глухой" опыт), в которую не добавляли других реагентов. Температура в колбах поддерживалась в пределах 130–150 °С. Скорость прикапывания поддерживали примерно равной скорости отгона метанола. Температура в парах колебалась от 62–64 до 112 °С. Общее ко-

личество отгона практически соответствовало расчетному по метанолу и составило 19–21 мл (0,45–0,5 моль). Реакционную массу отбирали на анализы, а остаток перегоняли в вакууме 5–8 мм рт. ст., собирая фракцию в интервале 50–100 °С. Повторной перегонкой фракции получено 22 г (~0,25 моль) ДМФ с константами, отвечающими исходному ДМФ. Содержимое кубы – бесцветная, высоковязкая при комнатной температуре жидкость, растворимая в воде, спиртах, диметилформамиде. По данным ИК-, ЯМР P^{31} и ПМР- спектров содержимое кубы идентично данным, полученным при переэтерификации в эквимолекулярном соотношении реагентов.

Заменив ДЭГ на ЭГ и проведя переэтерификацию ДМФ и последующую вакуум-перегонку продукта в вышеописанных условиях, получили 22 г (0,25 моль) ДМФ с константами, отвечающими исходному ДМФ. Содержимое кубы оказалось идентичным кубовым, полученным при переэтерификации ДМФ в эквимолекулярном соотношении с ЭГ. Исследования состава кубовых продолжают.

Метил(2-этилгексил)фосфит. К 44 г (0,4 моль) ДМФ в описанных условиях по каплям добавляли 52,08 г (0,4 моль) 2-этилгексанола, соизмеряя скорость прикапывания со скоростью отгона метанола. В отгоне получено 10,3 г (13 мл, 0,32 моль) метанола. Вакуум-перегонкой остатка получено три фракции и кубовые. Повторной перегонкой 1-ой фракции выделен ДМФ (12г, 0,11 моль). 2-ая фракция – 22,2 г метил(2-этилгексил)фосфита с $T_{\text{кип}}$ 115–117 °С при 8 мм рт. ст. n_D^{20} 1,4290. Выход 26,7 % от теории или 36,7 % на использованный ДМФ. Повторная перегонка метил(2-этилгексил)фосфита дала чистый продукт с $T_{\text{кип}}$ 110 °С при 3 мм рт. ст. n_D^{20} 1,4280. d_4^{20} 0,9768. Найдено, %: P 14,78; 14,84. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{PO}_3$. Вычислено, %: P 14,90. $\text{MR}_{\text{Днайл}}$ 54,673; $\text{MR}_{\text{Двыч}}$ 54,794. ИК-спектр, см^{-1} : 1260 (P=O), дублет при 2380 и 2425 (P-H), 1196 (P-O-CH₃), ЯМР ^1H спектры – протоны метоксигрупп, связанных с фосфором δ 3,68, 3,73 и 3,78.

3-я фракция – 20,3 г ди(2-этилгексил)фосфит с $T_{\text{кип}}$ 150 °С/ 3 мм рт. ст. n_D^{20} 1,4420. Лит. данные [9 с. 364] $T_{\text{кип}}$ 174 °С при 7 мм рт. ст. n_{D4}^{20} 1,4425; n_{D4}^{20} 1,4416.

Переэтерификация метил(2-этилгексил)фосфита. Переэтерификацией 18,7г (0,09 моль) метил(2-этилгексил)фосфита действием 2,8 г (0,045 моль) ЭГ в вышеприведенных условиях получено 0,98г отгона (~95 % метанола) с $T_{\text{кип}}$ 62–64 °С, n_D^{20} 1,3340. Вакуум-перегонкой реакционной массы при 6–8 мм рт. ст. выделено две фракции и кубовые. Повторной перегонкой первой фракции получено 4,3 г метил(2-этилгексил)фосфита с $T_{\text{кип}}$ 113–115 °С при

7 мм рт. ст. n_D^{20} 1,4280. Вторая фракция при повторной перегонке оказалась ди(2-этилгексил)фосфитом с $T_{кип}$ 175 °С при 7 мм рт. ст. n_D^{20} 1,4420. Кубовые – вязкий слабожелтый продукт по составу близкий неопisanному оксиэтил(2-этилгексил)фосфиту, выделение и идентификация которого затруднены из-за его неустойчивости в условиях вакуум-перегонки, аналогично другим оксиалкил(алкил)фосфитам [6].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тужиков, О. И. Переэтерификация диметилфосфита диэтиленгликолем // Альманах–2006. Междунар. акад. авт. науч. открытий и изобретений / О. И. Тужиков, С. Б. Зотов, Е. А. Метлякова, и др. – Волгоград.: Изд-во Волгоградского гос. ун-та. – 2006. – С. 112–118.
2. Петров, К. А. Переэтерификация моноэтилового эфира метилфосфинистой кислоты гликолями / К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Р. Г. Гольцова // Журнал общей химии. – 1961. – Т. 31. – С. 2370–2373.
3. Пудовик, А. Н. Переэтерификация моноэтилового эфира этил- и фенилфосфинистых кислот гликолями /

А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик // Журнал общей химии. – 1966. – Т. 36. – С. 1658–1662.

4. Имаев, М. Г. Переэтерификация диметилфосфита алифатическими спиртами / М. Г. Имаев, В. Г. Масленников, В. М. Горина, О. С. Крашенинникова // Журнал общей химии. – 1965. – Т. 35. – С. 75–77.

5. Петров, К. А. Переэтерификация фосфитов и фосфинитов одноатомными и многоатомными спиртами и фенолами / К. А. Петров, Р. Г. Гольцова // Успехи химии. – 1966. – Т. 35. Вып. 8. – С. 1477–1494.

6. Нифантьев, Э. Е. Синтез и химические свойства алкилоксиалкилфосфитов / Э. Е. Нифантьев, А. И. Завалишина, И. С. Насоновский, И. В. Комлев // Журнал общей химии. – 1968. – Т. 38. – С. 2538–2542.

7. Пурдела, Д. Химия органических соединений фосфора: пер. с рум./ Д. Пурдела, Р. Вылчану; под ред. М. И. Кабачника. – М.: Химия, 1972. – 752 с.

8. Нифантьев, Э. Е. К вопросу о строении этиленфосфита / Э. Е. Нифантьев, И. С. Насоновский // Журнал общей химии. – 1969. – Т. 39. – С. 1948–1951.

9. Цветков, Е. Н. Методы синтеза и анализа диалкилфосфитов и их аналогов // Реакции и методы исследования органических соединений / Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник. Кн. 13. – М.: Химия. – 1964. – С. 267–427.

S. B. Zotov, O. I. Tuzhikov, T. V. Chochlova, E. A. Metlyakova
INTERESTERIFICATION OF DIALKYLPHOSPHITES WITH GLYCOLS.
 Volgograd State Technical University

Abstract. Products of interesterification of dimethylphosphite with diethyleneglycol at different ratio of reagents have been studied. The formation of 1,4-dioxane has been noticed. Reasons of acidity of obtained products have been discussed.

Keywords: interesterification, dimethylphosphite, diethyleneglycol.

УДК 547.241.298.2.057

В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. М. Юхно
ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ИМИДАТОВ
 Волгоградский государственный технический университет
 E-mail: tons@vstu.ru

Представлены результаты по изучению фунгицидной активности фосфорилированных имидатов. Обсуждается влияние заместителей в иминогруппе, а также удаления имидатной группы от фосфорильной на вид и величину фунгицидной активности.

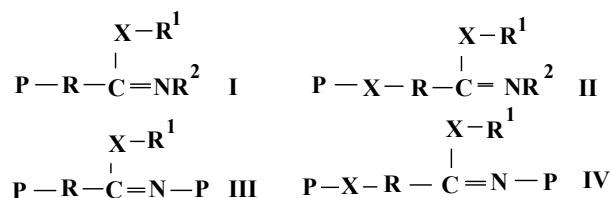
Ключевые слова: фунгицидная активность, фосфорилированные имидаты

Известно [1–3], что фунгициды составляют одну из важнейших групп пестицидов и особенно широко применяются для защиты сельскохозяйственных культур от болезней. Используются они также в качестве протравителей семян, антисептических и противогрибковых средств. В последнее время все большее значение приобретают фосфорорганические фунгициды (главным образом производные тиофосфорной и дитиофосфорной кислот). Главное их отличительное свойство состоит в способности передвигаться по сосудистой системе растений, что позволяет не только предотвращать болезни, но и искоренять инфекцию, глубоко проникающую в растительную ткань. Исследования по изысканию новых фосфорорганических фунгицидов и изучению их механизма действия являются актуальными и интенсивно проводятся ведущими производителями пестицидов.

С конца 60-х годов XX в. на кафедре технологии органического и нефтехимического синтеза (ТОНС) ведутся плодотворные исследования в химии фосфорилированных имидатов и гидроксимидаатов [4]. Параллельно в специализированных организациях проводились испытания на различные виды пестицидной и микробиологической активности синтезированных на кафедре соединений. Было обследовано более 500 соединений, что позволило выявить ряд веществ с различными видами биологической активности, которые представляют практический интерес, а также установить некоторые связи биологической активности со структурой. В данной публикации представлены результаты по изучению фунгицидной активности фосфорилированных имидатов.

Испытания на фунгицидную активность проведены в сотрудничестве со Щелковским филиалом ВНИИХСЗР с опытным заводом,

в испытательных лабораториях ВНИИХСЗР. Поиск новых фунгицидных препаратов проводился нами среди всех типов синтезированных фосфорилированных (производные фосфорной и фосфоновых кислот) замещенных и незамещенных имидатов (структуры I, III) и гидроксиимидатов (структуры II, IV):



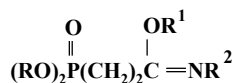
где Р – фосфорсодержащая группа; R и R¹ – углеводородный радикал, в том числе замещенный; R² – водород, галоген, углеводородный радикал или любой другой заместитель; X – кислород или сера.

При изыскании высокоактивных фунгицидов руководствовались существующими рекомендациями по разработке активных структур, а также данными компьютерного моделирования.

Фунгицидную активность определяли на мицелии грибов тест-объектов *Botrytis cinerea* (1), *Venturia inaequalis* (2), *Verticillium dahliae* (3), *Xanthomonas malvacearum* (4), *Aspergillus niger* (5), *Fusarium moniliforme* (6) (см. таблицу) по стандартным методикам; эталоном служили тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД), цинеб, каратан, фигон. Концентрация испытуемых веществ и эталонов 0,003 % по действующему веществу. Фунгицидная активность соединений в концентрациях 0,05–0,1 % по действующему веществу (д. в.) изучалась также на следующих заболеваниях овощных и сельскохозяйственных культур: мучнистой росе огурцов, фитофторозе томатов, стеблевой ржавчине пшеницы и серой гнили бобов.

Результаты проведенных испытаний показали, что фосфорилированные имидаты и гидроксиимидаты всех структурных типов (I–IV) обладают выраженной фунгицидной активностью, вид и сила которой во многом зависят от структуры соединений. Так называемые свободные имидаты и тиоимидаты (то есть когда R² водород, к примеру, соединение 1 в табл.)

Фунгицидная активность N-замещенных фосфорилированных пропаноимидатов



R	R ¹	R ²	% подавления роста мицелия грибов (1–6) от конц. 0,003 % по д. в.					
			1	2	3	4	5	6
i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	H	60	12	20	20	50	48
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SO ₂ C ₆ H ₅	50	16	40	0	18	44
i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	SO ₂ C ₆ H ₅	100	100	100	100	100	100
i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	SO ₂ C ₆ H ₅	63	64	16	20	33	38
C ₄ H ₉	CH ₃	C(S)NHC ₆ H ₅	50	50	60	50	30	47
i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	C(S)NHC ₆ H ₅	72	71	35	25	43	43
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C(O)NHC ₂ H ₅	70	47	70	40	53	54
i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C(O)NHC ₆ H ₄ Cl-n	70	53	50	50	47	45
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C(O)NHC ₆ H ₄ Cl-n	67	59	65	40	7	54
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	P(O)(OC ₄ H ₉ -i) ₂	54	33	17	26	26	40
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	P(O)(OC ₆ H ₅) ₂	67	12	70	30	27	33
C ₄ H ₉	CH ₃	CH(OH)CCl ₃	72	40	30	33	21	41
i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH(OH)CCl ₃	72	20	30	33	17	16
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	Si(CH ₃) ₃	64	50	14	12	50	28
i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	OCH ₃	70	35	70	40	27	39
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C(O)C ₂ H ₅	58	40	14	20	40	34
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C(O)Ad	50	35	38	38	45	43
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C(O)C ₆ H ₄ Cl-n	72	28	57	12	28	43

проявляют, как правило, фунгицидную активность средней силы и подавляют рост мицелия исследуемых грибов (1–6) в среднем на 25–60 %. Интересно отметить, что значительно меньшей активностью обладают фосфорилированные нитрилы, являющиеся исходными, для получения имидатов.

Известно [1], что среди производных фосфорной и фосфоновых кислот имеются такие группы высокоактивных пестицидов, как инсектициды, акарициды и нематоциды. Соединения этих классов, как правило, высокотоксичны для млекопитающих, а также характеризуются низкой фунгицидной активностью. Алифатические и ароматические производные имидовых кислот (имидаты), как показали испытания обладают низкой фунгицидной активностью. Полученные данные свидетельствуют, что основным условием для проявления фунгитоксичности является присутствие в структуре фосфорсодержащей группы и имидатной – $C(=NR^2)OR^1$, (желательно с заместителем R^2 , повышающим активность). Замена алкокси-группы OR^1 на аминогруппы (то есть переход к амидинам) приводит к значительному снижению фунгицидного действия.

N-замещенные фосфорилированные тиоимидаты по силе фунгицидной активности несколько уступают соответствующим имидатам, но обладают более сильными бактерицидными свойствами. Интересно также отметить, что полученные экспериментальные результаты по изучению фунгицидной активности исследуемых соединений, как правило, хорошо согласуются с данными компьютерного прогнозирования биологической активности, основанной на анализе взаимосвязей "структура-активность".

Высокоактивными фунгицидами являются соединения, у которых заместителем R^2 является фенилсульфонильная группа (например, соединения 2–4 в табл.), особенно содержащие у атомов фосфора и углерода группы изопропокси, изобутокси и бутокси. Замена фенилсульфонила на 2-нафтилсульфонил приводит к снижению фунгитоксичности.

Высокая активность выявлена и у соединений, содержащих карбамоильную (например, соединения 7–9) или тиокарбамоильную группы, (например, соединения 5–6), особенно соединения с группами этокси, изопропокси и бутокси у атомов фосфора и углерода. Введение хлора в *para*-положение бензольного кольца

фенилкарбамоильной группы приводит к повышению активности. Фенилтиокарбамоильные соединения обычно являются несколько более активными, чем их кислородные аналоги. Карбамоилсодержащие соединения также проявляют высокую активность в борьбе с фитотфторозом томатов: подавление болезни на 67–86 %.

Вещества с высокой активностью в отношении мицелия грибов (1–6), а также против болезней растений выявлены среди структур (I, II), содержащих фенилбензимидазольную группу, а также метокси- и триметилсилильную группу. Присутствие 1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтильного заместителя делает соединения активными в отношении мицелия грибов (1–4), а также против мучнистой росы огурцов, фитотфтороза томатов и серой гнили бобов. N-фосфорилированные соединения структуры (III, IV) являются активными прежде всего к *Botrytis cinerea* и против фитотфтороза томатов. Указанные соединения проявляют к тому же и высокую бактерицидную активность в отношении возбудителей опасных и особоопасных инфекций. N-ацилированные имидаты (структуры I, II), как правило, проявляют средней силы фунгицидную активность. Введение хлора и брома в заместители несколько усиливает фунгитоксичность. Среди ацилсодержащих соединений выявлены высокоактивные препараты, подавляющие болезни, особенно фитотфтороз томатов и серую гниль бобов.

Механизм действия изучаемых фунгицидов, по-видимому, заключается в подавлении синтеза липидов, входящих в клеточные мембраны вредоносных грибов. Следует также отметить, что токсикологические исследования показали, что испытуемые соединения (I–IV) относятся, как правило, к III или IV классам опасности (умеренноопасные и малоопасные вещества) и в этом плане являются перспективными для дальнейшего изучения и использования на практике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза фосфорилированных имидатов (I–IV) описаны нами в обзорной статье [5]. Замещенные фосфорилированные имидаты (I–IV) синтезированы нами на основе реакции свободных фосфорсодержащих имидатов с электрофильными реагентами (хлорангидридами карбоновых, сульфоновых, замещенных имидокарбоновых кислот, эфирохлорангидри-

дами кислот фосфора, триметилхлорсиланом, хлоралем, изоцианатами, изтиоцианатами), протекающих с замещением атома водорода в иминогруппе. Ниже приводится типичный пример синтеза замещенного фосфорилированного имида.

О,О-Диэтил-[3-(N-бензосульфониламино-3-этоксипропилфосфонат), (соединение 2, табл.). В реактор поместили 8,4 г (0,035 моль) О,О-диэтил-(3-имино-3-этоксипропилфосфоната, 50 мл осушенного свежеперегнанного диоксана, 3,9 г (0,038 моль) триэтиламина. При комнатной температуре и интенсивном перемешивании прибавляли по каплям 6,2 г (0,035 моль) бензолсульфохлорида в 10 мл диоксана. Смесь перемешивали в течение 1 часа при 40±50 °С. Выделившийся гидрохлорид триэтиламина отделили на фильтре, большую часть диоксана отогнали под вакуумом водоструйного насоса, остаток промыли петролейным эфиром (50 мл), растворили в этиловом спирте (20 мл) и далее фильтровали через слой угля. Растворители отгоняли под вакуумом. Получили 11,6 г О,О-диэтил-[3-(N-бензосульфониламино-3-этоксипропилфосфоната. Выход 87 %; n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,2129. M_{rD} 91,21; $M_{rD(выч.)}$ 90,92. Константы определяли после дополнительной очистки вещества методом колоночной адсорбционной хроматографии с использованием в качестве адсорбента силикагеля марки КСК, а в качестве элюента смеси изопропанола с диэтиловым эфиром в соотношении 1:2 (об.), ТСХ (силуфол), R_f 0,62 (элюент изобутанол). Найдено, %: С 47,94; Н 6,58; N 4,02; Р 8,30; S 8,72; $C_{15}H_{24}NO_6PS$. Вычислено, %: С 47,74; Н 6,38; N 3,71; Р 8, 21; S 8,49.

Ниже приводится методика испытаний соединений (I–IV) на фунгицидную активность.

Фунгицидную активность соединений (I–IV) по отношению к грибам (1–6, см. табл.) определяли на мицелии указанных выше грибов. Препараты растворяли в ацетоне и в стерильных условиях вводили в расплавленный картофельно-декстрозный агар, который далее разливали по чашкам Петри из расчета 20 мл среды на одну чашку. Эталон – ТМТД. Концентрация испытуемых веществ и ТМТД 0,03 % по

действующему веществу. Через 18–20 часов после разлива и застывания агаровую пластинку инокулировали кусочками мицелия, указанных выше грибов и выдерживали в течение 4–5 суток при температуре 22±25 °С. По истечении указанного срока определяли размер колоний указанных тестов, а затем по формуле Эббота определяли процент подавления мицелия грибов и бактерий по сравнению с эталоном

$$\% \text{ подавления} = \frac{a-c}{a} \cdot 100,$$

где a – рост мицелия грибов в контроле; c – рост мицелия грибов по препарату.

На основании данных, полученных по изучению фунгицидной активности, в заключении можно отметить следующее: как правило, все типы исследованных фосфорсодержащих имидагов (I–IV) обладают выраженным фунгицидным действием, причем некоторые препараты по своей активности не уступают признанным эталонам [6]. Фунгицидная активность имидагов (I–IV) обычно возрастает при удлинении радикалов углерода от C_1 до C_4 и введении хлор-, кремний-, серосодержащих заместителей в иминогруппу, а также удалении имидаговой группы от фосфорильной. Принимая во внимание выявленную высокую фунгицидную активность у ряда N-замещенных фосфорсодержащих имидагов, можно считать, что дальнейшие исследования по изысканию эффективных фунгицидов среди основных базовых активных структур (I–IV) перспективны.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мельников, Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – М.: Химия. – 1987. – 712 с.
2. Гольшин, Н. М. Фунгициды в сельском хозяйстве / Н. М. Гольшин. – М.: Колос. – 1982. – 271 с.
3. Марш, Р. Системные фунгициды / Р. Марш // пер. с англ. – М.: Мир. – 1975. – 304 с.
4. Шишкин, В. Е. Синтез и реакции С-фосфорилированных имидагов и фосфорилированных гидросимидагов. Дисс....д-ра хим. наук, 02.00.08/Казань. – КГУ, 1986. – 473 с.
5. Шишкин, В. Е. // Химия и технология элементарноорганических мономеров и полимерных материалов / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Б. И. Но, О. В. Анищенко. Сб. научн. трудов / ВолгГТУ – Волгоград, 2002. – С. 3–12.
6. Шишкин, В. Е. Бактерицидная и фунгицидная активности замещенных фосфорилированных имидагов и тиоимидагов // Научное химическое технологии / В. Е. Шишкин, Ю. М. Юхно, Е. В. Медников / Тезисы докладов XI Международной научно-технической конференции. Т. 1. – Самара, 2006. – С. 121.

V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, Yu. M. Ukhno
ANTI FUNGAL ACTIVITY OF PHOSPHORYLATED IMIDATES
Volgograd State Technical University

Abstract. The results in study of anti fungal activity of phosphorylated imidates have been shown. Effect of nature of substituents in imine group and distance between imido- and phosphoryl groups on type and strength of anti fungal activity has been discussed.

Keywords: anti fungal activity, phosphorylated imidates

УДК 547.534.2

И. Ю. Максименко, В. А. Козловцев, В. А. Навроцкий
**ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ
ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C₈**

Волгоградский государственный технический университет

В работе сформулированы основные положения о подборе катализатора изомерных превращений ароматических углеводородов C₈ в пара-ксилол. Сущность данного подхода заключается в создании двух резонансных состояний, приводящих к разрыву C-CH₃ связи в изомерах и ее стабилизации в молекуле пара-ксилола. Предполагается, что высокое содержание пара-ксилола достигается за счет возникновения в реакционной системе электромагнитных колебаний с частотой, приближающейся к частоте стабилизации CH₃ групп в пара-положении.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, частота колебания, изомеризация, гетерогенный катализ, пара-ксилол.

Мировой спрос на *n*-ксилол (86 %) значительно превышает спрос на его изомеры (C₈), образующиеся в основном в процессах каталитического риформинга нефти или ее парового крекинга. Структуры ароматических углеводородов C₈ характеризуются наличием большого числа близких по значениям электронно-колебательных уровней энергии, а изомерные переходы в них всегда возможны, пусть и с малой вероятностью, при специальных условиях воздействия. Условием прохождения реакции изомеризации является возможность резонанса между электронно-колебательными уровнями энергии изомерных форм [4] и каталитической системы.

Целью настоящего исследования является разработка метода подбора состава катализаторов изомерных превращений ароматических углеводородов C₈ в *n*-ксилол, с использованием квантово-химических расчетов, которые применяются для описания механизмов гетерогенных каталитических реакций [5].

Возникновение колебательных движений атомов в молекулах изомеров определяется энергией, генерирующейся каталитической системой, селективно снижающей энергию активации реакции перехода изомеров в *n*-ксилол. Каталитическая система может быть представлена различными веществами: полупроводниками, диэлектриками, металлами, их оксидами, отличающимися расположением электронов на последних энергетических уровнях и энергией выхода электрона. Разница в этих энергиях при сближении веществ создает условия перехода зарядов с одного вещества на другое, и этот переход происходит дискретно (квантовано), что создает возможность подбора частоты, необходимой для создания резонанса между каталитической системой и целевым изомером с переносом определенного количества энергии.

Совместный анализ электронно-колебательных спектров молекул реагентов, продуктов и катализаторов с привлечением результатов экспериментов, полученных различными авторами, убедительно подтверждает наличие кор-

реляции между экспериментальными данными и результатами квантово-химических расчетов. Подобный подход, только термодинамический, предлагается и для синтеза высокомолекулярных соединений [1].

Сущность термодинамического подхода к проблеме повышения селективности получения *n*-ксилола из изомерной смеси, в соответствии с термодинамическим подходом, заключается в следующем. Необходимо создать условия, при которых данные изомерные продукты будут находиться в состоянии термодинамического равновесия, а затем воздействовать на данную систему энергией, химический потенциал которой соответствует величине перехода изомерных продуктов в *n*-ксилол. Таким образом, можно получить соединения требуемой структуры.

Для реализации данного подхода к подбору состава каталитических систем необходимо решить следующие задачи:

установить зависимость состава равновесной смеси изомеров C₈ от температуры;

найти резонансную частоту и амплитуду электромагнитного сигнала, обеспечивающего возможность перехода изомеров C₈ в *n*-ксилол;

сопоставить энергетические характеристики исследуемых веществ и возможности каталитических систем для создания резонансных условий.

На основании проведенных расчетов определены константы равновесия и состав равновесной смеси в зависимости от температуры (рис. 1).

Увеличение содержания *n*-ксилола в равновесной смеси при термическом активировании происходит вплоть до температуры 300 К и далее до температуры 450 К практически не изменяется. Переход изомеров ксилола в газообразное состояние происходит при 411–418 К и, следовательно, с учетом термодинамических расчетов, изомеризацию необходимо проводить при температуре не ниже 418 К. Содержание изомеров в равновесной смеси при данной температуре составляет (в масс. %): этилбензол

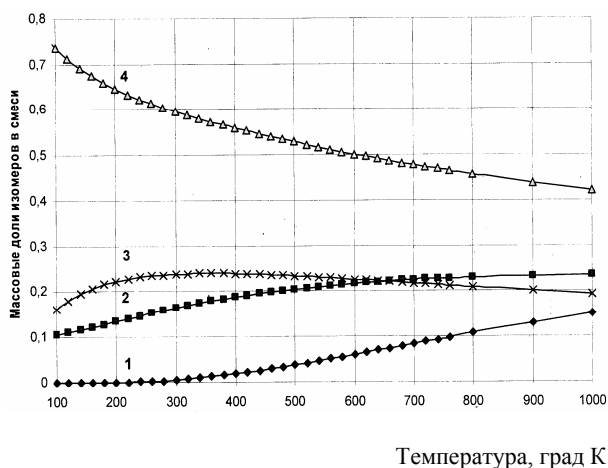


Рис. 1. Изменение содержания изомеров в смеси в зависимости от температуры:
1 – этилбензол; 2 – о-ксилол; 3 – п-ксилол; 4 – м-ксилол

(ЭБ) – 2,1, п-ксилол – 23,7, м-ксилол (2) – 55,1, о-ксилол (3) – 19,1. Для достижения равновесного состава требуется необходимое количество энергии, обеспечиваемое воздействием температуры, фото- или иным возбуждением [5].

Вторая задача сводится к определению ре-

зонансных частот колебаний метильных групп в ксилолах, обеспечивающих разрыв этих связей, и частот, приводящих к их стабилизации в п-ксилоле. Эти данные могут быть получены с помощью квантово-химических расчетов.

Для оптимизированной геометрической структуры изомеров был проведен расчет частот их колебательных спектров. В качестве основного параметра, обеспечивающего изомерные переходы, принята частота, соответствующая асимметрическим валентным колебаниям метильных групп. Процесс изомеризации возможен при возникновении двух резонансных состояний, обеспечивающихся, во-первых, частотой отрыва СН₃-группы и, во-вторых, частотой стабилизации С-СН₃ – связи в п-ксилоле. При определенных значениях амплитуды такие колебания будут способствовать отрыву одной из СН₃-групп и ее присоединению в п-положение. В табл. 1 приведены результаты расчета колебательных спектров исследуемых веществ, полученные при использовании полуэмпирического метода РМЗ.

Таблица 1

Расчет колебательных спектров изомеров ксилола и этилбензола

Вещество	Колебания, соответствующие разрыву С-СН ₃ - связи		Колебания, соответствующие стабилизации С-СН ₃ - связи	
	Волновое число, см ⁻¹	Интенсивность km/mol	Волновое число, см ⁻¹	Интенсивность, km/mol
м-ксилол	1409,53	0,476	1112,42	0,115
п-ксилол	1409,86	0,455	1156,78	0,003
о-ксилол	1421,96	0,007	1154,8	0,000
этилбензол	1430,88	1,630	1127,04	0,242

Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что для обеспечения резонансных колебаний, соответствующих разрыву С-СН₃ связи, необходима каталитическая система, обладающая собственной частотой колебаний в интервале 1409–1431 см⁻¹. Такую частоту, например, способны создать алюмосиликатные катализаторы, содержащие оксид молибдена [8]. Значения волновых чисел асимметричных валентных колебаний метильных групп в о- и п-ксилоле показывают, что они практически совпадают. Следовательно, из-за совпадения частот стабилизации метильных групп в молекулах этих изомеров, а также невысокой интенсивности колебаний, соответствующих стабилизации С-СН₃ связи, обеспечить частоту, приводящую к стабилизации СН₃ группы только в п-положении, невозможно. Однако резонансная частота колебания, приближающаяся к 1156,78 см⁻¹, обеспечиваемая компонентами

катализатора, будет способствовать переходу изомеров С₈ в п- и о-ксилолы.

Результаты экспериментальных работ показывают, что наибольшее содержание п-ксилола в продуктах изомеризации (23,8 %) наблюдается при 638 К с применением катализатора следующего состава Al₂O₃/SiO₂ = 35/65. Состав исходного сырья и продуктов реакции представлен в табл. 2 [7].

Процесс изомеризации осуществлялся при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹. В ходе изомерных превращений этилбензол расходуется практически полностью, в то время как его содержание в равновесной смеси при данной температуре должно быть 6–7 % (рис. 1). С увеличением количества диоксида кремния в каталитической системе наблюдается повышение содержания п-ксилола в смеси продуктов изомеризации за счет возникновения в системе резонанса.

Таблица 2

Результат изомеризации неравновесной смеси ароматических углеводородов C₈ на сверхвысококремнеземном цеолите [7]

Состав каталитической системы	Температура, К	Состав сырья, масс. %				Состав углеводородов C ₈ , масс. %			
		ЭБ	(1)	(2)	(3)	ЭБ	(1)	(2)	(3)
Al ₂ O ₃ : SiO ₂ = 85 : 15	698	12,4	9,8	65,7	12,1	0,1	23,5	56,5	19,9
60 : 40	648					0,1	23,6	54,4	21,9
40 : 60	648					0	23,7	55,3	21,0
35 : 65	638					0,1	23,8	55,4	20,7
90 : 10	698					0,2	21,1	60,3	18,4

Таким образом, можно предположить, что частота, создаваемая компонентами каталитической системы, совпадающая с частотой стабилизации CH₃ группы в *n*-положении, позволяет повысить селективность процесса. Для конкретного подтверждения выдвинутой гипотезы был проведен квантово-химический расчет колебательных спектров катализаторов. В ходе расчета была определена частота, при которой наиболее вероятно наступление в системе резонанса. Сравнительная зависимость частоты колебания катализатора и содержания *n*-ксилола в продуктах реакции от процентного соотношения Al₂O₃/SiO₂ представлена на рис. 2.

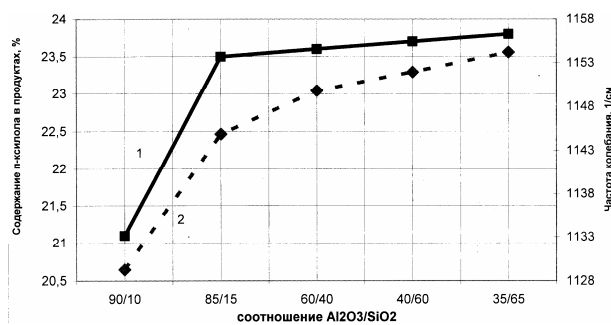


Рис. 2. Сравнительная зависимость частоты колебания катализатора и содержания *n*-ксилола в продуктах реакции от соотношения Al₂O₃/SiO₂ (масс. %):

1 – содержание *n*-ксилола в продуктах, масс. %;
2 – частота колебания катализатора, см⁻¹

Представленные зависимости – экспериментальная – 1 (характеризующая селективность процесса изомеризации) и теоретическая – 2 (характеризующая изменение частоты колебания от соотношения Al₂O₃/SiO₂ в катализаторе) коррелируют между собой. Оксид алюминия обладает частотой колебания (1324 см⁻¹) и интенсивностью (465.88). Его преобладание в катализаторе (до 90 масс. %) обеспечивает высокую интенсивность колебания, но не создает необходимую частоту стабилизации C–CH₃– связи в *n*-ксилоле (1156 см⁻¹). Добавление диоксида кремния вызывает интенсивный рост частоты колебания в системе. Максимальная частота (1154 см⁻¹) наблюдается при массовом отношении Al₂O₃/SiO₂ = 35/65, что соответствует наибольшему содержанию *n*-ксилола в смеси

(23,8 мас. %). Кроме того, данная частота соответствует частоте стабилизации C–CH₃–связи в молекуле орто-ксилола, что не может не отразиться на повышенном содержании орто-ксилола (18–21 %) в продуктах изомеризации. Поскольку частоты стабилизации C–CH₃–связи в молекулах *n*- и *o*-ксилолов практически совпадают, то наблюдается увеличение содержания этих веществ в продуктах.

Таким образом, регулируя состав каталитической системы можно создавать условия для возникновения резонанса между электронно-колебательными уровнями энергии изомеров и компонентами каталитической системы. Частоты разрыва и стабилизации C–CH₃–связи, необходимые для создания двух резонансных состояний, определяются в результате квантово-химических расчетов, на основании которых определяется состав катализатора, позволяющего селективно осуществлять изомерные переходы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Берлин, А. А. Кинетика полимеризационных процессов / А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Н. С. Ениколопян. – М.: Химия, 1978. – 319 с.
2. Волькенштейн, Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводника / Ф. Ф. Волькенштейн. – М.: Наука, 1987. – 432 с.
3. Грибов, Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию / Л. А. Грибов, монография. – М.: Наука, 1976. – 400 с.
4. Грибов, Л. А. К вопросу о поисках пути химических реакций изомеризации и их энергий активации / Л. А. Грибов // Журнал физической химии, 2001. – Т. 75. – № 1. – С. 73–88.
5. Грибов, Л. А. Колебания молекул и изомеризация бензола в ациклические структуры / Л. А. Грибов // Журнал физической химии, 2001. – Т. 75. – № 2. – С. 290–293.
6. Иоффе, И. И. Расчетные методы в прогнозировании активности гетерогенных катализаторов / И. И. Иоффе, В. А. Решетов, А. М. Добротворский. – Л.: Химия. – 1977. – 200 с.
7. Пат. 1821999 РФ. МКИ В 01 J 29/70 Катализатор для изомеризации ксилолов / О. Д. Коновальчиков, Д. Ф. Поезд, С. Б. Жагфарова и др. Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти. – 1996.
8. Пат. 2094419 DE. МКИ С 07 С 5/27 Способ каталитической изомеризации C₈ ароматических углеводородов / Арно Тислер, Роланд Томе; Эколит – Цеолитэ Гмбх (DE). – 1997.

I. Yu. Maximenko, V. A. Kozlovtshev, V. A. Navrotskiy

APPLICATION OF QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION RESULTS FOR FORECASTING OF THE CATALYST COMPOSITION OF THE ISOMERIC TRANSFORMATIONS OF AROMATIC HYDROCARBONS C₈
Volgograd State Technical University

The main propositions of catalyst selection of isomeric transformations of aromatic hydrocarbons C₈ in para-xylene have been formulated. The essence of this approach consists in creation of two resonance states leading to the C-CH₃-bonds breaking in isomers and their stabilization in para-xylene molecule. We have supposed that the high content of para-xylene is reached at the occurrence of electromagnetic vibrations with the frequency close to the frequency of CH₃-groups stabilization at para-position.

Keywords: quantum-chemical calculations, vibration frequency, isomerization, heterogeneous catalysis, para-xylene.

УДК 539.194.01

И. А. Новаков, А. И. Павлючко, Е. В. Васильев

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СН-СВЯЗЕЙ В РЯДЕ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ АЛКАНОВ, АЛКЕНОВ И АРЕНОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Проведен спектроскопический расчет энергии диссоциации связей СН галогенпроизводных алканов, алкенов и аренов на основе фундаментальных полос поглощения в ангармоническом приближении вариационным методом с использованием Морзиевско-ангармонического базиса. Квантово-химические вычисления проведены с использованием базиса 6-311G(3df, 3pd)/B3LYP. Проведено обсуждение полученных закономерностей измерения значений энергии диссоциации связей в зависимости от структуры молекулы.

Ключевые слова: ангармонический расчет, энергия диссоциации связи, неэмпирические квантово-химические вычисления, галогенпроизводные ряда углеводов

Энергия диссоциации связи является одной из важнейших величин, характеризующих термодинамические и реакционные свойства молекул и радикалов. Поэтому на протяжении более чем ста лет появляются все новые экспериментальные и теоретические методы определения данной величины.

Одними из легкодоступных экспериментальных данных для определения энергии диссоциации связи являются ИК-спектры молекул в области 600–4000 см⁻¹, так как данные спектры связаны с исследуемой величиной, хотя и достаточно сложным образом.

При использовании получаемой спектроскопической энергии диссоциации связей следует учитывать то обстоятельство, что эта энергия относится к классу так называемых нечетко определенных величин. Это связано с тем, что она равна минимальной энергии, необходимой для разрыва молекулы на радикалы. Поэтому данная величина существенно отличается для разных видов эксперимента: электронного удара, лазерного разрыва связи, термохимических данных и так далее, так как в данном случае молекула и получаемые радикалы находятся в различных энергетических состояниях.

Для сопоставимости с различными экспериментальными данными, определяемая нами спектроскопическая энергия диссоциации связи уменьшается на 90 кДж/моль. Это понижение складывается из величины, на которую функция Морзе завьшает энергию диссоциации связей, и из энергетического выигрыша, достигаемого за счет оптимизации энергии радикала после отрыва атома.

В соответствии с описанной в [2] схемой расчета, с использованием программы GAMESS

[8] были проведены вычисления энергии диссоциации СН²-связи для фтор-, хлор- и бромпроизводных алканов, алкенов и аренов.

Для данных соединений в эксперименте разрешены полосы поглощения для всех СН₂-связей. Это позволило нам произвести спектроскопический расчет энергии диссоциации для каждой СН²-связи. Экспериментальные и рассчитанные спектры поглощения для ряда молекул приведены на рис. 1–4. Во всех случаях разность экспериментальных и рассчитанных частот не превышала 10 см⁻¹. Результаты вычислений приведены в табл. 1–5.

Проведенное нами изучение фтор-, хлор- и бромсодержащих углеводов [5–6] позволяет сделать некоторые общие выводы о закономерностях изменения энергии диссоциации связи СН в галогенсодержащих углеводородах.

1. Во всех случаях замещение атома Н на NaI приводит к увеличению спектроскопической энергии диссоциации (здесь и далее D^S_{СН}) для связей СН, входящих в замещаемую группу. Величина этого увеличения зависит от природы группы, в которую входит замещаемый атом Н. Например, для молекулы метана это увеличение составляет от 7 до 11 кДж/моль. Для СН₃ групп данный рост лежит в пределах от 5 до 8 кДж/моль, СН₂=С групп – от 8 до 15 кДж/моль и для близлежащих СН в ароматическом кольце – от 8 до 11 кДж/моль.

2. Увеличение D^S_{СН} для связей СН, входящих в замещаемую группу, зависит от числа замещений в этой группе. Следующее замещение в среднем приводит к 75 %-ному росту величины увеличения D^S_{СН} при первом замещении.

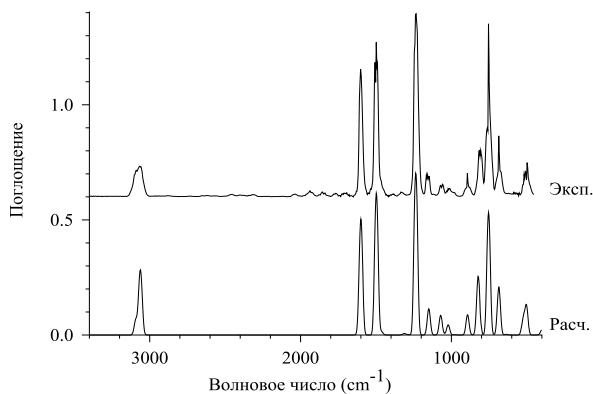


Рис. 1. Экспериментальный и рассчитанный спектры фторбензола

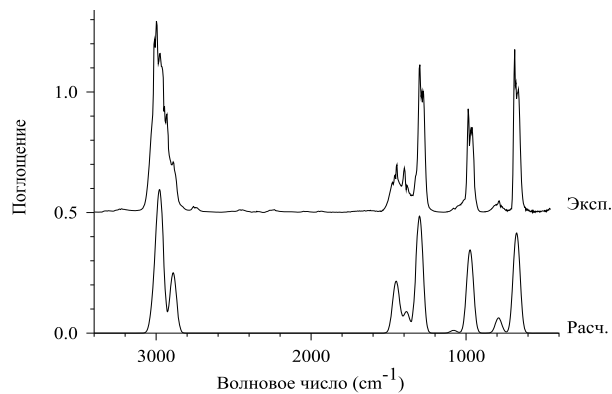


Рис. 2. Экспериментальный и рассчитанный спектры хлорэтана

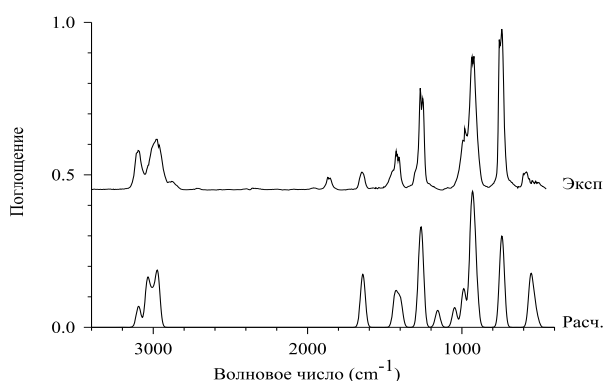


Рис. 3. Экспериментальный и рассчитанный спектры 3-хлорпропена

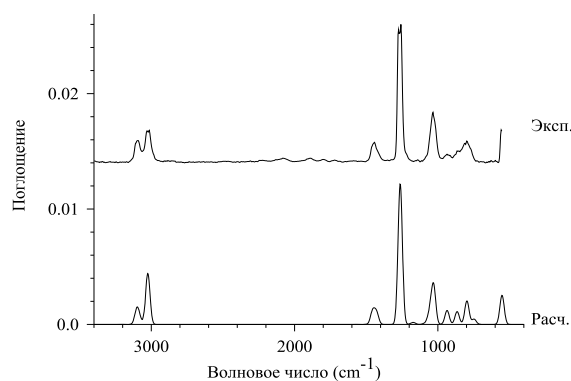


Рис. 4. Экспериментальный и рассчитанный спектры бромциклопропана

3. Замещение атома Н на атомы F и Cl практически не приводит к изменению D_{CH}^{S} для связей CH, входящих в группу, связанную С-С связью с замещаемой группой. Очевидно, что это связано с локальностью электронной оболочки алифатических групп. При бромировании в этом случае наблюдаются небольшие изменения, что связано с делокализацией электронной оболочки брома. Согласно нашим данным, при галогенировании велико дальнейшее влияние на D_{CH}^{S} для связей CH, входящих в группу, связанную кратной С=C связью с замещаемой группой, что обусловлено значительной делокализацией электронной оболочки. Для ароматического кольца величина этого дальнего влияния имеет промежуточное значение, пропорциональное кратности связи.

4. Для галогензамещенных непредельных углеводородов наблюдается значительная разница D_{CH}^{S} для *транс*- и *цис*-изомеров. Это различие также велико для *цис*- и *транс*-изомеров бромзамещенного этана, в отличие от фтор- и хлорзамещенного этана, где это влияние слабо прослеживается.

5. Квантово-химические вычисления энергии диссоциации СН связей (здесь и далее D_{CH}^{Q}) для галогенсодержащих углеводородов дают внутренне противоречивые результаты. С одной стороны, вычисления, проводимые для основного состояния молекулы, свидетельствуют об увеличении D_{CH}^{Q} . В частности, наблюдается сокращение длин связей СН и увеличение их жесткостей. С другой стороны, наблюдается уменьшение величины D_{CH}^{Q} , вычисляемой по разности энергии молекулы и радикалов, образующихся при ее диссоциации. С нашей точки зрения, это связано с недостаточной точностью квантово-химических вычислений для галогенсодержащих радикалов. Кроме того, квантово-химические вычисления дают неверные соотношения энергии поворотных изомеров галогенпроизводных.

6. Для изученных нами соединений практически отсутствуют систематические экспериментальные данные, что не позволяет произвести достаточно полное сопоставление D_{CH}^{S} с экспериментальными величинами.

Таблица 1

Энергия диссоциации (D) связей СН во фторпроизводных алканов, алкенов и аренов (кДж/моль)

Молекула	D _{СН} в CH ₃			D _{СН} в CH ₂ и CH ₂ F			D _{СН} в CH, CHF, CHF ₂ и CHF ₃		
	расчет		эксп.	расчет		эксп.	расчет		эксп.
	спектр.	квант.-хим.		спектр.	квант.-хим.		спектр.	квант.-хим.	
Фторметан	434,5	472,3	419,2 ^{1k}	–	–	–	–	–	–
		–	457,7 ^{1e}	–	–	–	–	–	–
		–	414,2 ²	–	–	–	–	–	–
Трифторметан	–	–	–	–	–	–	438,5	472,9	446,0 ^{1k}
	–	–	–	–	–	–	–	–	433,5 ²
Фторэтан	418,1	489,3	425,5 ²	425,5	460,4	410 ^{2k}	–	–	–
	418,1 ^p	491,5 ^p	425,5 ²	–	–	402,9 ²	–	–	–
1,1-дифторэтан	418,1	497,2	436,4 ²	–	–	–	431,8	453,9	420,0 ^{1k}
	418,1 ^p	498,3 ^p	436,4 ²	–	–	–	–	–	414,6 ²
Фторэтен	–	–	–	461,3 ^t	524,9 ^t	472,8 ²	477,9	501,4	439,3 ²
	–	–	–	461,3 ^c	521,8 ^c	472,8 ²	–	–	–
1,1-дифторэтен	–	–	–	465,9	533,6	483,3 ²	–	–	–
3-фторпропен	–	–	–	418,1 ^r	431,9 ^r	359,0 ²	438,8	491,4	–
	–	–	–	444,1 ^c	507,8 ^c	–	–	–	–
	–	–	–	444,1 ^t	504,9 ^t	–	–	–	–
Фторбензол	–	–	–	–	–	–	457,1 ^β	515,6 ^β	–
	–	–	–	–	–	–	446,0 ^α	509,8 ^α	–
	–	–	–	–	–	–	446,0 ^α	506,1 ^α	–
1,2-дифторбензол	–	–	–	–	–	–	457,1 ^β	515,6 ^β	–
	–	–	–	–	–	–	449,0 ^α	510,1 ^α	–
1,3-дифторбензол	–	–	–	–	–	–	459,2 ^γ	526,5 ^γ	–
	–	–	–	–	–	–	457,1 ^β	519,4 ^β	–
	–	–	–	–	–	–	446,0 ^α	508,3 ^α	–
1,4-дифтор-бензол	–	–	–	–	–	–	449,3 ^β	516,5 ^β	–
1,2,4-трифторбензол	–	–	–	–	–	–	461,0 ^γ	526,7 ^γ	–
	–	–	–	–	–	–	457,1 ^β	517,5 ^β	–
	–	–	–	–	–	–	457,1 ^β	520,0 ^β	–
1,3,5-трифторбензол	–	–	–	–	–	–	459,2 ^γ	529,7 ^γ	–
1,2,3,4-тетра-фторбензол	–	–	–	–	–	–	453,6 ^β	519,5 ^β	–
Пентафтор-бензол	–	–	–	–	–	–	459,2 ^γ	530,1 ^γ	–

α – связь СН во фторпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями СН;

β – связь СН во фторпроизводных бензола, находящаяся между СН и CF связями;

γ – связь СН во фторпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями CF;

t – связь СН в *транс*-положении по отношению к группе-заместителю;

c – связь СН в *цис*-положении по отношению к группе-заместителю;

r – связь СН в CH₂F группе;

p – связь СН, находящаяся в плоскости симметрии молекулы;

1e – экспериментальные значения из работы [10], полученные методом электронного удара;

1k – экспериментальные значения из работы [10], полученные кинетическим методом;

2 – экспериментальные значения из работы [11].

Энергия диссоциации (D) связей СН в хлорпроизводных алканов (кДж/моль)

Молекула	D в CH ₂ и CHCl		D в CH ₃ , CH ₂ Cl и CHCl ₂		эксп.
	расчет		расчет		
	спектр.	квант.-хим.	спектр.	квант.-хим.	
Хлорметан	–	–	434,7	474,4	476,5 ^e
Дихлорметан	–	–	435,0	451,3	336,9 ^e
Трихлорметан	–	–	438,9	434,2	401,3 ^k
Хлорэтан	–	–	412,2 ^{3p}	482,1 ^{3p}	
			412,2 ³	489,8 ³	
			427,0 ²	461,9 ²	
1,2-дихлорэтан	–	–	429,4 ²	465,0 ²	–
1,1-дихлорэтан	–	–	417,8 ^{3p}	494,1 ^{3p}	–
			417,8 ³	487,4 ³	
			427,4 ¹	443,2 ¹	
1,1,2-трихлорэтан	–	–	427,0 ²	462,4 ²	–
			427,4 ¹	442,4 ¹	
1,1,1-трихлорэтан	–	–	418,1 ³	490,0 ³	–
1,1,2,2-тетрахлорэтан	–	–	427,4 ¹	451,5 ¹	–
1,1,1,2-тетрахлорэтан	–	–	426,8 ²	464,6 ²	–
1-хлорпропан	397,0	473,7	410,2 ^{3p}	485,2 ^{3p}	–
			411,8 ³	485,0 ³	
			427,0 ²	461,9 ²	
2-хлорпропан	426,7	450,9	410,2 ^{3p}	490,0 ^{3p}	–
			411,8 ^{3a}	489,6 ^{3a}	
			411,8 ^{3b}	480,8 ^{3b}	
1,2-дихлорпропан	426,7	457,2	410,2 ^{3p}	492,2 ^{3p}	–
			411,8 ^{3a}	483,8 ^{3a}	
			411,8 ^{3b}	490,8 ^{3b}	
			427,0 ^{2p}	467,5 ^{2p}	
			427,0 ^{2a}	468,9 ^{2a}	
1,3-дихлорпропан	397,0	479,2	427,0 ²	461,6 ²	–
1,2,3-трихлорпропан	426,7	459,5	427,0 ^{2p}	465,9 ^{2p}	–
			427,0 ^{2a}	455,5 ^{2a}	

1 – связь СН в группе CHCl₂;

2 – связь СН в группе CH₂Cl;

3 – связь СН в группе CH₃;

p – связь СН, находящаяся в плоскости CCCl для хлорэтанов и в плоскости CCC для хлорпропанов;

a, *b* – индексы при неэквивалентных связях СН;

k – экспериментальные значения, полученные кинетическим методом [10];

e – экспериментальные значения, полученные методом электронного удара [10];

Таблица 3

Энергия диссоциации (D) связей СН в хлорпроизводных алкенов и аренов (кДж/моль)

Молекула	D в CH ₂ , CHCl и CH		D в CH ₃ , CH ₂ Cl и CHCl ₂	
	расчет		расчет	
	спектр.	квант.-хим.	спектр.	квант.-хим.
Хлорэтен	450,5 ^{ty}	511,7 ^{ty}	–	–
	450,5 ^{cis}	517,1 ^{cis}	–	–
	454,7 ^a	490,4 ^a	–	–
1,1-дихлорэтен	455,5	517,1	–	–
<i>цис</i> -1,2-дихлорэтен	457,1	492,5	–	–
<i>транс</i> -1,2-дихлорэтен	461,6	499,1	–	–
трихлорэтен	458,5	497,1	–	–
3-хлорпропен	445,1 ^{tr}	511,1 ^{tr}	426,1 ^c	437,0 ^c
	445,1 ^{cis}	510,9 ^{cis}	–	–
	438,8 ^b	488,3 ^b	–	–
2,3-дихлорпропен	450,5 ^{tr}	513,6 ^{tr}	425,5 ^c	445,1 ^c
	450,5 ^{cis}	518,6 ^{cis}	–	–
1,3-дихлорпропен	455,0 ^{tr}	490,0 ^{tr}	426,1 ^c	432,0 ^c
	446,3 ^b	506,4 ^b	–	–
1,2,3-трихлорпропен	457,4 ^{tr}	493,2 ^{tr}	426,1 ^c	442,0 ^c
1,2,3,3-тетрахлорпропен	460,1 ^{tr}	493,0 ^{tr}	428,2 ^d	443,9 ^d
Хлорбензол	458,3 ^β	512,3 ^β	–	–
	452,0 ^α	506,1 ^α	–	–
	452,0 ^α	508,9 ^α	–	–
1,2-дихлорбензол	458,3 ^β	511,1 ^β	–	–
	452,0 ^α	509,3 ^α	–	–
1,3-дихлорбензол	455,0 ^γ	518,8 ^γ	–	–
	458,3 ^β	515,5 ^β	–	–
	452,0 ^α	507,2 ^α	–	–
1,4-дихлорбензол	458,3	512,9	–	–
1,3,5-трихлорбензол	455,0	521,2	–	–
1,2,4-трихлорбензол	452,0 ^β	516,0 ^β	–	–
	452,0 ^β	512,1 ^β	–	–
	455,0 ^γ	517,7 ^γ	–	–
1,2,3-трихлорбензол	452,0 ^α	510,0 ^α	–	–
	458,3 ^β	513,2 ^β	–	–
1,2,4,5-тетрахлорбензол	459,5	515,8	–	–
1,2,3,5-тетрахлорбензол	455,0	519,9	–	–
Пентахлорбензол	459,5	517,6	–	–

tr – связь СН в группе CH₂ в положении *транс*;
cis – связь СН в группе CH₂ в положении *цис*;
a – связь СН в группе CHCl;
b – связь СН в группе CH;
c – связь СН в группе CH₂Cl;
d – связь СН в группе CHCl₂;
α – связь СН в хлорпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями СН;
β – связь СН в хлорпроизводных бензола, находящаяся между СН и CCl связями;

γ – связь СН в хлорпроизводных бензола, находящаяся между двумя связями CCl;
p – связь СН, находящаяся в плоскости CCC для хлорпропенов;
1e – экспериментальные значения из работы [10], полученные методом электрон. удара;
1k – экспериментальные значения из работы [10], полученные кинетическим методом;
2 – экспериментальные значения из работы [11];
3 – экспериментальные значения из работы [12].

Таблица 4

Энергия диссоциации (D) связей СН в бромпроизводных алканов и циклоалканов (кДж/моль)

Молекула	D _{СН} в CH ₃ , CH ₂ Br и CHBr ₂			D _{СН} в CH ₂ и CHBr		
	расчет		эксп.	расчет		эксп.
	спектр.	квант.-хим.		спектр.	квант.-хим.	
Метан	427,9	502,3	436,6 ^{1k}	–	–	–
	–	–	439,1 ²	–	–	–
Бромметан	439,0	476,7	419,0 ^{1k}	–	–	–
	–	–	426,5 ²	–	–	–
Дибромметан	442,4	451,3	420,3 ²	–	–	–
Трибромметан	441,6	427,2	416,1 ²	–	–	–
Этан	418,1	482,6	411,3 ^{1k}	–	–	–
Бромэтан	415,1 ^p	475,7 ^p	–	–	–	–
	415,9 ^a	488,7 ^a	–	–	–	–
	423,1 ^b	463,9 ^b	414,0 ²	–	–	–
1,1,2-трибромэтан	430,3 ^b	456,3 ^b	–	–	–	–
	435,4 ^c	430,4 ^c	–	–	–	–
Пропан	410,2 ^p	484,8 ^p	409,6 ^{1k}	395,8	467,0	395,0 ^{1k}
	411,8	482,6	415,1 ^{1k}	–	–	–
2-бромпропан	415,9	489,0	–	402,3	452,2	–
	409,8	474,3	–	–	–	–
	412,8	488,5	–	–	–	–
1,2-дибромпропан	418,3 ^a	491,1 ^a	–	402,3	458,3	–
	412,2 ^a	476,8 ^a	–	–	–	–
	415,3 ^a	489,8 ^a	–	–	–	–
	427,9 ^b	468,0 ^b	–	–	–	–
	427,9 ^b	470,5 ^b	–	–	–	–
1,3-дибромпропан	427,9	463,5	–	396,3	477,9	–
1,2,3-трибромпропан	427,9	451,9	–	402,3	457,9	–
	427,9	465,9	–	–	–	–
Циклопропан	–	–	–	452,9	491,6	426,1 ^{1k}
	–	–	–	–	–	437,4 ²
Бромциклопропан	–	–	–	452,9	491,6	–
	–	–	–	446,9	498,6	–
	–	–	–	454,4 ^d	473,3 ^d	–

a – связь СН в группе CH₃;

b – связь СН в группе CH₂Br;

c – связь СН в группе CHBr₂;

d – связь СН в группе CHBr;

p – связь СН в группе CH₃, находящаяся в плоскости симметрии молекулы;

1k – экспериментальные значения из работы [10], полученные кинетическим методом;

2 – экспериментальные значения из работы [11].

Таблица 5

Энергия диссоциации (D) связей СН в бромпроизводных алкенов и аренов (кДж/моль)

Молекула	D _{СН} в СН ₃ ,СН ₂ Br и СНBr ₂			D _{СН} в СН ₂ и СНBr			D _{СН} в СН		
	расчет		эксп.	расчет		эксп.	расчет		эксп.
	спектр.	квант.-хим.		спектр.	квант.-хим.		спектр.	квант.-хим.	
Этен	–	–	–	446,3	504,3	452,7 ^{1k} 382,8 ^{1e} 460,7 ²	–	–	–
Бромэтен	–	–	–	452,9 ^{tr} 452,9 ^{cis} 454,1 ^a	513,2 ^{tr} 503,9 ^{cis} 486,9 ^a	469,3 ² – 455,5 ²	–	–	–
1,1-дибромэтен	–	–	–	452,0	507,9	–	–	–	–
<i>цис</i> -1,2-дибромэтен	–	–	–	455,6	483,2	–	–	–	–
<i>транс</i> -1,2-дибромэтен	–	–	–	460,7	493,8	–	–	–	–
1,1,2-трибромэтен	–	–	–	458,0	486,6	–	–	–	–
Пропен	418,2 ^p 407,9	489,2 ^p 459,4	361,1 ² –	444,1 ^{tr} 444,1 ^{cis}	505,7 ^{tr} 507,7 ^{cis}	– –	438,8 –	489,1 –	– –
2-бромпропен	412,8 ^p 412,8	483,6 ^p 465,8	– –	454,4 ^{tr} 454,4 ^{cis}	501,8 ^{tr} 513,2 ^{cis}	– –	– –	– –	– –
3-бромпропен	430,3 –	438,1 –	– –	444,1 ^{tr} 444,1 ^{cis}	510,5 ^{tr} 510,1 ^{cis}	– –	438,8 –	482,4 –	– –
1,1-дибромпропен	433,9 ^p 424,9	491,5 ^p 457,1	– –	– –	– –	– –	450,5 –	487,2 –	– –
2,3-дибромпропен	429,4 –	445,4 –	– –	454,4 ^{tr} 454,4 ^{cis}	514,5 ^{tr} 505,0 ^{cis}	– –	– –	– –	– –
Бензол	–	–	–	–	–	–	448,4	504,9	457,0 ³
1,4-дибромбензол	–	–	–	–	–	–	456,2	510,3	–
1,3,5-трибромбензол	–	–	–	–	–	–	456,5	516,7	–
1,2,4,5-тетрабромбензол	–	–	–	–	–	–	457,1	508,7	–

tr – связь СН в группе СН₂ в положении *транс*; *cis* – связь СН в группе СН₂ в положении *цис*; *a* – связь СН в группе СНBr; *p* – связь СН в группе СН₃, находящаяся в плоскости ССС для бромпропенов; *1e* – экспериментальные значения из работы [10], полученные методом электрон. удара; *1k* – экспериментальные значения из работы [10], полученные кинетическим методом; *2* – экспериментальные значения из работы [11]; *3* – экспериментальные значения из работы [12].

Работа поддержана грантом РФФИ N 05-03-32017.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Грибов, Л. А. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул / Л. А. Грибов, А. И. Павлючко. – М.: Наука, 1998. – 334 с.
2. Грибов, Л. А. О возможности "спектроскопического" вычисления энергии диссоциации ХН связей многоатомных молекул по частотам фундаментальных колебаний на основе ангармонической колебательной модели / Л. А. Грибов, И. А. Новаков, А. И. Павлючко и др. // Журнал структурной химии. – 2003. – Т. 44. – № 6. – С. 1031–1041.
3. Грибов, Л. А. Спектроскопическое вычисление энергии диссоциации СН-связей этана, пропана, бутана, изобутана, пентана, гексана и неопентана по частотам фундаментальных колебаний / Л. А. Грибов, И. А. Новаков, А. И. Павлючко и др. // Журнал структурной химии. – 2003. – Т. 44. – № 6. – С. 1042–1051.
4. Грибов, Л. А. Спектроскопическое вычисление энергии диссоциации связей СН алифатических производных ряда этилена / Л. А. Грибов, И. А. Новаков, А. И. Павлючко и др. // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47. – № 4. – С. 648–653.
5. Грибов, Л. А. Спектроскопическое вычисление

- энергии диссоциации связей СН в ряде хлорпроизводных метана, этана и пропана / Л. А. Грибов, И. А. Новаков, А. И. Павлючко и др. // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47. – № 4. – С. 654–660.
6. Грибов, Л. А. Спектроскопическое вычисление энергии диссоциации связей СН во фторпроизводных метана, этана, этена, пропена и бензола / Л. А. Грибов, И. А. Новаков, А. И. Павлючко и др. // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47. – № 4. – С. 660–666.
7. Радциг, А. А. Справочник по атомной и молекулярной физике / А. А. Радциг, Б. М. Смирнов. – М.: Атомиздат, 1980. – 240.
8. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et all // J.Comput.Chem., -1993, -14, -P.1347-1363.
9. Ельяшевич, М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. – М.: ГИФМЛ, 1962. – 892 с.
10. Кондратьев, В. Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / В. Н. Кондратьев. – М.: Наука, 1974. – 315 с.
11. Тахистов, В. В. Органическая масс-спектрометрия / В. В. Тахистов. – Л.: Наука, 1990. – 326 с.
12. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

I. A. Novakov, A. I. Pavluchenko, E. V. Vasilyev
SPECTROSCOPIC CALCULATION OF DISSOCIATION ENERGIES OF THE CH-BONDS IN HALOGENATED ALKANES, ALKENES AND ARENES

Using the variation method with Morse-anharmonic basis the spectroscopic calculation of the dissociation energies of the CH-bonds in halogenated alkanes, alkenes and arenes based on the fundamental absorption bands in anharmonic approximation has been performed. Quantum-chemical calculations have been performed using the 6-311G(3df, 3pd)/B3LYP basis. The resulting regularities of the bond dissociation energy measurements have been discussed.

Keywords: unharmonious calculations, bond dissociation energy, non-empirical quantum-chemical calculations, halogenated hydrocarbons.

УДК 541.123.2

В. И. Глазов, Г. П. Духанин, М. Х. Дхайбе
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИТ-НИТРАТНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$
Волгоградский государственный технический университет
 E-mail: phanchem@vstu.ru

Рассчитаны термодинамические свойства нитрит-нитратного теплоносителя. По значениям активности и коэффициентов активности компонентов системы $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$, полученным из экспериментальных данных измерения давления насыщенного пара при 798, 823, 848 К, рассчитаны относительные и избыточные парциальные молярные энергии Гиббса $\overline{\Delta G}_i$, $\overline{\Delta G}_i^{изб}$ и энтропии $\overline{\Delta S}_i$, $\overline{\Delta S}_i^{изб}$, а также интегральные относительные и избыточные термодинамические свойства ΔG , $\Delta G^{изб}$, ΔS , $\Delta S^{изб}$ системы.

Ключевые слова: высокотемпературный теплоноситель, термодинамические свойства, система $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$, энергия Гиббса, относительная и избыточная парциальные и интегральные молярные энергии Гиббса системы $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$, относительная и избыточная парциальные и интегральные молярные энтропии системы KNO_3 и NaNO_2 .

Расплавленные нитриты и нитраты щелочных металлов и их системы применяются в качестве высокотемпературных теплоносителей при вулканизации шприцованных резиновых изделий. Поэтому изучение термодинамики их систем представляет как теоретический, так и практический интерес.

Среди различных физико-химических свойств солевых систем особенно большое значение имеют термодинамические свойства, отражающие общие для всех химических систем строгие законы, связанные со структурой расплавов и силами межмолекулярного взаимодействия.

Образование расплава из чистых компонентов сопровождается изменением термодинамических функций, характеризующих данную систему. Наибольший интерес представляют изменения энергии Гиббса ΔG , энтальпии ΔH и энтропии смешения ΔS .

На основании значений активности α_i и коэффициентов активности γ_i компонентов системы, полученных из измерений давления насыщенного пара [1–3], рассчитаны относительная парциальная молярная $\overline{\Delta G}_i$ и избыточная парциальная молярная $\overline{\Delta G}_i^{изб}$ величины энергии Гиббса [4] нитрата калия и нитрита натрия.

$$\overline{\Delta G}_i = 2,3RT \lg \alpha_i \quad \overline{\Delta G}_i^{изб} = 2,3RT \lg \gamma_i$$

Результаты расчета сведены в табл. 1 и 2.

По значениям относительной и избыточной парциальных молярных энергий Гиббса рассчитаны относительная интегральная молярная

и избыточная интегральная молярная энергии Гиббса:

$$\Delta G = N_1 \overline{\Delta G}_1 + N_2 \overline{\Delta G}_2$$

$$\Delta G^{изб} = N_1 \overline{\Delta G}_1^{изб} + N_2 \overline{\Delta G}_2^{изб}$$

где N_1 и N_2 – молярные доли нитрита натрия и нитрата калия в бинарной системе.

Результаты расчета представлены в табл. 3 и на рис. 1. Пунктиром (кривая 5) показано изменение интегральной молярной энергии Гиббса идеальной системы при температуре 798 К.

Рассчитаны значения парциальных молярных относительных и избыточных энтропий смешения нитрата калия и нитрита натрия в их бинарной системе [5]:

$$\overline{\Delta S}_i = -2,3R \lg \alpha_i \quad \overline{\Delta S}_i^{изб} = -2,3R \lg \gamma_i$$

Результаты расчетов сведены в табл. 4 и 5.

На основании значений $\overline{\Delta S}_i$ и $\overline{\Delta S}_i^{изб}$ рассчитаны интегральные молярные относительные и избыточные энтропии [5] системы $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$:

$$\overline{\Delta S} = N_1 \overline{\Delta S}_1 + N_2 \overline{\Delta S}_2$$

$$\overline{\Delta S}^{изб} = N_1 \overline{\Delta S}_1^{изб} + N_2 \overline{\Delta S}_2^{изб}$$

Результаты расчета представлены в табл. 6.

На рис. 2 представлены интегральные молярные относительные и избыточные величины энтропии системы нитрата калия и нитрита натрия. Пунктиром (кривая 5) показано изменение интегральной энтропии смешения идеальной системы [5] при температуре 798 К.

Величины парциальных и интегральных значений энтальпии, энергии Гиббса и энтро-

Таблица 1

Относительная и избыточная парциальные молярные энергии Гиббса нитрата калия в расплавах с нитритом натрия

Концентрация KNO ₃ (мол. %)	Экстенсивное свойство (êÄæ · î êü ⁻¹) при температуре (K)					
	-ΔG _i			-ΔG _i ^{ex}		
	798	823	848	798	823	848
10	22,25	21,38	20,59	6,67	5,62	4,35
20	15,69	15,82	14,73	5,01	4,74	3,38
40	9,44	9,11	8,93	3,39	2,84	2,47
50	7,21	7,09	6,85	2,63	2,35	2,03
60	5,91	5,44	5,36	2,46	1,97	1,76
80	2,84	2,62	2,52	1,36	1,12	0,94
90	1,36	1,28	1,20	0,67	0,57	0,44

Таблица 2

Относительная и избыточная парциальные молярные энергии Гиббса нитрита натрия в расплавах с нитратом калия

Концентрация NaNO ₂ (мол. %)	Экстенсивное свойство (êÄæ · î êü ⁻¹) при температуре (K)					
	-ΔG _i			-ΔG _i ^{ex}		
	798	823	848	798	823	848
90	1,09	1,01	0,97	0,34	0,28	0,21
80	2,37	2,25	2,22	0,92	0,73	0,67
60	5,20	5,16	4,89	1,82	1,59	1,23
50	6,78	6,62	6,46	2,19	1,86	1,57
40	8,69	8,48	8,26	2,66	2,06	1,85
20	14,07	13,96	13,87	3,39	3,06	2,52
10	19,76	19,10	19,02	4,48	3,34	2,82

Таблица 3

Относительная и избыточная интегральные молярные энергии Гиббса системы NaNO₂-KNO₃

Концентрация KNO ₃ (мол. %)	Экстенсивное свойство (êÄæ · î êü ⁻¹) при температуре (K)					
	-ΔG			-ΔG ^{ex}		
	798	823	848	798	823	848
10	3,21	3,05	2,93	0,97	0,82	0,63
20	5,03	4,96	4,64	1,74	1,53	1,21
40	6,90	6,74	6,51	2,43	2,09	1,73
50	7,00	6,86	6,66	2,44	2,11	1,81
60	7,02	6,65	6,52	2,52	2,01	1,79
80	5,08	4,89	4,79	1,78	1,51	1,26
90	3,20	3,06	2,98	1,05	0,84	0,67

Таблица 4

**Относительная и избыточная парциальные молярные энтропии нитрата калия
в расплавах с нитритом натрия**

Концентрация KNO ₃ (мол. %)	Экстенсивное свойство (Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹) при температуре (К)					
	$\overline{\Delta S}_i$			$\overline{\Delta S}_i^{ex}$		
	798	823	848	798	823	848
10	27,88	25,98	24,28	8,73	6,83	5,13
20	19,66	19,22	17,37	6,28	5,76	3,98
40	11,83	11,07	10,53	4,25	3,45	2,91
50	9,04	8,62	8,08	3,34	2,85	2,79
60	7,41	6,62	6,32	3,08	2,39	2,07
80	3,56	3,18	2,97	1,70	1,36	1,11
90	1,70	1,55	1,42	0,84	0,69	0,52

Таблица 5

**Относительная и избыточная парциальные молярные энтропии нитрита натрия
в расплавах с нитратом калия**

Концентрация NaNO ₂ (мол. %)	Экстенсивное свойство (Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹) при температуре (К)					
	$\overline{\Delta S}_i$			$\overline{\Delta S}_i^{ex}$		
	798	823	848	798	823	848
90	1,36	1,23	1,15	0,42	0,35	0,25
80	2,97	2,74	2,62	1,15	0,88	0,79
60	6,45	6,28	5,76	2,28	1,93	1,45
50	8,50	8,04	7,62	2,84	2,28	1,86
40	10,90	10,30	9,75	3,33	2,51	2,18
20	17,63	16,96	16,35	4,25	3,72	2,97
10	24,76	23,20	22,43	5,61	4,06	3,33

Таблица 6

Интегральные молярные относительные и избыточные энтропии системы NaNO₂–KNO₃

Концентрация KNO ₃ (мол. %)	Экстенсивное свойство (Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹) при температуре (К)					
	$\overline{\Delta S}_i$			$\overline{\Delta S}_i^{ex}$		
	798	823	848	798	823	848
10	4,06	3,71	3,46	1,25	1,00	0,75
20	6,31	6,04	5,57	2,18	1,86	1,43
40	8,60	8,20	7,67	3,07	2,54	2,03
50	8,77	8,33	7,85	3,09	2,44	2,33
60	8,80	8,09	7,69	3,18	2,51	2,11
80	6,37	5,94	5,65	2,21	1,83	1,48
90	4,01	3,72	3,52	1,32	1,03	0,80

пии связаны между собой соотношениями [4]:

$$\overline{\Delta H}_i = \overline{\Delta G}_i + T\overline{\Delta S}_i \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Подставив в эти соотношения $\overline{\Delta G}_i$, $\overline{\Delta S}_i$, а также ΔG и ΔS , приведенные ранее, получим $\overline{\Delta H}_i = 0$ и $\Delta H = 0$.

Отсутствие теплового эффекта при смешении компонентов характерно для идеальных систем [4], но и некоторые реальные системы, называемые атермальными, имеют весьма малые теплоты смешения [6]. В этом случае $\Delta G^{изб} = -T\Delta S^{изб}$ и отклонения свойств от иде-

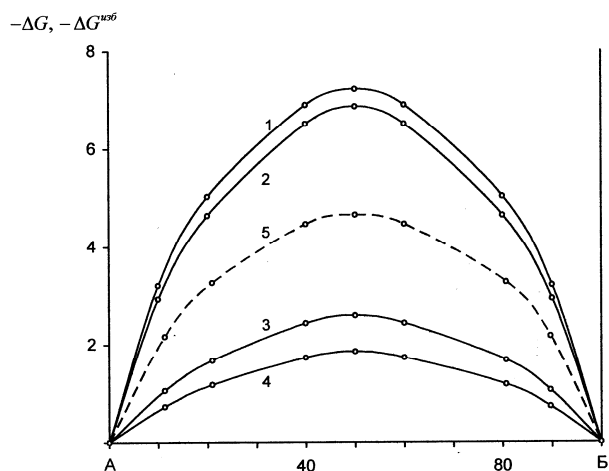


Рис. 1. Относительная (1, 2) и избыточная (3, 4) интегральные молярные энергии Гиббса ΔG , ΔG^{exc} (кДж·моль⁻¹) системы $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$; 5 – интегральная молярная энергия Гиббса идеальной системы при 798 К. Температура (К): 1,3 – 798; 2,4 – 848. А, Б – концентрации (мол %) NaNO_2 , KNO_3 соответственно

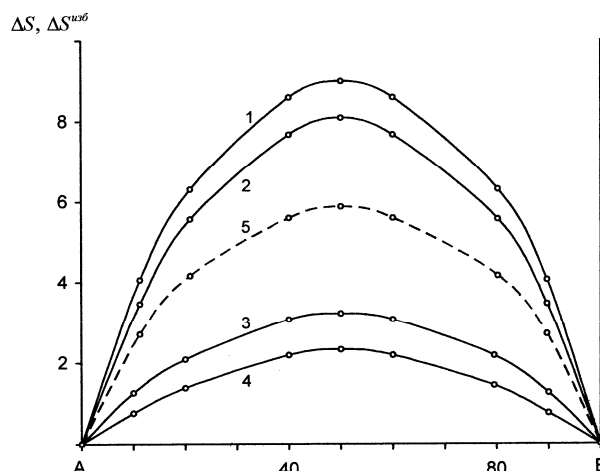


Рис. 2. Интегральные молярные относительные (1, 2) и избыточные (3, 4) энтропии ΔS , ΔS^{exc} (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) системы $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$; 5 – интегральная молярная энтропия смешения идеальной системы при 798 К. Температура (К): 1,3 – 798; 2,4 – 848

альных в основном обусловлены энтропийным фактором [6].

Как было показано ранее [3], при измерении давления насыщенного пара изучаемая система имеет отрицательное отклонение от закона Рауля. Из рис. 1 видно, что кривые интегральной относительной и избыточной молярной энергии Гиббса имеют отрицательные отклонения от идеального поведения и минимум при 50 мол %. Интегральные кривые относительной и избыточной молярной энтропии смешения (рис. 2) имеют положительные отклонения от свойств, характерных для идеальной системы и максимум при том же составе.

Такой ход интегральных термодинамических функций указывает на наличие некоторой упорядоченности в размещении частиц компонентов в изучаемой системе, то есть преобладают силы связи между однородными частицами. В системе $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ наблюдаются меньшие отклонения свойств от идеального поведения, чем в изученной ранее [7] системе $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$. Это, вероятно, объясняется

уменьшением сил взаимодействия разнородных катионов при замене аниона NO_3^- на NO_2^- .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глазов, В. И. Давление насыщенного пара над расплавами бинарной системы $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ / В. И. Глазов, Г. П. Духанин, В. А. Лосев // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – № 6. – С. 908–910.
2. Глазов, В. И. Парциальное давление насыщенного пара нитрита натрия над системой $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ / В. И. Глазов, Г. П. Духанин, В. А. Лосев // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – № 6. – С. 911–912.
3. Глазов, В. И. Физико-химические свойства нитрит-нитратного теплоносителя $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ / В. И. Глазов, Г. П. Духанин, М. Х. Дхайбе // Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. ст. № 1(16) – Волгоград, 2006. – С. 78–82.
4. Морачевский, А. Г. Термодинамика жидких сплавов / А. Г. Морачевский. – Л.: ЛПИ им. М. И. Калинина, 1981. – 72 с.
5. Морачевский, А. Г. Термодинамические расчеты в металлургии / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладко. – М.: Металлургия, 1985. – 135 с.
6. Глазов, В. М. Основы физической химии / В. М. Глазов. – М.: Высшая школа, 1981. – 456 с.
7. Глазов, В. И. Термодинамические характеристики системы $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ / В. И. Глазов, Г. П. Духанин, К. К. Шрайнер // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – № 7. – С. 1062–1064.

V. I. Glazov, G. P. Dukhanin, M. Kh. Dkhaibe

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NITRITE-NITRATE $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ HEAT CARRIES

Volgograd State Technical University

Abstract. Thermodynamic properties of nitrite-nitrate carries $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ have been calculated. The activity and activity coefficient values of the components of the $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ system determined from the experimental data of measurements of the saturated vapor pressure at 798, 823, and 848 K have been used to calculate the relative and excess partial molar Gibbs energies ($\overline{\Delta G}_i$ and $\overline{\Delta G}_i^{exc}$), entropies ($\overline{\Delta S}_i$ and $\overline{\Delta S}_i^{exc}$), and integral relative and excess thermodynamic functions (ΔG , ΔG^{exc} , ΔS and ΔS^{exc}) of the system.

Keywords: high temperature heat carry, thermodynamic properties, $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ system, Gibbs energy, relative and excess partial molar Gibbs energies, relative and excess partial molar entropies of KNO_3 and NaNO_2 , relative and excess integral molar Gibbs energies of the $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ system, integral molar relative and excess entropies of the $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_3$ system.

УДК 547.853'116.057

А. И. Рахимов*, И. Ю. Каменева*, Р. Г. Федунев**, С. В. Кудашев*

РЕАКЦИЯ ДИФТОРКАРБЕНА С 2(1Н)-ТИОН-6-МЕТИЛ-4(3Н)-ПИРИМИДИНОМ

*Волгоградский государственный технический университет

**Институт химических проблем экологии РАН, г. Волгоград

E-mail: organic@vstu.ru

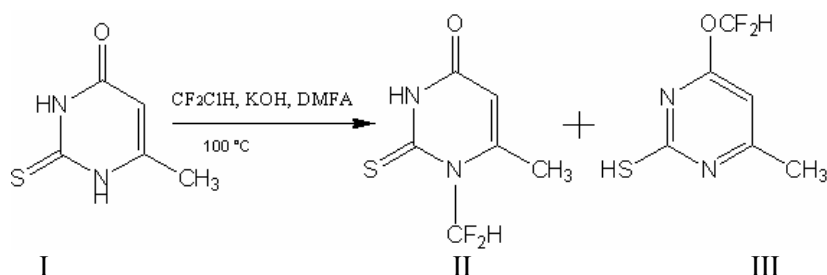
Показано, что синглетное состояние дифторкарбена более реакционноспособно, чем триплетное в условиях N-, O-дифторметилирования 2(1Н)-тион-6-метил-4(3Н)-пиримидинона.

Ключевые слова: дифторкарбен, 2(1Н)-тион-6-метил-4(3Н)-пиримидинон.

Дифторкарбен является уникальным реагентом, генерируемым из дифторхлорметана, используемым для дифторметилирования урацила, тиюрацила и других гетероциклических соединений [1, 2].

Ранее [3] установлено, что реакция 2(1Н)-тион-6-метил-4(3Н)-пиримидинона (I) с дифтор-

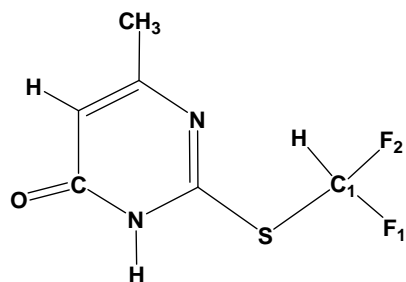
карбеном идет по двум реакционным центрам — по атому азота в положении 1 гетероцикла и по атому кислорода находящемуся в положении 4, с образованием 1-дифторметил-2-тион-6-метил-4(3Н)-пиримидинона (II) и 4-дифторметокси-6-метил-2(1Н)-пиримидинтиона (III):



Для выяснения причин такой селективности протекания реакции были проведены квантово-химические расчеты электронного и геометрического строения реагентов, переходного комплекса и продуктов реакции, выполнен поиск энергетически наиболее выгодного пути реакции. Все расчеты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 [4]. Метод AM1 был параметризован для наилучшего воспроизведения водородных связей. Поэтому для расчета структуры комплексов, характеризующихся ассоциативными взаимодействиями этот метод предпочтительнее таких полуэмпирических квантово-химических методов, как MNDO, CNDO, PM3. Поскольку поиск оптимального механизма реакции, при котором реакция характеризуется наименьшим энергетическим барьером, обусловлен большим объемом вычислений, использование для этих целей неэмпирических методов не выгодно даже с учетом мощности современных ЭВМ.

В качестве реагентов были рассмотрены тиюрацил и дифторкарбен (рис. 1). На первой стадии реакции частица дифторкарбена внедряется по связи NH с образованием нового соединения (рис. 2). Для моделирования данной стадии была выбрана одна координата реакции C₁-N. Путь реакции строился, как последова-

тельное уменьшение длины R_{C₁-N}. Геометрическое и электронное строение молекулярной системы рассчитывалось при оптимизации всех геометрических параметров за исключением координаты реакции, которая оставалась фиксированной во время оптимизации. Индекс А соответствует реакции тиюрацила (-NH) с дифторкарбеном при мультиплетности M = 1. Индекс В соответствует реакции тиюрацила (-OH) с дифторкарбеном при мультиплетности M = 1. Индекс С соответствует реакции тиюрацила (-NH) с дифторкарбеном при мультиплетности M = 3. Результаты расчета показывают, что энергетический барьер первой стадии реакции не превышает 47 ккал/моль. Как показал расчет, при полной оптимизации всех геометрических параметров полученное состояние характеризуется локальным энергетическим минимумом и является устойчивым. При мультиплетности M = 1, при значении координаты реакции R_{C₁-N} = 2.4А реагенты формируют временное состояние:



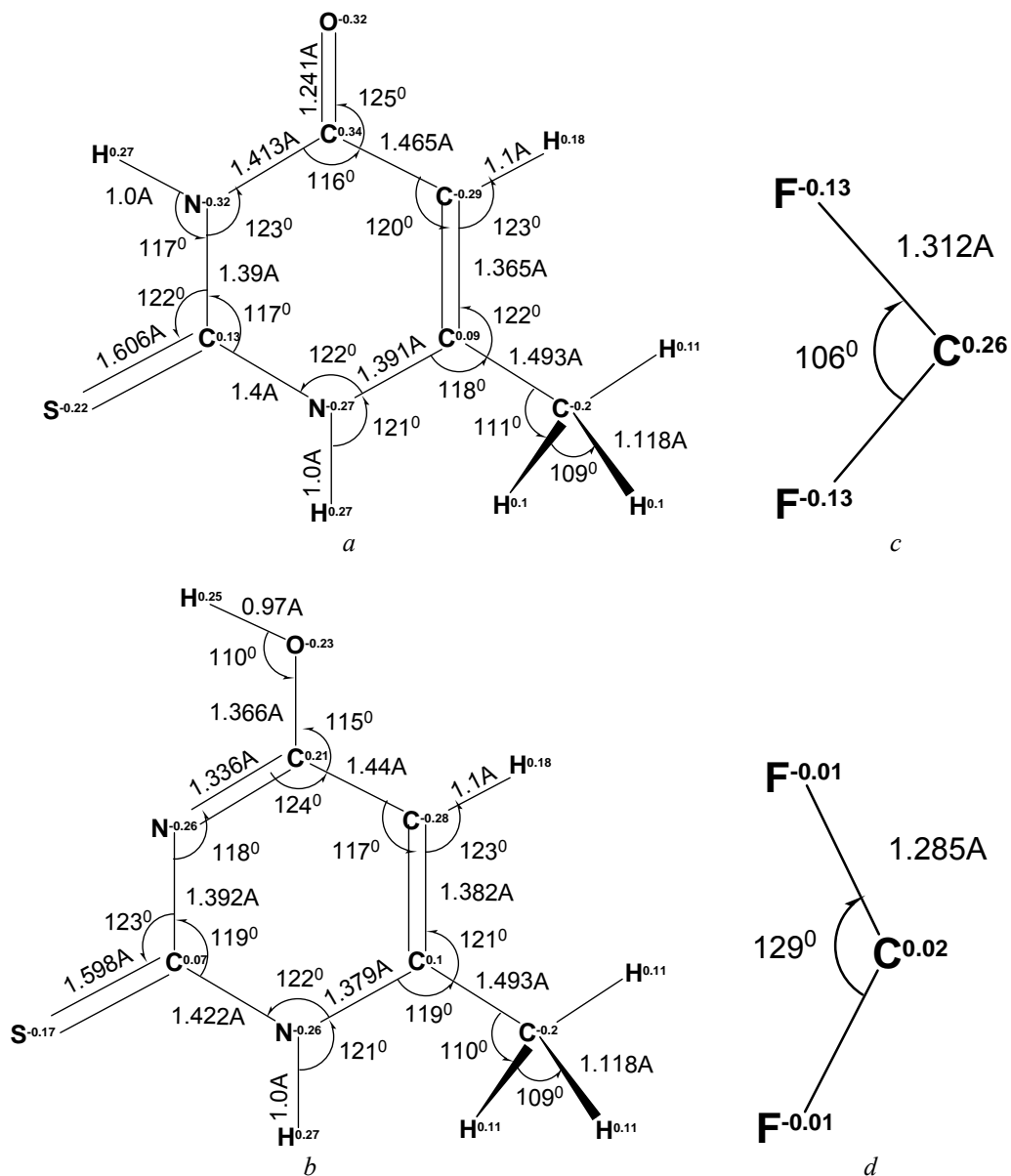


Рис. 1. Электронное и геометрическое строение исходных соединений, полная энергия E_0 , кКал/моль; дипольный момент D , дБ; мультиплетность $M=2S+1$; полный заряд $Q=0$:
 а) тиюрацил (-NH): $E_0 = -38077.3$, $D = 5.22$ дБ, $M=1$; б) тиюрацил (-OH): $E_0 = -38067.3$, $D = 6.09$ дБ, $M=1$; в) дифторкарбен:
 $E_0 = -25305.8$, $D = 0.51$ дБ, $M=1$; д) дифторкарбен: $E_0 = -25278.2$, $D = 0.31$ дБ, $M=3$

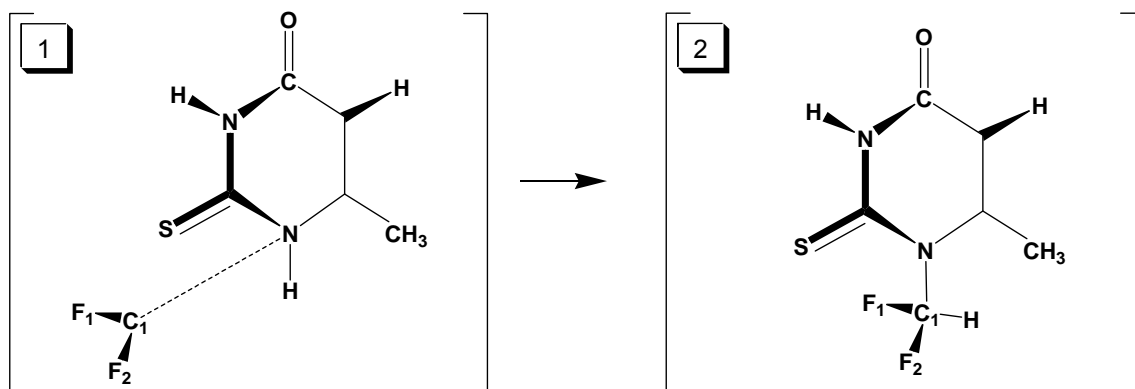


Рис. 2. Реакция тиюрацила (-NH) и дифторкарбена ($M=1$). Стадия 1

На кривой В (рис. 3) этому состоянию соответствует ярко выраженный энергетический минимум. Изменение мультиплетности сильно влияет на начальную энергию реагентов. Однако, абсолютная величина энергетического барьера не уменьшается. Поэтому при моделирова-

нии второй стадии реакции не рассматривался случай мультиплетности $M = 3$.

На второй стадии реакции вторая частица дифторкарбена внедряется либо по связи NH, либо по связи OH, в результате образуется новое соединение – 1-дифторметил-2-тион-6-ме-

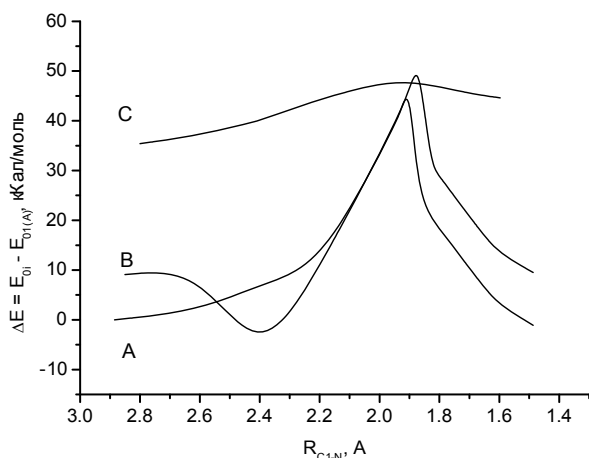


Рис. 3. Энергетические барьеры реакции. Стадия 1

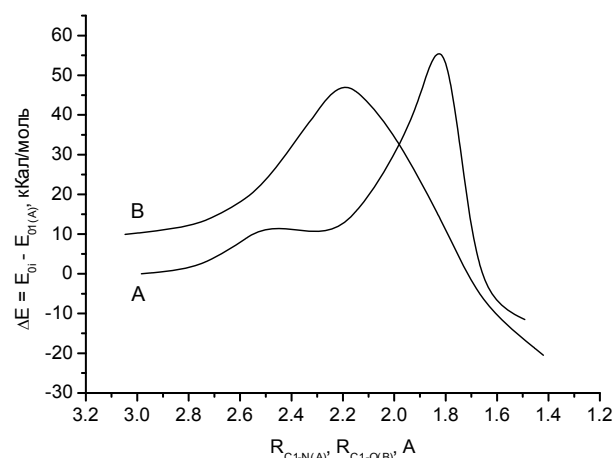


Рис. 5. Энергетические барьеры реакции. Стадия 2

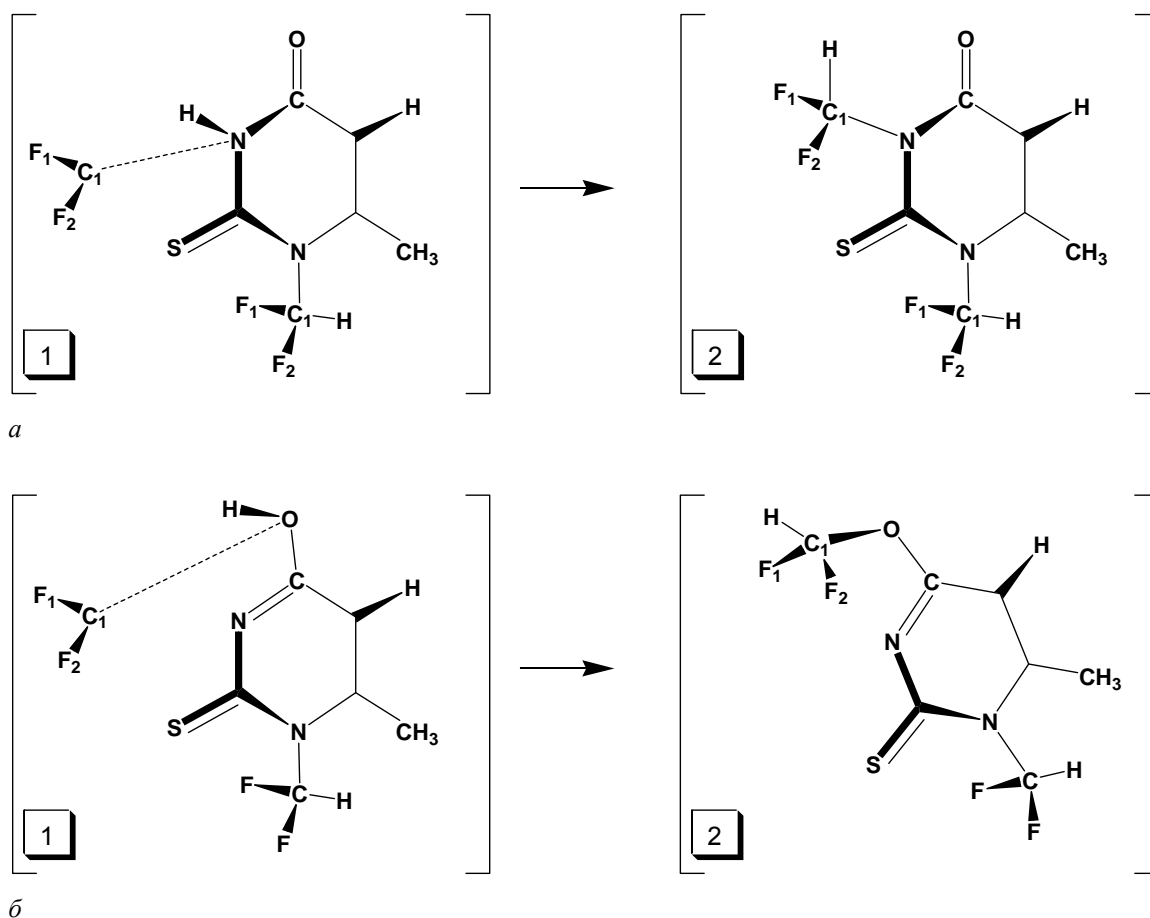


Рис. 4. Реакция тиюрацила (-NH) и дифторкарбена ($M=1$). Стадия 2 (*a*); реакция тиюрацила (-OH) и дифторкарбена ($M=1$). Стадия 2 (*б*)

тил-4(3H)-пиримидинон или 4-дифторметокси-6-метил-2(1H)-пиримидинтион (рис. 4). Для моделирования данной стадии были выбраны две координаты реакции C₁-N (C₁-O) и H-N (H-O). На рис. 5 изображены энергетические барьеры реакции. Следует отметить, что в случае, когда частица дифторкарбена внедряется по связи OH, энергетический барьер не превышает 45 ккал/моль, а продукты реакции характеризуются меньшим значением полной энергии, чем реагенты.

Таким образом, синглетное состояние дифторкарбена более реакционноспособно, чем триплетное в условиях N-, O-дифторметилирования 2(1H)-тион-6-метил-4(3H)-пиримидинона.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Петко, К. И.* Дифторметилирование 5-меркаптотетразолов / К. И. Петко, Л. Н. Ягупольский / Журнал органической химии. – 2004. – Т. 40. – Вып. 4. – С. 627–628.
2. *Петко, К. И.* Дифторметилирование гетероциклических соединений, содержащих амбидентную нуклеофильную систему N=C– / К. И. Петко, Л. Н. Ягупольский / Журнал органической химии. – 2005. – Т. 41. – Вып. 3. – С. 437–440.
3. *Рахимов, А. И.* Синтез 1-дифторметил-2-тион-6-метил-4(3H)-пиримидинона и 4-дифторметокси-6-метил-2(1H)-пиримидинтиона / А. И. Рахимов, И. Ю. Каменева / Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. ст. № 1(16) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – С. 43 (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов).
4. *Schmidt, M. W.* S. J. SU. T. L. Windus. Together with M. Dupuis. I. A. Montgomery / J. Comput. Chem. 1993 / № 14. P. 1347–1363.

A. I. Rakhimov, I. Yu. Kameneva, R. G. Fedunov, S. V. Kudashev
REACTION OF DIFLUOROCARBENE WITH 2(1H)-THIO-6-METHYL-4(3H)-PYRIMIDINONE
Volgograd State Technical University

Abstract. It has been shown that a singlet state of difluorocarbene is more reactive than triplet state of 2(1H)-thio-6-methyl-4(3H)-pyrimidinone in the N-, O-difluoromethylation process.

Keywords: difluorocarbene, 2(1H)-thio-6-methyl-4(3H)-pyrimidinone.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 678.684.82.04

*И. А. Новаков, А. В. Нистратов, М. А. Ваниев,
В. В. Лукьяничев, О. М. Новопольцева, О. А. Резникова*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСКОРИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Волгоградский государственный технический университет
E-mail: rubber@vstu.ru

Показана перспективность использования новых ускорителей вулканизации тиоколовых олигомеров. В их присутствии достигается большая в сравнении с дифенилгуанидином регулярность пространственного строения материалов, что определяет их улучшенные защитные свойства. Выявлено, что высокой плотностью сшивки и наилучшими прочностными свойствами обладают вулканизаты, полученные в присутствии ускорителей, в которых у атомов азота сосредоточена наибольшая электронная плотность. Для практического использования наиболее перспективным представляется 2,4,6-три-(диметиламинометил)-фенол. Для получения вулканизатов с высоким относительным удлинением целесообразно использование алифатических аминов.

Ключевые слова: полисульфидные олигомеры, ускорители, вулканизаты

Материалы на основе полисульфидных олигомеров (ПСО) обладают высокой маслостойкостью, газонепроницаемостью, атмосферостойкостью, стойкостью к тепловому и УФ-старению. Это обусловило их широкое применение в качестве герметиков в авиационной промышленности, машиностроении и строительстве. Определенный интерес ПСО представляют для создания жидких гуммировочных составов. Для получения агрессивостойких материалов на основе полисульфидных олигомеров в качестве вулканизирующего агента наиболее целесообразно использовать диоксид марганца. Изучению механизма вулканизации олигомеров этим окислителем посвящено значительное число работ [1, 2, 3]. Малоизученным остается вопрос влияния ускорителей в сочетании с диоксидом марганца на процесс структурообразования, параметры пространственной сетки и свойства вулканизатов. Принято считать [4], что используемые в тиоколах ускорители не образуют химических связей с функциональными группами олигомера и окислителя: имеет место образование водородной связи между атомом водорода меркаптогруппы и атомом азота ускорителя.

В качестве ускорителя вулканизации ПСО широко используется дифенилгуанидин (ДФГ). Получаемые в присутствии ДФГ эластомеры характеризуются недостаточно регулярной структурой [5]. Эксплуатационные свойства этих материалов определяются структурой пространственной сетки, формирование которой зависит от природы и содержания ускорителя. Поэтому изучение влияния других аминных ус-

корителей для получения материалов на основе тиоколовых олигомеров с улучшенным комплексом свойств представляет научно-практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ускорителей вулканизации исследовались следующие соединения: триэтаноламин (ТЭА), полиэтиленполиамин (ПЭПА), 2,4,6-трис-(диметиламинометил)-фенол (УП 606/2), 2-меркаптобензимидазолят цинка (2-МБИ), глутаральанилин (АМ-1), N-о-гидроксифенил-м-феноксифенил-метанимин (АМ-2) и N-n-метилфенилфенил-метанимин (АМ-3). Изучаемые композиции содержали: 100 масс. ч. жидкого тиокола марки II, 15 масс. ч. – вулканизирующей пасты № 9. Содержание ускорителя варьировалось от 0,2 до 1 масс. ч. Эффективность действия ускорителей сравнивали с дифенилгуанидином (ДФГ).

Исследование кинетики отверждения проводилось методом ротационной вискозиметрии на приборе "Brookfield DV-II+ Pro" с рабочим узлом цилиндр-цилиндр. Отклонение температуры от заданной в измерительной ячейке не превышало 1 °С.

Содержание золь-фракции определяли путем последовательной экстракции вулканизатов холодным и горячим бензолом в течение двух суток. Содержание золь-фракции рассчитывалось по формуле:

$$S=(P_0-P_1)/(P_0-\Phi),$$

где P_0 и P_1 – вес исходного и высушенного после экстракции образцов с фильтром, Φ – вес фильтра.

Топологические параметры пространственной сетки определялись методом Клаффа-Глэддинга и золь-гель анализом. Метод Клаффа-Глэддинга применяется для расчета концентрации сшитых цепей и основан на измерении модуля сжатия равновесно-набухших образцов:

$$v_e/V = (h_0 S) / (3 A_0 R T),$$

где v_e/V – концентрация эффективно-сшитых цепей в единице объема, моль/м³; h_0 – высота недеформированного ненабухшего образца, м; S – наклон прямой зависимости нагрузки от деформации, Н; A_0 – площадь поперечного сечения образца, м²; R – газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К.

Равновесная степень набухания определялась по формуле:

$$Q = (d_n/d_p) \cdot ((P_1/P_0 - 1 + S)/F - S),$$

где P_1 и P_0 – масса набухшего и исходного образца; d_n и d_p – плотность эластомера и наполнителя; S – содержание растворимой фракции; F – содержание полимерной фазы.

Коэффициент сшивания γ представляет собой число сшитых мономерных звеньев, приходящихся на одну молекулу. Для олигомеров с индексом полидисперсности менее 2,5 он определяется так:

$$\gamma = 2 / (S + \sqrt{S}),$$

где S – содержание золь-фракции.

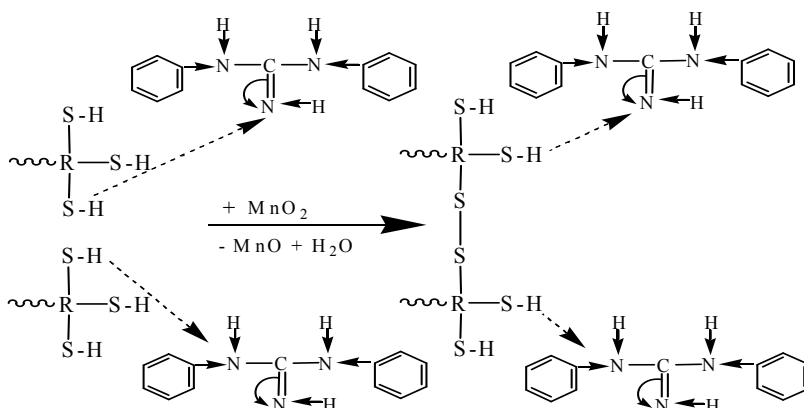
Оценку свойств отвержденных материалов проводили в соответствии с известными методиками: условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, относительную остаточную деформацию после разрыва

ва – по ГОСТу 21751–76 на образцах типа I толщиной 2 мм; сопротивление раздиру по ГОСТу 262–79 (образцы типа Б); твердость по Шору А – по ГОСТу 263–75; эластичность по отскоку на маятниковом приборе.

Исследования защитных свойств покрытий проводилось емкостно-омическим методом с помощью измерителя импеданса LCR – 819 фирмы Instek. Образцами являлись одробеструенные металлические пластины стали Ст 3 (ГОСТ 9.402–80) с размерами 50x50 мм, на которые с двух сторон наносилось защитное покрытие. На образцы при помощи стандартного состава (наполненной эпоксидной смолы) приклеивали цилиндр диаметром 25 и высотой 40 мм. Содержание ускорителей при получении образцов соответствовало экстремуму коэффициента сшивания вулканизатов (табл. 2).

Обсуждение результатов

В основе процесса отверждения полисульфидных олигомеров лежит реакция окисления концевых меркаптогрупп. При этом скорость и глубина превращения меркаптогрупп, в первую очередь, зависит от природы вулканизующего агента и ускорителя. Легкость отрыва атома водорода -SH -группы, обеспечивающего сшивание олигомерных макромолекул, определяется эффективностью поляризации сульфгидрильной связи атомом азота ускорителя [4]. Схематично химизм вулканизации ПСО в присутствии в качестве вулканизующего агента диоксида марганца, а в качестве ускорителя – дифенилгуанидина – можно представить следующим образом:



Следовательно, подход к выбору ускорителей должен заключаться в использовании соединений, в которых на атомах азота сосредоточена максимальная электронная плотность

для ослабления сульфгидрильной связи олигомермеркаптана. Такими соединениями потенциально могут являться азометины, амины и имидазолы.

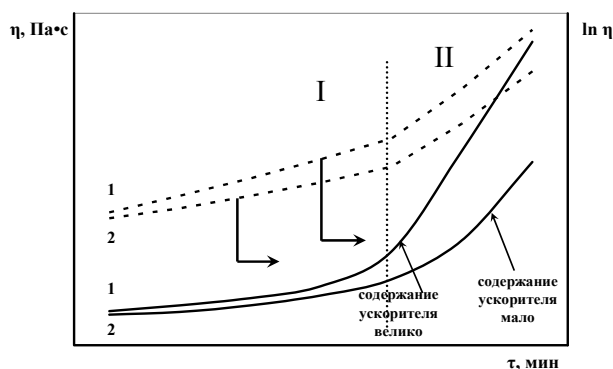


Рис. 1. Реокинетические кривые процесса отверждения полисульфидных олигомеров и их анаморфозы

Типичные реокинетические кривые, характеризующие процесс отверждения полисуль-

фидных олигомеров до точки гелеобразования и результат их аппроксимации, представлены на рис. 1. Анаморфозы реокинетических кривых в полулогарифмических координатах характеризуются двумя прямолинейными участками [1]. Точка перегиба на анаморфозах реокинетических кривых соответствует образованию сетки флуктуационных зацеплений [6]. С увеличением содержания ускорителя разделение анаморфоз реокинетических кривых на участки становится более заметным. В табл. 1 приведены реокинетические константы скорости процесса отверждения на участках I и II, показывающие влияние ускорителя и температуры вулканизации.

Таблица 1

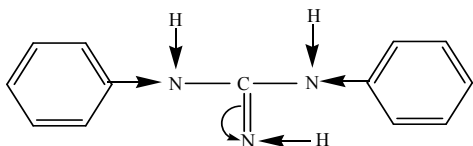
Зависимость кинетических характеристик процесса вулканизации от природы и содержания ускорителя

Содержание ускорителя, масс. ч.		Температура вулканизации, °С						Энергия активации, КДж/моль	
		20		40		60			
		$K_{\eta 1} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$K_{\eta 2} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$K_{\eta 1} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$K_{\eta 2} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$K_{\eta 1} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$K_{\eta 2} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	E_1	E_2
Без ускорителя		1,28	5,17	3,96	10,34	5,74	20,17	34	28
ДФГ	0,2	5,64	20,87	8,76	25,34	14,64	32,64	23,2	18,6
	0,6	13,84	48,57	19,65	52,85	25,18	65,34	18,4	14,3
	1,0	18,34	77,96	26,18	82,78	44,15	96,54	15,7	10,8
ТЭА	0,2	2,36	14,34	7,01	22,54	12,99	29,32	30,0	23,4
	0,6	10,12	30,66	17,65	48,95	24,11	63,43	27,5	18,3
	1,0	16,00	59,36	23,01	80,29	42,50	94,48	23,5	14,5
ПЭПА	0,2	3,46	17,88	7,36	25,18	13,67	29,98	27,3	22,0
	0,6	11,67	40,68	18,04	49,95	24,99	63,78	24,3	16,2
	1,0	17,01	69,26	24,10	80,95	43,22	94,87	21,9	12,6
УП-606/2	0,2	2,98	15,36	7,12	22,96	13,17	29,58	28,6	22,8
	0,6	10,64	35,19	17,90	49,36	24,74	63,66	25,5	17,5
	1,0	16,65	64,32	23,16	80,81	42,89	94,64	22,7	13,1
2-МБИ	0,2	2,34	12,67	6,85	21,96	12,54	29,05	31,6	24,7
	0,6	7,84	27,99	17,27	48,51	23,96	62,36	28,7	19,6
	1,0	13,61	56,78	22,76	80,01	42,10	93,87	25,2	15,8
АМ-1	0,2	2,00	11,32	6,65	21,54	12,30	28,89	31,6	24,8
	0,6	6,61	26,00	17,01	48,35	23,72	62,20	29,1	19,9
	1,0	13,38	52,34	22,84	79,64	41,89	93,66	25,5	16,1
АМ-2	0,2	1,88	11,06	6,51	21,00	12,12	28,65	32,1	25,2
	0,6	6,95	25,84	16,58	47,96	23,58	62,03	30,4	20,4
	1,0	12,64	51,16	22,10	79,08	41,67	93,45	26,2	16,8
АМ-3	0,2	1,80	10,56	6,34	20,78	12,00	28,49	32,3	25,0
	0,6	6,77	24,95	16,34	46,54	23,27	61,80	29,4	20,1
	1,0	12,36	50,00	22,01	78,16	41,34	93,11	25,7	16,3

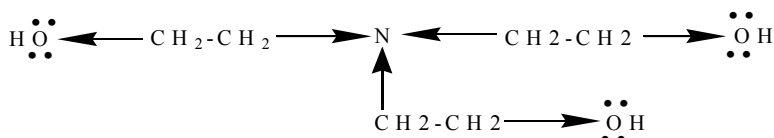
Установлено, что по эффективности активирующего действия ускорители располагаются в следующий ряд:



Высокая скорость вулканизации в присутствии дифенилгуанидина обусловлена значительной поляризацией меркаптогруппы олиготиола. Особенности строения ДФГ определяют высокую активность атомов азота ускорителя:

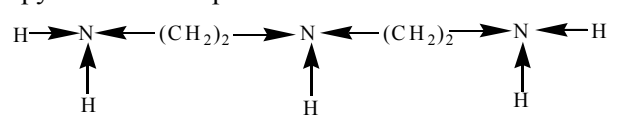


Наличие в полиэтиленполиамине первичных и вторичных аминных групп может предполагать их поэтапное участие в образовании



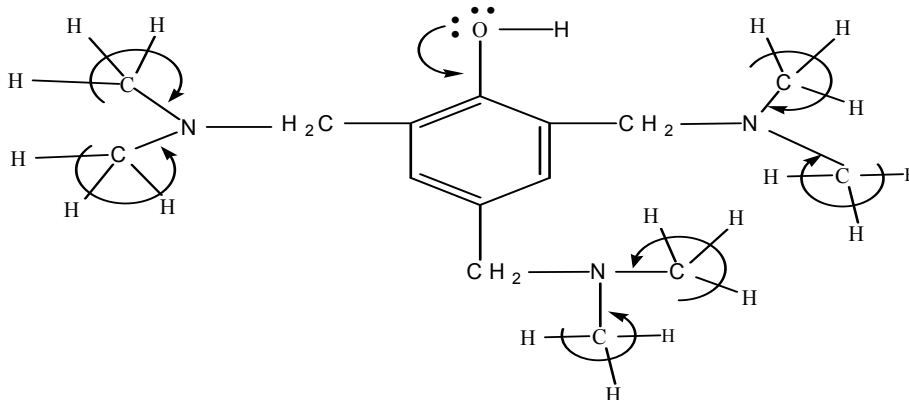
Для УП-606/2, напротив, метильные группы смещают электронную плотность к третичному

водородной связи между атомом азота ускорителя и атомом водорода сульфгидрильной группы олигомера:

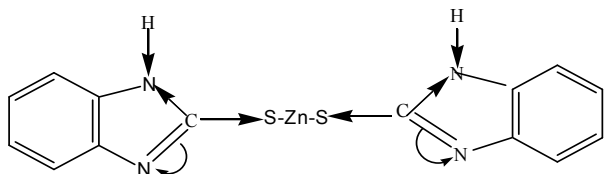


По-видимому, после того, как в образовании водородной связи задействованы более активные первичные аминные группы ПЭПА, начинают принимать участие вторичные [7]. Более низкая скорость вулканизации в присутствии триэаноламина, в сравнении с ПЭПА, объясняется невысокой активностью третичных аминогрупп первого. Присутствие в ТЭА в качестве электрофильного заместителя 1-го рода – ОН-группы снижает электронную плотность на атоме азота:

атому азота, делая его более подвижным за счет проявления индукционного эффекта:

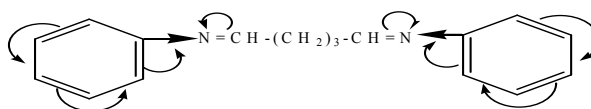


В 2-меркаптобензимидазоляте цинка соседство атомов азота с бензольным ядром и атомом серы, приводит к снижению подвижности атомов азота:

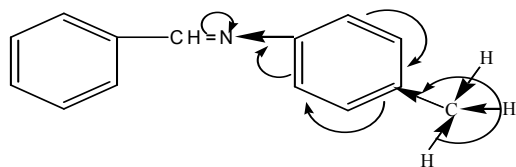


Среди исследованных азометиновых соединений (АМ-1, АМ-2 и АМ-3), большей активностью обладает глутаральанилин. Это, по-

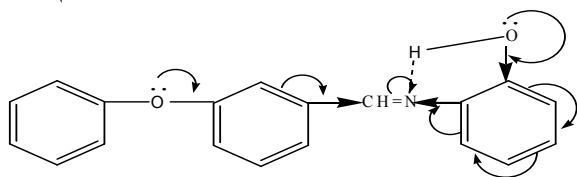
видимому, связано с наличием в АМ-1 двух азометиновых групп, разделенных пропановыми звеньями:



Затем по эффективности ускоряющего действия следует N-п-метилфенилфенил-метанимин. Метильная группа в АМ-3, являясь заместителем 1-го рода, проявляет положительный индуктивный эффект (+F) и эффект сопряжения (+C).



Обладая электронодонорными свойствами, метильная группа способствует смещению электронной плотности в сторону бензольного кольца к C=N связи. Образование в N-о-гидроксифенил-м-феноксифенил-метанимине внутримолекулярной водородной связи с атомом азота, вероятно, снижает активность азометиновой группы, уменьшая скорость вулканизации:



Нами исследовано влияние ускорителей на топологическую структуру сеток вулканизатов (табл. 2) и установлено, что коэффициент сшивания вулканизатов, имеющих в составе вулка-

низующей системы следующие ускорители, уменьшается в ряду:

УП-606/2>АМ-1>АМ-3>АМ-2>

>2-МБИ~ДФГ>ПЭПА>ТЭА.

Несмотря на высокую подвижность атомов азота в дифенилгуанидине, высокая скорость вулканизации, по-видимому, приводит к снижению глубины превращения меркаптогрупп. Это может являться следствием высокой скорости образования пространственных сшивок, что затрудняет взаимодействие окислителя с непрореагировавшими функциональными группами олигомера. Использование УП-606/2 позволяет осуществлять вулканизацию с большей глубиной превращения. Это обуславливает высокую плотность цепей вулканизатов. Из табл. 2 видно, что коэффициент сшивания и параметры, характеризующие топологическую структуру сеток вулканизатов, с увеличением содержания ускорителей проходят через экстремум, а затем начинают снижаться.

Использование ненаполненных тиоколов на практике нецелесообразно. В табл. 3 на приме-

Таблица 2

Зависимость параметров пространственной сетки вулканизатов от природы и содержания ускорителя

Содержание ускорителя, масс.ч.	Содержание золь-фракции, %	Коэффициент сшивания δ	Равновесная степень набухания в бензоле, %	Плотность эффект. цепей, моль/см ³	Плотность химич. цепей, моль/см ³
Без ускорителя	10	4,8	110,6	1,76	1,37
ДФГ	0,2	5	7,3	92,3	2,31
	0,6	7	5,9	93,7	2,00
	1,0	8	5,5	96,1	1,80
ТЭА	0,2	6	6,6	96,6	2,00
	0,6	8	5,5	98,2	1,70
	1,0	9	5,1	100,6	1,47
ПЭПА	0,2	6	6,6	94,8	2,20
	0,6	7	5,9	95,9	2,00
	1,0	8	5,5	98,0	1,73
УП-606/2	0,2	5	7,3	90,5	2,88
	0,6	4	8,3	89,0	5,43
	1,0	6	6,6	95,2	2,10
2-МБИ	0,2	5	7,3	92,0	2,25
	0,6	6	6,6	93,7	2,66
	1,0	8	5,5	96,3	2,29
АМ-1	0,2	5	7,3	91,5	2,39
	0,6	5	7,3	92,2	2,15
	1,0	7	5,9	95,5	1,88
АМ-2	0,2	5	7,3	92,1	2,25
	0,6	5	7,3	92,9	2,07
	1,0	7	5,9	95,9	1,76
АМ-3	0,2	5	7,3	91,8	2,30
	0,6	6	6,6	92,5	2,10
	1,0	8	5,5	95,7	1,80

ре промышленно выпускаемой саженаполненной композиции У-30М показано влияние ускорителей на физико-механические свойства вулканизатов. Видно, что наилучшими деформационно-прочностными свойствами обладают вулканизаты, отвержденные при использовании в качестве ускорителя УП-606/2. Использование алифатических аминов позволяет получать вулканизаты с повышенным относительным удлинением. Несмотря на более низкие прочностные свойства, такие материалы, благодаря высокому относительному удлинению, могут эффективно использоваться для формирования покрытий в узлах примыканий конструкций, подверженных значительным температурно-деформационным изменениям. Вулканизаты, структурированные в присутствии азометиновых соединений и 2-меркаптобензимидазолята цинка по свойствам существенным образом не отличаются от материалов, содержащихДФГ. Применение УП-606/2, ПЭПА и ТЭА, являющихся жидкостями, с технологической точки зрения более удобно. В случае практического использования полиэти-

ленполиамина в защитных покрытиях следует учитывать его высокую коррозионную активность по отношению к металлам.

Для оценки защитных свойств материалов, полученных в присутствии исследуемых ускорителей, в агрессивных средах мы воспользовались емкостно-омическим методом [8]. Он позволяет получать информацию о состоянии защищаемого металлического основания без нарушения целостности покрытия. Из представленной на рис. 2, а зависимости видно, что емкость покрытия практически не зависит от частоты переменного тока, то есть покрытие на момент начала испытаний цело. После экспозиции покрытия в 5 %-ном водном растворе серной кислоты в течение 100 суток (рис. 2, б) наблюдается увеличение емкости с возрастанием частоты тока. Меньшей емкостью характеризуются материалы, отвержденные в присутствии УП-606/2. Это подтверждает выводы о наиболее эффективном сшивании вулканизатов в присутствии этого ускорителя.

Таблица 3

Влияние природы и содержания ускорителей на физико-механические характеристики вулканизатов У-30М

Содержание ускорителя, масс.ч.	Твердость по Шору А, усл. ед	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение в момент разрыва, %	Сопротивление раздиру, кН/М	Относительное остаточное удлинение, %	Эластичность по отскоку, %	
Без ускорителя	64	2,2	195	4,6	6	40	
ДФГ	0,2	65	2,41	200	5,3	6	45
	0,6	67	2,50	180	5,4	6	45
	1,0	62	2,17	165	5,0	8	43
ТЭА	0,2	63	2,23	210	4,7	6	43
	0,6	52	1,83	255	5,0	8	35
	1,0	48	1,60	240	4,6	10	28
ПЭПА	0,2	64	2,24	220	4,9	6	45
	0,6	58	2,13	265	5,2	6	35
	1,0	54	1,87	230	4,8	8	30
УП-606/2	0,2	65	2,42	215	5,3	6	45
	0,6	67	2,82	230	5,4	6	47
	1,0	65	2,65	250	5,2	8	43
2-МБИ	0,2	65	2,45	200	5,3	6	45
	0,6	65	2,54	200	5,4	6	45
	1,0	63	2,48	190	5,0	8	43
АМ-1	0,2	65	2,42	200	5,3	6	45
	0,6	66	2,62	200	5,4	6	46
	1,0	64	2,43	195	5,2	8	43
АМ-2	0,2	65	2,42	200	5,3	6	45
	0,6	64	2,55	195	5,4	6	45
	1,0	63	2,05	190	5,0	8	42
АМ-3	0,2	65	2,43	200	5,3	6	45
	0,6	64	2,53	200	5,4	6	45
	1,0	64	2,13	190	5,1	8	43

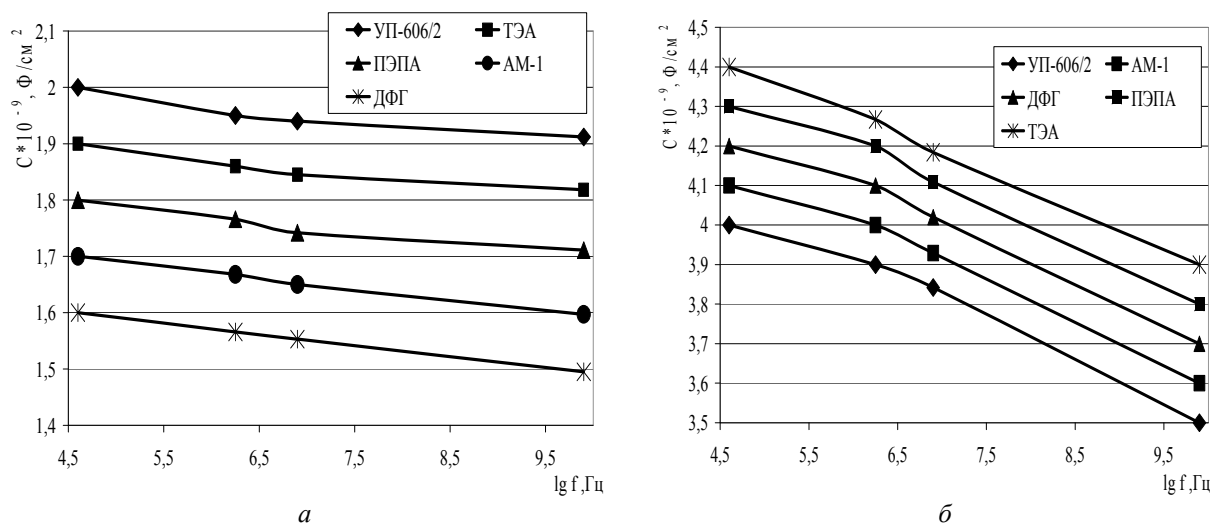


Рис. 2. Влияние природы ускорителя на изменение электроемкости покрытия до (а) и после (б) 100 сут экспозиции в 5 %-ной серной кислоте. Толщина покрытия 500 ± 10 мкм

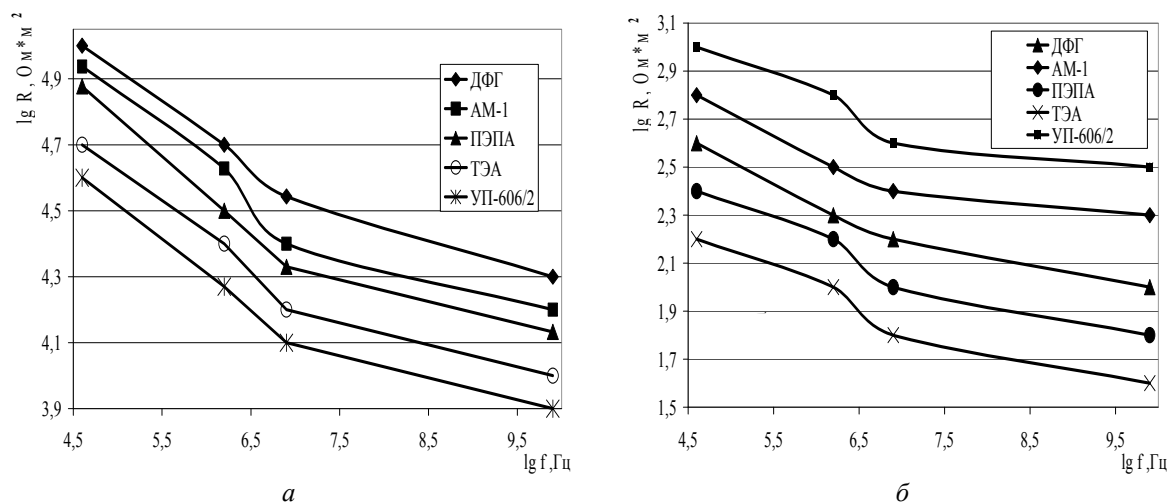


Рис. 3. Влияние природы ускорителя на изменение электрического сопротивления покрытия до (а) и после (б) 100 сут экспозиции в 5 %-ной серной кислоте. Толщина покрытия 500 ± 10 мкм

Из рис. 3 следует, что уменьшение электрического сопротивления покрытий после экспозиции в агрессивной среде наблюдается для материалов, отвержденных в присутствии данных ускорителей, в ряду:

УП-606/2 > АМ-1 > ДФГ > ПЭПА > ТЭА.

Следовательно, эффективность защитного действия материалов уменьшается при переходе от УП-606/2 к ТЭА. Данный факт обусловлен регулярностью пространственной сетки вулканизатов.

Таким образом, в результате исследований предложены новые ускорители вулканизации тиоколовых олигомеров [9]. В их присутствии достигается большая в сравнении с ДФГ регулярность пространственного строения материалов, что определяет их улучшенные защитные свойства. Показано, что высокой густотой сшивки и наилучшими прочностными свойствами обладают вулканизаты, полученные в

присутствии ускорителей, в которых у атомов азота сосредоточена наибольшая электронная плотность. Для практического использования наиболее перспективным представляется 2,4,6-трис-(диметиламинометил)-фенол (УП 606/2). При необходимости получения вулканизатов с высоким относительным удлинением целесообразно использование алифатических аминов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Минкин, В. С. Промышленные полисульфидные олигомеры: синтез, вулканизация, свойства / В. С. Минкин, Р. Я. Дебердеев, Ф. М. Палютин, Ю. Н. Хакимуллин. – Казань: Новое знание, 2004. – 176 с.
2. Минкин, В. С. NMR studies of Liquid thiocols vulcanisates. // Y.Oxidatkm Communications / В. С. Минкин, Ю. Н. Хакимуллин, Р. Я. Дебердеев. – 2001. – V. 24. – № 6. – Р. 370–374.
3. Минкин, В. С. Изучение вулканизации полисульфидных олигомеров методом ЯМР / В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, В. Н. Ястребов, Т. З. Мухутдинова // Высокомолекулярные соединения. – 1987. – Т. 16. Сер. А. – № 8. – С. 1709–1713.

4. Аверко-Антонович, А. А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе / А. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Р. А. Смылова. – Л.: Химия, 1983. – 128 с.

5. Ионов, Ю. А. Влияние дефектности образцов на показатели физико-механических характеристик тиоколовых герметиков // Каучук и резина. – 2000. – № 4. – С. 23–25.

6. Иржак, В. Н. Особенности кинетики формирования сетчатых полимеров // Высокомолекулярные соединения / В. Н. Иржак, Б. А. Розенберг. – 1985. – Т. 27. Сер. А. – № 9. – С. 1694–1699.

7. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: ПИК "Дом печати", 2004. – 226 с.

8. Селектор, С. Л. Исследование защитных свойств лакокрасочных покрытий электрохимическими методами. Обзор // Лакокрасочные материалы / С. Л. Селектор, В. П. Лапшин. – 1987. – № 3. – С. 40–43.

9. Пат. № 2283334 (РФ), МПК С09К 3/10. Герметизирующая и гидроизоляционная композиция / М. А. Ваниев, А. В. Нистратов, И. А. Новаков и др. – № 2005125475/04; Заявлено 10.08.2005.; Опубл. 10.09.2006, Бюл. № 25. Приоритет 10.08.2005.

I. A. Novakov, A. V. Nistratov, M. A. Vaniev, V. V. Lukjanichev, O. M. Novopoltseva, O. A. Reznikova
RESEARCH OF INFLUENCE OF ACCELERATORS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES
OF VULCANIZATES OF POLYSULPHIDE OLYGOMERS

Volgograd State Technical University

Abstract. The perspective use of new accelerators of thiokol oligomers vulcanization has been shown. Materials with better protective properties have been synthesized in presence of such accelerators. Those protective properties have been reached as a result of higher regularity of special structure of materials in comparison with diphenylguanidine. It has been found that vulcanizates of high dense crosslinkage and better strength properties (mechanical properties) can be obtained in presence of accelerators in which the highest electron density is concentrated at nitrogen atom. The 2,4,6-tri-(dimethylaminomethyl)phenol is the most perspective for the practical usage. The use of aliphatic amines is effective in production of vulcanizates with high relative lengthening.

Keywords: polysulphide oligomers, accelerators, vulcanizates

УДК 678.684.82.04

И. А. Новаков, А. В. Нистратов, М. А. Ваниев, В. В. Лукьяничев, В. А. Лукасик, В. И. Фролова
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
ВУЛКАНИЗАТОВ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: rubber@vstu.ru

Проведено комплексное исследование влияние растворителей на процесс структурообразования и параметры пространственной сетки вулканизатов на основе полисульфидных олигомеров. Установлено, что по термодинамическим параметрам и эффективности снижения вязкости наполненных композиций наиболее предпочтительным является смешанной растворитель Р-4. Его использование в количестве 45–50 масс.ч. способствует эффективному формированию пространственной сетки вулканизатов. Выявлена зависимость усадки покрытий и содержания в них остаточного растворителя от исходной концентрации Р-4.

Ключевые слова: полисульфидные олигомеры, растворители, вулканизаты

Проблема защиты конструкций и сооружений от воздействия агрессивных сред определяет поиск новых материалов, отличающихся технологичностью, требуемыми химической стойкостью и уровнем адгезии к субстратам, оптимальными технико-экономическими и экологическими показателями. Для создания защитных покрытий перспективными являются композиции на основе олигомеров, среди которых несомненный интерес представляют жидкие тиоколы. Инвариантность их способов отверждения и модификации обуславливает возможность получения материалов с хорошими эксплуатационными свойствами [1].

Практическое применение нашли в основном наполненные полисульфидные олигомеры. Наиболее универсальным сочетанием физико-механических свойств и агрессивностойкости обладают вулканизаты, содержащие технический углерод П-803 [2]. В связи с этим в качестве базового объекта исследований была выбрана промышленно производимая в России саженаполненная композиция – герметизирующая паста У-30 и вулканизат на ее основе

У-30М (ГОСТ 13489–79). Высокая вязкость У-30 позволяет формировать покрытия только шпательным методом. Для улучшения технологичности нанесения исследовалась возможность регулирования реологических свойств композиций путем введения растворителей.

Влияние растворителей на процессы, протекающие при диффузионном формировании покрытий из растворов полимеров, достаточно хорошо изучено [3]. Вместе с тем, практически отсутствуют сведения о поведении растворителей в составе реакционноотверждаемых олигомерных композиций. Очевидно, что при формировании покрытий из таких композиций происходят два параллельно протекающих процесса – образование пространственной сетки вулканизата и испарение растворителя. Применительно к большинству реакционноспособных олигомеров влияние растворителей на процесс структурообразования вулканизатов в научно-технической литературе не освещено.

В связи с этой целью работы являлось изучение влияния природы растворителя на скорость и полноту его испарения из объема ком-

позиции, а также на особенности формирования пространственной структуры вулканизатов наполненных полисульфидных олигомеров.

Известно [1], что полисульфидные олигомеры хорошо растворяются в ароматических углеводородах, хлор- и нитрозамещенных ароматических углеводородах, частично совместимы с эфирами, кетонами, циклическими простыми эфирами и нерастворимы в спиртах и алифатических углеводородах. Критерием совместимости олигогиола и растворителя может являться параметр растворимости δ . В табл. 1 приведен ряд растворителей с близкими к жидким тиоколам значениями δ и представлены параметры совместимости (β) для системы олигогиол-растворитель.

Таблица 1

Характеристики тиоколового олигомера, растворителей и расчетные параметры совместимости в системе олигогиол-растворитель [4]

Компонент	ρ при 20 °С, г/см ³	δ , (МДж/м ³) ^{1/2}	β
ПСО	1,3	18-19 (18,5)	–
Бензол	0,8790	18,67	0,17
Толуол	0,8669	18,18	0,32
<i>o</i> -Ксилол	0,8802	18,36	0,14
<i>m</i> -Ксилол	0,8642	17,95	0,55
<i>n</i> -Ксилол	0,8611	17,85	0,65
Хлорбензол	1,1063	19,52	1,02
Хлороформ	1,4892	18,79	0,29
Ацетон	0,7908	19,93	1,43
Циклогексанон	0,9478	20,16	1,66
Бутилацетат	0,8813	17,30	1,2

Из таблицы видно, что наилучшей совместимостью с олигомеркаптаном должны обладать бензол, толуол, ксилол, хлороформ и хлорбензол. Учитывая высокую токсичность бензола и хлорсодержащих углеводородов, их практическое применение нецелесообразно. На рис. 1 представлена зависимость величины удерживаемого объема V_g от параметра растворимости для ПСО [5]. Видно, что наибольшая величина V_g соответствует толуолу и ксилолу. Эти ароматические углеводороды характеризуются сравнительно низкой летучестью, что предполагает их значительное остаточное содержание в отвержденном материале.

Нами рассматривалась возможность использования смесевых растворителей, компоненты которых обладают различной скоростью

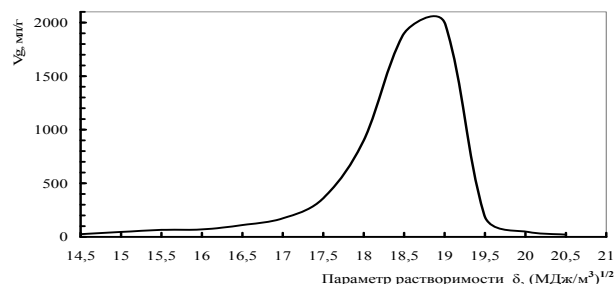


Рис. 1. Зависимость величины удерживаемого объема от параметра растворимости для ПСО [5]

испарения. Среди выпускаемых отечественной промышленностью таких растворителей следует выделить следующие – Р-4, Р-10 и Р-12, состав которых приведен в табл. 2.

Таблица 2

Состав и параметры растворимости смесевых растворителей [4]

Растворитель	Содержание, % (масс.)				
	толуол	ацетон	бутил-ацетат	ксилол	δ , (МДж/м ³) ^{1/2}
Р-4	62	26	12	–	17,97
Р-10	–	15	–	85	17,50
Р-12	60	–	30	10	17,70

Их относительная летучесть (по диэтиловому эфиру) сопоставима:

Р-4 5-15

Р-10 9-15

Р-12 8-14 [4].

В промышленных растворителях, содержащих ксилол (например, Р-10), как правило, используется смесь *o*-, *m*- и *n*- изомеров с параметрами растворимости соответственно 18,36, 17,95 и 17,85 (МДж/м³)^{1/2}, что снижает его растворяющую способность по отношению к полисульфидному олигомеру (табл. 2). Значительное количество бутилацетата (30 %) в Р-12 приводит к увеличению содержания остаточного растворителя в отвержденных материалах. В связи с вышеизложенным, для регулирования реологических свойств нами выбран Р-4 [ГОСТ 7827–74], в котором содержатся растворители с различной летучестью (табл. 3) в концентрациях, обеспечивающих скорость испарения, соизмеримую с точкой гелеобразования.

Исходя из данных о летучести компонентов этого растворителя нами предполагалось, что применение вышеназванного растворителя наиболее благоприятно скажется на формировании пространственной структуры и свойствах вулканизатов.

Таблица 3

Относительная летучесть растворителей при температуре 25 °С [4]

Растворитель	$W'_{\text{фил}}$	$W'_{\text{глад}}$	$W^m_{\text{фил}}$	$W^m_{\text{глад}}$	$W'_{\text{фил}}/W^m_{\text{глад}}$
Толуол	1,97	2,14	1,93	2,10	0,919
Ацетон	5,71	10,4	5,21	9,33	0,549
Бутилацетат	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Примечание: $W'_{\text{фил}}$ и $W'_{\text{глад}}$ – объемная относительная летучесть на фильтровальной бумаге и гладкой алюминиевой поверхности, $W^m_{\text{фил}}$ и $W^m_{\text{глад}}$ – массовая относительная летучесть на фильтровальной бумаге и гладкой алюминиевой поверхности

Наиболее ценную информацию о процессах образования пространственно сшитых эластомеров, особенно с точки зрения оценки технологических свойств, дает метод вискозиметрии. Он позволяет судить об изменении молекулярной массы олигомерной цепи, наличии разветвленности и времени начала образования трехмерной сетки [6]. Исследование влияния количества растворителя на реологические свойства растворов полисульфидного олигомера в условиях вулканизации проводили методом ротационной вискозиметрии.

В табл. 4 представлены рецептуры исследуемых композиций.

Таблица 4

Рецептуры составов герметика У-30М с различным содержанием растворителя

Компонент	Содержание, масс.ч.														
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
У-30	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Вулк. паста № 9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ДФГ	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Р-4 масс. ч.	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	
Р-4 % (масс.)	4	8	15	21	27	31	35	39	42	45	48	50	52	54	

В качестве вулканизирующего агента использовалась промышленно выпускаемая вулканизирующая паста № 9 (ГОСТ 4470–70). Ускорителем вулканизации являлся дифенилгуанидин (ДФГ) (ГОСТ 40–80).

Следует отметить, что вязкость герметизирующей пасты У-30, включающей 50 масс. ч. растворителя, уже позволяет формировать покрытия высокопроизводительным методом безвоздушного распыления.

В целях исследования особенностей влияния количества растворителя на процесс структурообразования вулканизатов представляло интерес увеличить содержание Р-4 в композиции до 130 масс. ч.

Установлено, что с ростом содержания растворителя скорость отверждения заметно снижается (рис. 2), что связано с уменьшением концентрации функциональных групп олигомера в единице объема.

Учитывая характер реокинетических кривых, близкий к экспоненциальному, экспериментальные данные аппроксимировались уравнением:

$$\ln \eta_t = \ln \eta_0 + k_{\eta} \cdot \tau,$$

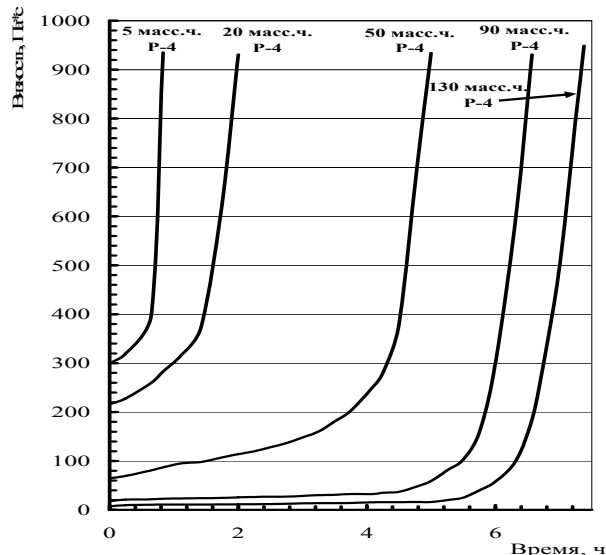


Рис. 2. Влияние содержания растворителя Р-4 на реокинетику отверждения герметика У-30М ($\gamma=0,5254 \text{ с}^{-1}$)

где η_t , η_0 – текущая и начальная вязкость композиции; k_{η} – реокинетическая константа скорости отверждения; τ – время отверждения.

Для полулогарифмических анаморфоз реокинетических кривых характерно наличие двух прямолинейных участков (рис. 3).

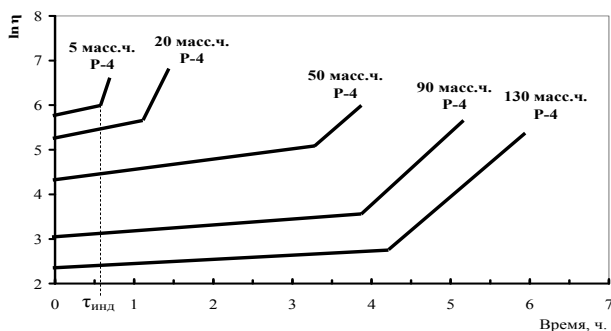


Рис. 3. Анаморфозы реокINETических кривых вулканизации герметика У-30М с различным содержанием растворителя Р-4

Переход от первого ко второму сопровождается резким изменением значений $\ln \eta$, причем с увеличением концентрации Р-4 время до излома прямых возрастает. Наличие излома, по-видимому, связано с образованием сетки флуктуационных зацеплений, которое предшествует появлению в системе геля [6]. По тангенсу угла наклона прямых определены константы скорости формирования пространственной структуры $k_{\eta 1}$ и $k_{\eta 2}$, значения которых представлены на рис. 4 и 5.

Из рис. 4 следует, что наибольшее изменение константы скорости $k_{\eta 1}$ происходит при увеличении содержания растворителя до 35 % (масс.). Это может объясняться тем, что при

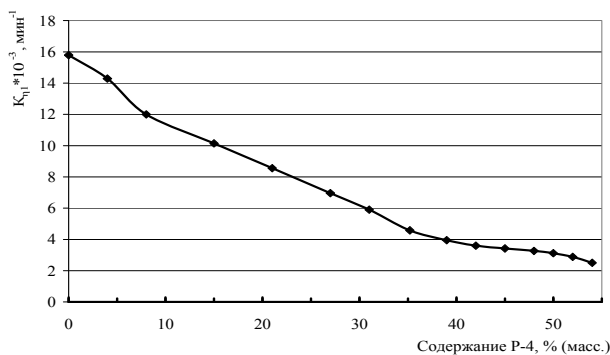


Рис. 4. Зависимость $k_{\eta 1}$ от исходного содержания растворителя Р-4 в композиции герметика У-30М

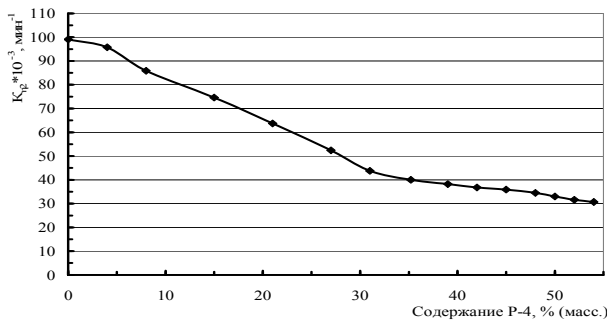


Рис. 5. Зависимость $k_{\eta 2}$ от исходного содержания растворителя Р-4 в композиции герметика У-30М

концентрации Р-4 в композиции выше 35 % (масс.) влияние эффекта разбавления на скорость отверждения менее значимо, поскольку расстояния между реакционными центрами олигомерных макромолекул при таких условиях уже достаточно велики. Влияние содержания растворителя на изменение константы скорости $k_{\eta 2}$ имеет аналогичный характер, однако, в данном случае наибольшая скорость снижения $k_{\eta 2}$ соответствует 31 % (масс.) Р-4 (рис. 5). При этом время индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$, определенное по излому кривых (рис. 6), с увеличением содержания Р-4 возрастает.

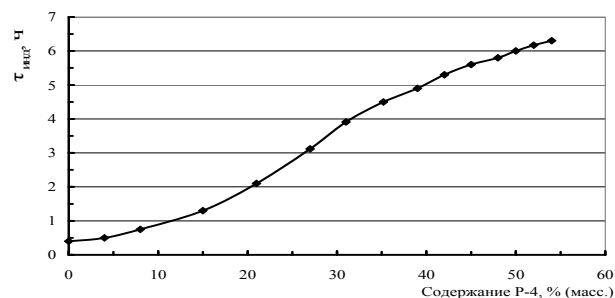


Рис. 6. Влияние содержания Р-4 на время индукционного периода процесса отверждения

Согласно существующим представлениям, улетучивание растворителей из лакокрасочных покрытий можно условно разделить на две стадии [7]:

- испарение через образующуюся в процессе формирования покрытия пленку;
- удаление непосредственно из объема практически структурированного покрытия.

В результате исследования скорости испарения летучего компонента при одновременном структурообразовании вулканизатов тиоколового герметика У-30М нами установлено, что процесс улетучивания следует разделять на три стадии (рис. 7):

- I – испарение растворителя из объема композиции до точки резкого нарастания вязкости;
- II – улетучивание растворителя из частично сшитого материала;
- III – диффузия остаточного растворителя из структурированного вулканизата.

Выявлено, что разделение кривой скорости испарения растворителя на стадии становится более заметным с увеличением его содержания в композиции. Влияние концентрации летучего компонента наиболее существенно проявляется на I стадии испарения. На стадиях II и III скорость испарения пропорциональна концентрации растворителя.

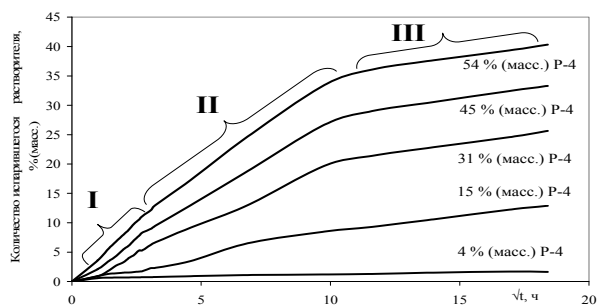


Рис. 7. Зависимость количества испарившегося растворителя Р-4 от его исходного содержания в композиции герметика У-30М

Аппроксимация экспериментальных данных в полулогарифмических координатах позволяет выделить три прямолинейных участка, соответствующих стадиям испарения, и по тангенсу угла наклона найти константы испарения $k_{исп1}$, $k_{исп2}$ и $k_{исп3}$ (рис. 8, 9 и 10).

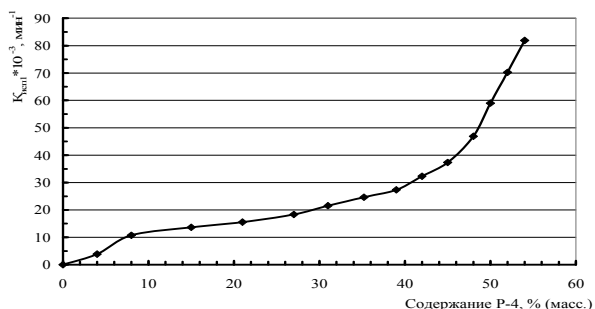


Рис. 8. Зависимость $k_{исп1}$ от исходного содержания растворителя Р-4 в композиции герметика У-30М

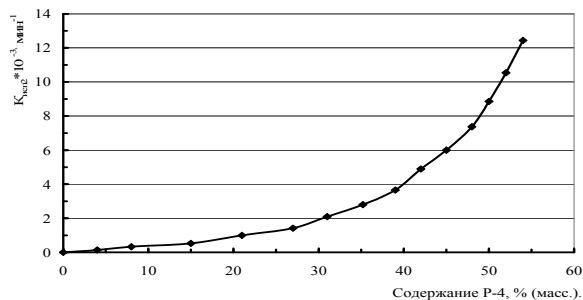


Рис. 9. Зависимость $k_{исп2}$ от исходного содержания растворителя Р-4 в композиции герметика У-30М

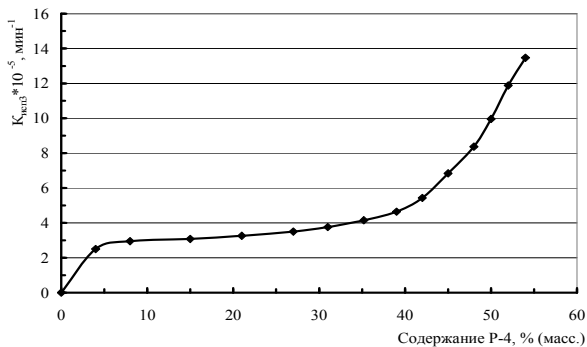


Рис. 10. Зависимость $k_{исп3}$ от исходного содержания растворителя Р-4 в композиции герметика У-30М

Из представленных на рисунках зависимостей видно, что при дозировках Р-4 до 40 % (масс.) значительного увеличения константы скорости испарения не происходит. Например, на I стадии это объясняется тем, что при таком содержании Р-4 скорость диффузии молекул растворителя через жидкую олигомерную фазу и ее поверхностный слой еще не достаточно велика. Сопоставление констант скорости испарения и отверждения подтверждает вышесказанное (рис. 11). Уменьшение концентрации жидкого тиокола в объеме композиции менее определенного значения приводит к доминированию скорости испарения растворителя над скоростью формирования сетки.

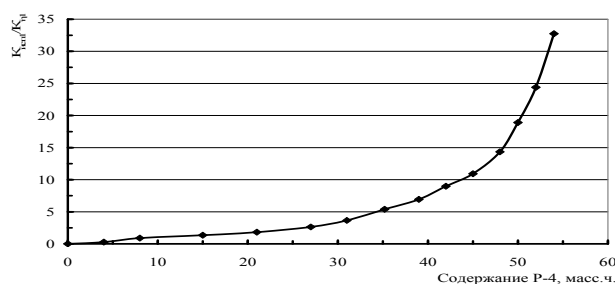


Рис. 11. Влияние исходного содержания растворителя Р-4 в композиции герметика У-30М на отношение констант $k_{исп1}/k_{исп2}$

На стадии образования частично сшитых материалов (стадия II) и практически полностью структурированных вулканизатов (стадия III) герметика изменение скорости испарения менее значимо и подчиняется 2-му закону Фика:

$$dc/dx = -D \cdot (d^2c/dx^2),$$

где c – концентрация; x – толщина пленки; D – коэффициент диффузии.

Содержание остаточного растворителя ($C_{ост}$) в защитных покрытиях во многом определяет их эксплуатационные свойства. В зависимости от области назначения покрытий, $C_{ост}$ регламентируется. В частности, допустимое содержание остаточного растворителя для материалов, используемых в системах водоподготовки, не должно превышать 5 % (масс.). В связи с этим было исследовано влияние исходного содержания растворителя на $C_{ост}$. На рис. 12 представлена зависимость $C_{ост}$ от $C_{исх}$ для вулканизатов герметика по истечении 15 суток отверждения (указанное время рекомендуется ГОСТом 13489–79 "Герметики марок У-30М и УТ-31" как достаточное для пуска в эксплуатацию отвержденных материалов).

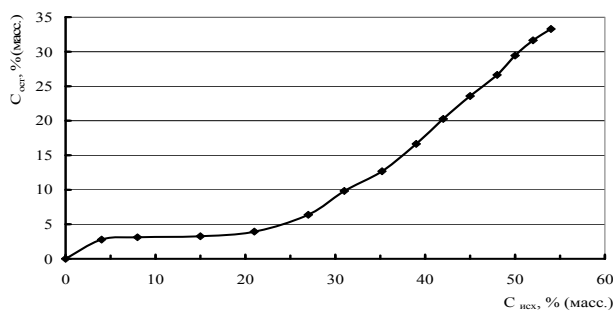


Рис. 12. Зависимость содержания остаточного растворителя от его исходной концентрации

При исходной концентрации Р-4 более 20 % (масс.) содержание остаточного растворителя начинает заметно увеличиваться, причем зависимость приобретает линейный вид. Содержание остаточного растворителя при дозировках $C_{исх}$ от 4 до 20 % (масс.), примерно одинаково и составляет 4–5 % (масс.). Это объясняется тем, что высокая скорость отверждения состава, включающего Р-4 в количестве 4 % (масс.) затрудняет диффузию растворителя к поверхности. Исходя из представленной зависимости, количество Р-4 в общем случае не должно превышать 60 масс. ч. При формировании покрытий на объектах систем водоподготовки ограничением является $C_{исх} = 25$ % (масс.).

Как известно, вулканизаты тиоколовых олигомеров отличаются незначительной усадкой. Эксплуатационные свойства покрытий во многом определяются внутренними напряжениями, развивающимися в них при формировании в результате усадки. Поэтому, с практической точки зрения, представлялось необходимым количественно оценить влияние содержания растворителя на усадку вулканизатов. Полученные после 15 суток отверждения данные (рис. 13) свидетельствуют об увеличении усадки с повышением концентрации растворителя. Так, при увеличении содержания Р-4 от 31 до 54 % (масс.) усадка растет с 5 до 24 %.

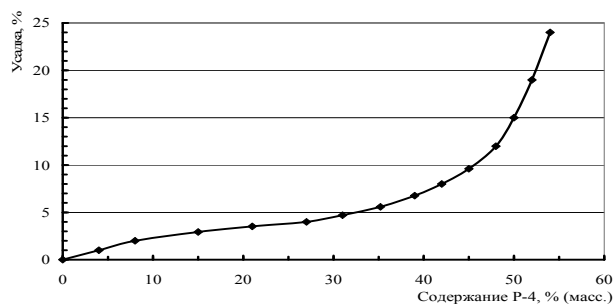


Рис. 13. Влияние содержания растворителя Р-4 на усадку вулканизатов герметика У-30М

При этом, существенное увеличение усадки наблюдается при концентрации растворителя, превышающей 80 масс. ч., что хорошо коррелирует с представленными ранее данными по кинетике процесса отверждения и испарения.

Результаты изучения влияния растворителя на твердость вулканизатов представлены на рис. 14.

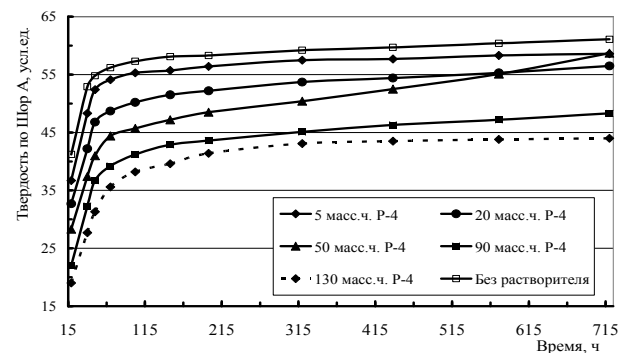


Рис. 14. Влияние содержания в композиции растворителя Р-4 на изменение твердости вулканизатов герметика У-30М в процессе отверждения

Видно, что вулканизаты, полученные в присутствии 50 масс. ч. Р-4 по значениям твердости близки к базовому герметику У-30М, не содержащему растворителя, что косвенно позволяет судить о достаточно высокой эффективности сшивания вулканизатов.

Учитывая возможное негативное влияние усадки на дефектность покрытий, определяли степень сшивания вулканизатов. Значения коэффициентов сшивания вулканизатов, полученных в присутствии различного количества растворителя, представлены на рис. 15.

Из рисунка видна экстремальная зависимость коэффициента сшивания вулканизатов от концентрации растворителя с максимумом при содержании Р-4 около 30 % (масс.), что может

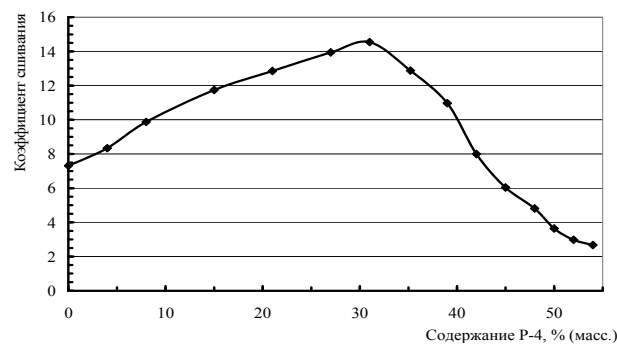


Рис. 15. Зависимость коэффициентов сшивания вулканизатов герметика У-30М от исходного содержания растворителя в композиции

объясняться эффектом разбавления, повышающим молекулярную подвижность в системе, способствующим более эффективному окислению меркаптогрупп диоксидом марганца и образованию пространственной сетки с максимальным числом поперечных связей. Вместе с тем, при увеличении содержания Р-4 выше указанного количества, снижение коэффициента сшивания связано с образованием дефектной структуры из-за высокой скорости диффузии растворителя из объема материала. Следует отметить, что вулканизатам полисульфидных олигомеров (в большей степени наполненным) и не содержащим растворителя также присуща дефектная структура. Дефектность при этом обусловлена высокой вязкостью композиции и захватом воздуха при смешении олигомера (или герметизирующей пасты) с вулканизирующей системой. Введение 27,5–32,5 % (масс.) растворителя, как следует из представленных данных, благоприятно сказывается на структуре материала.

Таким образом, впервые проведено комплексное исследование влияния растворителей на процесс структурообразования и параметры пространственной сетки вулканизатов на основе полисульфидных олигомеров. Установлено, что по термодинамическим параметрам и эффективности снижения вязкости наполненных компо-

зиций наиболее предпочтительным является смесевой растворитель Р-4. Его использование в количестве 45–50 масс. ч. способствует эффективному формированию пространственной сетки вулканизатов. Показана зависимость усадки покрытий и содержания в них остаточного растворителя от исходной его концентрации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Минкин, В. С. Промышленные полисульфидные олигомеры: синтез, вулканизация, свойства / В. С. Минкин, Р. Я. Дебердеев, Ф. М. Палютин, Ю. Н. Хакимуллин. – Казань: Новое знание, 2004. – 176 с.
2. Kinetics of the industrial liquid thiokols vulcanization / Yu.N., Khakimullin, V.S., Minkin, O.Ya., Oshepkov and other // Radical and ion reactions: problems and ways of their solution. Nova Science Publisher, Inc. Huntington, New York, 2001, P. 107–113.
3. Каргин, В. А. Коллоидные системы и растворы полимеров. Избранные труды / В. А. Каргин. – М.: Наука. – 1978. – 330 с.
4. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочник. 3-е изд., перераб. и доп. – СПб: Химиздат, 2003. – 216 с.
5. Поликарпов, А. П. Модификация тиоколовых герметиков реакционноспособными олигомерами. Дисс... канд. техн. наук: 02.00.06; защищена 15.06.1982. – Казань: КХТИ.
6. Малкин, А. Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров / А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин. – М.: Химия, 1985. – 240с.
7. Ермилова, Т. А. Испарение растворителей из лакокрасочной композиции // Лакокрасочные материалы / Т. А. Ермилова, С. А. Майорова. – 1970. – № 2. – С. 37–38.

I. A. Novakov, A. V. Nistratov, M. A. Vaniev, V. V. Lukjanichev, V. A. Lukasik, V. I. Frolova
**RESEARCH OF INFLUENCE OF SOLVENTS ON THE STRUCTURIZATION PROCESS
 OF VULCANIZATES ON THE BASIS OF POLYSULPHIDE OLYGOMERS**

Volgograd State Technical University

Abstract. The complex research of the influence of solvents on the process of structurization and parameters of the spatial grid of vulcanizates on the basis of polysulphide olygomers has been carried out. It has been established that the mix solvent P-4 with proper thermodynamic parameters and efficiency of decrease in viscosity of the filled compositions the most preferable. Its use in amount of 45-50 mass p. promotes the effective formation of a spatial grid of vulcanizates. The dependence of contraction of coverings and the content of residual solvent have been shown in this work.

Keywords: polysulphide olygomers, solvents, vulcanizates.

УДК 678.742

Р. А. Рубанова, Г. М. Бутов, В. В. Першин

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ РЕЗИН НА ОСНОВЕ СКЭПТ-40 К АГРЕССИВНЫМ СРЕДАМ

Волжский политехнический институт (филиал ВолгГТУ)

E-mail: butov@volpi.ru

Разработаны рецептуры резиновых смесей, устойчивых к влажному хлору, водным растворам едкого натра и хлорида натрия, водорода, для производства прокладок для электролизеров. Прокладки прошли испытания на электролизерах ОАО «Каустик» и показали высокие эксплуатационные свойства в течение года.

Ключевые слова: вулканизирующие системы, этиленпропиленовый каучук СКЭПТ-40, вулканизация, химическая стойкость, электролизеры.

При производстве хлора электролизом поваренной соли на электролизерах диафрагменного типа используются резиновые прокладки, предназначенные для уплотнения электролизных ячеек. В процессе эксплуатации резиновые прокладки находятся в напряженном состоянии и подвергаются при температуре 95–97 °С воздействию влажного хлора, концентрированного раствора

гидроксида натрия, водорода и водного раствора хлорида натрия (250–310 г/л), что приводит к быстрому их старению. С целью создания рецептуры резиновой смеси для производства прокладок для электролизеров был исследован ряд резин на основе различных каучуков на их стойкость к влажному хлору, который является наиболее агрессивным реагентом для резин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В автоклав на 2 л на подставке помещали образцы резин на основе СКИ-3 (образец № 1), СКН-40М (образец № 2), СКМС-30 АРКМ-15 (образец № 3), СКЭПТ-40 (образец № 4). На дно автоклава наливали раствор хлорида натрия (250 г/л). Автоклав герметично закрывали крышкой и через краны в автоклав пропускали хлор из баллона, потом закрывали краны. Автоклав помещали в термостат на 42 дня. Температура в термостате поддерживалась 95–97 °С.

Стойкость резин на основе СКЭПТ-40 (образцы №№ 4–9) к раствору хлорида натрия (250 г/л) и к 40 %-ному раствору гидроксида натрия определялась в автоклаве в условиях, аналогичных определению стойкости резин к хлору.

Стойкость резин к агрессивным средам оценивалась по степени набухания (ГОСТ 9.030–74) и твердости резин по Шору А (ГОСТ 263–75). Остаточная деформация сжатия на 25 % определялась по ГОСТу 9.029–74.

Степень набухания определяли по отношению количества поглощенного вещества в г на единицу массы исходной (сухой) резины при 20 °С.

Резиновые смеси на основе исследуемых каучуков изготавливались на лабораторных вальцах по рецептам (в масс. ч.): *образец № 1* – каучук СКИ-3 – 100; вулканизирующая система; техуглерод К354 – 30; канифоль – 3; оксид цинка – 5; стеарин – 1; ацетонанил Р – 1; диафен ФП – 1; *образец № 2* – каучук СКН-40АСМ – 100; техуглерод П514 – 30; техуглерод П324 – 20; оксид цинка – 5; стеарин – 2; ацетонанил Р – 2; стирол – инденовая смола СИС-10; дибутилфталат – 5; вулканизирующая система; *образец № 3* – каучук СКМС-30АРКМ-15 – 100; техуглерод П803 – 140; мел – 8; оксид цинка – 5; стеарин – 1; масло-мягчитель – 28; мягчитель

АСМГ – 10; канифоль – 2,5; диафен ФП – 2; паралайт – 3; вулканизирующая система; *образцы № 4 – № 9* – каучук СКЭПТ-40 – 100; техуглерод П324 – 55; оксид цинка – 5; стабилоил-18 – 10; полиэтиленгликоль ПЭГ-115 – 3; стеарин – 1; вулканизирующая система. Следует отметить, что в образце № 9 отсутствует ПЭГ-115.

Состав вулканизирующих систем приведен в табл. 1 и 3.

Резиновые смеси вулканизовались в оптимальных режимах (°С х мин). Оптимальный режим вулканизации для каждой исследуемой резиновой смеси выбирали по физико-механическим свойствам резины (прочность, относительное удлинение, твердость), а также по технологическим свойствам резиновой смеси (вязкость при 100 °С, время подвулканизация при 120 °С). Образцы: № 1 – 150х30; № 2 – 151х40; № 3 – 150х40; № 4 – 160х40; № 5 – 160х40; № 6 – 160х35; № 7 – 150х30; № 8 – 160х35; № 9 – 160х30.

Обсуждение результатов

Как видно из данных табл. 1, хорошие результаты на устойчивость к хлору показали резины на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ-40.

Резины на основе ненасыщенных каучуков СКИ-3, СКН-40М, СКМС-30АРКМ-15 имели высокую степень набухания (62–120 %), а также высокую твердость (97–98 ед. Шор А) после старения во влажном хлоре при температуре 95–97 °С в течение 42 суток, а образец № 1 после старения растрескался. По-видимому, при применении ненасыщенных каучуков происходит присоединение хлора по двойной связи каучука. Это приводит к повышению степени набухания резин на основе насыщенных каучу-

Таблица 1

Влияние типа каучука на стойкость резин к действию влажного хлора (температура 95–97 °С, время – 42 сут.)

Номер образца	Каучук	Вулканизирующая система, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Свойства резин		
			до старения	после старения	
			Твердость, ед. Шору А	Набухание, %	Твердость, ед. Шору А
1	СКИ-3	Сера 0,75 Сульфенамид Ц 1,50 N,N-дитиодиморфолин 2,00	54	120	98
2	СКН-40М	Тиурам Д 0,20 Сульфенамид Ц 1,50 N,N-дитиодиморфолин 2,00	62	100	98
3	СКМС-30 АРКМ-15	Сера 2,50 Тиурам Д 0,30 2-меркаптобензтиазол 1,50	75	62	97
4	СКЭПТ-40	Пероксимон F-40 9,00 Сера 0,30	57	11	85

ков и к повышению твердости резин. Кроме того, следует отметить, что резины на основе СКИ-3 (образец № 1) не устойчивы к тепловому старению, и при длительном старении при 95–97 °С они растрескиваются.

Известно [1–4], что на стойкость резин к агрессивным средам влияет не только тип каучука, но и тип поперечных связей. На тип поперечных связей резин на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ-40 влияет как природа третьего мономера (диена), применяемого для получения каучука, так и состав вулканизирующей

системы [4, 5]. В связи с этим исследовалось влияние природы диена на стойкость резин на основе СКЭПТ-40 к действию влажного хлора и 40 % раствора гидроксида натрия при 95–97 °С в течение 42 дней.

В качестве каучука применяли СКЭПТ-40, содержащий 2,3 % дициклопентадиена (ДЦП) (образец № 4), 2,3 % 1,4-гексадиена (1.4-ГД) (образец № 5), и 2,3 % этилиденнорборнена (ЭНБ) (образец № 6).

Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние природы диена на стойкость резины на основе СКЭПТ-40 к влажному хлору и к 40 %-ному раствору NaOH (температура – 95–97 °С, время – 42 сут.)

Номер образца	Диен	Твердость исходной резины, ед. по Шору А	Свойства резин после старения			
			в среде влажного хлора		в среде 40 %-ного раствора NaOH	
			Набухание, %	Твердость, ед. по Шору А	Набухание, %	Твердость, ед. по Шору А
4	ДЦП	57	11	85	-2,0	81
5	1,4-ГД	56	21	87	-2,4	80
6	ЭНБ	58	4	84	-2,0	81

Применение ЭНБ в СКЭПТ-40 приводит к повышению стойкости резин к влажному хлору. Стойкость данных резин к 40 %-ному раствору щелочи практически не зависит от природы диена.

При исследовании влияния состава вулканизирующей системы на стойкость резин применялись широко используемые вулканизирующие агенты и ускорители вулканизации (табл. 3). В качестве каучука применяли СКЭПТ-40, содержащий 2,3 % ДЦП.

Данные по стойкости резин к влажному хлору и к 40 %-ому раствору гидроксида натрия в зависимости от состава вулканизирующей системы. приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что применение пероксидных систем позволяет получать резины более стойкие к влажному хлору, чем серные вулканизаты (образец № 9). Кроме того, значения остаточной деформации сжатия на 25 % серных вулканизатов как в среде воздуха, так и в средах хлора и щелочи очень высокие, что ухудшает эксплуатационные свойства резин, применяемых в качестве прокладок.

Состав вулканизирующей системы практически не влияет на стойкость резины к 40 %-ому раствору гидроксида натрия.

Замена 1,5 части пероксимона F-40 на тригонокс 29/40 практически не влияет на стойкость резин к хлору, однако существенно влияет на скорость вулканизации; оптимальный режим при этом составляет 150 °С x 30 мин. Это позволяет интенсифицировать процесс изготовления прокладок. Дальнейшее увеличение содержания тригонокса 29/40 приводит к уменьшению времени подвулканизации при 120 °С (T₅), что ухудшает процесс изготовления крупногабаритных изделий в прессе.

Соотношение, масс. ч. пероксимон F-40 – тригонокс 29/40	9,0 : 0,0	7,5 : 1,5	5,0 : 4,0
Время подвулканизации при 120 °С, T ₅ , мин	49	34	17
Режим вулканизации, °С x мин	160x40	150 x 30	150x20

Замена соагента серы в пероксидных системах на *m*-фениленбисмалеинимид позволяет получать резины, которые по стойкости к влажному хлору близки к резинам на основе СКЭПТ-40 с ЭНБ. Высокая стойкость данных резин к хлору, вероятно, объясняется образованием бисмалеинимидных поперечных связей, которые более стойки к действию хлора, чем

Таблица 3

Влияние состава вулканизирующей системы на стойкость резин на основе СКЭПТ-40 к влажному хлору и 40 %-ому раствору NaOH (температура – 95–97 °С, время – 30* и 42 сут.)

№ образца	Состав вулканизирующей системы, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Исходная смесь		Свойства резин после старения							
		Твердость, ед. Шору А	ОДС на 25%, %	*в среде воздуха		в среде влажного хлора			в среде 40 % раствора NaOH		
				Твердость, ед. Шору А	ОДС на 25%, %	Набухание, %	Твердость, ед. Шору А	ОДС на 25%, %	Набухание, %	Твердость, ед. Шору А	ОДС на 25%, %
4	Пероксимон F-40 – 9,0 Сера – 0,3	57	39	72	61	11	85	71	–2,0	81	58
7	Пероксимон F-40 – 7,5 Тригнокс 29/40 – 1,5 Сера – 0,3	56	41	70	59	12	86	70	–2,0	82	54
8	Пероксимон F-40 – 9,0 <i>м</i> -фениленбисмалеинимид – 0,3	59	35	73	48	8	85	69	–1,8	82	44
9	Сера – 2,0 Тиурам Д – 1,5 Каптакс – 0,5	55	79	76	96	39	89	91	–2,6	85	83

поперечные полисульфидные связи, образованные в присутствии серы [4, 5]. Данные резины не имеют запаха, остаточная деформация сжатия таких резин на 25 % в среде 40 %-ого раствора щелочи при 97 °С в 1,32 раза меньше, чем для резин, полученных с помощью пероксимона F-40 и серы (образец № 4). Применение *м*-фениленбисмалеинимида позволяет незначительно снизить оптимальный режим вулканизации. Время подвулканизации при 120 °С равно 43 мин.

В табл. 4 представлены физико-механические свойства резины на основе СКЭПТ-40, полученной при использовании вулканизирующей системы-пероксимон F-40 – *м*-фениленбисмалеинимид, в зависимости от времени действия влажного хлора, 40 %-ого раствора NaOH и раствора NaCl (250 г/л). Влажный хлор и 40 %-ый раствор NaOH по-разному влияют на физико-механические свойства резин на основе СКЭПТ-40. Наиболее агрессивным является действие влажного хлора; резко уменьшается

Таблица 4

Физико-механические свойства резины на основе СКЭПТ-40

Среда	Показатели	Исходная резина	Время действия среды, сут.		
			1	15	30
Влажный хлор, 97 °С	Условная прочность при разрыве, МПа	20,5	18,7	20,0	20,0
	Относительное удлинение, %	430	390	150	120
	Твердость, ед. Шору А	59	60	75	82
	Остаточная деформация сжатия на 25 %, %	35	49	61	70
40 %-ый раствор NaOH 97 °С	Условная прочность при разрыве, МПа	20,5	18,7	19,6	18,2
	Относительное удлинение, %	430	390	250	200
	Твердость, ед. Шору А	59	60	67	77
	Остаточная деформация сжатия на 25 %, %	35	39	48	44
Раствор хлорида натрия (250г/л) 97 °С	Условная прочность при разрыве, МПа	20,5	18,7	20,0	22,0
	Относительное удлинение, %	430	380	350	300
	Твердость, ед. Шору А	59	60	69	71
	Остаточная деформация сжатия на 25 %, %	35	45	53	61

относительное удлинение резин и увеличивается их остаточная деформация сжатия на 25 %.

Таким образом разработана рецептура резиновой смеси, химически стойкая к воздействию влажного хлора, концентрированного раствора гидроксида натрия, водорода и водного раствора хлорида натрия (250–310 г/л), которую можно использовать для производства прокладок для электролизеров следующего состава:

каучук СКЭПТ-40, содержащий ЭНБ или ДЦП – 100; теухглерод ПЗ24 – 55; оксид цинка – 5; стабилон-18 – 10; полиэтиленгликоль ПЭГ-115 – 3; стеарин – 1; вулканизирующая система – пероксимон F-40 в количестве 9 масс. ч. и *m*-фениленбисмалеинимид в количестве 0,3 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Из предлагаемой резиновой смеси были изготовлены резиновые прокладки размером

3212 × 1500 × 20 мм, которые прошли испытания на электролизерах ОАО "Каустик" и показали высокие эксплуатационные свойства в течение одного года.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зуев, Ю. С. Стойкость резин к агрессивным воздействиям / Ю. С. Зуев // Каучук и резина. – 2000. – № 1. – С. 36–40.
2. Воробьев, Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г. Я. Воробьев. – М.: Химия, 1981.
3. Химия эластомеров // Под ред. Б. А. Догадкина. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
4. Федюкин, Д. П. Технические и технологические свойства резин / Д. П. Федюкин, Ф. А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
5. Сухотина, Т. М. Свойства этилен-пропиленовых каучуков и резин на их основе / Т. М. Сухотина. – М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1973. – 87 с.

A. R. Rubanova, G. M. Butov, V.V. Pershin

RESEARCH OF INFLUENCE OF STRUCTURE OF CURATIVE (VULCANIZING) SYSTEM ON CHEMICAL RESISTANCE OF RUBBERS ON BASIS OF SKEPT-40 TO AGGRESSIVE MEDIUM

Volzhsky Polytechnical Institute (Branch) of VolgSTU.

Abstract. Receipts of rubber compound stable to damp chlorine, aqueous solutions of a caustic soda and sodium chloride, hydrogen have been developed for manufacture of electrolyzer linings. Linings have been tested in electrolyzers of JSC "Caustic" and have shown high utilization qualities in year.

Keywords: curative (vulcanizing) systems, ethylene-propylene rubber SKEPT-40, vulcanization, reagent resistance, electrolyzers.

УДК 541

И. А. Новаков, Н. А. Сторожаква*, Я. В. Зубавичус**, А. П. Краснов***

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ РЕОРГАНИЗАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИКАПРОАМИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ

*Волгоградский государственный технический университет

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва

E-mail: organic@vstu.ru

Рентгеноструктурным анализом показано влияние полифторированных спиртов на формирование пленок поликапроамида с повышенным содержанием полимерных молекул в строгой плоской транс-конформации и с водородно-связанными слоями, ориентированными перпендикулярно плоскости пленки.

Ключевые слова: поликапроамид, полифторированные спирты

Ранее [1, 2] было показано, что введение полифторированных спиртов (ПФС) в поликапроамид (ПКА) приводит к повышению термо-, светостойкости ПКА-волокна, что связано с изменением его макромолекулярной структуры.

В связи с этим задачей данного исследования является изучение влияния ПФС: 1.1.3-тригидроперфторпропанола (ПФС1), 1.1.5-тригидроперфторпентанола (ПФС2), 1.1.7-тригидроперфторгептанола (ПФС3) на структуру неориентированных ПКА пленок, сформированных из растворов ПКА в муравьиной кислоте, методом рентгеновской дифракции.

ПКА-пленки получали по методике [3, 4] медленным испарением раствора ПКА в муравьиной кислоте с добавлением ПФС с последующей сушкой пленки при температуре 60 °С до постоянной массы. Толщина пленок состав-

ляла 40 мкм. Концентрацию ПФС в пленке определяли методом потенциометрического титрования с F-селективным электродом раствора, полученного сожжением навески пластифицированного полимера в токе кислорода на платиновом катализаторе и растворением газообразных продуктов окисления в воде [5].

Наиболее детально изучены дифрактограммы на примере трех пленок ПКА, включая серийный образец (1) и образцы с содержанием ПФС2 в пленке 0,02 (2) и 0,25 вес. % (3). Они были сняты на автоматизированном дифрактометре "Дрон-3" в геометрии Брегга-Брентано (на отражение) и Дебая-Шеррера (на пропускание). Параметры съемки: излучение Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), графитовый монохроматор на вторичном пучке, режим генератора 36кВ×20 мА, $\theta/2\theta$ -сканирование, шаг по углу 0,05°, скорость сканирования 1°/мин.

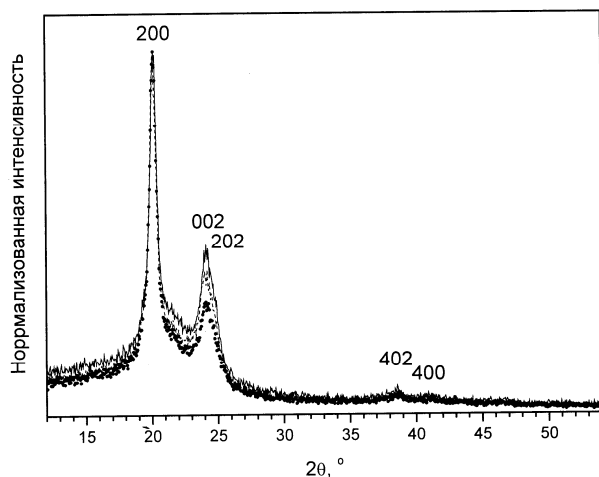


Рис. 1. Экспериментальные дифрактограммы отражения пленок ПКА, модифицированных ПФС2:
1 – серийный ПКА (сплошная линия); 2 – ПКА с 0,02 % ПФС2 (пунктирная линия); 3 – ПКА с 0,25 % ПФС2 (точки)

Экспериментальные дифрактограммы отражения исследованных пленок ПКА приведены на рис. 1. Дифрактограммы всех трех образцов однотипны: в них доминируют два узких дифракционных пика на $\sim 20,1$ и $24,5^\circ$, наложенных на широкое аморфное гало. Еще два пика существенно меньшей интенсивности наблюдаются на углах рассеяния $38,7$ и $40,9^\circ$. Узкие дифракционные пики относятся к α -фазе кристаллического ПКА. В соответствии с результатами рентгеноструктурного исследования, проведенного Холмсом и соавт. [6], α -ПКА имеет моноклинную структуру с параметрами $a = 9,56$, $b = 17,24$, $c = 8,01$ Å, $\beta = 67,5^\circ$. С учетом этих кристаллографических данных наблюдаемым дифракционным особенностям можно приписать следующие индексы (в скобках приведены теоретические значения 2θ , рассчитанные из приведенных выше параметров элементарной ячейки): 200 ($20,11^\circ$), 002/202 ($24,05/24,78^\circ$), 402 ($38,67^\circ$) и 400 ($40,87^\circ$). Центр тяжести аморфного гало в экспериментальных дифрактограммах наблюдается на угле рассеяния $\sim 21,1^\circ$, что согласуется с результатами Мерфи и соавт. [7], исследовавших фазовые переходы в ПКА при повышении температуры.

Несмотря на общую схожесть, дифрактограммы пленок пластифицированного ПКА проявляют ряд отличий от исходного непластифицированного полимера. В частности, высота аморфного гало (для дифрактограмм, нормированных на пиковую интенсивность линии 200 α -фазы), максимальна для исходного серийного ПКА. В то же время, соотношение ин-

тенсивностей линий 200 и 002/202 существенно увеличивается для пленок, модифицированных ПФС2. Для более детального количественного описания наблюдаемых изменений нами был проведен профильный анализ дифрактограмм в области углов рассеяния $6\text{--}36^\circ$. Для этого из экспериментальных дифрактограмм был вычтен линейный фон некогерентного рассеяния, а наблюдаемые особенности были смоделированы четырьмя функциями типа Пирсон VII (Pearson VII). Результаты такого профильного анализа представлены на рис. 2, а также в таблице.

Как видно из результатов проведенного анализа, формирование пленки ПКА в присутствии ПФС приводит к изменению структуры пленки, что выражается в увеличении интегральной интенсивности линий кристаллической α -фазы (степень кристалличности увеличивается с $\sim 33\%$ в исходном серийном ПКА до 45% в образце с $0,25$ вес. % ПФС2), а также в некотором сужении дифракционных линий (полная ширина пиков на половине высоты уменьшается с $0,63$ до $0,61^\circ$), что говорит об

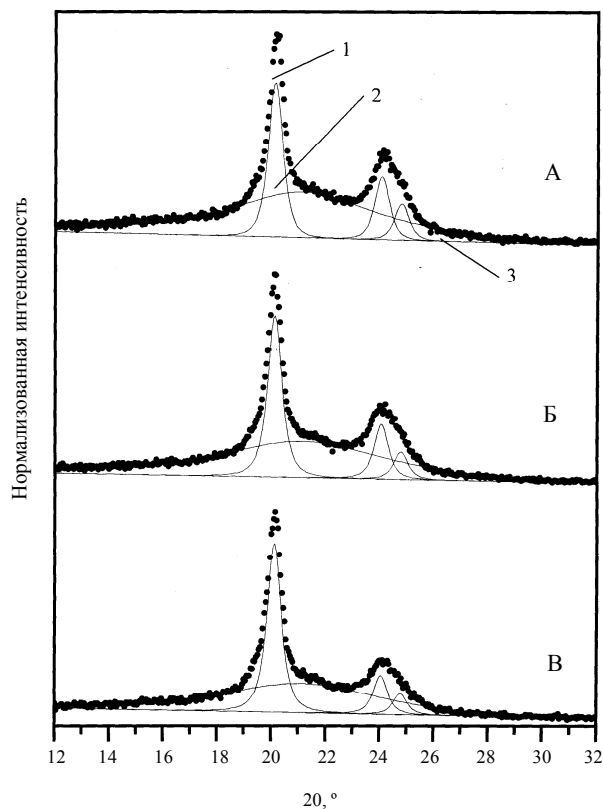


Рис. 2. Результаты профильного анализа экспериментальных дифрактограмм отражения пленок ПКА, модифицированных ПФС2:
1 – α -ПКА; 2 – аморфный ПКА; 3 – линейный фон; А – серийный ПКА; Б – ПКА с 0,02 ПФС2; В – ПКА с 0,25 % ПФС2

Таблица

Положения (2θ), относительные интегральные интенсивности (I) и ширины (w) дифракционных линий по результатам профильного анализа

	α -ПКА			Аморфный ПКА		
	$2\theta, ^\circ$	$I, \%$	$w, ^\circ$	$2\theta, ^\circ$	$I, \%$	$w, ^\circ$
Серийный ПКА	20,11 (200)	20	0,63	21,13	67,5	6,40
	24,05 (002)	8				
	24,78 (202)	4,5				
ПКА + 0,02 % ПФС2	20,11 (200)	26	0,62	21,14	61,0	7,11
	24,05 (002)	9				
	24,78 (202)	4				
ПКА + 0,25 % ПФС2	20,11 (200)	33	0,61	21,09	55,0	6,80
	24,05 (002)	8				
	24,78 (202)	4				

увеличении размера упорядоченных доменов (областей когерентного рассеяния).

Следует отметить также перераспределение интенсивностей линий, соответствующих α -фазе: высоты линий 002 и, в особенности, 202 относительно 200 уменьшаются с ростом концентрации ПФС2. Такие изменения интенсивностей могут отражать изменение морфологии пленки, связанной с ориентацией полимерных цепочек относительно плоскости пленки. По предварительным данным оптической микроскопии, введение ПФС2 в ПКА приводит к изменению морфологии с глобулярной на ленточно-сферолитную.

Для получения дополнительной информации о предпочтительной ориентации молекул ПКА в неориентированных пленках были проведены дополнительные рентгенодифракционные измерения в геометрии Дебая-Шеррера (на пропускание), дающие информацию о структурных элементах, ориентированных параллельно плоскости образца (в случае дифракционной геометрии Брегга-Брентано, в экспериментальных дифрактограммах проявляются элементы структуры, предпочтительно ориентированные перпендикулярно поверхности исследуемого образца). Дифрактограммы пропускания трех исследованных образцов представлены на рис. 3. Помимо существенного уширения дифракционных линий по сравнению с дифрактограммами отражения (рис. 1) из-за несоблюдения условий угловой фокусировки расходящегося рентгеновского пучка в геометрии Дебая-Шеррера, наблюдается существенное перераспределение относительных интенсивностей дифракционных линий. Так, дублет 002/202 оказывается существенно более интенсивным, чем линия 200. Этот результат в сово-

купности с обсужденными выше дифракционными измерениями в геометрии Брегга-Брентано подтверждает текстурирование в неориентированных пленках ПКА. Необходимо однако отметить, что дифрактограммы пропускания трех исследованных образцов неразличимы в пределах экспериментальной погрешности измерений, что, по всей видимости, указывает на меньшую чувствительность этой методики к небольшим изменениям структуры/морфологии полимерных образцов по сравнению с дифрактограммами отражения.

На основании исследований Холмса с соавт. [6], структура α -фазы ПКА может быть описана следующим образом: молекулярная ось полимера совпадает с кристаллографической осью b ; полимерные молекулы находятся в плоской зигзагообразной конформации ("ленты"), объединенные в слои (приблизительно в кристалло-

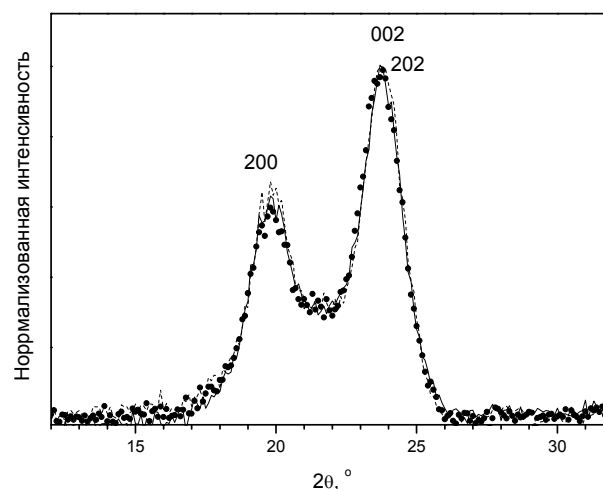


Рис. 3. Экспериментальные дифрактограммы пропускания пленок ПКА, модифицированных ПФС2: 1 – серийный ПКА (сплошная линия); 2 – ПКА с 0,02 % ПФС2 (пунктирная линия); 3 – ПКА с 0,25 % ПФС2 (точки)

графической плоскости ab) за счет водородных связей $C=O...H-N$. Соседние H -связанные ленты в слое сдвинуты друг относительно друга в направлении b на $3/14$ трансляции, что обеспечивает оптимальное для образования водородных связей взаимное расположение карбонильных и амидных групп. Молекулы из соседних слоев, наложенных друг на друга в направлении c , расположены по мотиву "голова к хвосту". Элементарная ячейка содержит 4 элементарных звена $-HN-(CH_2)_5C(O)-$.

Таким образом, дифракционная линия 200 соответствует упорядоченности макромолекулярной цепи вдоль кристаллографической оси a , то есть вдоль направления водородных связей между полимерными цепочками в слоях; дифракционная линия 002, соответственно, определяется параллельным наложением H -связанных слоев друг на друга; "смешанная" линия 202 более чувствительна ко взаимным ориентациям соседних H -связанных слоев. Из сопоставления дифрактограмм отражения и пропускания можно заключить, что в пленках ПКА кристаллиты α -модификации ПКА располагаются таким образом, что водородно-связанные

слои (кристаллографическая ось a) предпочтительно ориентируются перпендикулярно плоскости пленки.

Кроме того, была изучена широкая серия пленок, приготовленных в одинаковых условиях, различающихся типом введенного модификатора (ПФС-1, ПФС-2, ПФС-3) и его концентрацией (в диапазоне от нескольких сотых долей до нескольких весовых процентов).

Установлено, что введение модификатора увеличивает долю α -кристаллической фазы в пленках (рост относительной интенсивности узких дифракционных рефлексов относительно широкого аморфного гало) и повышает общую степень ее упорядоченности (некоторое сужение дифракционных линий). Кроме того, было обнаружено перераспределение интенсивностей дифракционных линий. Этот эффект связан с изменением доминирующей морфологии кристаллитов – более строгой ориентацией плоских зигзагообразных цепочек макромолекул, объединенных в слои за счет водородных связей, перпендикулярно плоскости образца, что может быть связано с упрочнением водородных связей в слоях.

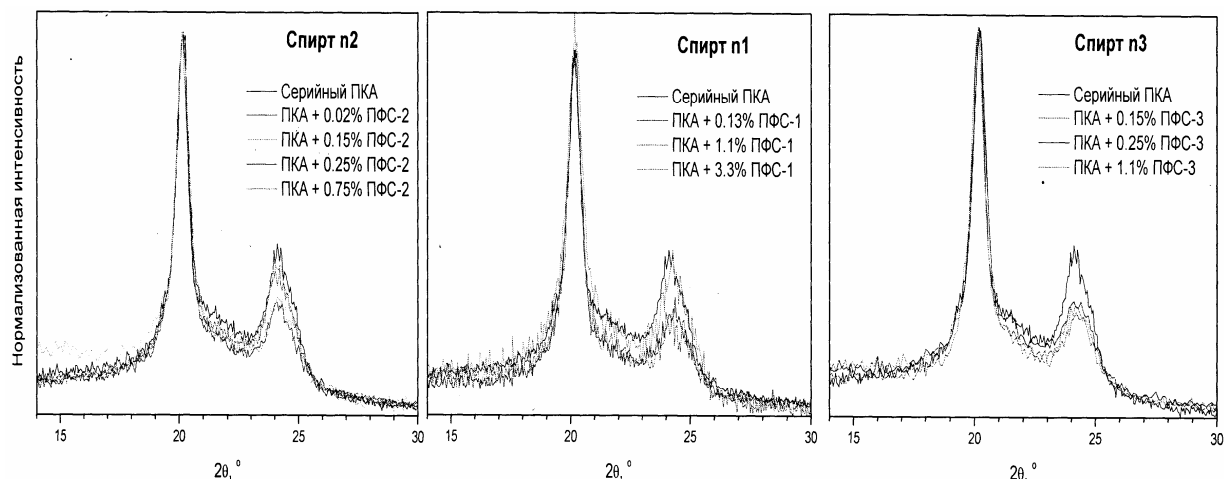


Рис. 4. Результаты профильного анализа экспериментальных дифрактограмм отражения пленок ПКА, модифицированных ПФС

Отмеченные эффекты наблюдаются при достаточно низких концентрациях модификатора – максимальный эффект достигается при 0,15–0,25 %. При более высоких концентрациях модификатора (>0,75 %) вид дифрактограмм возвращается к характерному для немодифицированного ПКА. Все отмеченные особенности наблюдаются также и в случае модифицирования ПКА полифторированными спиртами ПФС-1 и ПФС-3. При этом имеет место ослабление указанных эффектов в области более высоких концентраций модификатора.

Таким образом, влияние ПФС на процесс формирования пленок ПКА приводит к повышению доли полимерных молекул в строго

плоской транс-конформации (судя по всему, аморфный ПКА включает молекулы с большой долей гош-дефектов) и способствует формированию протяженных водородно-связанных слоев, ориентированных перпендикулярно плоскости пленки, как элементов структуры.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Новаков, И. А. Модификация поликапроамида 1,1,5-тригидроперфторпентанолом / И. А. Новаков, Н. А. Сторожакова, А. П. Краснов, В. Б. Иванов, В. В. Приймак // Высокомолекулярные соединения. – 2005. Сер. А и В. – Т. 47. – № 12. – С. 2186–2190.
2. Новаков, И. А. Стабилизирующее влияние 1,1,5-тригидроперфторпентанола на фотохимическую деструкцию поликапроамида / И. А. Новаков, Н. А. Сторожакова,

В. Б. Иванов, В. В. Приймак // Высокомолекулярные соединения. – 2006. Сер. В. – Т. 48. – № 1. – С. 121–125.

3. Кудрявцев, Г. И. Полиамидные волокна / Г. И. Кудрявцев, Н. М. Носов, А. В. Волохина. – М.: Химия. – 1976.

4. Сёренсон, У. Препаративные методы химии полимеров / У. Сёренсон, Т. Кембел / Под ред. С. Ф. Рафикова. ИЛ. – М.: 1963. – 399 с.

5. Мидгли, Д. Потенциометрический анализ воды /

Д. Мидгли, К. Торенс / Под ред. С. Г. Майрановского. – М.: Мир, 1980. – С. 404.

6. Holmes D. R., Bunn C. W., Smith D. J. The crystal structure of polycapraamide: Nylon 6. // J. Polym. Sci. 1955. V.17. P.159.

7. Murthy N. S., Curran S. A., Aharoni S. M., Minor H. Premelting Crystalline Relaxation and Phase Transitions in Nylon 6 and 6.6. // Macromolecules. - 1991. - V 24. - P.3215.

I. A. Novakov, N. A. Storozhkova, Ya. V. Zubavithus, A. P. Krasnov

SPECIFICITY OF STRUCTURAL REORGANIZATION OF MACROMOLECULAR POLYCAPRAMIDE SYSTEM BY THE ACTION OF MICROQUANTITIES OF POLYFLUORINATED ALCOHOL

Volgograd State Technical University

Abstract. Using X-ray structure analysis the influence of polyfluorinated alcohols on formation of films with increased content of polymer macromolecules in strictly flat trans-conformation and with hydrogen-bonded layers orientated perpendicularly to the film plane has been shown.

Keywords: polycapramid, polyfluorinated alcohols

УДК 547.466.318+547.26

Н. А. Сторожжакова*, С. А. Косенкова*, А. И. Рахимов**, Р. Г. Федунев**

СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОЛИГОМЕРОВ ε-АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Волгоградский государственный технический университет

**Институт химических проблем экологии (РАЕН)

E-mail: organic@vstu.ru

Показано, что синтез полифторированных эфиров димера и тримера ε-аминокапроновой кислоты в условиях катализа бензойной кислоты идет с выходом до 95%.

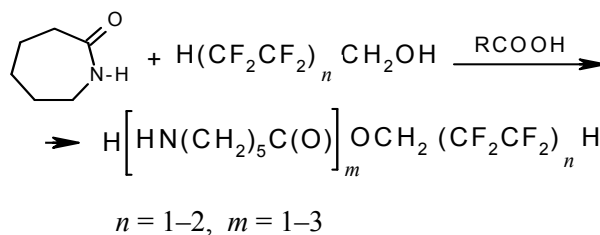
Ключевые слова: ε-аминокапроновая кислота, бензойная кислота

Известно [1], что введение полифторированных фрагментов в молекулу олигомера ε-аминокапроновой кислоты (ε-АКК) улучшает ее гидрофобные свойства, что перспективно при использовании материала в качестве покрытия и как добавки в полимерные композиции. Кроме того, по результатам вычислительного прогноза медико-биологической активности с помощью программы PASS C&T 1.41 установлено, что олигомеры с полифторированной сложноэфирной группой могут проявлять активность регуляторов липидного метаболизма, противогрибковую активность, анти-ВИЧ активность с относительно большими вероятностями [2].

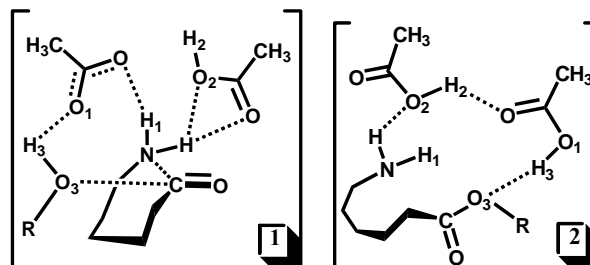
В работах авторов [3, 4] предложено катализировать данную реакцию диметилформамидом (ДМФА), что позволило впервые получить полифторированные сложные эфиры олигомеров ε-АКК. Однако синтез низкомолекулярных продуктов α,α,ω-тригидроперфторалканолов не был осуществлен.

Ранее установлено [5], что полифторированные спирты (ПФС) катализируют реакцию карбоновых кислот с ε-капролактамом (КЛ) с образованием N-ацилпроизводных ε-АКК и ее олигомеров.

Нами был изучен катализируемый карбоновыми кислотами синтез полифторалкиловых эфиров ε-АКК по реакции КЛ с ПФС (реакцию проводили в отсутствии воды):



Рассмотрена особенность одновременного участия ПФС и карбоновой кислоты в раскрытии ε-лактамного цикла квантово-химическим методом AM1. Наиболее вероятно протекание каталитической реакции через стадию протонирования NH-группы лактама и затем образования шестичленной циклической структуры, в которой со сравнительно небольшой энергией активации (28 ккал/моль) происходит раскрытие цикла.



Реакционная способность (р. с.) ПФС значительно выше предельных одноатомных спиртов [5], а смесь ПФС и одноосновных карбоновых кислот еще выше, чем отдельно спиртов и

карбоновых кислот [6]. С увеличением длины перфторированной цепочки в молекуле ПФС р. с. уменьшается [2].

В предложенной нами системе ПФС – КЛ – карбоновая кислота (соотношение 1:1:0,05) температура снижается с 230 до 150 °С, а выход полифторированного эфира возрастает до 95 %

Реакции КЛ с ПФС проводились в присутствии каталитических количеств бензойной кислоты (БК) и при мольном соотношении 1:1:0,05, при температурах 150 и 170 °С. Через равные промежутки времени (15 минут) из термостата извлекали ампулу, затем обрабатывали хлороформом, в котором растворялся КЛ, после упаривания последнего оставался КЛ, не вступивший в реакцию, и по отношению к исходному количеству судили о его степени превращения. Далее отгоняли ПФС, аналогично определяли степень превращения, и оставался осадок, состоящий из низкомолекулярных продуктов. Для разделения продуктов использовался этанол: мономеры – хорошо растворимы в данном растворителе при температуре 20 °С, димеры – хорошо растворимы в нем же но при температуре 70 °С, тримеры – не растворимы в кипящем спирте.

В табл. 1, 2, 3 представлены зависимости степени превращения КЛ, 1,1,3-тригидроперфторпропанола (ПФС 1), 1,1,5-тригидрофторпентанола (ПФС 2) от времени и влияние температуры на состав реакционной смеси.

Как и следовало ожидать, увеличение температуры ведет к увеличению степени превращения как КЛ, ПФС, так и к увеличению степени олигомеризации. Из табл. 1–4 очевидно, что с увеличением перфторированной цепочки в спирте уменьшаются степени превращения реагентов и снижается выход продуктов реакции, это происходит вследствие уменьшения его реакционной способности.

Таким образом, с учетом полученных результатов можно обсуждать процесс олигомеризации КЛ по стадиям.

На первой стадии процесса проходит синхронный интенсивный расход реагентов (менее 15 минут), что можно объяснить протеканием алкоголиза КЛ. При этом происходит накопление моноэфира ε-АКК с выходом 18 % при температуре 150 °С.

На второй стадии (30 минут после начала нагрева, при температуре 150 °С) можно заметить образование димера с выходом 20,1 %,

Таблица 1

Степень превращения КЛ и ПФС 1 в ходе реакции и выход продуктов при температуре 150 °С

Время, мин.	Степень превращения, %		Продукт	
	КЛ	ПФС 1	Выход, % на вступивший в реакцию КЛ	T _{пл.} , °С
15	36,7	32,8	28,0	93–96
30	61,8	47,4	41,1	153–157
45	75,0	56,1	67,6	153–157
60	85,5	62,3	84,8	153–157
90	93,1	64,1	89,7	170–174

Таблица 2

Степень превращения КЛ и ПФС 1 в ходе реакции и выход продуктов при температуре 170 °С

Время, мин.	Степень превращения, %		Продукт	
	КЛ	ПФС 1	Выход, % на вступивший в реакцию КЛ	T _{пл.} , °С
15	46,8	38,6	35,6	93–96
30	70,5	52,0	67,8	153–157
45	83,0	59,5	81,9	153–157
60	94,1	62,3	93,8	170–174
90	96,1	68,1	94,5	170–174

Таблица 3

Влияние температуры на состав реакционной смеси за 60 мин

Температура реакции, °С	КЛ, %	ПФС 1, %	Мономер, %	Димер, %	Тример, %
150	5,3	10,4	6,5	56,0	21,7
170	3,0	9,5	3,1	34,0	50,4

Таблица 4

Степень превращения КЛ и ПФС 2 в ходе реакции и выход продуктов при температуре 150 °С

Время, мин.	Степень превращения, %		Продукт	
	КЛ	ПФС 2	Выход, % на вступивший в реакцию КЛ	T _{пл.} , °С
15	33	25,5	29,7	98–102
30	51,6	38,6	39,6	98–102
45	68,0	51,2	52,6	162–165
60	77,2	57,7	55	162–165
90	83,3	61,7	67,4	162–165

(через 60 мин. после начала реакции выход достигает 55,2 %). Расход КЛ продолжает увеличиваться, расход ПФС 1 уменьшается (расходуется меньше в 1,35 раза), такое поведение реагентов может говорить о начале преобладания взаимодействия КЛ с моноэфиром ε -АКК с образованием димера. В дальнейшем наблюдается повышение выхода димера, тримера при непропорциональном расходе реагентов, что свидетельствует о продолжающейся реакции между мономером и КЛ).

Выход мономера, димера и тримера за первый час протекания реакции составляет 84,8 %, что говорит о минимальном времени протекания индукционного периода реакции (периода образования моноэфира ε -АКК по реакции спирта с КЛ, который вступает далее в реакцию с новой молекулой КЛ).

ИК спектры жидких веществ снимали в тонком слое на приборе "Spekord – M82", спектры твердых веществ фиксировали в суспензии с вазелиновым маслом. Призмы из бромида калия. Температуры плавления определяли капиллярным методом.

Спектры ЯМР ^1H - веществ получали на приборе 'Varian Mercury Plus' 300 МГц, в ДМСО (внутренний стандарт – ТМС).

1.1.3–тригидроперфторпропиловый эфир димер ε -АКК представляет собой порошок светло-серого цвета, с выходом 40 % (в опытах, проведенных при $T=150\text{ }^\circ\text{C}$, 60 мин), $T_{\text{пл}}=153\text{--}157\text{ }^\circ\text{C}$. Очистка его проведена перекристаллизацией из спирта. В ИК-спектре имеются следующие характерные полосы поглощения, см^{-1} : 1724($\nu_{\text{C=O}}$), 1635(амид I), 1540 (амид II). Вычислено: мол. масса = 358, N 7,82 %, F 22,2 %. Найдено: мол. масса = 360 (уксусная кислота), N 7,86 %, F 21,9 %. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО), δ , м. д.: 7,343 с, (3H, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}$); 2,658–3,067 к, (4H, $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2$); 1,101–1,479 м, (12H, $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 1,976 т, (4H, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$); 4,547 т, (2H, $\text{H}(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_2\text{CH}_2$); 6,988 т. т, (H, $\text{H}(\text{CF}_2\text{-CF}_2)$).

1.1.3–тригидроперфторпропиловый эфир тример ε -АКК представляет собой порошок светло-серого цвета, с выходом 60 % (в опытах, проведенных при $T=170\text{ }^\circ\text{C}$, 60 мин), $T_{\text{пл}}=174\text{--}178\text{ }^\circ\text{C}$. Очистка его проведена перекристаллизацией из уксусной кислоты. В ИК-спектре имеются следующие характерные полосы поглощения, см^{-1} : 1724($\nu_{\text{C=O}}$), 1635(амид I),

1540 (амид II). Вычислено: мол. масса = 471, N 8,92 %, F 16,12 %. Найдено: мол. масса = 461(уксусная кислота), N 8,97 %, F 15,8 %. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО), δ , м. д.: 7,385 с, (3H, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}$); 2,658–3,067 к, (4H, $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2$); 1,098–1,451 м, (12H, $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 1,973 т, (4H, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$); 4,497 т, (2H, $\text{H}(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_2\text{CH}_2$); 6,978 т. т, (H, $\text{H}(\text{CF}_2\text{-CF}_2)$).

1.1.5–тригидроперфторпентиловый эфир димер ε -АКК представляет собой порошок светло-розового цвета, с выходом 55 % (в опытах, проведенных при $T=150\text{ }^\circ\text{C}$, 60 мин), $T_{\text{пл}}=162\text{--}165\text{ }^\circ\text{C}$, что совпадает с литературными данными [2]. Очистка его проведена перекристаллизацией из спирта. В ИК-спектре имеются следующие характерные полосы поглощения, см^{-1} : 1724($\nu_{\text{C=O}}$), 1642(амид I), 1540 (амид II). Вычислено: мол. масса = 458, N 6,14 %, F 33,19 %. Найдено: мол. масса = 460 (уксусная кислота), N 6,2 %, F 33,2 %. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО), δ , м. д.: 7,354 с, (3H, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}$); 2,946–3,292 к, (4H, $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2$); 1,177–1,523 м, (12H, $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 2,09 т, (4H, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$); 4,729 т, (2H, $\text{H}(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_2\text{CH}_2$); 6,988 т. т, (H, $\text{H}(\text{CF}_2\text{-CF}_2)$).

1.1.5–тригидроперфторпентиловый эфир тример ε -АКК представляет собой порошок светло-розового цвета, с выходом 60 % (в опытах, проведенных при $T=170\text{ }^\circ\text{C}$, 60 мин), $T_{\text{пл}}=182\text{--}184\text{ }^\circ\text{C}$. Очистка его проведена перекристаллизацией из уксусной кислоты. В ИК-спектре имеются следующие характерные полосы поглощения, см^{-1} : 1724($\nu_{\text{C=O}}$), 1645(амид I), 1540 (амид II). Вычислено: мол. масса = 571, N 7.36 %, F 26.6 %. Найдено: мол. масса = 579 (уксусная кислота), N 7.41 %, F 26.2 %. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО), δ , м. д.: 7,639 с, (3H, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}$); 2,624–3,028 к, (4H, $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2$); 1,177–1,547 м, (12H, $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$); 1,996 т, (4H, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$); 4,729 т, (2H, $\text{H}(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_2\text{CH}_2$); 6.898 т. т, (H, $\text{H}(\text{CF}_2\text{-CF}_2)$).

Таким образом, впервые осуществлен катализируемый бензойной кислотой синтез полифторалкиловых эфиров ε -АКК и ее димера, тримера с выходом до 95 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Сторожакова, Н. А.* Модификация полифторированными спиртами – теломерами поли-ε-капроамида и его свойства: Автореф. дисс. ...канд. хим. наук. 02.00.03.- Защищена 2.10.98 г.-В., 1998. – 23 с.
2. *Ефанова, Е. Ю.* Катализ реакции ε-капролактама с незамещенными и полифторированными спиртами в синтезе олигомеров: Автореф. дисс... канд. хим. наук. 02.00.03. – Защищена 7.11.02.-В., 2002. – 18 с.
3. *Сторожакова, Н. А.* Реакции полифторированных спиртов теломеров с капролактамом / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова, А. И. Рахимов // Журнал прикладной химии.– 2002. – Т. 75. – № 10. – С. 1749–1751.

4. *Сторожакова, Н. А.* Квантово-химический анализ реакции 1, 1,5-тригидроперфторпентанола с ε-капролактамом / Н. А. Сторожакова, Р. Г. Федун, А. И. Рахимов и др. // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 12. – С. 2228–2231.

5. *Рахимов, А. И.* Каталитический синтез N-бензоил-производных олиго-ε-капроамидов / А. И. Рахимов, Н. А. Сторожакова, Х. Х. Ахмед и др. // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 3. – С. 429–431.

6. *Ахмед, Х. Х.* Каталитический синтез N- ацилпроизводных ε-аминокапроновой кислоты и ее олигомеров. Автореф. дисс... канд. хим. наук. 02.00.03. – Защищена 7.02.06.-В., 2006. – 18 с.

N. A. Storozhakova, S. A. Kosenkova, A. I. Rakhimov, R. G. Fedunov
SYNTHESIS POLYFLUOROALKYL ESTERS OF E-AMINOCAPROIC ACID OLYGOMERS
 Volgograd State Technical University

Abstract. It has been shown that polyfluoroalkyl esters of dimer and trimer E-aminocaproic acid takes place in presence of benzoic acid as a catalyst with the yield up to 95 %.

Keywords: ε-aminocaproic acid, benzoic acid

УДК 667+678.6

*Ю. В. Думский***, *Г. Ф. Чередникова**, *С. Ю. Думский**, *Ю. В. Попов***, *Г. М. Бутков***
**НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ
 В ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

*ОАО "ВНИКТИнефтехимоборудование",

**Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Приведены данные по применению светлой нефтеполимерной смолы Пиропласт-2К в качестве заменителя растительных масел в олифе и алкида в высококачественной эмали ПФ-115.

Ключевые слова: продукты пиролиза, нефтеполимерная смола, лакокрасочные материалы, растительное масло, алкид, олифа, эмаль.

На изготовление лакокрасочных материалов (ЛКМ) в нашей стране расходуются сотни тысяч тонн растительных масел, из которых 85–90 % являются пищевыми растительными маслами. При этом маслосодержащие ЛКМ являются наиболее массовыми из выпускаемых лакокрасочной промышленностью. Порядка 50 % производимых ЛКМ в качестве основного пленкообразователя содержат растительные масла или продукты их переработки. Вместе с тем последние годы отмечаются снижением производства и значительным ростом цен на растительные масла. Для производства 1 тонны того же подсолнечного масла необходимо засеять подсолнечником 2,5 га лучших пахотных земель.

Растительные масла в лакокрасочной промышленности используют для получения олиф и масляных красок на их основе и для синтеза алкидных смол с последующим приготвлением лаков и эмалей. Расход растительных масел на изготовление алкидов несколько меньше, чем на производство олиф. В алкидах содержание растительных масел составляет 40–70 % (на сухое вещество) [1].

Вышесказанное подтверждает практическую целесообразность и значимость использования в производстве ЛКМ заменителей пищевых растительных масел. Их применение позволяет не только снизить расход растительных

масел, но и в ряде случаев существенно улучшить качество ЛКМ. Модификаторы маслосодержащих ЛКМ широко используются как в России, так и за рубежом. При этом модификацию окисленных масел проводят, как правило, путем смешения с модификатором, а алкидных олигомеров – в процессе синтеза. Модификаторами алкидных олигомеров служат различные одноосновные кислоты (бензойная кислота, синтетические жирные кислоты), канифоль, а также ненасыщенные соединения винилового ряда (стирол, акрилаты), дициклопентадиен. На основе модифицированных маслосодержащих пленкообразователей получают эмали с повышенными защитными свойствами. Однако, применению акриловых мономеров и олигосилоксанов препятствует их дефицитность, а канифоль и бензойная кислота еще менее доступны, чем растительные масла. Наибольшее применение в качестве заменителей масла в олифах нашли олигомеры диенов и так называемые нефтеполимерные смолы (НПС), использование которых представляет особый практический интерес.

Под нефтеполимерными смолами (иногда их называют нефтяными, углеводородными смолами) понимают особый класс синтетических низкомолекулярных смол, получаемых из нефтяного сырья. Нефтеполимерные смолы в

последние 20 лет находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности, как в зарубежной, так и в отечественной практике. За это время мировой объем производства НПС увеличился почти в 2 раза. Это объясняется уникальным комплексом физико-химических свойств НПС, что позволяет их использовать в самых разных отраслях промышленности (лакокрасочной, целлюлозно-бумажной, в полиграфии, в производстве шинных резин, резино-технических изделий и др.), а также – широкой и доступной сырьевой базой и низкими затратами на их производство, что обуславливает невысокую стоимость НПС и экономическую эффективность их применения.

Головным институтом по нефтеполимерным смолам в России является ОАО "ВНИКТИнефтехимоборудование". Именно ОАО "ВНИКТИнефтехимоборудование" синтезирован целый ассортимент нефтеполимерных смол для различных отраслей промышленности и прежде всего – как заменителей природных продуктов (растительных масел, канифоли, альбумина), а также дорогих и дефицитных нефтехимических продуктов: инден-кумароновых, стирольно-инденовых, древесно-пирогенных и других смол.

Для использования в качестве заменителей растительных масел и алкидов нами на доступном отечественном нефтехимическом сырье разработан ряд светлых нефтеполимерных смол: Пиропласт-2, Пиропласт-5, Пиропласт-59, Арсолен, Глютималь и др. При этом наиболее представительной и широко используемой является НПС типа Пиропласт-2, производства которой нами были внедрены на Черкесском ХПО и Лисичанском НПЗ в 80–90-х годах прошлого века. В качестве сырья для производства Пиропласта-2 была использована фракция C_8 - C_9 продуктов пиролиза. Технология производства Пиропласта-2, защищенная рядом авторских свидетельств и патентов на изобретения, безотходна и экологически чиста. Она не предусматривает использования дорогостоящих катализаторов и пожаро-взрывоопасных инициаторов и заключается в регулируемой иницированной полимеризации исходного сырья при температурах до 250 °С и повышенном давлении с выделением НПС требуемого состава и качества в определенных условиях. Наряду с НПС получают растворитель лакокрасочных материалов и котельное топливо [2].

Исследования НПС как пленкообразователей лакокрасочных материалов, разработка ассортимента прогрессивных высококачественных лакокрасочных материалов с их использованием и внедрение в производство проводилось ГИПИ ЛКП и его Ярославским филиалом

совместно с Черкесским ХПО при непосредственном участии ОАО "ВНИКТИнефтехимоборудование".

Совместными исследованиями установлено, что в процессе пленкообразования смолы Пиропласт-2 изменяется ее молекулярная масса, уменьшается содержание двойных связей, увеличивается масса пленок, содержание в них кислорода, гидроксильных, карбоксильных и гидропероксидных групп. При формировании покрытий на воздухе повышается их твердость, что может быть объяснено усилением межмолекулярного дипольного взаимодействия по кислородсодержащим функциональным группам, образовавшимся в результате окисления. Установлено, что на интенсивность окислительных превращений в процессе формирования и эксплуатации покрытий оказывает влияние состав нефтеполимерной смолы Пиропласт-2. Содержание до 50 % нефтеполимерной смолы Пиропласт-2 в композиции с растительными маслами, приготовленной методом смешения, является технологически оптимальным. При этом каждая тонна смолы заменяет тонну растительного масла [3].

Исследованиями установлено, что смола Пиропласт-2 имеет хорошую совместимость с алкидными лаками. Оптимальное количество смолы в композиции определяется в первую очередь жирностью алкидного лака и составляет 15 % для алкидных лаков средней жирности и до 30 % для жирных алкидных лаков. Введение Пиропласта-2 позволяет при сохранении высоких физико-механических свойств (прочность на удар и изгиб) повысить защитные свойства покрытия. Композиции Пиропласта-2 с алкидными лаками менее склонны к загустеванию при хранении и имеют более низкую вязкость, что позволяет получать лакокрасочные материалы с повышенным содержанием пленкообразователя и дополнительно экономить значительное количество органических растворителей.

Исследования нефтеполимерной смолы Пиропласт-2 и композиций на ее основе в процессе формирования и эксплуатации покрытий показало целесообразность их преимущественного применения в лакокрасочных материалах для внутренних работ. Эти композиции позволяют получать водостойкие, достаточно быстро сохнущие покрытия с хорошими декоративными свойствами, значительно превосходящими по своим качественным показателям широко распространенные лаки, краски и эмали.

Примером высококачественного лакокрасочного материала простейшей рецептуры – олифы может служить синтетическая нефтяная олифа, рецептура и технология производства которой созданы авторами настоящей статьи.

Таблица 1

Показатели качества светлой нефтеполимерной смолы Пиропласт-2К

Показатели качества	Характеристика
Температура размягчения, °С	90
Цвет 60 %-ого раствора смолы в уайт-спирите, мг йода/100см ³	80
Кислотное число, мг КОН/г	0,5
Иодное число, г йода/100 г	57
Массовая доля воды, %	отсутствует

Для синтеза такой олифы использована светлая нефтеполимерная смола Пиропласт-2К (табл. 1).

При получении синтетической нефтяной олифы удачно использован погон оксидации подсолнечного масла, то есть использованы не только традиционно применяемые для целей получения олифы сырьевые компоненты, но и до настоящего времени не находящий квалифицированного применения побочный продукт.

Показатели качества синтетической нефтяной олифы приведены в табл. 2.

По качеству новая олифа превосходит как олифу "Оксоль", полученную из натуральных растительных масел, так и применяемые ныне различные композиционные олифы.

Новым высококачественным лакокрасочным материалом на основе пентафталевого лака с частичной его заменой смолой типа Пиропласт-2К является эмаль ПФ-115, приготовленная по специальной технологии. Это видно из показателей качества данного лакокрасочного материала (табл. 3).

Замена в такой эмали 15,5 % алкида значительно более дешевой светлой нефтеполимерной смолой обеспечивает и более низкую цену эмали ПФ-115 по сравнению с таковой, полученной исключительно на основе собственно алкида. При этом качество лакокрасочного материала не только сохранено, но и улучшено.

В ходе проведения этих работ нами созданы специальные модифицированные нефтеполимерные смолы, как эффективные пленкообразователи, предназначенные для использования в лакокрасочных материалах для наружных работ, выполнен комплекс исследований, позволивший предложить для внедрения целый ряд новых пользующихся повышенным спросом товарных продуктов, а также установить перспективные направления дальнейших разработок.

Таблица 2

Показатели качества синтетической нефтяной олифы

Показатели качества	Характеристика
Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость без механических включений
Цвет по ИМШ, мг йода	120
Кислотное число, мг КОН/г	2
Массовая доля нелетучих веществ, %	55
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при температуре 20±2 °С, с	26
Время высыхания при температуре 20±2 °С и относительной влажности воздуха 65±5 %, до степени 3, ч	4
Совместимость с окисленным растительным маслом	Полная
Твердость пленки по маятниковому прибору, у. е.	0,38
Прочность пленки при ударе, Дж	50
Прочность пленки при изгибе, мм	1
Отстой за 24 ч, об. %	0,3

Таблица 3

Показатели качества лакокрасочного материала

Показатели качества	Характеристика	
Время высыхания пленки при 20±2 °С и относительной влажности воздуха 65±5 % до степени 3, ч	7	
Твердость пленки по маятниковому прибору, у. е.	0,48	
Изгиб пленки после практического высыхания, мм	1	
Прочность пленки при ударе после практического высыхания, Дж	5,0	
Термостарение пленки при 60 °С в течение 120 ч	прочность к удару, Дж	4,5
	изгиб, мм	2
Блеск пленки, %	62	
Физико-механические показатели пленок после 120-часового облучения ультрафиолетовым излучением ксеноновой лампы	прочность к удару, Дж	4,5
	изгиб, мм	1
	адгезия к металлу (методом решетчатого надреза), балл	1

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Думский, Ю. В. Технико-экономическая эффективность внедрения новой технологии получения нефтеполимерных смол, сберегающих растительные масла / Ю. В. Думский, Л. К. Вассерман, Л. В. Козодой и др. // Экономика, организация и управление в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. ЦНИИТЭНефтехим. – 1984. – № 9. – С. 7–8.

2. Думский, Ю. В. Безотходный, экологически чистый процесс получения нефтеполимерных смол / Ю. В. Думский, Г. Ф. Чередникова, М. Е. Беляков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1991. – № 3. – С. 7.

3. Думский, Ю. В. Нефтеполимерные смолы для лакокрасочной промышленности: вчера, сегодня, завтра / Ю. В. Думский, Г. Ф. Чередникова, С. Ю. Думский и др. // Тезисы докладов VIII Междунар. конф.: лаки и краски. – 2004. – М. – 2004. – С. 29.

Yu. V. Dumsky, G. F. Cherednikova, S. Yu. Dumsky, Yu. V. Popov, G. M. Butov
**THE NEW OPPORTUNITIES OF USAGE OF PETROLEUM POLYMER RESINS
 IN PAINT-AND-LACQUER MATERIALS**

The public corporation "VNIKTInephtehimoborudovanie",
 Volgograd State Technical University

Abstract. The data on the usage of light petroleum polymer resin as a substitute of vegetable oils of varnish (paint oil) and alkyd in enamel PF-115 of high quality have been represented in the article.

Keywords: petroleum polymer resins, paint-and-lacquer materials, varnish, vegetable oils, alkyd, enamel, products of pyrolysis.

УДК 666.965

Т. К. Цебоева, Т. К. Акчурин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕСКЛИНКЕРНОГО ВЯЖУЩЕГО
Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет

В работе показана возможность использования тонкоизмельченного стекла с алюмосодержащей добавкой, активированной щелочью, в качестве вяжущего

Ключевые слова: стекло, вяжущее

Известно, что кремнийсодержащие отходы различных отраслей промышленности при дополнительной активации обладают способностью к гидравлическому твердению. К таким отходам можно отнести бой искусственных стекол.

Однако тонкоизмельченный стеклобой в естественных условиях вяжущих свойств не проявляет. Это объясняется тем, что при нормальных условиях аморфный кремнезем, также как и кристаллически, практически нерастворимое в воде вещество

Исследования, проведенные на кафедре СМиСТ ВолгГАСУ, показали, что при увеличении $pH > 9$, за счет введения щелочного активатора, при тепловлажностной обработке ($t = 90 \pm 5^\circ C$), наблюдается процесс твердения тонкоизмельченного стекла, который включает растворение, конденсацию и коллоидацию [1].

Растворение тонкоизмельченного стекла можно рассматривать как процесс деполимеризации, осуществляемой посредством гидролиза. Для того, чтобы этот процесс протекал, необходим катализатор, способный хемосорбироваться на поверхности частиц, повышая тем самым координационное число поверхностных атомов и ослабляя их кислородные связи с другими атомами, расположенными в последующем слое. Таким катализатором является гидроксил-ион в щелочных растворах.

Адсорбированный на поверхности кремнезема OH^- -ион повышает координационное число атомов кремния до 4 и более, тем самым ослабляя его связь с кислородом, после чего атом кремния переходит в раствор в виде силикат-иона, который при pH значительно меньше 11

гидролизуется с образованием молекул растворимого кремнезема $Si(OH)_4$ и ионов OH^- , затем процесс повторяется снова.

В результате растворения кремнезема образуются пересыщенные растворы мономера $Si(OH)_4$, которые, будучи термодинамически нестабильными, вследствие дегидратации, подвергаются конденсационной полимеризации.

Процесс полимеризации включает в себя конденсацию силанольных групп: $\equiv SiOH + HO-Si \equiv \Rightarrow \equiv SiOSi \equiv + H_2O$, приводящую к появлению молекулярно связанных единичных образований кремнезема с постоянно возрастающими размерами, причем такими образованиями являются агрегаты с возрастающим числом составляющих их частиц-золей, гелей.

Сначала образуются частицы димера, которые, связываясь друг с другом, образуют линейный тетрамер. Затем образуются циклический тетрамер и другие разновидности кремниевой кислоты с более высокой относительной молекулярной массой.

Вместе с тем, близко расположенные соседние группы $Si(OH)_4$ на полимерных разновидностях конденсируются, приводя к формированию более компактных разновидностей. Дальнейшая внутренняя конденсация объемных полимерных структур сопровождается перестройкой до более уплотненного состояния, приводит к образованию первичных коллоидных частиц SiO_2 , поверхность которых покрыта силанольными группами $SiOH$. При $pH > 9$ коллоидные частицы кремнезема (золи) формируются и растут быстро. Далее идет процесс агрегации – образования вязких золой и гелей.

При низких значениях pH частицы кремнезема несут очень незначительный ионный заряд и, следовательно, могут сталкиваться друг с другом и агрегировать с образованием геля поликремниевой кислоты, обладающего вяжущими свойствами. Гель, находясь в метастабильном состоянии, стремится перейти в более устойчивые формы. При этом скорость перехода аморфного кремнезема в кристаллическое состояние возрастает с увеличением содержания ионов OH⁻ и повышением температуры.

Введение в состав вяжущего алюмосодержащей добавки способствует нейтрализации щелочных поровых растворов после окончания процесса образования силикатных связей и образованию устойчивых щелочных гидроалюмосиликатов типа $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. Данная система проявляет гидравлические свойства.

Следовательно, гидратация – обязательное, но не достаточное условие проявления тонкомолотым стеклобоем, активизированным щелочным компонентом, гидравлических вяжущих свойств. Вторым условием, определяющим эти свойства, является присутствие в составе продуктов гидратации катионов алюминия, способных вызывать щелочной гидролиз кремниевой кислоты, возникающий в процессе гидратации.

Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 1) позволили установить, что новообразования, синтезируемые в процессе тепловлажностной обработки, представлены цеолитоподоб-

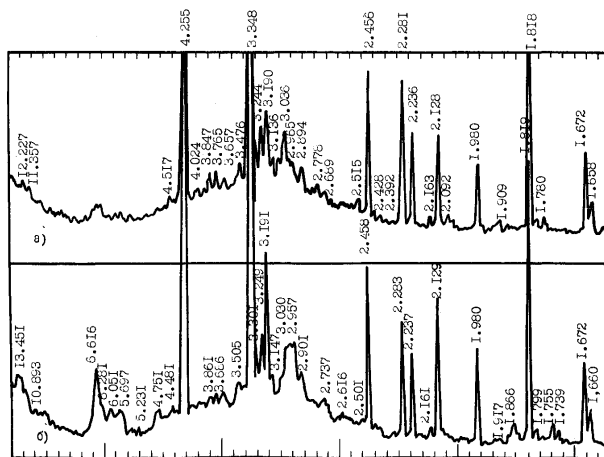


Рис. 1. Рентгенограмма бесклинкерного вяжущего на основе стеклобоя после пропаривания (а) и через 12 месяцев (б)

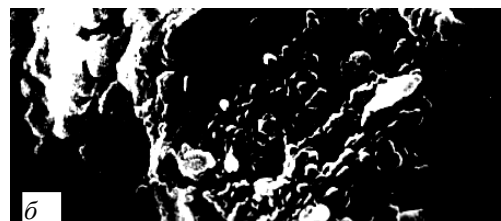
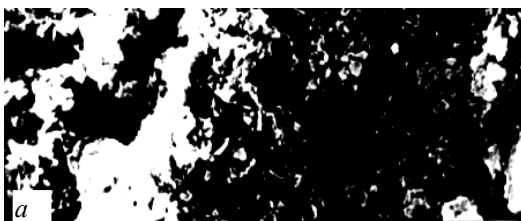


Рис. 3. Микроструктура бесклинкерного вяжущего после тепловлажностной обработки: а – $\times 1000$; б – $\times 4000$

ными синтетическими продуктами типа гидроцефелин состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ (2,13; 2,25; 2,79; 2,85; 3,68; 6,38; 10,27 Å); натролит состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ (2,62; 3,17; 3,38; 3,98; 4,10; 9,01; 13,51 Å); анальцит состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ (2,69; 2,94; 3,19; 3,22; 5,00; 6,35; 7,04; 8,16 Å) и кварцем (1,45; 1,54; 1,95; 3,34; 3,46; 4,53 Å).

По данным комплексного термического анализа на ДТА (рис. 2) обнаруживаются два эндотермических эффекта при 180 и 870 °С, являющихся результатом ухода цеолитной и кристаллогидратной воды.

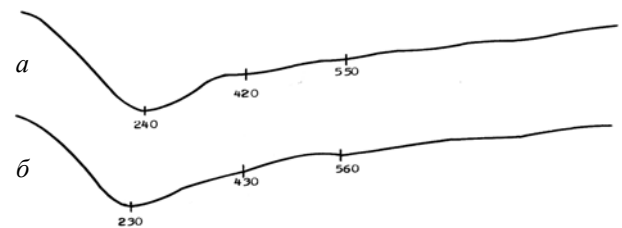


Рис. 2. Термограмма бесклинкерного вяжущего после тепловлажностной обработки (а) и через 12 месяцев (б)

На микрофотографиях, представленных на рис. 3, отчетливо видны новообразования кристаллической формы, гелеобразные массы с частицами аморфной структуры и непрореагировавшие частицы исходных материалов. Поверхность частиц в некоторых местах обнажена и выглядит как бы потравленной.

Вышеизложенное свидетельствует о том, что тонкодиспергированный стеклобой с алюмосодержащей добавкой, активизированный щелочью, можно использовать как гидравлическое вяжущее безавтоклавного твердения [2].

В ВолгГАСУ получен отделочный материал на основе использования в качестве вяжущего молотого искусственного стекла, существенно превосходящий по технологическим, декоративным и экономическим показателям отделочные материалы на основе белых и цветных цементов [3].

Использование бесклинкерного вяжущего на основе стеклобоя позволит существенно расширить сырьевую базу материалов, используемых при производстве минеральных вяжущих веществ, увеличить ассортимент выпускаемых изделий и сэкономить такие дефицитные материалы, как цемент, известь и др.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Акчурин, Т. К. Использование сырьевых ресурсов Волгоградской области в технологии строительных материалов / Т. К. Акчурин, О. К. Потапова, И. В. Стефаненко // ВолГАСУ. – Волгоград, 1999. – 231 с.
2. Потапов, Д. А. Кинетика структурообразования бесклинкерного вяжущего на основе стеклобоя / Д. А. Потапов, Т. К. Акчурин, Т. К. Цебова // Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и ос-

нований фундаментов: матер. IV Международной науч.-техн. конф. Ч. 1 // ВолГАСУ. – Волгоград, 2005. – С. 117–121.

3. Цебова, Т. К. Отделочные материалы на основе модифицированного бесклинкерного вяжущего / Т. К. Цебова // Социально-экономические и технологические проблемы развития строительного комплекса и жилищно-коммунального хозяйства региона / матер. Всероссийской науч.-техн. конф. Ч.1 / ВолГАСУ. – Волгоград, 2006. – С. 31–34.

T. K. Seboeva, T. K. Akchurin

PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF RECEPTION OF UNCLINKER KNITTING

Volgograd State University Of Architecture And Building

Abstract. The possibility of use of the fine crushed glass with the Al-containing additive activated with alkali as the unclinker knitting has been shown.

Keywords: fine crushed glass, knitting

УДК 678.5.02

О. О. Тужиков, Т. В. Хохлова, Н. В. Сычев, С. Б. Зотов, О. И. Тужиков, В. Ф. Желтобрюхов

ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРОВАНИЯ САЖИ ОКИСЛАМИ АЗОТА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tuzhikov_oi@vstu.ru

Исследованы кинетические особенности взаимодействия окислов азота с сажами П-234 и П-803 волюмо- и гравиметрическим методами. Определена максимальная скорость поглощения окислов азота, количество окислов азота, вступающих в реакции, энергии активации реакции.

Ключевые слова: окислы азота, сажа, энергия активации

Одним из перспективных направлений получения материалов с заданным комплексом свойств является модификация ингредиентов, входящих в их состав [1, 2], в том числе, саж [3, 4]. Поверхностная модификация измельченных вулканизаторов и ингредиентов обеспечивается обработкой их такими высоко реакционно-способными реагентами, как озон, сернистый газ, окислы азота [5, 6].

Результаты исследования взаимодействия низкомолекулярных непредельных соединений (этилена, пропилена, изобутилена) с тетроксидом азота приведены в работах [7–11]. Отмечается, что наиболее легко нитруется изобутилен. Этилен реагирует значительно медленнее. При взаимодействии этилена с тетроксидом азота в эфире могут образовываться 1-нитрит-2-нитроэтан и 1,2-динитроэтан.

Взаимодействие пропилена проходит с образованием динитропропана или нитрита нитропропанола. При этом нитритная группа находится у углерода с меньшим количеством атомов водорода. Возможно также образование нитратных фрагментов. Выход продуктов нитрования по пропилену может достигать 75 %. Продукт обычно содержит 32 % β -нитропропанола, 21 % 1,2-динитропропанола и 21 % нитрата- β -нитропропанола [7–11].

Учитывая, что на поверхности саж присутствуют двойные связи [12, 13], нами было проведено исследование взаимодействия саж с

окислами азота с целью дальнейшего использования полученных продуктов в составах эластомерных композиций. Ниже представлены результаты исследований взаимодействия окислов азота с сажами П-234 и П-803, используемыми в рецептурах резиновых смесей для производства автомобильных шин. Здесь под термином "окислы азота" принята равновесная газообразная смесь оксида азота (IV) и его димера, образующаяся над жидким димером N_2O_4 в замкнутом объеме. Количеством димера в такой газовой смеси можно пренебречь [14].

Исследования взаимодействия окислов азота с сажами проводили на установке, схема которой приведена на рис. 1.

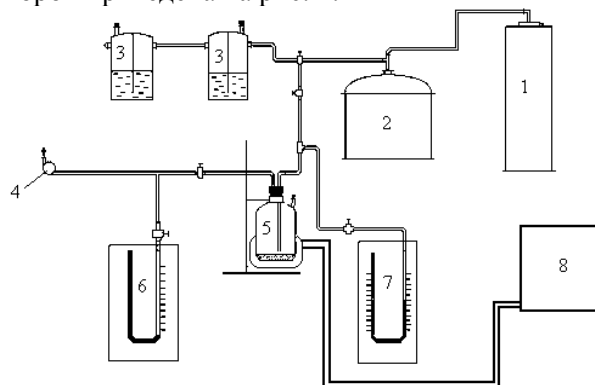


Рис. 1. Схема установки для исследования взаимодействия сажи с окислами азота:

1 – баллон с окислами азота; 2 – эксикатор; 3 – склянка Тищенко с водой; 4 – вакуумный насос; 5 – реактор с сажей; 6 – вакуумметр; 7 – ртутный манометр; 8 – термостат

Процесс осуществляли путем подачи окислов азота в выдержанный под вакуумом реактор 5 из эксикатора 2, в который заливали жидкий димер оксида азота из баллона 1. Избыток газообразных окислов поглощался водой в склянках Тищенко 3. Образец сажи помещался в реактор 5 и выдерживался под вакуумом в течение 5 минут при остаточном давлении 2 мм. рт. ст. Далее в реактор подавали окислы азота из эксикатора до установления атмосферного давления и через каждую минуту фиксировали изменение давления в системе ртутным манометром 7. После замера давления в системе реактор взвешивали, вакуумировали в течение 5 минут при остаточном давлении 2 мм. рт. ст. и повторно взвешивали, определяя таким образом массу сорбированных и массу прореагировавших окислов азота. Обработку каждого образца окислами азота проводили до установившегося значения изменения давления в реакторе через каждые 7–10 мин. Завершенность процесса сорбции и его скорость оценивали по количеству адсорбированных и прореагировавших окислов азота [15], используя динамику изменения давления в реакторе. Процесс характеризовали, используя уравнение Менделеева–Клапейрона:

$$PV = \nu RT \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что изменение давления ΔP в реакторе постоянного объема V при постоянной температуре прямо пропорционально изменению количества молей $\Delta \nu$ газообразных окислов азота, то есть:

$$\Delta \nu = \frac{\Delta PV}{RT}, \quad (2)$$

где $\Delta \nu$ – количество поглощенных окислов азота, моль; ΔP – изменение давления в реакторе, Па; V – объем реактора, л; R – универсальная газовая постоянная, Дж / моль·К; T – температура, К.

Полученные результаты исследования поглощения окислов азота сажами представлены на рис. 2.

Уменьшение количества поглощения окислов азота после первого нитрования можно объяснить уменьшением свободной поверхности сажи вследствие протекания хемосорбции. В соответствии с топахимической моделью реакции гетерофазных систем [15], это означает, что образование, рост и слияние ядер твердой фазы образовавшегося продукта происходят быстро при малых степенях превращения, ха-

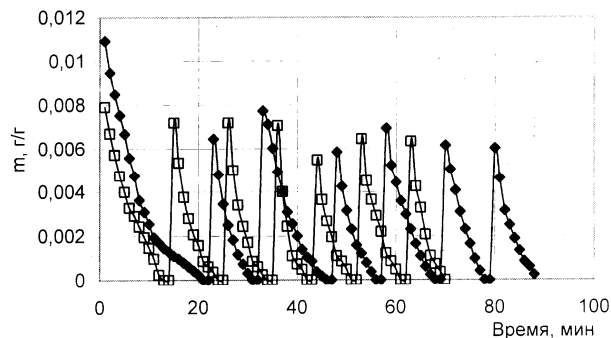


Рис. 2. Изотермы сорбции (адсорбция + хемосорбция) окислов азота образцами сажи с промежуточным вакуумированием
♦ – П-234 и □ – П-803

рактерных для начальных моментов взаимодействия и определяются максимальным значением скорости процесса. Аналогичные зависимости получены А. Я. Розовским при изучении реакции карбидирования железа [15]. Максимальная скорость поглощения окислов азота W_{\max} при этом рассчитывается как произведение эффективной скорости $W_{\text{эф}}$ процесса на удельную концентрацию реакционных центров $N_{\text{уд}}$ в поверхностном монослое сажи:

$$W_{\max} = W_{\text{эф}} \cdot N_{\text{уд}}$$

В свою очередь, эффективную скорость $W_{\text{эф}}$ процесса определяли, как отношение количества поглощенных окислов азота $\Delta \nu$ к произведению массы сажи на время реакции [15]:

$$W_{\text{эф}} = \frac{\Delta \nu}{m \cdot \tau}, \quad (3)$$

где m – масса сажи, г; τ – время реакции, мин.

Удельную концентрацию реакционных центров $N_{\text{уд}}$ определяли как отношение количества превращенного вещества к удельной поверхности сажи. Количество превращенного вещества определяли по разности двух первых последовательных изотерм сорбции окислов азота (рис. 2). Результаты расчетов представлены в таблице.

Максимальная скорость реакции пропорциональна произведению удельной скорости реакции на концентрацию ядер образовавшегося продукта. Если предположить, что концентрация ядер продукта в момент достижения максимальной скорости не зависит от температуры, то по графической зависимости изменения максимальной скорости реакции от температуры можно определить энергию активации процесса [15].

Свойства саж П-234 и П-803 и результаты исследования их взаимодействия с окислами азота

Наименование показателей	П-234	П-803
Среднеарифметический диаметр частиц, нм	19–25	100–200
Удельная поверхность, м ² /г	90–110	До 35
Удельная концентрация реакционных центров в поверхностном монослое, $N_{уд}$ моль/м ²	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$
Максимальная скорость поглощения окислов азота W_{max} , г/(г·мин)	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$7,91 \cdot 10^{-3}$
Кол-во окислов азота, вступивших в реакцию при W_{max} , моль NO ₂ /г	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$
Энергия активации процесса нитрования, кДж/моль	$32,3 \pm 4,0$	$27,2 \pm 5,0$

Нами определены количества прореагировавших окислов азота в начальный момент реакции, характеризующийся максимальной скоростью, и общее количество прореагировавших окислов после завершения процесса, которые составили соответственно: для сажи П-234 – $2,38 \cdot 10^{-4}$ и $7,32 \cdot 10^{-2}$ моль NO₂/г; для сажи П-803 – $1,72 \cdot 10^{-4}$ и $4,24 \cdot 10^{-2}$ моль NO₂/г. Разницу почти на два порядка в количествах прореагировавших окислов можно объяснить тем, что в начальный момент процесс их взаимодействия с сажей протекает во внешнекинетической области, а в заключительной стадии переходит в диффузионную область [15].

Сопоставляя рассчитанные и приведенные в таблице значения удельной концентрации реакционных центров для разных изученных марок сажи и соответствующие им количества превращенного вещества при достижении максимальной скорости, можно отметить корреляцию этих параметров. Однако максимальные скорости поглощения газов значительно отличаются, что, по-видимому, является следствием разных удельных поверхностей саж П-234 и П-803.

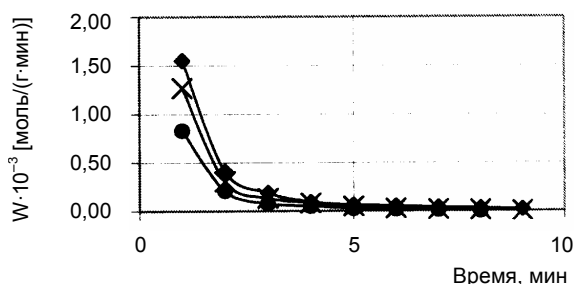


Рис. 3. Изменение скорости реакции окислов азота с сажей П-234 при различных температурах: ● – 313; × – 323; ◆ – 333

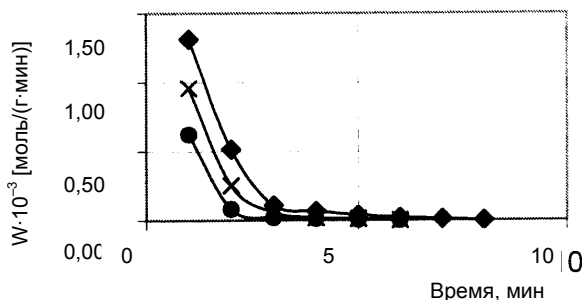


Рис. 4. Изменение скорости реакции окислов азота с сажей П-803 при различных температурах: ● – 313; × – 323; ◆ – 333

На рис. 3 и 4 представлены данные об изменении скоростей реакции окислов азота с исследуемыми сажами при различных температурах.

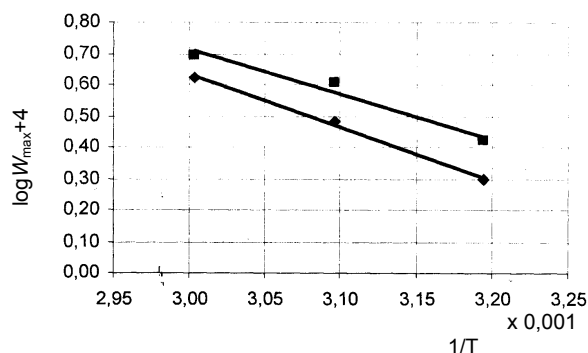


Рис. 5. Зависимость $\log W_{max}$ от обратной температуры: ◆ – П-803; ■ – П-234

На рис. 5 показаны зависимости логарифмов максимальных эффективных скоростей от обратных температур, по углу наклона которых найдены энергии активаций реакций с сажей П-803 – $32,3 \pm 3,0$ кДж/моль, и с сажей П-234 – $27,2 \pm 5,0$ кДж/моль. Близкие значения энергий активации свидетельствуют о незначительных различиях в структуре твердой матрицы саж и о незначительном вкладе диффузионных процессов в общую скорость реакции в интервале исследованных превращений.

В целом результаты проведенных исследований показали, что взаимодействие саж с окислами азота укладывается в общепринятую теорию топочимических процессов.

Полученные образцы нитрованной сажи исследуются в качестве наполнителей резин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алешина, Л. А. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда / Л. А. Алешина, В. И. Подгорный, Г. Б. Стефанович, А. Д. Фофанов // Журнал теоретической физики. – 2004. – Т. 74. – Вып. 9. – С. 43–45.
2. Файзрахманов, И. А. Модификация наноструктуры алмазоподобных пленок углерода бомбардировкой иона-

ми ксенона / И. А. Файзрахманов, В. В. Базаров, А. Л. Степанов, И. Б. Хайбуллин / Физ. и тех. полупроводников. – 2003. – Т. 37. – Вып. 6. – С. 748–753.

3. *Бондаренко, С. Н.* Химическая модификация белой сажи БС-50 // Материалы VII Всероссийской научно-техн. конф. / Современные проблемы математики и естествознания. – Нижний Новгород, 2003. – С. 36.

4. *Бондаренко, С. Н.* Модификация белой сажи БС-50 диметилфосфитом и применение ее в качестве отверждающего агента эпоксидной смолы ЭД-20 // Материалы III Междунар. конф. / Динамика научных достижений, т. 68. Химия и химические технологии. – Днепропетровск, 2004. – С. 25–26.

5. *Панкратов, В. А.* Влияние химической природы поверхности окисленного углерода на свойства резин / В. А. Панкратов, В. Н. Строев, Л. А. Лянина, В. Н. Бабюк // Каучук и резина, 1984. – № 4. – С. 18–20.

6. *Бабенко, В. С.* Закономерность каталитического окисления углерода окислами азота N_2O / В. С. Бабенко, Р. А. Пуян // Кинетика и катализ. – 1993. – № 4. – С. 571–874.

7. *Henry Ferer.* The chemistry of the nitro and nitrozo

groups. Jaterscience Publishers, New York Part1, p. 319–320.

8. *N.Levy and C.W. Scoife.* The addition of dinitrogen tetroxide to olefin. P.1. J.Chem. Soc. 1946, p. 1093.

9. *N.Levy, C.W. Scoife, A.E. Wilder-Smith.* The addition of dinitrogen tetroxide to olefin. P.2. Ethylene. J.Chem. Soc. 1946, p. 1096–1100.

10. *N.Levy, C.W. Scoife, A.E. Wilder-Smith.* The addition of dinitrogen tetroxide to olefin. P.2. Propylene. J.Chem. Soc. 1946, p. 1110.

11. *N.Levy, C.W. Scoife, A.E. Wilder-Smith.* The addition of dinitrogen tetroxide on olefin. P.2. Isobutylene. J.Chem. Soc. 1948, p. 52–58.

12. *Печковская, К. А.* Сажа как усилитель каучука. – М.: Химия, 1968. – 220 с.

13. *Орлов, В. Ю.* Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Изд-во А. Рут, 2002. – 512 с.

14. *Reich Leo, Stivala Solvator.* Elements of Polymer degradation/ N.Y. 1971 p. 123.

15. *Розовский, А. Я.* Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика) / А. Я. Розовский. – М.: Наука, 1980. – 324 с.

O. O. Tuzhikov, T. V. Chochlova, I. V. Sichev, S. B. Zotov, O. I. Tuzhikov
RESEARCH OF SOOT NITRATION WITH NITROGEN OXIDES.

Volgograd State Technical University

Abstract. Kinetic features of interaction between nitrogen oxides and soot of P-234 and P-803 types have been researched volumetrically and gravimetrically. The maximum speed of nitrogen oxides absorption, quantity of reacting nitrogen oxides and activation energy of reaction have been found.

Keywords: nitrogen oxides, soot, activation energy.

УДК 541.182.02:541.18.042

И. А. Новаков*, А. В. Навроцкий*, С. С. Дрябина*, Ж. Н. Малышева*, С. В. Лунатов**
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ДИСПЕРСИЙ АКТИВНОГО ИЛА
В ПРОЦЕССАХ УПЛОТНЕНИЯ И ФЛОКУЛЯЦИИ

*Волгоградский государственный технический университет

**ЗАО "Региональная энергетическая служба", г. Волгоград

E-mail: phanchem@vstu.ru

В работе исследовано влияние процессов структурообразования на обезвоживание активного ила, а также процессы уплотнения и флокуляции в присутствии катионного полиэлектролита на основе поли-1,2-диметил-5-винилпирридинийметилсульфата.

Ключевые слова: Структурообразование, обезвоживание, осадок, флокулянт.

Существенным фактором, влияющим на флокуляцию дисперсий, является концентрация дисперсной фазы. С точки зрения кинетики агрегации частиц, большие концентрации предпочтительны, так как это увеличивает количество столкновений в единицу времени [1–3]. Тем не менее при анализе технологических процессов необходимо принимать во внимание другие физико-химические и физические процессы, протекающие в системе наряду с процессом агрегации. Так, например, высокие концентрации частиц уменьшают скорость седиментации за счет эффекта стесненного осаждения. Особенно существенное замедление наблюдается на стадии уплотнения осадка.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния процессов структурообразования на обезвоживание активного

ила, а также в процессе уплотнения и флокуляции.

Основываясь на современных представлениях о динамике дисперсных систем, можно сказать, что причиной снижения подвижности частиц являются межчастичные контакты [4]. Такие взаимодействия при низких концентрациях суспензии приводят к формированию агрегатов из первичных частиц. Дальнейшее увеличение концентрации может приводить к формированию пространственной сетки, обладающей определенной прочностью. Прочность такой сетки становится отличной от нуля при некоторой критической концентрации C_0 и резко возрастает с увеличением концентрации (рис. 1) [5]. Это означает, что при концентрациях выше C_0 суспензия проявляет свойства твердообразной системы. Поведение таких систем

характеризуется наличием предельного напряжения сдвига, следовательно, при слабых механических воздействиях суспензия демонстрирует упругое поведение, а при увеличении нагрузки – вязкое.

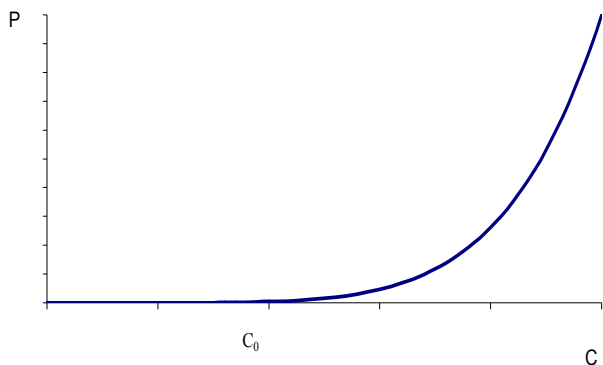


Рис. 1. Зависимость прочности пространственной сетки (P) от концентрации частиц дисперсной фазы (C)

Применительно к процессу обезвоживания активного ила вопрос о структурообразовании имеет принципиальное значение. Активный ил содержит, как правило, 0,2–0,8 % масс. взвешенных частиц. Поскольку такой ил не обладает седиментационной устойчивостью, то логичным решением является его уплотнение в гравитационном поле. В процессе уплотнения при повышении концентрации частиц создаются условия для структурообразования. Однако в случае последующей обработки флокулянтам структурообразование ведет к затруднению диффузии макромолекул флокулянта на поверхность частиц, неравномерному распределению полимера. Следствием структурообразования в конечном итоге становится снижение эффективности кондиционирования и водоотдачи.

Поскольку состав и физико-химические свойства осадков изменяются в зависимости от состава сточных вод, режима работы биологических очистных сооружений, сезонного фактора, то необходимо иметь инструментальный метод контроля величины C_0 в процессе работы установок механического обезвоживания осадков. Поскольку структурообразование ведет к изменению реологического поведения суспензии, то достаточно удобным методом может быть построение кривых течения, то есть зависимостей напряжения сдвига от градиента скорости сдвига, с использованием ротационной вискозиметрии. Такой метод позволяет в течение 15–20 минут провести измерения с образ-

цом активного ила и получить ответ о наличии или отсутствии предельного напряжения сдвига.

Измерения реологических свойств суспензии активного ила проводили с использованием 8-скоростного вискозиметра OFI-800, который позволяет с высокой точностью устанавливать 8 частот вращения ротора.

Исследуемую суспензию помещали во внешний цилиндр и погружали роторную втулку до установленной риски. Устанавливали переключатель в нужное положение и после стабилизации значений снимали показания напряжения сдвига.

В данном исследовании реологические измерения выполнены для образцов активного ила, отобранных в различные периоды времени на биологических очистных сооружениях г. Волгограда (о. Голодный). Пример кривых течения приведен на рис. 2.

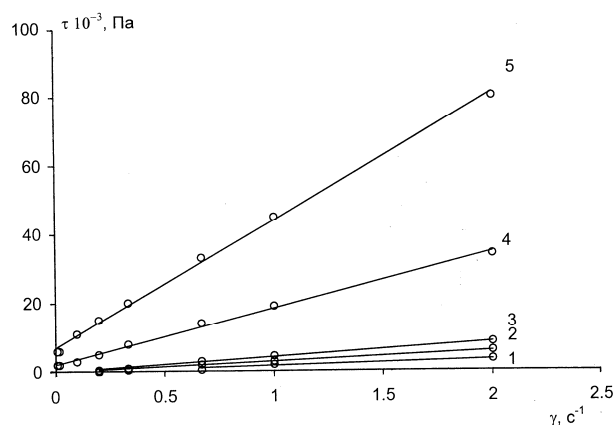


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от градиента скорости сдвига при течении образцов активного ила с концентрацией взвешенных частиц (масс. %): 1 – 0,47; 2 – 0,94; 3 – 1,88; 4 – 2,82; 5 – 3,76

Из рис. 2 видно, что реологическое поведение активного ила изменяется с ростом концентрации частиц. Так при низких концентрациях активный ил демонстрирует ньютоновское поведение, а с увеличением концентрации возникает предельное напряжение сдвига и форма кривых течения соответствует вязкопластической модели, которая описывается уравнением:

$$\tau = \tau_0 + \eta^* \dot{\gamma},$$

где τ – напряжение сдвига; τ_0 – предельное напряжение сдвига; $\dot{\gamma}$ – градиент скорости сдвига; η^* – пластическая вязкость.

Проследив зависимость предельного напряжения сдвига от концентрации взвешенных

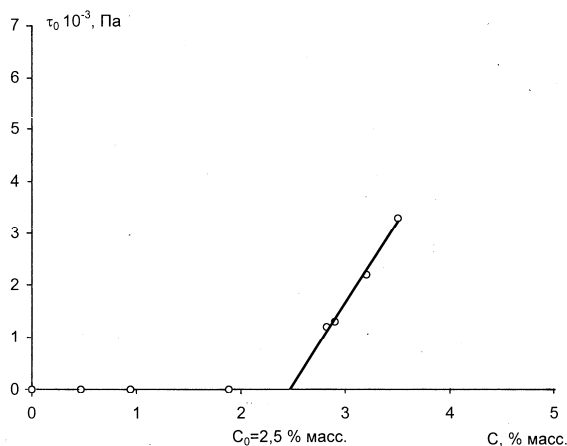


Рис. 3. Зависимость предельного напряжения сдвига активного ила от концентрации взвешенных частиц

частиц можно определить критическую концентрацию частиц, при которой в активном иле начинает проявляться эффект структурообразования (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что активный ил с концентрацией взвешенных частиц, до 2 % не имеет структуры, тогда как при концентрациях 3 % и выше образование структуры подтверждается появлением предельного напряжения сдвига. Последний параметр резко возрастает при увеличении концентрации взвешенных частиц, что соответствует теоретическим представлениям.

Необходимо отметить, что значения пластической вязкости также существенно зависят от концентрации взвешенных частиц в активном иле. Экспериментальные данные приведены на рис. 4.

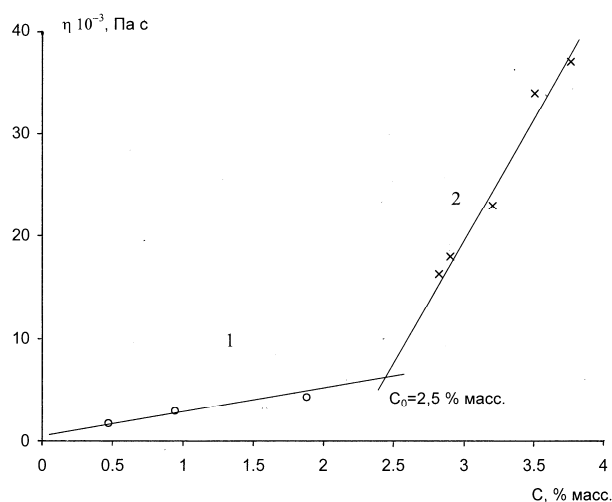
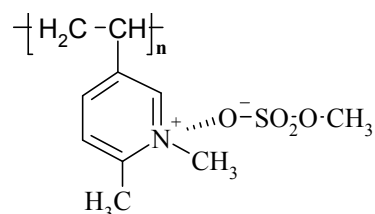


Рис. 4. Зависимость коэффициента вязкости дисперсии активного ила от концентрации взвешенных частиц: 1 – ньютоновская вязкость неструктурированной дисперсии; 2 – пластическая вязкость

Причем зависимость пластической вязкости от концентрации взвешенных частиц можно аппроксимировать двумя прямыми с различным наклоном. Так, при низких концентрациях вязкость изменяется незначительно. Однако при концентрациях, превышающих критическое значение, вязкость резко возрастает.

Полученные данные по пластической вязкости полностью согласуются с данными по зависимости предельного напряжения сдвига от концентрации и свидетельствуют об образовании пространственной структуры в активном иле при содержании взвешенных частиц более 2,5 %.

В связи с полученными данными о структурообразовании в активном иле необходимо провести анализ таких процессов в присутствии флокулянта. В качестве флокулянта использовали образец поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат:



При введении флокулянта происходит существенное укрупнение размеров частиц дисперсной фазы, изменяются физико-химические свойства поверхности частиц за счет присутствия макромолекул флокулянта. Поэтому можно ожидать и изменения параметров структурообразования.

Экспериментальные данные по зависимостям предельного напряжения сдвига и пластической вязкости от концентрации взвешенных частиц приведены на рис. 5 и 6. Соответствующие кривые течения имеют вид, аналогичный приведенным на рис. 2.

Из рис. 5 и 6 видно, что характер концентрационных зависимостей сохраняется и при введении флокулянта. При низких концентрациях дисперсной фазы в системе не наблюдается эффектов структурообразования. Однако введение флокулянта заметно изменяет критическую концентрацию структурообразования. Так увеличение дозы флокулянта приводит к уменьшению критической концентрации структурообразования C_0 в присутствии флокулянта яв-

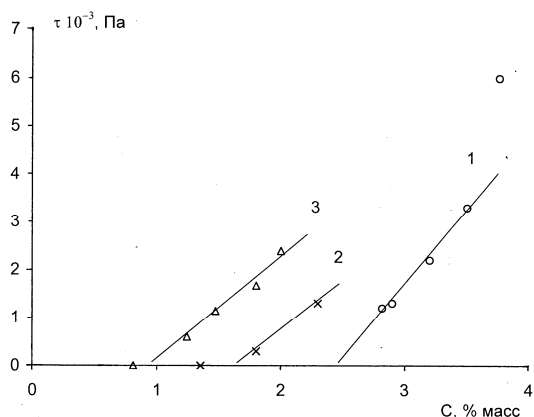


Рис. 5. Зависимость предельного напряжения сдвига активного ила от концентрации взвешенных частиц при различных дозах флокулянта:
1 – нет; 2 – 3,7 мг/г; 3 – 7,4 мг/г

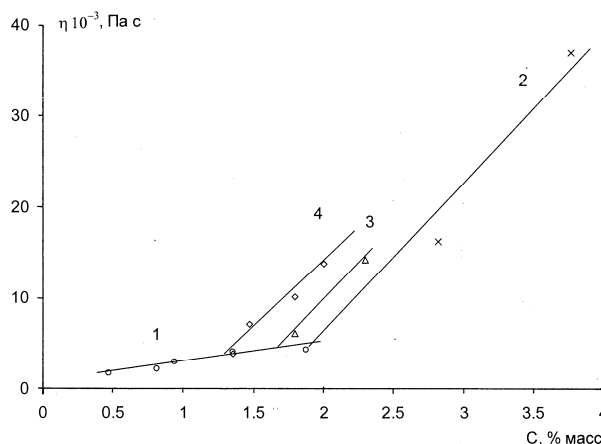


Рис. 6. Зависимость коэффициента вязкости активного ила от концентрации взвешенных частиц при различных дозах флокулянта:
1 – ньютоновская вязкость неструктурированной дисперсии; 2 – пластическая вязкость дисперсии без флокулянта (2) и при дозах флокулянта: 3,7 мг/г (3); 7,4 мг/г (4)

ляется как "мостикообразование" через макромолекулы флокулянта, так и гидрофобизация поверхности частиц ила за счет адсорбции макромолекул флокулянта. Оба этих фактора способствуют формированию межчастичных контактов и пространственной структуры.

Таким образом, исследованы структурно-механические свойства суспензий активного ила и показано, что структурообразование и формирование пространственной сетки обеспечивается при критической концентрации взвешенных частиц 2,0–2,5 %, а при введении флокулянта критическая концентрация закономерно снижается до 1,0–1,5 % в связи с гидрофобизацией поверхности и интенсификации межчастичных контактов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Изучение флокулирующего действия катионных полиэлектролитов методами дисперсионного анализа / И. А. Новаков, А. В. Навроцкий, Ж. Н. Малышева, С. С. Дрябина и др. // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – № 12. – С. 1940–1944.
2. *Баран, А. А.* Флокулянты в биотехнологии / А. А. Баран, А. Я. Тесленко. – Л.: Химия, 1990. – 142 с.
3. *Запольский, А. Г.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение / А. Г. Запольский, А. А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.
4. *Урьев, Н. Б.* Физико-химическая динамика дисперсных систем / Н. Б. Урьев, И. В. Кучин // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 1. – С. 39–62.
5. *Урьев, Н. Б.* Моделирование динамического состояния дисперсных систем / Н. Б. Урьев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 1. – С. 36–63.

I. A. Novakov, A. V. Navrotskiy*, S. S. Dryabina*, Zh. N. Malysheva*, S.V. Lipatov***
STUDY OF STRUCTURIZATION OF ACTIVATED SLUDGE DISPERSION IN PROCESSES OF CONDENSATION AND FLOCCULATION

*Volgograd State Technical University, Volgograd

**CJS «The regional energy service», Volgograd

Abstract. Influence of processes of structurization, condensation and flocculation on dehydration of activated sludge in the presence of cationic polyelectrolyte based on poly-1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methyl sulfate has been studied.

Keywords: structurization, dehydration, sludge, flocculant.

БИБЛИОГРАФИЯ

РЕЦЕНЗИЯ

НА КНИГУ А. С. ТИМОНИНА "ИНЖЕНЕРНО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК"*

Рецензируется фундаментальный 3-х томный справочник, не имеющий аналогов в отечественной литературе. Действительно, как по объему материала (180 печ. л.), так и по составу, систематизации, уровню и качеству его изложения инженерно-экологический справочник уникален.

Первый том включает материал, посвященный экологии газовых выбросов. В первой главе приведены ПДК вредных веществ в газовых выбросах рабочей зоны и в атмосферном воздухе населенных мест. Таблицы элементов содержат названия соединений, формулы, молекулярные массы, растворимости и численные значения ПДК – всего более 1000 названий различных органических и неорганических веществ. Весьма информативна таблица сравнительной оценки различных способов обезвреживания газообразных отходов: например, для оксидов азота – это абсорбция серной кислотой в пенных аппаратах, каталитическое окисление и адсорбция на угле СТК. Приводятся возможные начальные и конечные концентрации для каждого способа, степень очистки, три ПДК и условия соответствия санитарным нормам.

Замечание: может быть и не оставлять бытовое название "азота окислы" (с.74), а применять научное название "азота оксида". Кроме того, начальная и конечная концентрации всегда определяют степень очистки – какой-то параметр в этой таблице лишний.

Вторая глава посвящена выбросам газов по отраслям: теплоэнергетики, черной и цветной металлургии, химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей. Здесь, как и в треть-

ей главе, описаны самые современные способы очистки газов и оборудования для реализации этих способов. В четвертой главе приводятся методики расчета выбросов вредных веществ, поступающих в атмосферу. Для лучшего понимания описываемых алгоритмов приводятся также примеры расчетов. Материалы хорошо систематизированы в виде таблиц. Последнее касается таблиц, представленных в приложении первого тома, содержащих данные по составу и продуктам сгорания различных топлив, по размерам санитарно-защитных зон и классам опасности для различных производств.

Второй том рецензируемого справочника посвящен систематизации материалов, связанных с загрязнением гидросферы, и начинается с таблиц ПДК вредных веществ в водоемах. Затем рассматриваются вопросы очистки сточных вод по отраслям: в теплоэнергетике, черной и цветной металлургии, в химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, целлюлозно-бумажной, микробиологической и фармацевтической, машиностроительной, строительной индустрии. Как замечание, отсутствие вопросов экологии в атомной промышленности. Последняя часть посвящена систематизации и описанию основного оборудования для очистки сточных вод с алгоритмами расчетов, но в отличие от первого тома – с небольшим числом примеров расчетов. Может быть, это и правильно: для простых алгоритмов действительно примеры расчетов приводить не обязательно, для сложных или оригинальных – необходимо: например, мембранная технология очистки сточных вод, расчеты биофильтров. Как пожелание автору к следующему изданию справочника: включить в него материалы по плазмохимическому обезвреживанию опасных жидких отходов, по констру-

* *Тимонин, А. С.* "Инженерно-экологический справочник": учеб. пособие / Мин-во образования РФ. Моск. гос. университет инженерной экологии. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой. – 2003. – В 3-х томах.

циям и расчетам плазмотронов. Нужно отметить, что в конце третьего тома описаны плазменные установки для обезвреживания жидких и газообразных отходов – может быть, этот параграф надо перенести во второй том.

Содержание третьего тома структурно совпадает с двумя первыми, но касается утилизации твердых отходов в различных отраслях, описанных выше. Правда, не понятно, почему глава 10 касается утилизации некоторых жидких отходов. Хорошо представлен раздел по систематизации и описанию основного оборудования для переработки твердых отходов: дробилки, классификаторы, флотаторы, магнитные сепараторы, грануляторы, метантенки, сушилки, термические и пиролизные установки.

В ряде наиболее сложных случаев помимо алгоритмов, приведены примеры расчетов. К со-

жалению, отсутствуют материалы, связанные с коагуляцией и флокуляцией.

Можно посоветовать на отсутствие вопросов очистки, регенерации и утилизации отходов атомной энергетики и пожелать автору учесть это в следующем издании.

Что такое издание должно состояться, это – несомненно.

Высокий уровень подбора и систематизации материалов по проблемам экологии газовых, жидких и твердых выбросов в сочетании с хорошим типографическим оформлением делает рецензируемый трехтомник А. С. Тимонина незаменимым справочником для природоохранных лабораторий НИИ и проектных организаций, КБ и отделов предприятий и коммунальных служб, кафедр и подразделений вузов и ссузов, настольной книгой ученых инженеров, техников и студентов.

Заведующий кафедрой
промышленной экологии и безопасности жизнедеятельности
Волгоградского государственного технического университета,
доктор технических наук профессор
А. Б. Голованчиков

Научное издание

ИЗВЕСТИЯ

**Волгоградского государственного технического университета
№ 5 (31), 2007 г.**

С е р и я "ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ"
(Выпуск 4)

Межвузовский сборник научных статей

Редактор: *Е. А. Пичугина*
Техн. редактор *В. И. Фишер*
Компьютерная верстка *Е. В. Макаровой*

Темплан 2007 г. Поз. № 51.

Лицензия ИД № 04790 от 18.05.2001.

Подписано в печать 04.06.2007. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,42. Уч.-изд. л. 14,69.
Тираж 200 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.
400131 Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28.

РПК "Политехник"
Волгоградского государственного технического университета.
400131 Волгоград, ул. Советская, 35.

В межвузовском сборнике научных статей "ИЗВЕСТИЯ ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА", серии "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов" публикуются обзоры и статьи, содержащие результаты теоретических и экспериментальных исследований в области химии и технологии элементоорганических и каркасных соединений, а также полимеров и композитов на их основе.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Материалы статьи должны предоставляться в двух видах: печатном (А4, 1 экземпляр) и электронном. На электронном носителе название файла должно содержать первые буквы (латинские) фамилии первого автора и цифру, если автор подает более одной статьи.

1. Текст статьи набирается в редакторе Word for Windows: шрифт Times New Roman, размер – 14, интервал – 1. Распечатывается статья на белой бумаге (1 экз.). Поля: верхнее – 20 мм, нижнее – 30 мм, левое – 25 мм, правое – 25 мм.

2. Объем обзора – 25–35 страниц; объем статьи – 5–7 страниц, включая таблицы и библиографический список.

3. Схема построения статьи: индекс УДК; название статьи (прописными буквами); инициалы и фамилии авторов; наименование организации (или организаций). При наличии авторов из нескольких организаций необходимо звездочками указать принадлежность каждого автора; текст статьи; библиографический список.

Желательно придерживаться следующего порядка изложения текста статьи (без выделения разделов): краткое введение, эксперимент, результаты и их обсуждение, выводы, библиографический список.

Текст статьи набирается с применением автоматического переноса слов.

4. Таблицы располагаются по тексту статьи и должны иметь порядковый номер (если их больше одной) и название. Сокращение слов в таблицах не допускается.

5. Рисунки выполняются на отдельных листах в графических редакторах Excel, Corel Draw и др. Размер рисунка не должен быть более стандартного листа формата А4. На обороте каждого рисунка пишется карандашом фамилия первого автора, название статьи и номер рисунка. Подписи к рисункам оформляются на отдельном листе.

Место расположения рисунка в тексте статьи отмечается карандашом на полях в виде треугольника.

6. Краткая аннотация и ключевые слова – на русском языке (печатаются на отдельном листе).

7. Краткая аннотация (включая название статьи, фамилии авторов и название организации) и ключевые слова – на английском языке (печатаются на отдельном листе).

8. Библиографический список оформляется в соответствии со следующими правилами:

• *Однотомное издание*

одного–трех авторов

Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.

Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.

Ватолин, Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

четырёх авторов

Рудневский, Н. К. Спектральный анализ пленок и тонких слоев / Н. К. Рудневский, Д. Е. Максимов, В. Т. Демарин, Н. И. Машин. – Горький: ГГУ, 1986. – 71 с.

более четырёх авторов

Буравлев, Ю. М. Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев, И. А. Грикит, О. А. Никитина и др. – Киев: Техника, 1988. – 215 с.

Книга, вышедшая повторным изданием

Онищенко, В. И. Технология металлов и конструкционных материалов / В. И. Онищенко, С. У. Мурашкин, С. А. Коваленко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1991. – 479 с.

Александрова, З. Е. Словарь синонимов русского языка: Практический справочник. – 7-е изд., стер. – М.: Рус. яз., 1993. – 495 с.

Межвузовский сборник

Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: межвуз. сб. научн. тр. / Известия ВолгГТУ: – Волгоград. 2006. – 94 с.

Книга, выпущенная издающей организацией

Подлеснов, В. Н. Станочное оборудование автоматизированного производства. Кинетика станков: учебн. пособие / ВПИ. – Волгоград. 1982. – 86 с.

Методические указания

Кинетика химических реакций и химическое равновесие: метод. указания / Сост. В. А. Майзель, С. Ф. Строкатова, Г. Н. Ильинова, Н. И. Литинская / ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

• Многотомное издание

издание в целом

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров: В 2 т. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948.

отдельный том

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров: В 2 т. Т. 1. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948. – 315 с.

• Описание диссертаций и авторефератов

Луус, Р. А. Исследование оборудования с пневмовакuumным приводом для захвата строительных изделий: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.05.04. – Защищена 09.11.82. – М., 1982. – 212 с.

Махтов, Б. Н. Разработка алгоритмов устройств для распознавания неоднозначных сообщений в системах автоматизированного обучения: Автореф. дисс. ... д-ра техн. наук/ ТАСУР. – Томск, 1994. – 24 с.

• Статьи из журнала

одного–трех авторов

Смагунова, А. Н. Способы оценки правильности результатов анализа // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52. – № 10. – С. 1022–1029.

Тюренков, И. Н. Синтез и фармакологическая активность оксипроизводственных алкилфосфоновых кислот // Химико-фармацевтический журнал / И. Н. Тюренков, А. К. Брель, Г. В. Стрельцов. – 1988. – № 2. – С. 170–174.

более 4-х авторов

Копылова, В. Д. Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова, А. И. Вальдман, Э. Т. Бойко и др. // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56. – № 4. – С. 899–902.

Клюев, Н. А. Определение полиароматических углеводов в объектах окружающей среды / Н. А. Клюев, Т. С. Чуранова, Е. И. Соболева и др. // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4–19.

• Статьи из сборников тезисов докладов конференций, семинаров и т. д.

Глазунов, А. И. Методические основы курсового и дипломного проектирования // Планирование содержательной части базового высшего образования: Тезисы докладов Всероссийской научно-методической конференции / А. И. Глазунов, П. В. Семинихин. – Казань, 1984. – С. 149.

• Статьи из межвузовских сборников научных трудов

Авдонькин, Ф. Н. Активизация самостоятельной работы студентов // Методы совершенствования учебно-воспитательного процесса в вузе: межвуз. сб. научн. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1984. – С. 3–5.

Гинак, А. И. Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе: межвуз. сб. научн. тр. / А. И. Гинак, Д. В. Буровик, Е. Б. Аронова, М. В. Рутто; ВолгГТУ. – Волгоград. 2006. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2). С. 59–61.

• *Статья из коллективного сборника*

Лазарев, В. Н. Византийская живопись XIV века // Живопись, скульптура, графика, архитектура: Сб. ст. – М., 1969. – С. 62–67.

• *Глава из сборника*

Ремизов, К. С. Нормирование труда // К. С. Ремизов, В. Х. Гурьянов, И. А. Поляков. Справочник экономиста по труду. 5-е изд., доп. и перераб. – М., 1992. – Гл. 1. – С. 5–58.

• *Нормативно-технические и технические документы: стандарты*

ГОСТ 7.1–84. Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления. – М., 1984. – 64 с.

патентные документы

А. С. № 1681805 СССР, МКИ А 01 N 1/00. Раствор для фиксации биологических объектов / А. К. Брель, А. И. Краюшкин, Н. Н. Складоновская и др. (СССР) – № 4704448; Заявлено 14.06.89; Оpubл. 30.03.90. Бюл. № 1–2 с.

Пат. № 2095779 РФ, МКИ J 01/10. Островская В. М. Способ определения неионогенных ПАВ. Заявлено 15.03.82. Оpubл. 15.05.82. Бюл. № 3. Приоритет 15.06.82.

• *Депонированные научные работы*

Панов, В. Ф. Модели частиц в сильной гравитации / Ред. журн. "Изв. вузов. Физика." – Томск, 1982. – 7 с. – Деп. в ВИНТИ 27.05.82, № 2641.

• *Отчет о научно-исследовательской работе*

Разработка контролирующих устройств: Отчет о НИР / Томск, ин-т АСУ и радиоэлектроники; Научный руководитель Ю. П. Шевелев. – Тема 14/88; № ГР 01880062824; Инв. № 02800062638. – Томск, 1989. – 28 с.

Фамилии авторов, полное название книг и журналов приводятся на языке оригинала. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

9. Статья должна быть подписана всеми авторами.

10. К статье должны быть приложены:

сведения об авторах (имя, отчество, фамилия, ученая степень, звание, домашний адрес, номер телефона домашний и служебный, E-mail);
экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

11. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

Материалы (текст статьи, экспертное заключение, дискету)
направлять ответственному секретарю сборника.
Почтовый адрес: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28
или по e-mail: phanchem@vstu.ru.