

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИЗВЕСТИЯ

ВОЛГОГРАДСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

Серия

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выпуск 6

№ 2(50)

Межвузовский сборник научных статей
Издается с января 2004 г.

2009



Волгоград
2009

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: ректор ВолгГТУ, чл.-корр. РАН, проф. *И. А. Новаков* (главный редактор);
зав. лабораторией института органической химии Уфимского научного центра РАН, академик РАН, д-р хим. наук проф. *Ю. Б. Монаков* (зам. главного редактора);
зав. кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза» ВолгГТУ, д-р хим. наук проф. *Ю. В. Попов* (зам. главного редактора);
д-р хим. наук проф. ВолгГТУ, *Г. Д. Бахтина*;
д-р хим. наук проф. ВолгГТУ, *Л. Н. Бутенко*;
зам. директора Волжского политехнического института, д-р хим. наук проф. *Г. М. Бутков*;
д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *В. В. Дербешев*;
заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» ВолгГТУ,
д-р техн. наук проф. *В. Ф. Желтобрюхов*;
д-р техн. наук проф. ВолгГТУ *С. Б. Зотов*;
д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *Ю. Л. Зотов*;
директор Волжского политехнического института, д-р техн. наук проф. *В. Ф. Каблов*;
декан химико-технологического факультета ВолгГТУ, д-р хим. наук проф. *В. А. Навроцкий*;
проректор по учебной работе ВолгГТУ, д-р хим. наук проф. *А. В. Навроцкий*;
д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *Б. С. Орлинсон*;
д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *С. С. Радченко*;
заведующий кафедрой «Органическая химия» ВолгГТУ, д-р хим. наук проф. *А. И. Рахимов*;
д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *О. И. Тужиков*;
д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *В. В. Чапуркин*;
д-р хим. наук проф. ВолгГТУ *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. № 2(50) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 120 с. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 6).
ISSN 1990–5297

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

Ил. 46. Табл. 41. Библиогр.: 288 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

I. ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

- Новаков И. А., Рахимова Н. А.*
Поликапроамидные системы с полифторированными фрагментами..... 5

II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

- Рахимов А. И., Налесная А. В., Вострикова О. В., Рахимова Н. А., Бабушкин А. С.*
Реакции карбоксилсодержащих соединений и их солей
с полифторалкилхлорсульфитами..... 30
- Рахимов А. И., Туликкин Е. В., Рахимова Н. А., Федунев Р. Г.*
Синтез N-(O,O-диметилфосфоно)метил-2-оксоазепана и его реакция
с предельными одноатомными спиртами..... 33
- Рахимов А. И., Налесная А. В., Заур Е. А., Фисечко Р. В.*
Применение метода совместного определения диоксида серы
и хлористого водорода для изучения кинетики замещения
хлорсульфитной группы в полифторхлорсульфитах..... 36
- Бутов Г. М., Дьяконов С. В., Паршин Г. Ю., Мохов В. М.*
Способ получения 3-хлорадамантил-1-илалкилкетон..... 40
- Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Брунилин Р. В., Навроцкий М. Б.,
Потаенкова Е. А., Гуцол С. А.*
Синтез бициклических диаминов – перспективных мономеров
для полиимидов..... 43
- Бутов Г. М., Мохов В. М., Камнева Е. А., Саад К. Р.*
Исследование реакционной способности 1,3-дегидроадамантила
в реакциях с алкилбензолами..... 47
- Климова И. Ю., Козловцев В. А., Навроцкий В. А.*
Исследование образования переходных состояний при изомеризации
ароматических углеводородов C₈ в пара-ксилол..... 49
- Попов Ю. В., Шишкин Е. В., Волчков В. М., Латышова С. Е., Панчехин В. А.,
Златогорская М. К.*
Исследование процессов органического синтеза на гетерогенных
катализаторах
Сообщение 3: Кинетика диспропорционирования циклогексиламина
на медьсодержащем катализаторе..... 53
- Шишкин В. Е., Медников Е. В., Попов Ю. В., Шевченко М. А., Анищенко О. В.*
С-фосфорилированные ацетамидины с активированной метиленовой
группой в реакциях ацилирования..... 56
- Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Гаврин Д. Ю., Смирнова М. В.*
Синтез новых N-замещенных амидинов и амидразонов,
содержащих дифенилоксидный фрагмент..... 59

<i>Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Смирнова М. В.</i> Разработка технологичных методов синтеза нитрилов, содержащих дифенилоксидный фрагмент.....	62
<i>Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Камалетдинова В. С.</i> Синтез пропенилнитрилов, содержащих 3-феноксифенильный фрагмент.....	66
<i>Попов Ю. В., Мохов В. М., Толкачева В. А., Зимица О. Ю.</i> Синтез аминокетонов и гидроксикетонов ряда адамантана.....	69
<i>Радченко С. С., Озерин А. С., Зельцер П. С.</i> Золь-гель метод с использованием полигидроксохлорида алюминия как основа технологии ограничения водопритоков в нефтяные скважины.....	72
<i>Радченко С. С., Ле Ван Конг</i> Получение и исследование коагулирующей способности твердых композиций на основе пентагидроксохлорида алюминия.....	76
<i>Рахимов А. И., Авдеев С. А., Ле Тхи Доан Чанг</i> Особенности реакции м-феноксидбензилхлорида с тиобарбитуратом натрия...	80
<i>Ветютнева Ю. В., Новаков И. А., Бахтина Г. Д., Кочнов А. Б., Шокова С. А.</i> Синтез фосфорсодержащих метакрилатов взаимодействием хлорангидридов кислот фосфора с глицидилметакрилатом.....	83
<i>Бутов Г. М., Зорина Г. И., Курунина Г. М.</i> Изучение влияния концентрации этилового спирта на скорость гидрирования <i>n</i> -нитротолуола на платиновых катализаторах, нанесенных на оксид гадолиния.....	87
<i>Кузнецова Н. Н., Гинак А. И.</i> Взаимодействие 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-она с аминами различной основности в газовой фазе.....	90
<i>Ускач Я. Л., Зотов С. Б., Попов Ю. В.</i> Совершенствование технологии получения трихлорэтилена.....	93
III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Новаков И. А., Радченко Ф. С., Озерин А. С., Рыбакова Е. В.</i> Исследование комплексообразования натриевой соли поли-4-винилбензолсульфокислоты с полигидроксохлоридом алюминия.....	97
<i>Брюзгин Е. В., Лапина А. С., Навроцкий А. В.</i> Модифицирование поверхности алюминия гидрофильными полимерами.....	100
<i>Ветютнева Ю. В., Оголь К. С., Новаков И. А., Бахтина Г. Д., Кочнов А. Б.</i> Сополимеризация фосфорхлорсодержащего диметакрилата с метилметакрилатом.....	104
<i>Шабалина С. Г., Данилин В. Н.</i> Прогнозирование свойств полимерсодержащих теплоаккумулирующих материалов.....	108
<i>Рахимов А. И., Афонин А. В.</i> Термолиз ацетиллаурилпероксида и его применение для полимеризации стирола.....	113

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541

И. А. Новаков, Н. А. Рахимова

ПОЛИКАПРОАМИДНЫЕ СИСТЕМЫ С ПОЛИФТОРИРОВАННЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: rektor@vstu.ru

Рассмотрены методы получения фторсодержащего поликапроамида и поликапроамидных систем с полифторированными фрагментами на стадии синтеза полимера и в процессе его переработки. Проанализировано влияние малых концентраций полифторированных компонентов (0,02–0,25 % масс.) на процесс формирования кристаллической и аморфных фаз в поликапроамидных системах, который в существенной степени определяет светостабильность и термическую стойкость, высокую износостойкость, устойчивость к воздействию химических сред и высоких температур поликапроамидных материалов. Библиография – 115 ссылок.

Ключевые слова: поликапроамид, поликапроамидные системы, полифторированные фрагменты, кристаллическая α -фаза, аморфная фаза, гидролитическая полимеризация, ϵ -капролактан, волокно, термостабильность, светостабильность, износостойкость, фотоокисление, ПМР-спектры, дифрактограммы, водородные связи, конформация, трибомодификаторы.

I. Введение

Уникальная химическая природа атома фтора обуславливает комплекс полезных свойств фторированных материалов. Полиамидные системы, обработанные фторированными веществами, имеют высокие водо- и маслоотталкивающие свойства при их низких концентрациях. Волокно, обработанное фторированными соединениями или фторполимерами, сохраняет хороший внешний вид, теплоизоляционные свойства.

Ведущие фирмы мира, такие как «Дюпон», «3М» (США), «Асахи глас», «Охара палладийум», «Сумитомо кагаку», «Дайкин» (Япония), выпускают фторсодержащие средства для обработки костюмов, спортивных изделий, зонтов, рабочей одежды, ковров и других предметов интерьера [1]. Поверхность ткани из нейлона, хлопчатобумажной ткани, обработанная фторсодержащими водо-, маслоотталкивающими агентами, обладает способностью к отталкиванию жировых загрязнений, присутствующих на коже человека, и воды при сохранении способности пропускать влагу воздуха.

В связи с этим разрабатываются два основных направления введения фтора и фторированных заместителей в полиамидные системы: использование фторированных соединений на стадии синтеза полиамидов и введение фтори-

рованных соединений в полиамидную систему в процессе переработки полиамида или применение технологии обработки материалов (аппретирование тканей).

II. Методы введения полифторированных фрагментов в поликапроамидные системы на стадии синтеза олиго- и поликапроамидов

Впервые сведения о фторсодержащих полиамидах появились в 1951 году в патенте А. Ольвельта [2]. Он предложил получение полиамидов следующего строения:



где $\text{X}=\text{X}'=\text{H}$ или F ; $m=0-4$; $n=1-5$.

Этой формуле могут соответствовать три типа полиамидов, полученных исходя из: а) фторированной дикарбоновой кислоты и фторированного первичного диамина; б) фторированной дикарбоновой кислоты и нефторированного первичного диамина; в) перфторированной дикарбоновой кислоты и фторированного первичного диамина.

Из всех трех возможных комбинаций только вторая дает полимеры с молекулярной массой выше 10000. Свойства фторированных полиамидов, полученных равновесной и межфазной конденсацией, приведены в табл. 1 [3]. Фторированные полиамиды 1-3, 5 отличаются

Таблица 1

Свойства фторированных алифатических полиамидов, полученных равновесной и межфазной поликонденсацией

Структурное звено полиамида	Равновесная поликонденсация		Межфазная поликонденсация	
	T _{пл} , °C	η _{пр} [*]	T _{пл} , °C	η _{пр} [*]
-(O)C(CF ₂) ₄ C(O)NH(CH ₂) ₆ NH-	192–193	0,08	210–211	0,24
-(O)C(CF ₂) ₄ C(O)NHCH ₂ (CF ₂) ₄ NH-	231–232	0,03	253	0,11
-(O)C(CH ₂) ₄ C(O)NHCH ₂ (CF ₂) ₄ NH-	219–221	0,03	216–223	0,21
-(O)C(CH ₂) ₄ C(O)NHCH ₂ (CH ₂) ₆ NH-	–	–	249–252	0,82
-(O)C(CF ₂) ₄ C(O)NHCH ₂ (CH ₂) ₈ NH-	–	–	175–180	0,21
-(O)C(CH ₂) ₄ C(O)NHCH ₂ (CH ₂) ₈ NH-	235	–	–	–

Примечание: η_{пр}^{*} – приведенная вязкость 0,5 % раствора полиамида в ДМФА или концентрированной серной кислоте.

от нефторированных 4, 6 более низкой температурой плавления и меньшей молекулярной массой независимо от способов проведения поликонденсации.

Поликонденсацией хлорангидрида перфторадипиновой кислоты или взаимодействием стехиометрических количеств эфира перфторглутаровой кислоты с алифатическим вторичным диамином RNH(CH₂)₆NHR получены соответствующие вторичные амиды [3], обладающие высокой гидролитической устойчивостью.

Полиамиды с улучшенными поверхностно-активными свойствами получены конденсацией алкилениминов с перфторированными карбоновыми кислотами, содержащими от 2 до 12 атомов углерода или с их производными (эфиры, ангидриды, амиды, галогенангидриды) при нагревании [4].

Оригинальный синтез полиамидов и полиимидов с фторированными фрагментами осуществлен [5] на основе 2.4.6-тринитротолуола (ТНТ). Введение фторированных фрагментов проводилось нуклеофильным замещением нитрогрупп в ТНТ под действием фторсодержащих нуклеофилов. Полученные динитросоединения восстанавливали до диаминов. Диамины, содержащие гексафторизопропилиденные группы, а также перфторалкокси- и перфторароксидные заместители, обрабатывали диангидридами карбоновых кислот.

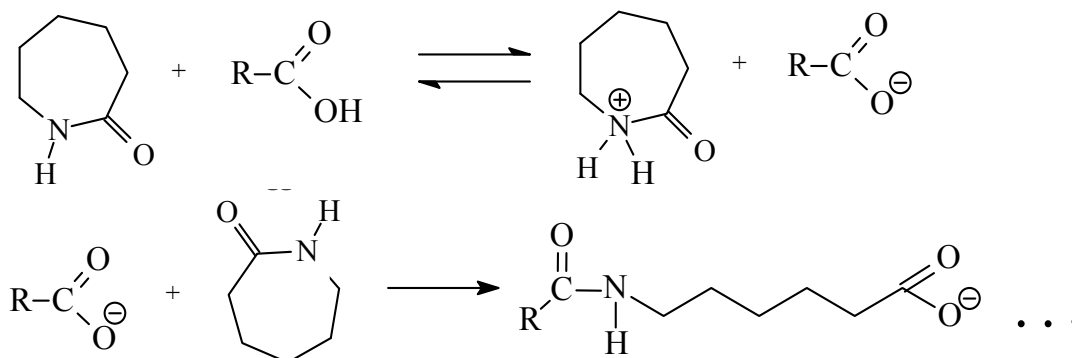
Однако синтез фторсодержащих полиамидов поликонденсацией диаминов с перфторированными кислотами и их производными не нашел широкого практического применения из-за низкой молекулярной массы фторированных

полиамидов, низкого выхода фторполиамидов или сложной технологии производства. В связи с этим модификация поли-ε-капроамида на стадии гидролитической полимеризации ε-капролактама (КЛ) с использованием полифторированных соединений с функциональными группами является актуальной задачей.

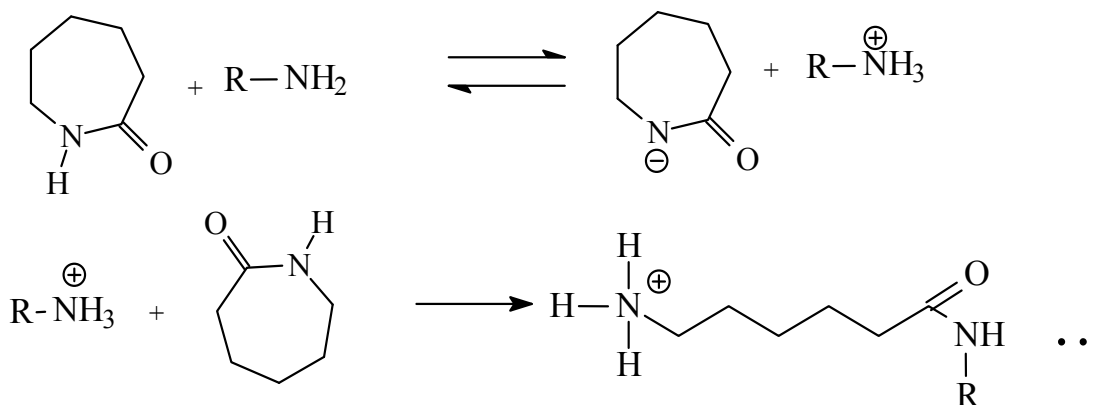
Гидролитическая полимеризация ε-КЛ является сложным превращением, включающим полимеризационные и поликонденсационные процессы. Ф. Вилот [6] впервые обратил внимание, что полимеризация КЛ в присутствии воды имеет индукционный период. Причину этого объясняют накоплением некоторого количества ε-аминокапроновой кислоты, которая катализирует как полимеризацию ε-КЛ, так и его гидролиз. В отсутствие воды или катализаторов (спирты, карбоновые кислоты [7–11]) полимеризация практически не идет. В промышленном процессе полимеризации ε-КЛ применяют 1,24–1,32 % масс. воды [12], и первый этап реакции заключается во взаимодействии воды и ε-КЛ, что приводит к образованию ε-аминокапроновой кислоты.

Однако гидролиз ε-капролактама идет медленно. Процесс полимеризации протекает гораздо быстрее, если применяют карбоновые кислоты в качестве катализатора. Каталитическое действие воды и масляной кислоты авторы [9] объясняют генерированием в этой смеси иона гидроксония. К аналогичным выводам приходят и другие авторы [13–16].

Некоторые авторы [17, 18] считают, что механизм полимеризации в рассматриваемых условиях может быть *ионным* и в случае катализа кислотами представлен схемой:



В случае аминов механизм аналогичный:



Возникающая на первой стадии ацилированная или свободная ε-амино-капроновая кислота далее вступает во взаимодействие с ε-КЛ.

Это мнение также находится в согласии с данными, полученными академиком В. В. Коршаком с сотрудниками [19]. Они исследовали полимеризацию ε-капролактама в присутствии H₂¹⁸O. Полученный полиамид содержал такое же количество меченого кислорода, какое можно ввести путем нагревания полиамида с H₂¹⁸O. Это количество тяжелого изотопа кислорода значительно меньше того, которое должно было бы содержаться в полимере, если бы реакция протекала путем гидролиза ε-КЛ до ε-аминокапроновой кислоты и последующей ее поликонденсации.

Сложность гидролитической полимеризации состоит в многоступенчатости процесса, включающего стадии:

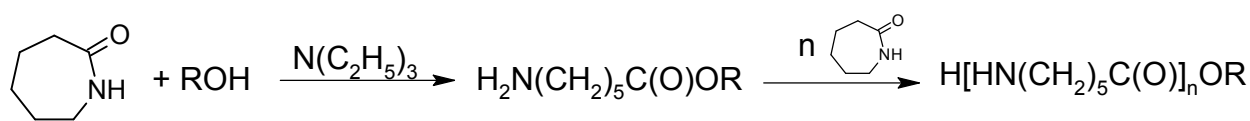
а) раскрытия ε-лактаманного цикла, приводящего к образованию ε-аминокапроновой кислоты или ее N-, O-производных;

б) взаимодействия амино- или карбокси- групп продуктов раскрытия цикла с очередной молекулой КЛ и образованием олигомерных молекул;

в) реакции олигомерных и высокомолекулярных молекул между собой, обеспечивающих рост макромолекулярной цепи полимера.

Для получения модифицированного ПКА необходимо также знать влияние полифторированных соединений с функциональными (например, гидроксильными) группами на динамику накопления олигомерных молекул.

Было показано [20–48], что реакция КЛ с незамещенными алифатическими (*n*-пропиловый (ПС), *n*-бутиловый (БС), *n*-пентиловый (Пент.С), аллиловый спирт) и с полифторированными спиртами (H(CF₂CF₂)_{*n*}CH₂OH, где *n* = 1–4) отличается от реакций для нециклических амидов. Эта реакция катализируется триэтиламином (ТЭА) и *N,N*-диметилформамидом (ДМФА) и протекает по схеме:



R=C₃H₇, C₄H₉, CH₂=CHCH₂, C₆H₅CH=CHCH₂, H(CF₂CF₂)_{*n*}CH₂, где *n*=1–4.

При переходе от *n*-пропилового спирта к аллиловому спирту резко возрастает реакционная способность КЛ [48–57], но при катализе ТЭА образуются олигомеры с меньшей молекулярной массой, чем при катализе ДМФА. Зависимость молекулярной массы олигомера ϵ -капролактама от концентрации катализатора соответствует литературным данным [23]. Катализатор ускоряет только реакцию раскрытия ϵ -лактаманного цикла, не влияя на скорость поликонденсации, в результате которой образуются олигомеры с числом мономерных звеньев. Выход олигомеров (при концентрации катализатора 0,1 моля) при катализе ДМФА значительно выше (70,2 %), чем при катализе ТЭА (28,8 %). Уменьшение отношения спирта от 5 моль до 0,2 моль (на 1 моль ϵ -КЛ) приводит к увеличению степени олигомеризации от 2 до 21 и выхода олигомера до 75 %. При увеличении температуры до 240 °С за 4 часа образуется преимущественно тример, а при 220 °С получается пентамер. В то же время после 8 час наблюдается активное увеличение молекулярной массы (более 25 мономерных звеньев).

Найденные закономерности согласуются с проведенными ранее исследованиями полимеризации ϵ -капролактама академиком И. Л. Кнунянцем [58].

При 250 °С в течение 2 часов образуются тримеры, но при этом увеличивается вклад реакции гомополимеризации с участием следовых количеств воды, а также протекает реакция Гофмана, что приводит к блокированию аминогруппы. При дальнейшем повышении температуры начинают играть заметную роль реакции декарбоксилирования и дезаминирования, воз-

можно раскрытие лактамного цикла через аллильную перегруппировку [23].

Реакция полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ с КЛ существенно отличается от предельных и непредельных спиртов, что объясняется их высокими кислотными свойствами. Известно [59–61], что 1-монофторэтанол – слабокислое соединение; кислотность 2,2-дифторэтанола сравнима с кислотностью фенола. Так, 2,2-дифторэтанол реагирует с карбонатом калия, образуя алкоголят. Для сравнения приведены pK_a водных растворов фторированных спиртов: 12,00 – $\text{HCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 11,34 – $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 11,35 – $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{OH}$, 12,7 – $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

При катализе ТЭА (температура 250 °С) ϵ -КЛ реагирует с ПФС1 ($n = 1$) и ПФС2 ($n = 2$), что приводит к олигомерам. Образование олигомеров в реакции с ПФС1 (табл. 2, рис. 1) происходит монотонно с небольшим выходом (около 20 % за 4 часа реакции).

Таблица 2

Степень превращения ϵ -КЛ и ПФС1 в ходе реакции (катализ ТЭА) и выход олигомеров

Время, мин	Конверсия, %		Олигомер	
	КЛ	ПФС1	Выход, % на вступивший в реакцию КЛ	$T_{пл}$, °С
60	32,4	26,1	2,6	–
120	40,0	28,9	14,5	172–175
180	44,6	34,3	22,1	187–191
240	44,8	37,0	35,7	192–194

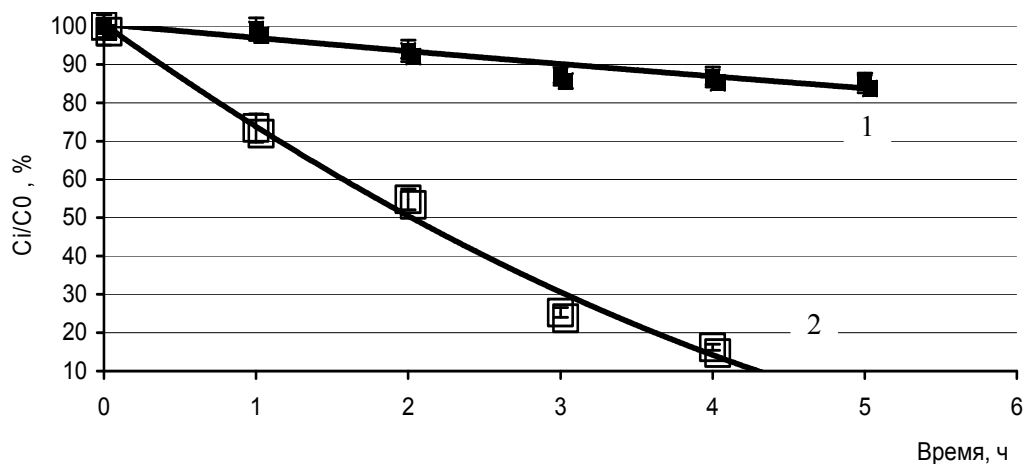
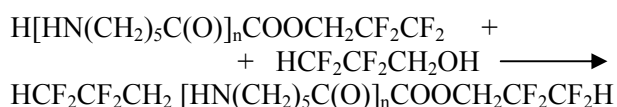


Рис. 1. Расход КЛ в реакциях с ПФС1 (1) и ПФС2 (2). Катализ ТЭА

Полученные олигомеры – порошки светлого серого цвета ($T_{пл}$ 172–194 °С), что говорит о процессе дегидрофторирования. В отличие от ПФС1, олигомеры с ПФС2 ($T_{пл}$ 183–204 °С) окрашены более интенсивно, по-видимому, вследствие большей склонности к дегидрофторированию, связанной с увеличением длины перфторуглеродной цепочки от $(CF_2)_2$ до $(CF_2)_4$.

Реакция КЛ с ПФС1 отличается от реакции с *n*-пропиловым спиртом: расход ϵ -КЛ через 120 мин практически не меняется для ПФС1, что объясняется реакцией полифторалкилирования по аминогруппе образующегося олигомера:



Это подтверждается выделением олигомера (выход 35,7 %) с числом олигомерных звеньев (молекулярная масса определялась в камфоре), равным двум (очистка перекристаллизацией из искусной кислоты).

Сравнение скоростей расхода ϵ -КЛ в реакциях с пропиловым и тетрафторпропиловым (ПФС1) спиртами (рис. 1) в начальный момент времени показывает, что $V_{0,КЛ}$ в реакции с ПФС1 ($7,3 \cdot 10^{-3}$ моль/моль_{исх} мин) в 18,3 раза выше $V_{0,КЛ}$ в реакции с *n*-пропиловым спиртом ($0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/моль_{исх} мин).

Для ПФС2 (табл. 3) после 4 часов реакции происходит увеличение конверсии ϵ -КЛ до 72,5 % и конверсии ПФС2 до 61,3 %. Выход олигомера составляет 66,3 %. Молекулярная масса олигомера, определенная в камфоре, равна 658, что соответствует тетрамеру.

Таблица 3

Степень превращения КЛ и ПФС2 в ходе реакции (катализ ТЭА) и выход олигомеров

Время, мин	Степень превращения, %		Олигомер	
	КЛ	ПФС2	Выход, % на вступивший в реакцию КЛ	$T_{пл}$, °С
60	5,6	45,4	12,5	–
120	32,0	57,0	15,0	–
180	37,7	58,6	40,5	183–185
240	66,0	65,5	42,8	184–187
300	72,5	65,8	61,3	199–204

Реакция ϵ -КЛ с $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ – 1,1,7-тригидроперфторгептанолом (ПФС3) и $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ – 1,1,9-тригидроперфторнонанолом (ПФС4) в условиях, аналогичных условиям реакций ϵ -КЛ с ПФС1 и ПФС2, приводит к олигомерам с небольшим выходом: 13,7 % – в реакции ϵ -КЛ с ПФС3 и 10,3 % – в реакции с ПФС4. Выход олигомеров снижается в ряду ПФС2>ПФС3>ПФС4.

Олигомеры имеют темную окраску вследствие значительного вклада побочных реакций, $T_{пл}$ олигомера, полученного в реакции с ПФС3, – 183–185 °С, олигомера, полученного в реакции с ПФС4, – 174–178 °С.

В ходе этой каталитической реакции не наблюдается дегидрофторирования. Кривые расхода ϵ -КЛ и ПФС1, ПФС2 при катализе ДМФА (рис. 2) подтверждают различия, замеченные при катализе ТЭА в их поведении: ϵ -КЛ при реакции с ПФС1 через 120 мин. практически не расходуется, а кривая по выходу олигомера выходит на плато. На этой стадии также идет реакция N-полифторалкилирования олигомера ПФС1 по концевой NH_2 -группе.

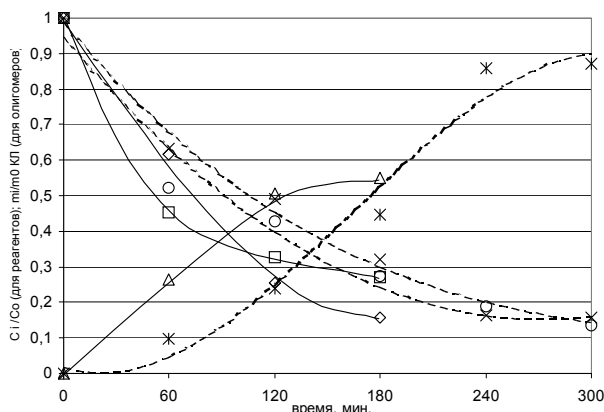


Рис. 2. Превращение КЛ (а) в реакции с ПФС1 (1) и ПФС2 (2) и образование при этом олигомеров (б). Катализ ДМФА: \diamond – 1а; \square – 1; Δ – 1б; \times – 2а; \circ – 2; $*$ – 2б

Степень превращения ϵ -КЛ и ПФС2 через 240 мин. соответственно 83,5 % и 81,1 %, а через 300 мин. увеличиваются до 84,1 % и 86,5 %. Выход олигомеров составляет 73,5 %. Олигомеры слабо окрашены, $T_{пл}$ 174–194 °С.

Проведение реакции ϵ -КЛ с ПФС3 в условиях катализа ДМФА за 4 часа привело к образованию олигомера с выходом 35,5 %. Олигомер представляет собой светлый порошок с $T_{пл}$ 183–185 °С. Выход олигомера при замене ТЭА на ДМФА увеличивается в 2,6 раза.

Выход олигомеров в реакции ϵ -КЛ и ПФС2, катализируемой ДДКМ

Время, мин.	Олигомер	
	Выход, %	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$
120	81,2	173–175
180	94,7	183–185
240	96,0	187–191
300	97,2	193–195

Из катализаторов реакции ϵ -КЛ с ПФС привлекают внимание соединения меди [29]. Широко известны комплексные соединения меди с различными лигандами [60]. Комплексы могут иметь плоское или тетраэдрическое строение внутренней сферы. Соединения с большим количеством лигандов могут ступенчато диссоциировать, отщепляя молекулу соединения-лиганда и образуя комплекс с меньшим количеством лигандов.

В работе [61] описано образование комплексных соединений меди при реакции фторсодержащих диолов с третичными аминами в присутствии сульфата меди. Известно [62], что ϵ -КЛ образует комплексы с хлоридами металлов. Комплексообразование происходит с участием амидной группы ϵ -КЛ. Были получены комплексные соединения $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ с ϵ -КЛ (ДДКМ) и использованы как катализаторы реакции ϵ -КЛ с ПФС.

Реакция ϵ -КЛ с ПФС1, катализируемая ДДКМ, приближается к состоянию равновесия через 3 часа (рис. 3), как и при катализе ДМФА. Выход олигомера через 4 часа протекания реакции составил 49,7 %.

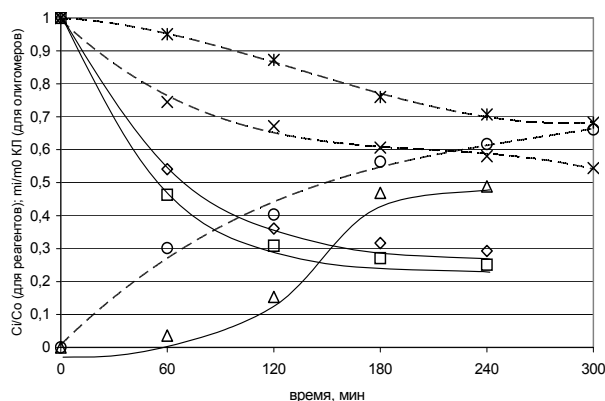


Рис. 3. Превращение ϵ -КЛ (а) в реакции с ПФС1 (1) и ПФС2 (2) и образование олигомеров (б). Катализ ДДКМ: \diamond – 1а; \square – 1; Δ – 1б; \times – 2а; * – 2; \circ – 2б

Реакцию КЛ с ПФС2 проводили в течение 5 часов для достижения более полного протекания олигомеризации. В реакции ϵ -КЛ с ПФС2 при катализе ДДКМ наблюдается образование олигомера через 2 часа с выходом на прореагировавший ϵ -КЛ 81,2 % (табл. 4), а через 5 часов – 97,2 %. Температура плавления олигомера (193–195 $^\circ\text{C}$) близка к температуре плавления олигомера, полученного при катализе ДМФА.

Таким образом, полифторированные спирты на стадии полимеризации ϵ -КЛ в условиях катализа образуют полифторированные эфиры, которые могут входить в состав поликапроамидной композиции.

Другим вариантом процесса полимеризации является использование карбоновых кислот, которые катализируют стадию раскрытия ϵ -лактаманного цикла. Так, применение бензойной кислоты в количествах 0,002–0,02 % мол. ускоряет полимеризацию [63]. В работах [64–73] показано, что олигомеризация ϵ -КЛ с карбоновыми кислотами в то же время сама катализируется серной, борной кислотами, толуол-, метансульфокислотами и их смесями и приводит к получению N-ацилпроизводных олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты. Причем в присутствии воды образуются значительно более высокомолекулярные олигомеры [72, 73].

Несмотря на промышленное применение карбоновых кислот (уксусная кислота является компонентом системы при гидролитической полимеризации ϵ -КЛ), механизм раскрытия ϵ -лактаманного цикла и образования олигомеров при действии на ϵ -КЛ карбоновыми кислотами (уксусной, валериановой, стеариновой, бензойной, м-нитробензойной, салициловой, адамантанкарбоновой кислотами) был изучен лишь недавно, что позволило получить представление о механизме раскрытия ϵ -лактаманного цикла при одновременном действии на ϵ -КЛ карбоновой кислоты и полифторированного спирта [64–71].

На рис. 4 представлены зависимости расхода ϵ -КЛ, бензойной кислоты (БК), уксусной кислоты (УК) и образования олигомеров от времени проведения реакции при температуре 200 $^\circ\text{C}$. Степень превращения реагентов: ϵ -КЛ–32 % и УК–32 %; ϵ -КЛ–55 % и БК–40 %. Выход олигомеров – 55 % (УК) и 68 % (БК).

Образующиеся в системе олигомеры состоят из числа звеньев от 2 до 12 в зависимости от

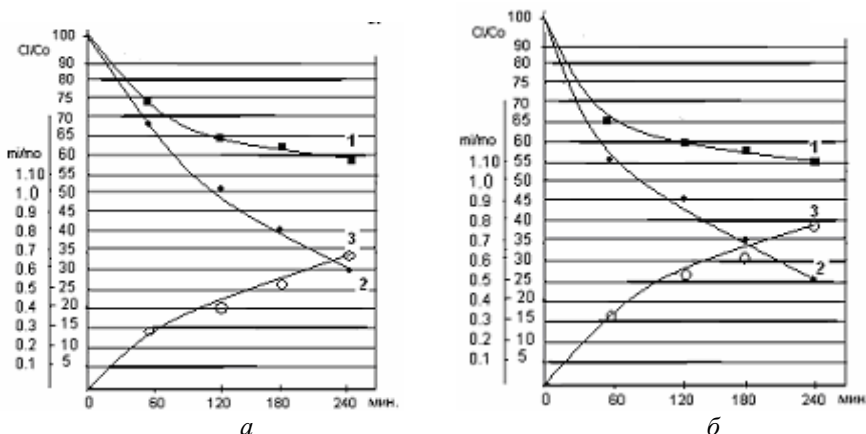


Рис. 4. Расход реагентов и образование олигомеров в ходе реакции ε-КЛ с R-СООН (1), КЛ (2), олигомером (3):
а – УК; б – БК (катализ ТЭА)

времени реакции. Низкомолекулярные олигомеры ($n = 2-3$) образуются в начале процесса (60–120 мин) с такими свойствами, как при кислотном или основном катализе.

Неожиданные результаты получены при введении каталитических количеств (0,025–0,2 моль к 1 моль ε-КЛ) спиртов (1-бутанола (БС), 1-пентанола (Пент.С) и 1.1.5-тригидроперфторпентанола (ПФС2) на олигомеризацию ε-КЛ с карбоновыми кислотами (на примере УК) при их мольном соотношении 1:1. Степень превращения КЛ в процессе олигомеризации существенно зависит от природы взятого спирта (концентрация 0,05 % моль) и изменяется в ряду ПФС > Пент.С > БС (рис. 5).

Наибольшая степень превращения КЛ (температура 200 °С) наблюдается для системы ПФС2-УК: она составляет через 4 часа 90 % (табл. 5). Введение в реакционную массу ПФС приводит также к увеличению выхода олигоме-

ра до 82 %. Одновременно наблюдается увеличение числа звеньев мономера в молекуле олигомера с 12 (без системы ПФС-УК) до 21 (система ПФС-УК).

Таблица 5

Влияние УК и системы спирт-УК на параметры олигомеризации, число мономерных звеньев (n) и свойства олигомеров (200 °С, 4 часа)

Наименование добавок	Степень превращения КЛ, %	Выход олигомера от взятого КЛ	$T_{пл}$, °С	Число мономерных звеньев, n
УК	40	35	163–165	12
БС-УК	65	61	177–180	14
ПС-УК	70	68	183–187	15
ПФС2-УК	90	82	193–194	21

Изменение концентрации ПФС в диапазоне 0,025–0,2 % моль (рис. 6, табл. 6) показало,

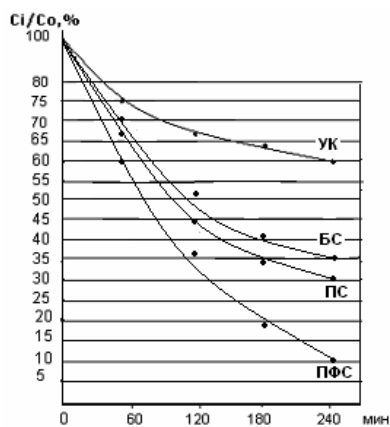


Рис. 5. Расход КЛ для реакции с УК в отсутствие и в присутствии различных спиртов (БС, Пент.С-ПС, ПФС2) при 200 °С

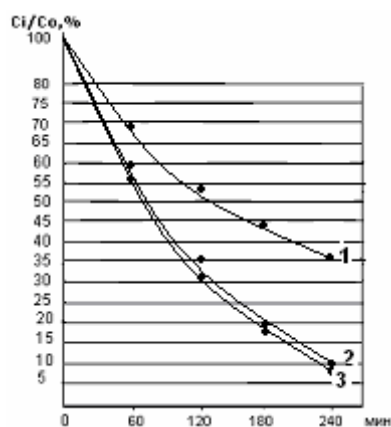


Рис. 6. Расход КЛ в реакции с УК при разных концентрациях ПФС:
1 – 0,025 мол.; 2 – 0,05 мол.; 3 – 0,1 мол.

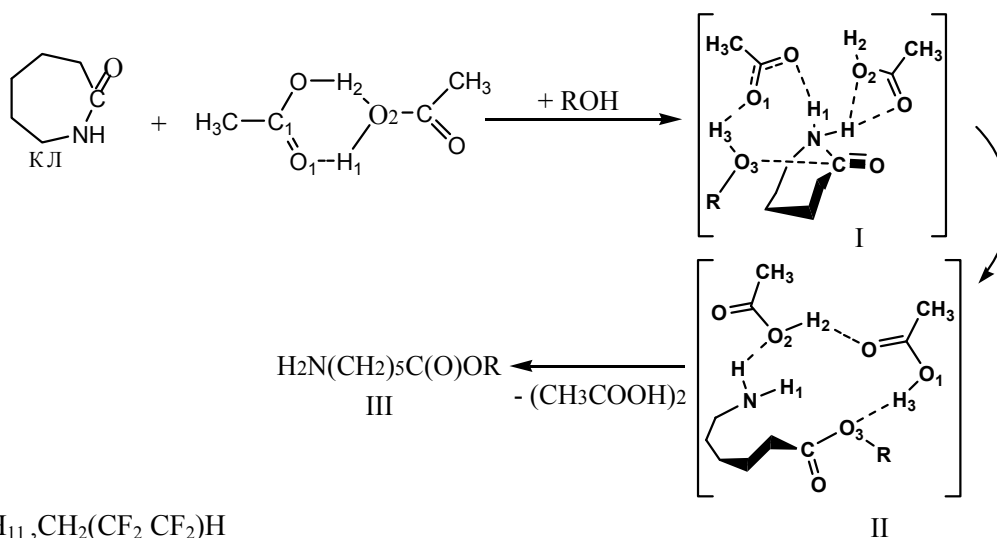
Таблица 6

Влияние количества ПФС2 на параметры олигомеризации ϵ -КЛ

Количество ПФС2, % моль	Степень превращения ϵ -КЛ, %	Степень превращения УК, %	Выход олигомера, %	Число мономерных звеньев, n^*
0,025	65	15	61	14
0,05	90	25	82	21

n^* – через 4 часа.

что наиболее оптимальной концентрацией ПФС2 является 0,05 % моль: степень превра-



$R = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{H}$

На первой стадии реакции анионно-катионный комплекс реагирует с димером уксусной кислоты и молекулой спирта HOR (структура I). Затем происходит раскрытие цикла с одновременным образованием сложного эфира (структуры II, III).

Синергический эффект системы ПФС-УК и возможность увеличения молекулярной массы поли- ϵ -капроамида с использованием этой системы опробованы в промышленных условиях [12]. Гидролитическая полимеризация ϵ -КЛ проводилась в промышленном реакторе в токе азота при температуре 265–270 °С при добавлении на 1 тонну КЛ 1,24–1,32 % масс. УК, 0,00085–0,001 % масс. ПФС2 и до 0,07 % масс. производных дифениламина, в которых дифениламинные фрагменты разделены остатками этиленгликоля (Н1) или глицерина (Н3).

Первоначальное исследование проведено при минимальной концентрации ПФС2 ($8,84 \cdot 10^{-4}$ масс. %) и с максимально возможным уменьшением концентрации амина. Установлено (табл. 7), что при уменьшении концентрации амина с $7,11 \cdot 10^{-2}$ до $5,77 \cdot 10^{-2}$ масс. % наблюдается некоторое снижение относительной вязкости гранулята после литья, и количество тонко-

щения ϵ -КЛ – 90 %, УК – 25 %, выход олигомера – 82 %. Дальнейшее повышение концентрации ПФС2 мало влияет на степень превращения ϵ -КЛ и УК, а также на увеличение выхода олигомера. В то же время уменьшение количества катализатора (0,025 % моль) приводит к снижению степени превращения и выхода олигомера: степень превращения ϵ -КЛ – 65 %, УК – 15 %, выход олигомера – 61 %.

Результаты квантово-химических расчетов для ряда различных спиртов позволяют предположить следующую схему реакции:

Таблица 7
Влияние ПФС2 в системе ПФС2-УК на содержание НМС, относительную вязкость гранулята после литья, количество возвращенной щетины на переработку

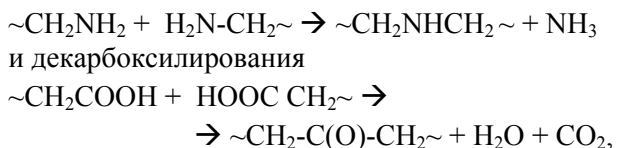
№ операции	Концентрация, масс. %		ПКА-гранулят		Тонкий экструдат (щетина), %
	Спфс $\cdot 10^4$	$C_{\text{H(нз)}} \cdot 10^2$	Относительная вязкость, %	Содержание НМС, %	
1	8,84	7,11	2,91–2,95	10,56	2,1
2	8,84	5,77	2,86–2,89	10,85	2,6
3	8,84	5,11	2,84–2,86	10,67	4,5
4	9,22	(5,11)	2,85–2,87	10,40	6,0
5	Отсутствует	7,11	2,81–2,83	11,62	9,4
6	Отсутствует	(5,11)	2,81–2,84	11,25	9,9

го экструдата (щетины), возвращаемого на переработку, находится в пределах 2,1–2,6 %. Однако дальнейшее снижение количества амина, как и увеличение содержания ПФС, приводит к ухудшению технологических показателей (количество низкомолекулярных соединений и др.) и резкому увеличению количества возвращаемой щетины на переработку: при

9,22·10⁻⁴ масс. % ПФС и 5,11·10⁻² масс. % амина количество тонкого экструдата (щетины) увеличивается до 6 %. Отсутствие в системе ПФС2 приводит к заметному увеличению содержания НМС (до 11,62 %) и увеличению количества возвращаемого тонкого экструдата (щетины) на переработку (до 9,4–9,9 %).

Весьма важным показателем качества получаемого ПКА является относительная вязкость гранулята после литья. Введение ПФС2 существенно повышает относительную вязкость: с 2,81–2,84 % (при отсутствии ПФС2 в системе) до 2,91–2,95 % при наличии ПФС2. Очевидно, что повышение относительной вязкости гранулята после литья связано с увеличением молекулярной массы, как это наблюдается при олигомеризации ε-КЛ в присутствии системы «полифторированный спирт – уксусная кислота».

Уже давно установлено [74, 75], что при длительном выдерживании расплава ПКА в среде сухого азота даже при 523 К в нем начинают протекать побочные реакции дезаминирования

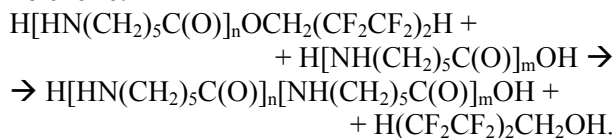


приводящие к появлению в макромолекулах полимера звеньев с функциональными группами, участие которых в реакциях конденсации сопровождается образованием разветвленных цепей.

В безводном расплаве ПКА при 523 К образование нелинейных макромолекул возможно также и за счет аномальной конденсации [76]. Вне зависимости от технологической схемы производства температура синтеза полимера заведомо выше граничной и поэтому при средней продолжительности пребывания расплава в аппарате непрерывной полимеризации (16 часов) правомерно ожидать прохождения в какой-то степени побочных реакций даже при влагосодержании 0,2–0,5 % масс. Поэтому желательно, чтобы полимер, поступающий на плавильно-формовочную машину, содержал возможно меньше реакционноспособных концевых групп [77, 78]. Применение в качестве стабилизаторов-модификаторов ПФС2 на стадии гидролитической полимеризации КЛ даже в небольших количествах оказывает влияние в нескольких направлениях: способствует более глубокой полимеризации и снижает содержание НМС в расплаве ПКА после литья. Снижение количе-

ства реакционноспособных концевых групп происходит за счет взаимодействия полифторированных сложных эфиров олигомеров с концевыми группами ПКА и увеличения молекулярной массы ПКА.

Наиболее вероятно, как и в случае олигомеризации, система ПФС2-УК участвует в первоначальном акте раскрытия ε-лактамного цикла, а концевая полифторированная сложноэфирная группа в олиго- и макромолекулах – в реакции поликонденсации с регенерацией ПФС по схеме:



На это указывает повышение вязкости расплава при получении модифицированного ПКА. Способность волокна к термическому разложению оценивалась термостатированием его при температуре 200 °С в течение 2 часов и определением остаточной прочности. Наиболее высокие значения остаточной прочности составили для ПКА, полученного гидролитической полимеризацией с использованием системы ПФС-УК. Эта система позволила получить остаточную прочность 90,7 % (табл. 8). В отсутствии в полимеризационной системе ПФС2 остаточная прочность ПКА волокна снижается до 80,3–81,0 %. Следовательно, стойкость волокна к термическому разложению с использованием системы ПФС-УК в процессе полимеризации ε-КЛ возрастает на 10–11,5 %.

Термическая стабильность гранулята ПКА, модифицированного микроколичествами ПФС2,

Таблица 8

Влияние ПФС2 на физико-механические показатели и термостойкость ПКА нити (200 °С, 2 часа термостатирования)

Номер операции*	Физико-механические показатели			Остаточная прочность нити, %
	текст	прочность на разрыв, Н	относительное удлинение, %	
1	187	13,4	15,3	85,7
2	188	12,5	16,5	87,7
3	185	12,5	16,0	88,8
4	183	12,5	16,1	90,7
5	185	12,5	16,0	80,3
6	183	12,4	16,5	81,0

*Нумерация идентична табл. 7.

изученная дериватографическим методом, также указывает на его большую термостабильность. Как видно из табл. 9, гранулят, полученный в присутствии системы ПФС2-УК, при одной и той же скорости нагрева до одной и той же температуры имеет значительно меньшую потерю массы. Так, при нагреве до 330 °С модифицированный ПКА теряет 2 % массы, а немодифицированный ПКА теряет 6 % массы. Почти в два раза меньше потеря массы для модифицированного ПКА по сравнению с немодифицированным ПКА для температуры 355 °С [99–101].

Таблица 9

Влияние ПФС2 на потерю массы гранулята при нагреве

Температура нагрева, °С	Время нагрева, мин	Процент потери массы с Н1	Процент потери массы с ПФС
150	17,8	1,1	0,5
330	34,2	6,0	2,0
355	36,6	7,7	4,0
380	39,0	11,0	6,0
400	41,5	20,2	12,7

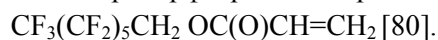
Эти данные однозначно указывают на большую стойкость к термическому разложению модифицированного полифторированным спиртом ПКА. Следовательно, одним из наиболее простых методов введения полифторалкильных фрагментов в поликапроамидную систему является применение на стадии полимеризации ϵ -КЛ композиции полифторированный спирт-карбоновая кислота.

III. Методы введения полифторированных фрагментов в поликапроамидные системы на стадии переработки поликапроамида

Модификация полиамидных систем введением в них поли- и перфторированных соединений или поли- и перфторполимеров на стадии переработки полиамидов широко используется для получения различных материалов. Кроме того, это направление модификации полиамидных систем применяется в процессах конструирования разнообразных изделий с водо-, маслоотталкивающими свойствами и для улучшения трибологических свойств. Так, введение 1 % перфторалкилакрилатов или 5 % сополиамида на их основе в ПКА позволяет получить термическим прессованием прозрачные

пленки с водоотталкивающими свойствами [79].

Для снижения смачиваемости волокон в России используют латекс ЛФМ-3 на основе поли-1.1-дигидроперфторгептилакрилата:



По уровню антиадгезионных свойств, сообщаемых текстильному материалу, ЛФМ-3 не уступает зарубежным аналогам, однако дорог и имеет ограниченную сырьевую базу.

Структура полифторалкильных радикалов в акриловых мономерах расширена в настоящее время [81]. Модификация волокна проводится обработкой его поверхности 2 %-ным раствором фторированных полиакрилатов в гексафторбензоле с последующим удалением растворителя при 100 °С и термообработкой при 150–160 °С.

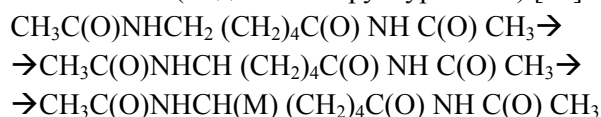
Ниже приведено строение фторалкильных радикалов в молекулах акрилатов:



где R=–CH₂CF(CF₃)OC₄F₁₁ (M-1),
 –CH₂CH=CHCH₂C(CF₃)₂–C₃F₇ (M-2),
 –CH₂–CF₉CF₃OC₇F₁₅ (M-3),
 –CH₂CH=CHCH₂OC₇F₁₅ (M-4),
 –CH₂CH₂C₈F₁₇ (M-5).

Полимерные модификаторы M-1 ÷ M-5 показали высокие водо- и маслоотталкивающие свойства, близкие к ЛФМ-3 и зарубежному препарату «Скотчгард FC-251». Максимальный краевой угол смачивания, равный 116°, получен для полифторалкилакрилатов с линейной цепочкой (M-4, M-5).

Фторированные акрилаты в условиях плазменной обработки прививаются к поверхности ПКА, повышая ее огнестойкость [82]. В условиях инициирования пероксидами прививка мономера идет в α -положение к амидной группе *N*-ацетиламида *N'*-ацетил- ϵ -аминокапроновой кислоты (модельная структура ПКА) [83]:



При полимеризации метилметакрилата в присутствии модельной амидной структуры уменьшается вдвое отношение константы скорости обрыва цепи к константе скорости роста цепи – происходит передача роста цепи на молекулу модельного соединения с образованием радикалов с наименьшей активностью [84]. Прививка акрилата 1.1.5-тригидроперфторпентанола к поверхности ПКА, проводимая в массе мономера до содержания фтора 1,33 %, приво-

дит к увеличению прочностных свойств ПКА нити и возрастает относительное удлинение при разрыве [85, 86].

Важнейшим направлением модификации полимеров фторированными соединениями является создание антифрикционных композиций. Введение в качестве модифицирующей добавки полифторированных мономеров в композицию на основе стеклонеполненного ПКА в количестве 0,05–1 масс. части на 100 частей композиции снижает коэффициент трения в 2–3 раза и изнашивающую способность композиции по отношению к металлическим рабочим частям машин и оснастке в 6–12 раз [87].

Фторорганические соединения улучшают износостойкость резин [88]. Показано, что введение в состав резин фторорганического модификатора резко улучшает износостойкость резин и их термофрикционные характеристики. Это объясняется модификацией поверхности резин и миграцией фторсодержащего модификатора к поверхности трения [89]. Фторированные полимеры используют в полиамидных композициях для изготовления пластин, профилей [90]. В этих изделиях фторполимеры в виде слоев связываются ребрами жесткости из полиамидов.

Полиамиды и полиимиды, модифицированные фторсодержащими соединениями, по данным ТГА, ДСК, термомеханических анализов, отличаются более высокой термостабильностью [90, 91]. Введение полифторированных спиртов в ПКА-гранулы было предложено проводить на стадии переработки ПКА [92]. Опыты проводились в условиях промышленного производства. Для этого использовали барабанную сушилку, в которой гранулят с относительной вязкостью 2,61 и содержанием низкомолекулярных соединений 0,95 % обрабатывали композициями, содержащими полифторированный спирт.

Модификация ПКА в этих условиях приводит к изменению такого свойства гранулята, как время растворения его в соляной кислоте: исходный гранулят растворяется в течение 1 часа 20 мин, а время растворения обработанного ПФС2 гранулята увеличивается в два раза и составляет 2 часа 40 мин. Такое значительное увеличение стабильности гранулята к агрессивным средам (соляная кислота), по-видимому, связано с изменением макромолекулярной структуры ПКА и с повышением гидрофобных свойств поверхности гранул ПФС, препятст-

вующих диффузии соляной кислоты внутрь гранул.

Так, для создания пластифицирующего эффекта в ПКА обычно необходимо введение пластификатора в количестве 0,5 % и выше [93–95]. В случае полифторированного спирта прочность удерживания модификатора в полимере настолько высока, что он сохраняется в полимерной структуре после операций гранулирования и формования волокон в условиях переработки при 255 °С и значительных сдвиговых воздействиях при экструдировании и литье [96–101], что показано рентгенофотофлуоресцентным анализом – содержание фтора, равное $\sim 10^{-3}\%$ мас., в модифицированном микрочислом ПФС2 образце ПКА.

Анализ по времени растворения в концентрированной соляной кислоте одинаковых навесок гранулята, как уже упоминалось ранее, показал, что модифицированный ПКА растворяется в два раза медленнее. Вероятно, введение фтора [102] приводит к изменению надмолекулярной структуры ПКА и к гидрофобизации поверхности гранул, что понижает скорость диффузии растворителя в полимер. Термомеханические кривые, полученные для немодифицированного и модифицированного ПКА, близки. Температура фазового перехода находится в интервале 231–233 °С для немодифицированного и модифицированного ПКА. Влияние модификации ПКА на физико-механические показатели было изучено на волокнах, полученных через расплав [97]. Ниже приведены средние значения физико-механических показателей модифицированных (числитель) и немодифицированных (знаменатель) волокон ПКА.

Показатель	Численное значение
Линейная плотность, текс	28,3/28,6
Разрывная нагрузка, Н	14,4/15,1
Удлинение при разрыве, %	22,7/14,7

Как видно, волокна с добавкой модификатора имеют большее удлинение при разрыве (в среднем на 35 %), что указывает на высокую эластичность модифицированной нити.

Введение пластификаторов в ПКА обычно приводит к росту относительного удлинения и в то же время к заметному понижению модуля и разрывной прочности волокна. Введение

в ПКА полифторированного спирта в количестве $3 \cdot 10^{-3}$ % масс. также оказывает подобное действие: относительное удлинение возрастает при незначительном уменьшении разрывной прочности (менее 10 %). На эксплуатационные свойства волокна существенно влияет изменение его физико-механических показателей в процессе хранения.

Многочисленные экспериментальные данные [102], имеющиеся в литературе, свидетельствуют о наличии корреляции между химическими процессами, приводящими к уменьшению молекулярной массы ПКА в процессе старения, и снижением прочности при растяжении, причем особенно это относится к волокнам ПКА, полученным после вытягивания [94]. В связи с этим были определены физико-механические показатели волокна ПКА после двухлетнего хранения в условиях, исключающих прямое попадание солнечного света.

Модифицированное волокно ПКА незначительно теряет прочностные свойства при длительном хранении (11,6 %), тогда как серийное теряет прочностные свойства на 47 %. Влияние ПФС2 на прочностные свойства ПКА в процессе длительного хранения идентично пластифицирующему эффекту воды в ПКА-системе [102]. Введение ПФС2 значительно снижает скорость фотоокислительной деструкции ПКА при облучении нитей в везерометре (рис. 7).

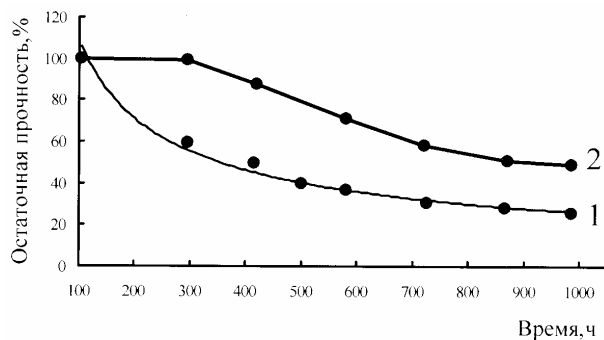


Рис. 7. Изменение прочности нитей в процессе окислительной УФ-деструкции ПКА ($\lambda > 300$ нм): 1 – нить без ПФС2; 2 – нить с добавкой ПФС2

Особенностью фотоокисления модифицированного ПКА является наличие значительного индукционного периода изменения прочности, после окончания которого процесс протекает почти с такой же скоростью, как и деструкция немодифицированного полимера. Аналогичные результаты получены при исследовании фотоокисления ПКА в ксенотесте, излучение которого существенно лучше моделирует

солнечный свет. Показано, что через 760 часов прочность модифицированной нити составляет 2,3 Н, в то время как немодифицированной – лишь 0,46 Н (рис. 8).

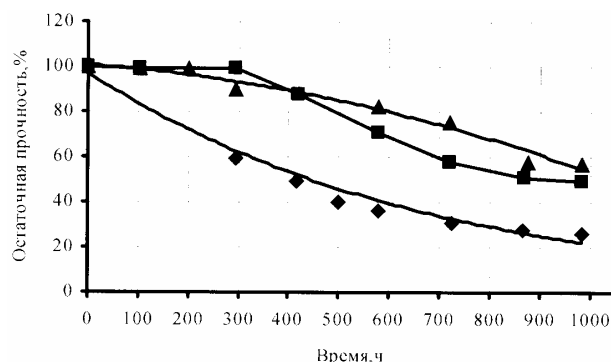
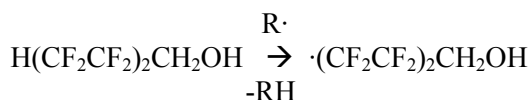


Рис. 8. Изменение относительной прочности в процессе фотоокислительной деструкции при облучении нитей ПКА без добавок (1), а также в присутствии 0,035 масс. % ПФС2 (2) или смеси ПФС2 и БДКТМ (3) (по 0,035 масс. % каждого)

Одно из вероятных объяснений обнаруженных явлений заключается во влиянии структур, возникающих при взаимодействии молекул ПФС2 с макромолекулами ПКА как на стадии формирования, так и (или) ориентационной вытяжки волокна.

Кроме того, не исключено образование электрофильных полифторированных радикалов из полифторированного спирта:



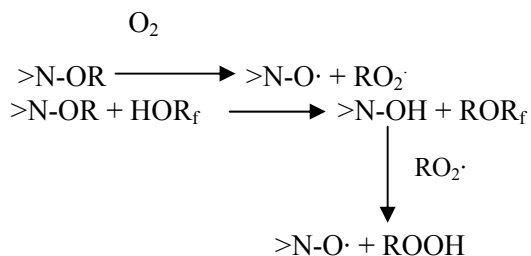
Образующийся радикальный центр отличается от нефторированных аналогов [103] тем, что сохраняется тетраэдрическая конфигурация. Этот электрофильный радикальный центр [104–106] реагирует с любыми низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями, содержащими радикальные нуклеофильные центры, обрывая радикальные цепи.

Таким образом, введение незначительного количества полифторированного спирта в ПКА способствует повышению эластичности волокна, термостабильности и устойчивости к окислительному темновому и окислительному светостарению.

При модифицировании ПКА композицией ПФС2 ($3,5 \cdot 10^{-3}$ % масс) совместно с 1,3-бензидикарбамидом N,N-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинила) – БДКТМ ($3,5 \cdot 10^{-3}$ % масс. %) светостойкость возрастает в еще большей степени [100]: в смеси 1.1.5-тригидроперфторпентанола

с 1,3-бензендикарбамид N,N-бис (2.2.6.6-тетраметил-4-пиперидинила) остаточная прочность на разрыв повышается до 80 % (экспозиция – 710 часов), тогда как каждый из взятых отдельно ингредиентов в применяемых количествах для ПКА нити не дает необходимого результата [100]. Следовательно, одновременное введение микроколичеств 1,1,5-тригидроперфторпентанола и 1,3-бензендикарбамида N,N-бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинила) (БДКТМ) приводит к синергическому светостабилизирующему эффекту (рис. 8). Это объясняется возможным участием полифторированного спирта в регенерации нитроксильных радикалов за счет образования гидроксиламина и участия его в реакциях с пероксирадикалами.

Регенерация нитроксильных радикалов в присутствии 1.1.5-тригидроперфторпентанола идет по схеме:

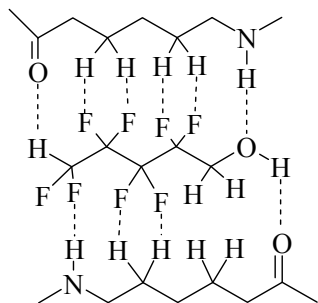


Система ПФС2 и БДКТМ превосходит известные светостабилизаторы [107, 108].

IV. Структурные особенности поликапроамидных систем, содержащих полифторированные фрагменты

Изучение структурных особенностей поликапроамидных систем, содержащих полифторированные фрагменты методом ПМР

Уникальной особенностью полифторированных спиртов является способность растворять ПКА с образованием растворов концентрации 10–15 %. В многоцентровом механизме взаимодействия ПФС2 с макромолекулами ПКА участвуют не только протоны HCF_2CF_2 -, HO -групп, но и перфторированная углеродная цепочка (как это показано для структуры конгломерата в макромолекулярной системе):



Представленная структура подтверждается ПМР-спектрами растворов ПКА в ПФС2. В отличие от ПМР-спектра ПФС2 в растворе в тетрагидрометане минимальной концентрации (0,177 моль/л) в спектрах ПМР растворов ПКА в ПФС2 концентрации 3 % появляются новые группы сигналов протонов HCF_2CF_2 и CH_2 (рис. 9): в области сигнала группы HCF_2CF_2 наблюдаются два триплета триплетов, а сигнал группы CH_2 представляется в виде триплета триплетов. Наиболее интенсивный сигнал группы HCF_2CF_2 в первом триплете триплетов (в более сильном поле) $\delta_{\text{HCF}_2\text{CF}_2} = 6,26$ м.д., а во втором триплете (в более слабом поле) – $\delta_{\text{HCF}_2\text{CF}_2} = 6,98$ м.д. В обоих триплетах триплетов КССВ ближнего и дальнего взаимодействия остаются неизменными, что указывает на их принадлежность к группе HCF_2CF_2 самоассоциатов полифторированного спирта и ассоциатов его с макромолекулами ПКА. При этом интенсивность триплета триплетов с $\delta_{\text{HCF}_2\text{CF}_2} = 6,98$ м.д. возрастает при переходе к 5 %-ному раствору. Возможность группы CH_2 взаимодействовать с ближайшими и удаленными атомами фтора групп CF_2 способствует жесткая структура конгломератов благодаря равному числу углеродных атомов в молекуле ПФС2 и мономерном звене ПКА, а также возможность взаимодействия максимального числа разнополярных атомов в каждом элементарном звене.

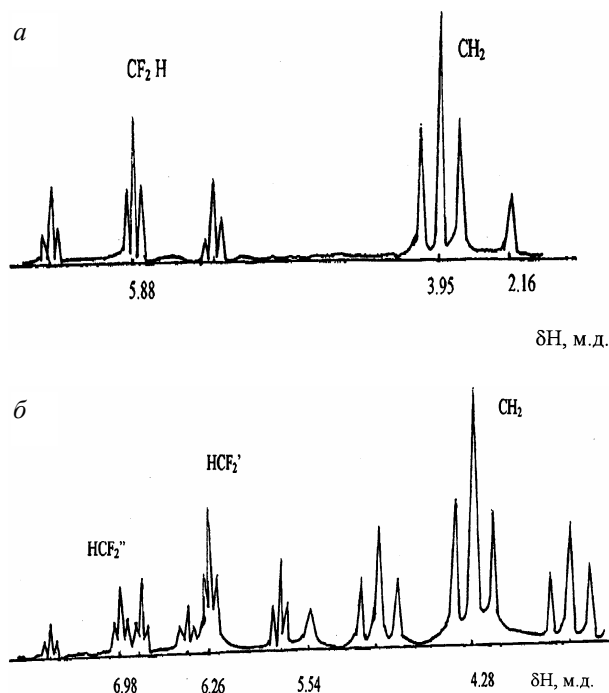


Рис. 9. ПМР-спектры ПФС2 (а) в CCl_4 и в 3 %-ном растворе ПКА (б) в ПФС

Значение КССВ для группы CH_2 молекулы спирта в конгломерате равно 14 Гц, как и для КССВ триплета в ПМР-спектрах мономерных молекул полифторированного спирта в разбавленных растворах CCl_4 . Это позволяет приписать указанное значение КССВ результату взаимодействия с атомами фтора $\alpha\text{-CF}_2$ -группы и КССВ дальнего взаимодействия с атомами фтора $\beta\text{-CF}_2$ -группы, атомы фтора которых участвуют в диполь-дипольном взаимодействии с атомами водорода группы CH_2 другой макромолекулы.

Образование конгломератов в макромолекулярной системе за счет прочных водородных связей между полифторированным спиртом и ПКА определяет особенности свойств модифицированного полиамида.

**Изучение структурных особенностей
поликапроамидных систем,
содержащих полифторированные фрагменты,
рентгеноструктурным методом**

Проанализировано изменение рентгенограмм неориентированных пленок поли- ϵ -капроамида, сформированных из растворов поли- ϵ -капроамида в муравьиной кислоте под влиянием 1,1,5-тригидроперфторпентанола (ПФС2) [109].

Экспериментальные дифрактограммы исследованных пленок ПКА при съемке «на отражение» приведены на рис. 10. Дифрактограммы всех трех образцов однотипны: в них доминируют два узких дифракционных пика на углах рассеяния $\sim 20,1$ и $24,5$ град, наложенные на широкое аморфное гало. Еще два пика су-

щественно меньшей интенсивности наблюдаются на углах рассеяния $38,7$ и $40,9$ град. Узкие дифракционные пики относятся к α -фазе кристаллического ПКА. В соответствии с результатами рентгеноструктурного исследования, проведенного Д. Р. Холмесом и соавторами [110], 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 Н. С. Мерфи и соавторов [111], 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 интенсивностей линий 200 и 002/202 существенно увеличивается для пленок, модифицированных ПФС2. Для более детального количественного описания наблюдаемых изменений 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. 11, а также в табл. 10. Как видно, формирование пленки ПКА под влиянием полифторированного спирта 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 $0,25$ мас. % ПФС2), а также в некотором сужении дифракционных линий (полная ширина пиков на половине высоты уменьшается с $0,63$ до $0,61^\circ$), что свидетельствует об увеличении размера упорядоченных доменов (областей когерентного рас-

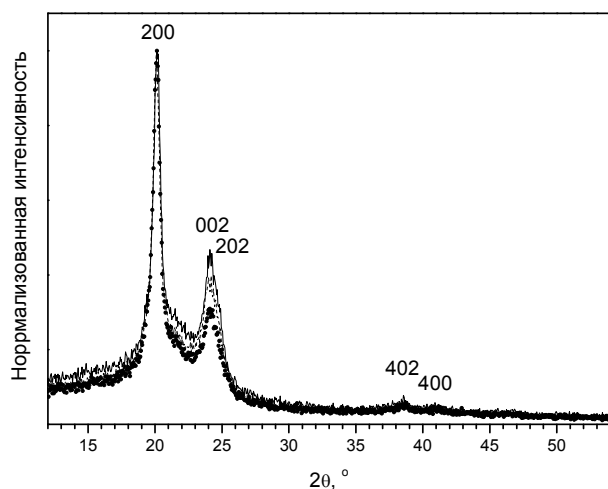


Рис. 10. Экспериментальные дифрактограммы пленок ПКА, модифицированных ТПФП; съемка «на отражение»:
——— — серийный ПКА; ----- — ПКА с 0,02 % ПФС2;
..... — ПКА с 0,25 % ПФС2

Таблица 10

Результаты профильного анализа

Наименование образца	α-ПКА			Аморфный ПКА		
	Положения, 2θ, °	Относительные интегральные интенсивности, I, %	Ширины дифракционных линий, w, °	Положения, 2θ, °	Относительные интегральные интенсивности, I, %	Ширины дифракционных линий, w, °
Серийный ПКА	20,11 (200)	20,0	0,63	21,13	67,5	6,40
	24,05 (002)	8,0				
	24,78 (202)	4,5				
ПКА + 0,02 % ТПФП	20,11 (200)	26,0	0,62	21,14	61,0	7,11
	24,05 (002)	9,0				
	24,78 (202)	4,0				
ПКА + 0,25 % ТПФП	20,11 (200)	33,0	0,61	21,09	55,0	6,80
	24,05 (002)	8,0				
	24,78 (202)	4,0				

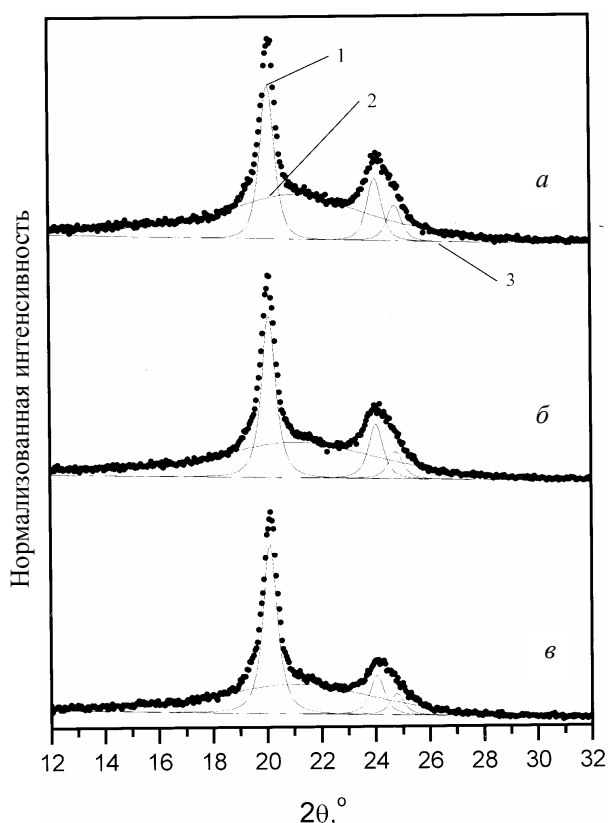


Рис. 11. Результаты профильного анализа экспериментальных дифрактограмм отражения пленок ПКА, модифицированных ПФС2:

1 – α-ПКА; 2 – аморфный ПКА; 3 – линейный фон; а – серийный ПКА; б – ПКА с 0,02 ПФС2; в – ПКА с 0,25 % ПФС2

сеяния). Следует отметить также перераспределение интенсивностей линий, соответствующих α-фазе: высота линий 002 и особенно 202 относительно 200 уменьшаются с ростом концентрации ПФС2. Такие изменения интенсивностей могут отражать изменение морфологии пленки, приводящей к модификации средней ориентации полимерных цепочек относительно

плоскости пленки. По предварительным данным оптической микроскопии, введение ПФС2 в ПКА приводит к изменению типа морфологии с глобулярного на ленточно-сферолитный.

Для получения дополнительной информации о предпочтительной ориентации молекул ПКА в неориентированных пленках были проведены рентгенодифракционные измерения в геометрии Дебая–Шеррера («на просвет»), 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 трех исследованных образцов при съемке «на просвет» представлены на рис. 12.

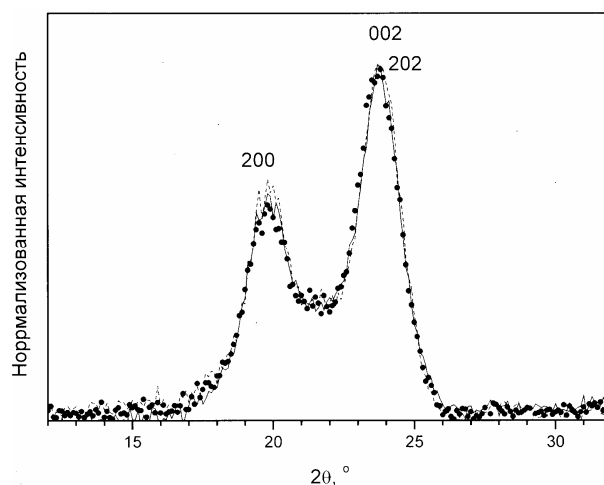


Рис. 12. Экспериментальные дифрактограммы пленок ПКА, модифицированных ПФС2; съемка «на просвет»: — — — — — серийный ПКА; - - - - - ПКА с 0,02 % ПФС2; — ПКА с 0,25 % ПФС2

Помимо существенного уширения дифракционных линий, по сравнению с дифрактограммами отражения (рис. 10), 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 совокупности с обсужденными выше дифракционными измерениями в геометрии Брега–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 данной методики к небольшим изменениям структуры/морфологии полимерных образцов по сравнению с дифрактограммами отражения.

На основании исследований Д. Р. Холмеса соавторами [110], 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 кристаллографической плоскости ab) за счет водородных связей $C=O \dots H-N$. Соседние H -связанные ленты в слое сдвинуты относительно друг 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 типу «голова к хвосту». Элементарная ячейка содержит четыре элементарных звена – $HN-(CH_2)_5C(O)-$.

Таким образом, дифракционная линия 200 соответствует упорядоченности вдоль кристаллографической оси a , то есть вдоль направления водородных связей между полимерными цепочками в слоях; дифракционная линия 002 определяется параллельным наложением H -связанных слоев друг на друга; смешанная линия 202 более чувствительна к взаимным ориентациям соседних H -связанных слоев. Из сопоставления дифрактограмм отражения и пропускания можно заключить, что в пленках ПКА, формируемых из муравьинокислых рас-

творов, кристаллиты α -модификации ПКА располагаются таким образом, что водородно-связанные слои (кристаллографическая ось a) предпочтительно ориентируются перпендикулярно плоскости пленки.

Влияние ПФС2 в процессе формирования пленок ПКА из раствора в муравьиной кислоте можно свести к повышению доли полимерных молекул в плоской трансформации (судя по всему, аморфный ПКА включает молекулы с большой долей гош-дефектов) и способствованию формирования протяженных водородно-связанных слоев, ориентированных перпендикулярно плоскости пленки, как элементов структуры.

V. Направления использования поликапроамидных систем, модифицированных полифторированными фрагментами

Применение для изготовления текстильных материалов

Изучено [112–114] влияние на свойства хлопчатобумажной ткани (ХБ) вложения в нее ПКА нити, содержащей полифторированные фрагменты. В некоторых опытах в ПКА систему дополнительно вводили ДДКМ, поскольку соединения меди повышают тепло- и светостойкость ПКА. Ткань вырабатывалась плотным переплетением, благодаря которому она приобретает большую прочность.

Результаты эксперимента показали, что наибольшей прочностью обладает ХБ ткань с вложением по утку ПКА нити, модифицированной микроколичеством ПФС2. Прочностные свойства увеличиваются в направлении уточных нитей. Причем ХБ ткань с вложением немодифицированной ПКА нити имеет значение разрывной нагрузки более чем в два раза меньше по сравнению с модифицированным ПКА. В то же время ХБ ткань без вложения занимает по значению разрывной нагрузки промежуточное положение между капроном и с вложением немодифицированной ПКА нити. Разрывное напряжение по утку для изученных тканей изменяется в той же последовательности: ХБ ткань с вложением модифицированной (ПФС2) ПКА нити (344,7 Па) > ХБ ткань с вложением немодифицированной ПКА нити (287,0 Па) > капрон > ХБ ткань. Абсолютная работа разрыва по утку также значительно больше для ХБ ткани с вложением нити, модифицированной ПФС2.

Важным показателем качества материала является его поведение при испытаниях в цикле

нагрузка-разгрузка-отдых, что используется при конструировании деталей одежды. Установлено что наилучшими свойствами обладают ХБ ткани с вложением ПКА, модифицированного ПФС2 и ПФС2 с добавлением ДДКМ, которые имеют достаточно высокие значения упругой и эластической деформации. Результаты эксперимента показали, что содержание ПКА нитей с ПФС в структуре ХБ ткани значительно повышает также показатели несминаемости в направлении утка (на 21–35 % по сравнению с ХБ тканью).

Для полной характеристики прочностных свойств исследуемых тканей была определена устойчивость к истиранию, которая показала их зависимость от сырьевого состава, строения и состояния истираемой поверхности. Износостойкость хлопчатобумажной ткани с содержанием крученой модифицированной ПКА нити (рис. 13) значительно выше (4500 циклов) по сравнению с хлопчатобумажной (900 циклов) и капроновой (1750 циклов) тканью.

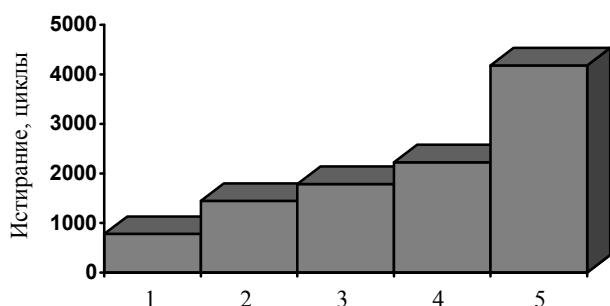


Рис. 13. Влияние волокнистого состава ткани на сопротивление истиранию по плоскости:

1 – хлопчатобумажная ткань; 2 – капроновая ткань; 3 – ХБ ткань + немодифицированная ПКА нить; 4 – ХБ ткань + ПКА нить, модифицированная ПФС2 с добавлением диацетат-ди-ε-капролактама меди; 5 – ХБ ткань + ПКА нить, модифицированная ПФС2

В результате эксперимента установлено, что хлопчатобумажная ткань с ПКА нитью, модифицированной ПФС и ДДКМ, обладает гигроскопичностью 18 % и влагоотдачей 81 %. Капиллярное впитывание ХБ ткани с ПКА модифицированной ПФС2 нитью в направлении утка превышает капиллярное впитывание как капроновой ткани, так и ХБ ткани с немодифицированной ПКА нитью.

Таким образом, хлопчатобумажные ткани с вложением в них модифицированной ПКА нити обладают износостойкостью, стойкостью к цикловым нагрузкам и отвечают требованиям, предъявляемым к ассортименту изделий технического назначения.

Хирургическая нить на основе ПКА волокна, модифицированного ПФС

Для испытаний выбрана мононить с линейной плотностью 28 текс, разрывной прочностью 14,6 Н, удлинением разрыва 22–24 %. Из мононити была получена крученая нить с линейной плотностью 64 текс. ПКА нить подвергали стерилизации при температуре 180 °С в течение 2 часов в шкафу. При этом физико-механические показатели ПКА нити не изменились. Отличием модифицированной нити, по сравнению с выпускаемой промышленностью, является ее более высокая эластичность (относительное удлинение выше почти на 30 %). По результатам испытаний модифицированной хирургической нити на оперируемых собаках было установлено: используемый шовный материал обладает высокой прочностью; хорошо держит узел, эластичен; при визуальном осмотре сшиваемых тканей, кожи, фасции, мышцы, апоневроз не наблюдается отторжения; не образуется лигатурных гранул; не замечено гнойной инфекции краев ушитой раны. Эти данные объясняются специфическими свойствами модифицированной ПКА нити. Таким образом, нить на основе модифицированного ПКА можно рекомендовать к дальнейшему углубленному испытанию в качестве шовного хирургического материала.

Влияние полифторированных спиртов и полифторалкиловых эфиров олигомеров ε-аминокапроновой кислоты на трибохимические свойства поли-ε-капроамидных монолитных блоков

Впервые полифторалкиловые эфиры олигомеров ε-аминокапроновой кислоты были исследованы в качестве трибомодификаторов поли-ε-капроамида (ПКА). Было установлено, что они достаточно хорошо совмещаются с ПКА, позволяя проводить переработку в изделия в тех же условиях, что и немодифицированный полимер, и являются эффективными трибомодификаторами [115].

Олигомеры, полученные при взаимодействии ПФС и ε-капролактама (КЛ) в условиях катализа медными комплексами фосфорорганических соединений или бензойной кислотой, были использованы в качестве модификаторов ПКА. Изучены олигомеры общей формулы: $\text{H}(\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O}))_m\text{-OCH}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$, где $m=1$ моно-КЛ+ПФС-1 (Мм); $m=2$ димер КЛ+ПФС-1 (Дм) и олигомер $\text{H}(\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O}))_3\text{-OCH}_2(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_2\text{H}$, тример КЛ+ПФС-2 (Тм).

Введение олигомеров в ПКА проводили путем обработки порошка полимера раствором олигомера в органическом растворителе. Затем полимер высушивали в тех же условиях, что и исходный ПКА. В результате были получены монолитные образцы и исследованы их термомеханические свойства. Результаты исследования (рис. 14 – термомеханические исследования проводились на плоскостном пластометре ПП-1 при скорости нагревания 10 г/мин и нагрузке 8 кг/см², а антифрикционные свойства определяли на машине трения И-47 при нагрузке 0,5 МПа и скорости 0,5м/сек и рис. 15) позволили провести сопоставление эффективности действия полученных олигомеров в качестве модификаторов по сравнению с исходными полифторированными спиртами.

Термомеханические свойства ПКА зависят от длины перфторированной цепочки вводимых полифторированных спиртов (0,1 % масс.) $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ в полимер: наблюдается четкая зависимость уменьшения температуры текучести ПКА при введении спирта – она понижается на 30 °С для 1.1.3-тригидроперфторпропанола ($n=1$), на 20 °С для 1.1.5-тригидроперфторпентанола ($n=2$) и на 10 °С для 1.1.7-тригидроперфторгептанола ($n=3$). На рис. 14 показано влияние содержания полифторированного спирта на термомеханические свойства ПКА. Наблюдается обратная зависимость температуры текучести от количества введенного полифторированного спирта. Так при уменьшении концентрации ПФС1 в 10 раз до 0,01 % масс. температура текучести снижается на 10 °С.

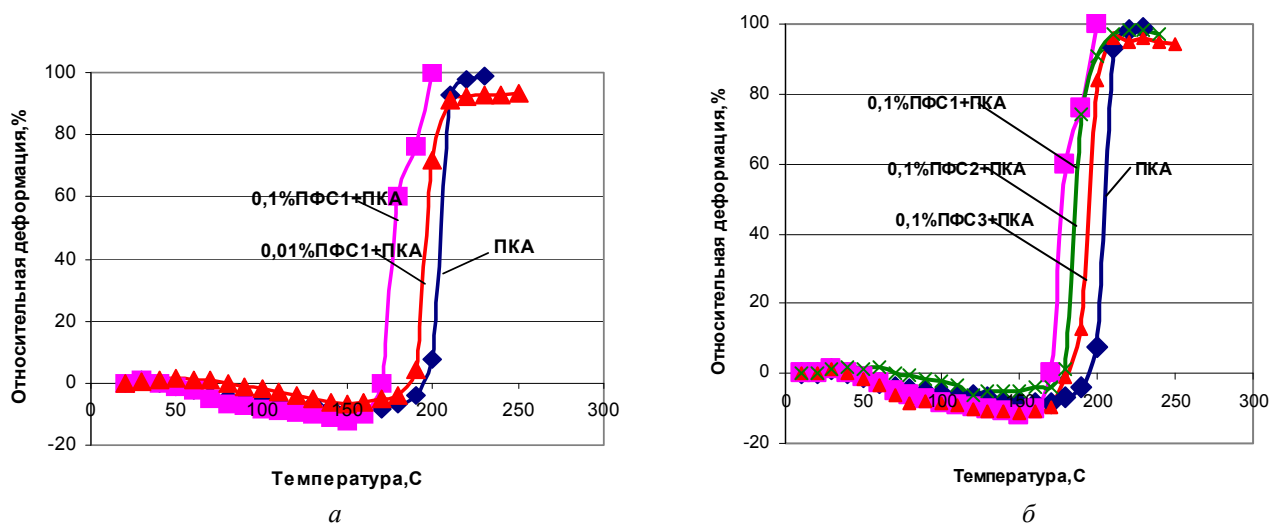


Рис. 14. Влияние химического строения (а) и количества (б) ПФС (ПФС, $n=1-3$) на термомеханические свойства модифицированного ПКА

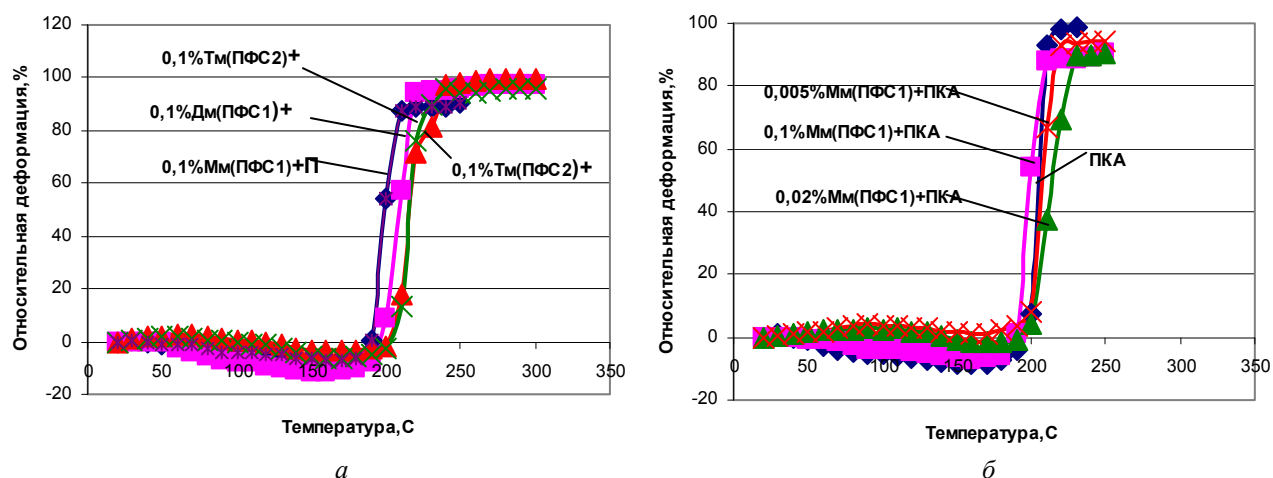


Рис. 15. Влияние химического строения (а) и количества (б) олигомеров ПФС-КЛ на термомеханические свойства модифицированного полифторалкиловыми эфирами аминокaproновой кислоты ПКА

Термомеханические кривые ПКА, модифицированного полифторалкиловыми эфирами олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты представлены на рис. 15, а. Они отличаются на 8–18 градусов от термомеханических кривых для ПКА, модифицированного ПФС (активных пластификаторов). Наиболее активным пластифицирующим действием обладает 1.1.3-тригидроперфторпропиловый эфир ϵ -аминокапроновой кислоты (Мм), а наименее активен 1.1.5-тригидроперфторпентиловый эфир ϵ -аминокапроновой кислоты (тример – Тм). Обращает на себя внимание уменьшение угла наклона к оси абсцисс кривых течения в сравнении с ПКА, что свидетельствует о повышении вязкости расплава. Наблюдаемое снижение процента деформации указывает на появлении сшитых структур при формировании композита и вероятном образовании разветвленного полимера.

Особенно интересными являются результаты изучения влияния количественного соотношения олигомеров и ПКА в композите на термомеханические показатели по сравнению с ПФС. В частности, из сравнения графиков б на рис. 14 и 15 видно, что при введении 0,01 % ПФС-1 происходит снижение температуры текучести ПКА на 7–10 °С, и примерно на ту же величину (6–8 °С) снижается температура текучести ПКА при введении олигомера Мм в количестве 0,1 % масс. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что по эффективности пластифицирующего действия олигомеры примерно в 10 раз уступают ПФС.

Интересным является характер термомеханических кривых при введении микроколичеств (0,02 и 0,05 % масс.) мономера (Мм) в ПКА (рис. 15, б). В этом случае термомеханические кривые не только изменяют угол наклона относительно ПКА, но и по показателям температуры текучести смещаются в зону более высоких температур. При этом снижается величина предельной деформации образцов. Этот факт может свидетельствовать о некотором изменении структуры ПКА, вероятно, связанном с разветвлением либо появлением редких сшивок. При повышении количества вводимого олигомера наблюдаемый эффект повышения жесткости структуры исчезает, введение 0,1 % олигомера приводит к пластифицирующему действию.

В дальнейших работах по олигомерам следует обратить особое внимание на влияние микроколичеств модификатора и исследовать роль их микроколичеств в модифицированном ПКА.

Исследование трибологических свойств ПКА, модифицированного олигомерами, проводили в условиях ($P = 0,5$ МПа, $V = 0,5$ м/с), когда температура, генерируемая при трении, колеблется в интервале 40–60 °С.

О влиянии химического строения поликапроамидной части олигомера на трибологические показатели свидетельствуют данные табл. 11, из которых видно, что увеличение молекулярной массы поли- ϵ -капроамидной компоненты олигомера на основе ПФС-1 от одно-

Таблица 11

Влияние химического строения олигомеров (КЛ+ПФС) на трибологические свойства модифицированного поли- ϵ -капроамида

№ п/п	Состав материала		Продолжит., час	Т, °С	f (коэфф. трения)	Весовой износ, $I \cdot 10^{-4}$ г	
						образца	контргела
1	0,1 % Мм (ФС-1)	ПКА +	1	41	0,08	-5	+1
			2	44	0,11	-3	+1
			3	44	0,10	-2	0
2	0,1 % Дм (ФС-1)	ПКА +	1	46	0,28	-20	0
			2	52	0,24	-1	0
			3	53	0,24	-4	+1
3	0,1 % Тм (ФС-1)	ПКА +	1	40	0,15	-4	+1
			2	45	0,18	-8	+1
			3	63	0,15	-12	-1
4	0,1 % Тм (ФС-2)	ПКА +	1	48	0,20	-13	0
			2	48	0,16	-5	+1
			3	48	0,15	-5	+1

го до двух звеньев (Мм, Дм) и для тримера на основе ПФС-2 (Тм) приводит к постепенному ухудшению трибологических показателей ПКА. Наблюдается рост контактной температуры в ряду Мм (44 °С) < Дм (53 °С) < Тм (63 °С), повышение коэффициента трения и увеличение износа относительно образца с олигомером Мм.

Влияние химического строения спиртовой части олигомера на трибологические свойства наглядно видно при сравнении образцов № 3 и № 4, содержащих олигомеры с одной (№ 3) и двумя (№ 4) $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ группами.

Как видно из таблицы, образец № 4 обладает лучшими смазывающими свойствами (контактной температурой и коэффициентом трения) и более высокой износостойкостью по сравнению с образцом ПКА (№ 3) (Тм). Этот

эксперимент свидетельствует о целесообразности удлинения перфторированной цепочки в сложноэфирной группе олигомеров, применяемых в качестве модификаторов трения ПКА.

Исследование трибологических свойств проводили на образцах ПКА, содержащих микроколичество олигомера (0,05 % Мм + ПКА), сравнительно с образцом, содержащим тот же олигомер в количестве 0,1 % масс (рис. 16). На рисунке можно видеть, что введение микроколичеств олигомера приводит к резкому увеличению износа и коэффициента трения на втором часе испытаний. Увеличивается (~ до 66 °С) и контактная температура. На третьем часе испытаний этого образца наблюдается отсутствие износа и резкое падение коэффициента трения.

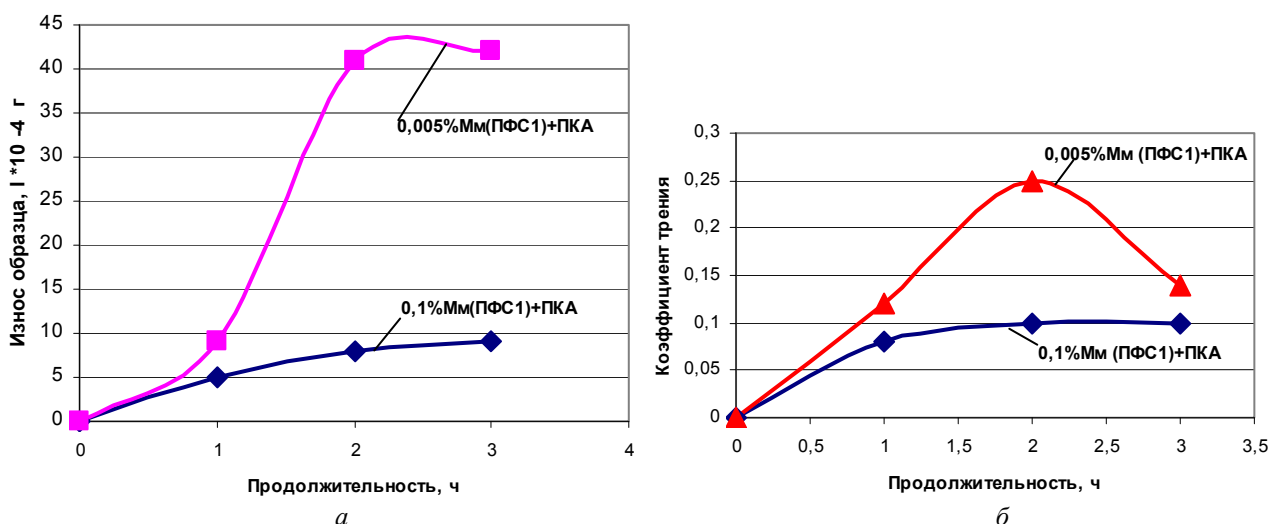


Рис. 16. Влияние химического строения (а) и количества (б) олигомеров КЛ + ФС-1 на износ ($I \cdot 10^{-4}$ г) и коэффициент трения модифицированного ПКА

Вероятно, подобные изменения связаны с протекающими трибохимическими (трибоструктурирующими) процессами, наблюдаемыми при термомеханическом исследовании. Комплекс механических воздействий на полимер, происходящих в поверхностном слое, вероятно, значительно активизирует процесс структурных превращений, которые происходят при значительно более низкой температуре (~ 65–68 °С), чем при термомеханических испытаниях (180–200 °С).

После завершения процесса трибоструктурирования на поверхности образца формируется вторичная структура, термически более стабильная и ориентированная по направлению трения. Образец в этот период обладает резко пониженным коэффициентом трения (с 0,25 до 0,14) и практически отсутствием износа. В этой связи важным является изыскание способов

управления процессом структурирования при получении монолитных образцов для стабилизации процесса трения и исключения резкого колебания трибологических свойств (коэффициента трения, износа и температуры) в процессе трения.

Таким образом, показано, что полифторированные спирты и полифторалкиловые эфиры олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты являются эффективными модификаторами ПКА при их микродозировании на стадии полимеризации КЛ или переработки ПКА. Такая модификация приводит к повышению упорядоченности структуры макромолекулярной системы, что способствует улучшению комплекса свойств материалов (светостабильность, термическая и химическая стабильность, износостойкость) и расширяет сферы применения ПКА.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Исикава, Н. Соединения фтора. Синтез и применение / Н. Исикава; пер. М. В. Поспелова, под ред. А. В. Фокина. – М.: Мир, 1990. – 407 с.
2. Pat. 2570180 USA, МПК С08G69/00 (20060101), С08G69/42 (20060101). Synthesis of fluorocontaining polyamides / Allwelt A. L. – 1952.
3. Пономаренко, В. А. Фторсодержащие гетероцепные полимеры / В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Альбина. – М.: Наука, 1973. – 271 с.
4. Pat. 3271430 USA, МПК С08G73/02, С08G73/00. Nu-perfluoroacyl polyalkylenimines / Теumas F.N. – 1967.
5. Русанов, А. Л. Новые фторсодержащие диамины на основе 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) и полиимиды с низкой диэлектрической проницаемостью на их основе / А. Л. Русанов, Л. Г. Комарова, М. П. Пригожина, А. А. Аскадский, В. А. Тартаковский, С. А. Шевелев, А. Х. Шахнесс, М. Д. Дутов // Химия фтора: сб. тез. 7-й Всерос. конф. / ИНЭОС РАН. – М., 2006. – С. P-108.
6. Wiloth, F. Über den mechanismus und die kinetik der ϵ -Caprolactam-polymerisation in gegenwart von Wasser / F. Wiloth // Koll. Z. – 1955. – Bd. 143. – S. 129–135.
7. Мизеровский, Л. Н. О влиянии качества капролактама на кинетику его полимеризации и свойства получаемого полимера / Л. Н. Мизеровский, Ю. С. Пайкачев, Н. В. Шалычев // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1973. – Т. 16. – № 7. – С. 1091–1099.
8. Скуратов, С. М. Влияние добавок на процесс полимеризации капролактама / С. М. Скуратов, В. В. Стрелихеев, Е. Н. Воеводский // Вопросы химической кинетики. Катализ и реакционная способность: сб. тр. / АН СССР. – М., 1955. – С. 353–356.
9. О процессе образования полиамидных смол / С. М. Скуратов, А. А. Воеводский, В. В. Стрелихеев, Е. Н. Канарская // Доклады АН СССР. – 1954. – Т. 95. – С. 1017–1023.
10. Pat. 1994.8.05.53. Japan. Polyamid from ϵ -amino-caprolactam. / Arita Hideo.- Chem.Abstr. 1954. – V. 48. – № 8. – P. 4883.
11. Pat. CA780958. МПК CAD780958 00000000, CAT780958 00000000. Process for the manufacture of linear polyamides./ Lohaus Gerhard, Schlack Paul, Schmidt Erwin.- 1968.
12. Пат. 2187517 Российская Федерация, МПК С 08 G 69/02, Способ получения поликапроамида / Н. А. Сторожакова, С. А. Стрельченко, В. С. Кузьмин, А. И. Рахимов; ВолГТУ [и др.]. – 2002.
13. Reimschuessel, H. K. Ring Opening Polymerization / H. K. Reimschuessel, K. C. Frisch, S. L. Reegen. – N. Y.: Marcel Dekker, 1969. – 303 p.
14. Šebenda, J. Comprehensiv Chemical Kinetics. Non Radical Polymerization / J. Šebenda, C. H. Bamford, C. F. H. Tipper. – N. Y.: Elsevier, 1976. – 379 p.
15. Sekiguchi, H. Ring Opening Polymerization / H. Sekiguchi, K. J. Ivin, T. Saegusa. – Berlin: Elsevier, 1984. – 809 p.
16. Šebenda, J. Lactam – Based Polyamides / J. Šebenda, R. Puffr, V. Kubánek. – Boca Raton: CRC Press, 1991. – 125 с.
17. Brožek, J. Polymerizace a kopolymerizace hexano-6-lactamu / J. Brožek, L. Prokopová, J. Roda // Chem. Listy. – 2002. – V. 96. – S. 296–300.
18. Majury, T. G. Formation of polyamides in the polymerization of caprolactam / T. G. Majury // Polymer Science. – 1958. – V. 31. – P. 383.
19. Коршак, В. В. Изучение механизма гидролитической полимеризации ϵ -капролактама в присутствии воды с тяжелым изотопом кислорода / В. В. Коршак, Р. В. Кудрявцев, В. А. Сергеев, Л. Б. Ициксон // Изв. АН СССР. Серия химическая. – 1962. – № 8 – С. 1468–1470.
20. Хитрин, С. В. Получение метилового эфира α -оксиизомасляной кислоты метанолизом α -оксибутирамида / С. В. Хитрин, Р. И. Спасская, Е. Н. Зильберман, Ю. Д. Меженин // Журнал прикладной химии. – 1982. – № 5. – С. 1192–1195.
21. Хитрин, С. В. Кинетика алкоголиза амидов / С. В. Хитрин, Р. И. Спасская, Л. И. Борискова // Вопросы кинетики и катализа. – Иваново, 1980. – С. 60–62.
22. Хитрин, С. В. О каталитическом действии соединений цинка, лантана и свинца при алкоголизе амидов / С. В. Хитрин, С. И. Багаев, Н. В. Вершинин, Н. В. Колотилова // Журнал общей химии. – 1988. – Вып. 1. – С. 134–137.
23. Powel, D. B. Vibration spectra of metal formamide complexes / D. B. Powel, A. Wollins // Spectrochimica Acta. – 1985. – V. 41A. – № 9. – P. 1023–1033.
24. А. с. 1377277 СССР, МКИ (51)4C07C/67/20, 69/14. Способ получения эфиров карбоновых кислот / С. В. Хитрин, С. И. Багаев, А. А. Кириллов, Н. В. Колотилова. – 1988.
25. Pat. CA584679, МКИ CAD584679 00000000, CAT584679 00000000. Aromatic esters / E. J. Gasson, D. J. Hadley. – 1959.
26. Wlodarczyk, M. Chloroetoxymethylation of Polycapromide / M. Wlodarczyk // Бюллетень Польской Академии наук. Серия химических наук. – 1967. – Т. 15. – Вып. 6. – С. 219.
27. Flynn, D. L. A Mild two-step method for the hydrolysis methanolysis of Secondary Amides and Lactams / D. L. Flynn, R. E. Zelle, P. A. Grieco // J. Org. Chem. – 1983. – V. 48. – P. 2424–2426.
28. Хитрин, С. В. Исследование взаимодействия ϵ -капролактама со спиртами / С. В. Хитрин, С. И. Багаев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1997. – Т. 40. – Вып. 1. – С. 3–7.
29. Сторожакова, Н. А. Синтез олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова, А. И. Рахимов // Олигомеры–2000: тез. докл. VII Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. – М.; Пермь: Черноголовка, 2000. – С. 105.
30. Ефанова, Е. Ю. Катализ реакции ϵ -капролактама с незамещенными и полифторированными спиртами в синтезе олигомеров: автореф. дис. канд. хим. наук / Е. Ю. Ефанова. – Волгоград, 2002. – 18 с.
31. Сторожакова, Н. А. Синтез биологически активных веществ на основе олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, Р. Б. Шульман, Е. Ю. Ефанова, А. И. Рахимов // Олигомеры–2000: тез. докл. VII Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. – М.; Пермь: Черноголовка, 2000. – С. 155.
32. Сторожакова, Н. А. Синтез олигомеров с фармакофорными группами на основе оротового альдегида и ϵ -капролактама / Н. А. Сторожакова, Р. Б. Шульман, Е. Ю. Ефанова, А. И. Рахимов; под ред. А. П. Кривенько // Новые достижения в химии карбонильных и гетероциклических соединений: сб. науч. тр. / Саратов. гос. ун-т. – Саратов, 2000. – С. 215.
33. Сторожакова, Н. А. Синтез, прогноз биологической активности производных ϵ -аминокапроновой кислоты и ее олигомеров / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова // Материалы и технологии XXI века: тез. докл. I Науч. конф. мол. ученых, аспирант. и студ. науч.-образов. центра Казанского гос. ун-та. – Казань, 2000. – С. 33.

34. *Сторожакова, Н. А.* Каталитическая олигомеризация ϵ -капролактама с глицерином / Н. А. Сторожакова, С. А. Косенкова, А. И. Рахимов, Р. Г. Федун // Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1. – 2005. – С. 53–57. (Серия Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2).
35. *Сторожакова, Н. А.* Полифторалкилирование отходов производства поликапроамида / Н. А. Сторожакова, В. Ф. Желтобрюхов, Е. Ю. Ефанова // Проблемы охраны производственной и окружающей среды: матер. науч.-техн. конф. – Волгоград, 1999. – С. 98.
36. *Сторожакова, Н. А.* Олигомерные отходы производства поликапроамида и их переработка / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова, А. И. Рахимов // Проблемы охраны производственной и окружающей среды: матер. науч.-техн. конф. – Волгоград, 1999. – С. 137.
37. *Сторожакова, Н. А.* Синтез бутилового эфира тримера ϵ -аминокапроновой кислоты и иминов на этой основе / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова, А. И. Рахимов // Журнал органической химии. – 2000 – Т. 36. – Вып. 12. – С. 1875.
38. *Сторожакова, Н. А.* Влияние атомов фтора на синтез и свойства олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова, А. И. Рахимов // Деструкция и стабилизация полимеров: тез. докл. IX конф. – М., 2001. – С. 65.
39. *Сторожакова, Н. А.* Олигомеры ϵ -аминокапроновой кислоты с концевой сложноэфирной группой. Синтез и свойства / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений (Вторые Киричниковские чтения): тез. докл. Десятой Междунар. конф. студ. и аспирантов. – Казань, 2001. – С. 11.
40. *Сторожакова, Н. А.* Синтез олигомеров на основе ϵ -капролактама и их свойства / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова, А. И. Рахимов // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2001. – С. 168.
41. *Сторожакова, Н. А.* Получение полиамидных фторированных олигомеров реакцией алкоголиза ϵ -капролактама / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова, А. И. Рахимов // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. III Всерос. конф. молодых ученых. – Саратов, 2001. – С. 211.
42. *Storojakova, N. A.* Reaction of polyfluorinated alcohols telomers with ϵ -caprolactam / N. A. Storojakova, E. U. Efanova, A. I. Rakhimov // Chemistry, technology and applications of fluorocompounds (CTAF'2001): the 3 Int. conf. – St. Petersburg, 2001. – P. 30.
43. *Сторожакова, Н. А.* Особенности каталитической олигомеризации ϵ -капролактама с полифторированными спиртами / Н. А. Сторожакова, А. И. Рахимов, Е. Ю. Ефанова, Р. Г. Федун // Олигомеры VIII: тез. докл. VIII Междунар. конф. по физикохимии олигомеров. – М.: Черноголовка, 2002. – С. 104.
44. *Сторожакова, Н. А.* Применение полифторированных олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты в антикоррозионных покрытиях / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова, А. И. Рахимов, М. В. Чикунова // Олигомеры VIII: тез. докл. VIII Междунар. конф. по физикохимии олигомеров. – М.: Черноголовка, 2002. – С. 274.
45. *Сторожакова, Н. А.* Квантово-химический анализ механизма реакции 1,1,5-тригидроперфторпентанола с ϵ -капролактамом / Н. А. Сторожакова, Р. Г. Федун, А. И. Рахимов, Е. Ю. Ефанова // Журнал физической химии. – 2002. – № 12. – Т. 76. – С. 2260–2263.
46. *Сторожакова, Н. А.* Особенности катализа реакции полифторированных спиртов с ϵ -капролактамом / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова, Р. Г. Федун, А. И. Рахимов // Научно-технологические – 2002: матер. Восьмой Междунар. науч.-техн. конф. по пробл. наукоемких хим. технол. – Уфа, 2002. – С. 67.
47. *Сторожакова, Н. А.* Влияние катализатора и полифторированного спирта на олигомеризацию с ϵ -капролактамом / Н. А. Сторожакова, Е. Ю. Ефанова, А. И. Рахимов, Р. Г. Федун // Полимерные композиционные материалы и покрытия: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Ярославль, 2002. – С. 3.
48. *Сторожакова, Н. А.* Эффект аллильной группы в реакции спиртов и их сложных эфиров с ϵ -капролактамом / Н. А. Сторожакова, В. Б. Смирнов, А. И. Рахимов // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37. – Вып. 7. – С. 1009–1011.
49. *Смирнов, В. Б.* Синтез и гомолитическое фосфорилирование аллиловых эфиров ϵ -аминокапроновой кислоты и ее олигомеров: автореф. дис. канд. хим. наук / В. Б. Смирнов. – Волгоград, 2003. – 19 с.
50. *Сторожакова, Н. А.* Синтез и гомолитическое фосфорилирование аллиловых эфиров олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, В. Б. Смирнов, А. И. Рахимов // Олигомеры – 2002: тез. докл. Восьмой Междунар. конф. по химии и физикохим. олигомеров. – М.: Черноголовка, 2002. – С. 103.
51. *Сторожакова, Н. А.* Применение фосфорилированных олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты как противостарителей нитрильных резин / Н. А. Сторожакова, В. Б. Смирнов, А. И. Рахимов // Олигомеры – 2002: тез. докл. Восьмой Междунар. конф. по химии и физикохим. олигомеров. – М.: Черноголовка, 2002. – С. 275.
52. *Сторожакова, Н. А.* Модификация олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты путем их гомолитического фосфорилирования / Н. А. Сторожакова, В. Б. Смирнов, А. И. Рахимов // Полимерные композиционные материалы и покрытия: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Ярославль, 2002. – С. 43–44.
53. *Сторожакова, Н. А.* Синтез фосфорилированных олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты и их применение / Н. А. Сторожакова, В. Б. Смирнов, Р. Г. Федун, А. И. Рахимов // Научно-технологические – 2002: матер. Восьмой Междунар. науч.-техн. конф. по пробл. наукоемких хим. технол. – Уфа, 2002. – С. 68–69.
54. *Сторожакова, Н. А.* Новая реакция синтеза аллиловых эфиров N-ациламинокапроновой кислоты и их гомолитическое фосфорилирование / Н. А. Сторожакова, В. Б. Смирнов, О. П. Бузинова, А. И. Рахимов // Петербургские встречи: сб. науч. тр. 13-й Междунар. конф. по химии соединений фосфора (ICSPC-XIII) и 4-й Междунар. симпозиума по химии и применению фосфор-, сера-, и кремнийорганических соединений (ISPM-IV). – СПб., 2002. – С. 263.
55. *Сторожакова, Н. А.* Синтез фосфорсодержащих олигомеров на основе ϵ -капролактама и прогноз их медико-биологической активности / Н. А. Сторожакова, В. Б. Смирнов, А. И. Рахимов // Петербургские встречи: сб. науч. тр. 13-й Междунар. конф. по химии соединений фосфора (ICSPC-XIII) и 4-й Междунар. симпозиума по химии и применению фосфор-, сера-, и кремнийорганических соединений (ISPM-IV). – СПб., 2002. – С. 266.
56. *Сторожакова, Н. А.* Фосфорсодержащие эфиры олигомеров / Н. А. Сторожакова, В. Б. Смирнов // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высоко-

комолекулярных соединений (Вторые Кирпичниковские чтения): тез. докл. Десятой Междунар. конф. студ. и аспирантов. – Казань, 2001. – С. 168.

57. *Сторожакова, Н. А.* Синтез, свойства и применение фосфорилированных олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, В. Б. Смирнов, Р. Г. Федун, А. И. Рахимов // III Кирпичниковские чтения: тез. докл. юбил. науч.-метод. конф. – Казань, 2003. – С. 331.

58. *Дмитриев, М. А.* Исследования в области полимеризации неустойчивых циклов / М. А. Дмитриев, Т. П. Артеев, Г. А. Сокольский, И. Л. Кнунынец // Изв. АН СССР. Серия химическая. – 1960. – № 12. – С. 2053–2057.

59. *Ловлейс, А.* Алифатические фторсодержащие соединения / А. Ловлейс, Д. Роуч, У. Постельнек; пер. с англ. А. В. Фокина, Р. Н. Стерлина, А. А. Складнева; под ред. И. Л. Кнунынца. – М.: Иностранная литература, 1961. – 345 с.

60. Современные проблемы физической органической химии / пер. с англ. В. А. Братцева, И. Я. Левитина, В. Б. Шура; под ред. М. Е. Вольпина. – М.: Мир, 1967. – 301 с.

61. *Кралевец, А. А.* Химия алифатических фторсодержащих спиртов / А. А. Кралевец // Итоги науки и техники. Серия «Органическая химия». – М., 1985. – Т. 6. – С. 144–154.

62. *Давлетбаева, И. М.* Электрофизические свойства координационных соединений на основе хлоридов кобальта (II), марганца (II) и ϵ -капролактама / И. М. Давлетбаева, А. Р. Хайрутдинов, Р. А. Былинкин, В. В. Парфенов // Журнал прикладной химии. – 2000. – № 5. – Т. 73. – С. 805.

63. *Кнунынец, И. О.* Полимеризации лактамов / И. Кнунынец, З. Роговин, Ю. Ромашевская // Журнал общей химии. – 1947. – Т. 17. – Вып. 2. – С. 987–993.

64. *Сторожакова, Н. А.* Синтез N-адамонтаноил производных димера и тримера ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, Х. Н. А. Халед, А. И. Рахимов // Науч.-техн. конф. – М., 2004. – С. 325–326.

65. *Сторожакова, Н. А.* N-адамонтаноил производные ϵ -аминокапроновой кислоты и ее олигомеров / Н. А. Сторожакова, Х. Н. А. Халед, А. И. Рахимов // Перспективы развития химии и практические применения алициклических соединений (ALICYCLE-2004): матер. Междунар. науч.-техн. конф. – Самара, 2004. – С. 63–64.

66. *Сторожакова, Н. А.* Олигомерные производные N-адамонтаноил - ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, Х. Н. А. Халед, А. И. Рахимов // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология (Композит-2004): матер. Междунар. науч.-техн. конф. – Саратов; Энгельс, 2004. – С. 61–62.

67. *Сторожакова, Н. А.* Каталитический синтез низкомолекулярных олигомеров N-адамонтаноил ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, Х. Н. А. Халед, А. И. Рахимов // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 7. – С. 1139–1141.

68. *Сторожакова, Н. А.* Кислотно-каталитическая олигомеризация ϵ -капролактама с адамонтанкарбоновой и бензойной кислотами / Н. А. Сторожакова, Х. Н. А. Халед, А. И. Рахимов // Олигомеры-2005: тез. докл. 9-й Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров. – Одесса, 2005. – С. 261.

69. *Сторожакова, Н. А.* Кислотно-каталитическая олигомеризация ϵ -капролактама с карбоновыми кислотами / Н. А. Сторожакова, Х. Н. А. Халед, А. И. Рахимов, Р. Г. Федун // Изв. ВолГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1 /

ВолГТУ. – 2006. – С. 53–56. (Серия «Химия и технология элементарноорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 3).

70. *Сторожакова, Н. А.* Роль ацильной перегруппировки в кислотно-каталитической реакции ϵ -капролактама с карбоновыми кислотами / Н. А. Сторожакова, Х. Н. А. Халед, А. И. Рахимов, Р. Г. Федун // Журнал органической химии. – 2006. – Т. 42. – Вып. 8. – С. 1269–1270.

71. *Сторожакова, Н. А.* Новые каталитические системы синтеза N-ацил- и O-алкил (полифторалкил) производных ϵ -аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, С. А. Косенкова, Х. Н. А. Халед, А. И. Рахимов, Р. Г. Федун // Науч.-техн. конф. – Самара, 2006. – Т. II. – С. 58.

72. Pat. 3089883 USA, МПК С 07 C233/46, С 07 C233/00 Esters of Acylaminocarboxylic acids // Manfred Dohr, Horst-Iurgen Krause. – 1956.

73. Pat. KR9600065588 US, МПК KR19890000342 19890114. Amino-functional compounds and builders dispersants in detergent composition. / Stephen W. Heinzman, Michael Eis, Molly Armstrong. – 1996.

74. *Левантовская, И. И.* Старение и стабилизация полимеров / И. И. Левантовская; под ред. М. Б. Неймана. – М.: Наука, 1964. – С. 197–236.

75. *Madorsky, S. L.* Thermal degradation of organic polymers / S. L. Madorsky. – N. Y.; London; Sydney, 1964. – 328 p.

76. *Рейниш, Г.* О стадии поликонденсации при получении поликапроамида / Г. Рейниш, У. Гольке // Высокомолекулярные соединения. – 1973. – № 2. – Т. 15. – С. 372–379.

77. *Мизеровский, Л. Н.* Перспективы совершенствования технологии получения поликапроамида, используемого в производстве текстильных и технологических нитей. В 2-х ч. / Л. Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров, М. Г. Павлов // Химические волокна. – 2003. – № 5. – Ч. 1. – С. 15–19.

78. *Мизеровский, Л. Н.* Перспективы совершенствования технологии получения поликапроамида, используемого в производстве текстильных и технических нитей. В 2-х ч. / Л. Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров, М. Г. Павлов // Химические волокна. – 2003. – № 6. – Ч. 2. – С. 9–13.

79. *Yoshiki, C.* Synthesis of fluorine-containing graft copolyamides by using condensation-type macromonomers / Chujo Yoshiki, Hiraiwa Akihiko, Kobayashi Hisaaki, Yamashita Yuya // J. Polym. Sci. A. – 1988. – V. 26. – № 11. – P. 2991–2996.

80. *Слеткина, Л. С.* Модифицирование поверхности химических волокон фторсодержащими сополимерами / Л. С. Слеткина, Л. В. Редина, Н. В. Колоколкина // Химические волокна. – 1995. – № 5. – С. 27–30.

81. *Чапурина, М. А.* Новые фторсодержащие полимеры для модифицирования свойств поверхности химических волокон / М. А. Чапурина, Л. С. Гальбрайт, Л. В. Редина, Л. С. Слеткина, С. М. Игумнов, Е. Ю. Макарева, К. Е. Наринян // Химические волокна. – 2005. – № 2. – С. 3–4.

82. *Errifai, I.* Fire Retardancy and Protection of Materials / I. Errifai, C. Jama, R. Delabel // Proc. 9th Eur. Miting. – Lille (France), 2003. – P. 137.

83. *Рахимов, А. И.* Особенности оксидирования поликапроамида, применяемого для синтеза привитых сополимеров / А. И. Рахимов, А. А. Озеров, В. Ф. Желтобрюхов // Химические волокна. – 1986. – № 6. – С. 1647–1650.

84. *Лавникова, И. В.* Полимеризация метилметакрилата в присутствии диацетопроизводного амида ϵ -ами-

- нокапроновой кислоты / И. В. Лавникова, В. Ф. Желтобрюхов, А. И. Рахимов, Н. А. Сторожакова // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. – Вып. 2. – С. 311–313.
85. *Сторожакова, Н. А.* Особенности радикальной прививки октафторпентилакрилата к поликапроамидной нити / Н. А. Сторожакова, В. А. Коротких, А. И. Рахимов, Т. И. Даниленко // Журнал прикладной химии. – 2004. – № 1. – Т. 77. – С. 145–147.
86. *Storozhakova, N. A.* Graft Polymerization of octafluoropentyl acrylate to polycapraamide thread / N. A. Storozhakova, V. A. Korotkikh, A. I. Rakhimov, T. I. Danilenko // Method and Theory in Physical Organic Chemistry. – N. Y. (USA), 2005. – P. 45–51.
87. Пат. 1427798 Российская Федерация, МПК С 08 L 77/02. Антифрикционная композиция на основе стеклонанополненного поликапроамида / А. В. Фокин, В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, В. П. Паршин, Ю. Н. Студнев, А. А. Макин, Л. В. Рыжикова, И. К. Таратута, С. Е. Лейферов. – 1986.
88. *Краснов, А. П.* Трение резин, содержащих фторорганический модификатор / А. П. Краснов, О. В. Афоничева, Ю. Н. Студнев, В. М. Андрюшкин, В. А. Мить, И. О. Волков, В. К. Коморницкий–Кузнецов, О. Б. Куприянович, Т. И. Пасхина, В. С. Юровский // Трение и износ. – 2000. – № 3. – Т. 21. – С. 333–336.
89. *Краснов, А. П.* Совместимость и трибохимические свойства смесей СВМПЭ – ПА-6 / А. П. Краснов, Ю. М. Плещачевский, В. Н. Адерица, В. А. Мить, О. В. Афоничева // Пластические массы. – 2001. – № 12. – С. 12–13.
90. Структуры, содержащие слои на основе фторполимеров и связанные с поперечными ребрами жесткости из полимеров пиперазина // Химия: РЖ. – 2006. – № 13. – С. 15. – Т. 158 П. – Реф.: Пат. 6962754 США, МПК В
91. Graft Polymerization of octafluoropentyl acrylate to polycapraamide thread / N. A. Storozhakova, V. A. Korotkikh, A. I. Rakhimov, T. I. Danilenko // Oxidation Communication. – 2006. – V. 29. – № 1. – P. 158–161.
92. Способ получения поликапроамида: пат. 2223978 Российская Федерация, МПК С 08 G 69/16, 69/14, 69/46 / Н. А. Сторожакова, А. Б. Голованчиков, А. И. Рахимов, В. С. Кузьмин, М. К. Татарников. – 2004.
93. *Перепечко, И. И.* Явление антипластификации и состояние аморфных областей поликапроамида / И. И. Перепечко, С. С. Яковенко // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – № 5. – Т. 23. – С. 1166–1170.
94. *Plastics Additives Handbook* / ed. by. H. Zweifel. – N. Y.: Hanser Publishers, 2002. – 80 p.
95. *Иванов, В. Б.* Фотохимическая стабильность модифицирующих групп и их влияние на фотоокисление алифатических и ароматических полиамидов / В. Б. Иванов, В. В. Селихов, Н. Н. Барашков, В. Н. Высоцкий, Ю. Ю. Яковлев, Р. А. Садекова // Высокомолекулярные соединения. – 1991. – № 2. – Т. 32. – С. 140–150.
96. *Storozhakova, N. A.* Effect of polyfluoroalcoholysis of polycapraamide 6 on thermostability and properties of obtained materials / N. A. Storozhakova // Russian polymer news. – New Jersey (USA), 2002. – V. 7. – № 4. – P. 57–60.
97. *Сторожакова, Н. А.* Модифицирование поликапроамида на стадии сушки для получения нити с улучшенными эксплуатационными свойствами / Н. А. Сторожакова, А. Б. Голованчиков, М. К. Татарников, В. С. Кузьмин, А. И. Рахимов, Р. Г. Федун // Химические волокна. – 2002. – № 4. – С. 41–45.
98. *Shlyapintokh, V. Ya.* Photochemical Conversion and Stabilization of Polymers / V. Ya. Shlyapintokh. – Munich: Hanser Publishers, 1984. – 145 p.
99. *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. – № 12. – Т. 47. – С. 2186–2190.
100. Пат. 2270280 Российская Федерация, МПК D 01 F 6/60. Композиция для изготовления поликапроамидной нити / И. А. Новаков, Н. А. Сторожакова, В. В. Приймак, В. Б. Иванов; ВолгГТУ. – 2006.
101. *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. – № 1. – Т. 48. – С. 121–125.
102. Синтезы фторорганических соединений. Мономеры и промежуточные продукты / под ред. И. Кнуныца, Г. Г. Якобсона. – М.: Химия, 1977. – 303 с.
103. *Кузнецов, А. К.* О значении наблюдений при оценке прочности поликапроамидной нити / А. К. Кузнецов, Ю. М. Базаров, А. С. Беликов, Н. В. Кулешова // Химические волокна. – 2004. – № 1. – С. 58–60.
104. *Туманский, Б. Л.* Кинетика гибели разветвленных фторсодержащих радикалов / Б. Л. Туманский, Н. Н. Бубнов, В. Р. Полищук, С. Н. Солодовников // Изв. АН СССР. Сер. химическая. – 1981. – Вып. 10. – С. 2222–2227.
105. *Розанцев, Э. Г.* Свободные иминоксильные радикалы / Э. Г. Розанцев. – М.: Химия, 1970. – 216 с.
106. *Рахимов, А. И.* Химия и технология фторорганических соединений / А. И. Рахимов. – М.: Химия, 1986. – 271 с.
107. *Ганков, Н. П.* Медьсодержащие комплексные соединения – эффективные термо- и светостабилизаторы капроамидных нитей / Н. П. Ганков, Ф. Д. Раденков // Химические волокна. – 2005. – № 3. – С. 20–23.
108. *Ганков, Н. П.* Деструкционные процессы при получении поликапроамидной нити видлон / Н. П. Ганков, Ф. Д. Раденков, М. Ф. Раденков // Химические волокна. – 2005. – № 4. – С. 39–41.
109. *Новаков, И. А.* Влияние 1,1,5-тригидроперфторпентанола на структуру неориентированных поли-ε-капроамидных пленок / И. А. Новаков, Н. А. Сторожакова, Я. В. Зубавичус, А. П. Краснов, В. В. Приймак // Высокомолекулярные соединения. Серия А и серия Б. – 2007. – № 3. – Т. 49. – С. 559–564.
110. *Holmes, D. R.* The crystal structure of polycapraamide: Nylon 6 / D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith // J. Polym. Sci. – 1955. – V. 17. – P. 159–165.
111. *Murthy, N. S.* Premelting Crystalline Relaxation and Phase Transitions in Nylon 6 and 6.6 / N. S. Murthy, S. A. Curran, S. M. Aharoni, H. Minor // Macromolecules. – 1991. – V. 24. – P. 3215–3221.
112. *Новаков, И. А.* Получение и свойства хлопчатобумажной ткани с вложением модифицированной поликапроамидной нити / И. А. Новаков, Н. А. Сторожакова, М. Ю. Морозова, С. Е. Артеменко // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология (Композит–2004): докл. Междунар. конф. – Саратов, 2004. – С. 316–319.
113. *Новаков, И. А.* Влияние вложения модифицированной поликапроамидной нити на прочностные свойства хлопчатобумажной ткани / И. А. Новаков, Н. А. Сторожакова, М. Ю. Морозова, С. Е. Артеменко // Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1 / ВолгГТУ. – 2005. – С. 90–93. (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 2).

114. *Новаков, И. А.* Гигроскопические свойства хлопчатобумажной ткани с вложением модифицированного поликапроамидного волокна / И. А. Новаков, Н. А. Сторожакова, М. Ю. Морозова, С. Е. Артеменко // Международный симпозиум Восточно-Азиатских стран по полимерным композиционным материалам (Композит–2005). – Саратов, 2005. – С. 316–319.

115. *Краснов, А. П.* Влияние химического строения полифторированных спиртов на трибологические свойства поли-ε-капроамида / А. П. Краснов, Н. А. Сторожакова, В. Б. Баженова, О. В. Афоничева, А. В. Наумкин, Я. В. Зубавичус, И. А. Рашкован, М. Е. Казаков, И. А. Новаков // Трение и износ: междунар. науч. журнал / ИММС НАН Беларуси. – 2008. – № 1. – Т. 29. – С. 51–57.

I. A. Novakov, N. A. Rakhimova

POLYCAPROAMIDE SYSTEMS WITH POLYFLUOROFRAGMENTS

Volgograd state technical university

Abstract. Methods for production of fluorine containing polycaproamide and polycaproamide systems with polyfluorinated fragments, based on introduction of the above mentioned fragments during the polymer synthesis and the process of fibers production, were examined. The influence of microquantities of polyfluorinated components (0,02–0,25 % mass.) on the process of formation of the crystal and amorphous phases in polycaproamide systems, which defines light-, thermo-, threadbare stability, stability in aggressive medium and high temperatures of polycaproamide materials, was analyzed.

Keywords: polycaproamide, polycaproamide systems with polyfluorinated fragments, crystal α-phase, amorphous phase, hydrolytic polymerization, ε-caprolactam, fiber, light stability, thermostability, threadbare stability, photo oxidation, NMR-specter, diffractograms, hydrogen bonds, conformation, tribomodifiers.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.26`122.05

А. И. Рахимов, А. В. Налесная, О. В. Вострикова, Н. А. Рахимова, А. С. Бабушкин

РЕАКЦИИ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СОЛЕЙ С ПОЛИФТОРАЛКИЛСУЛЬФИТАМИ

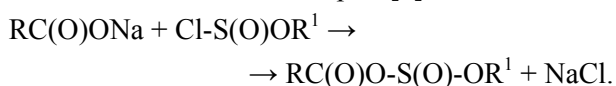
Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

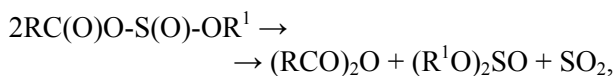
Показано, что полифторалкилхлорсульфиты реагируют с натриевыми солями карбоновых кислот с образованием смешанного ангидрида карбоновой и полифторалкилсернистой кислоты, тогда как карбоксильная группа в карбоновых кислотах и олигомерах ϵ -аминокапроновой кислоты в присутствии триэтиламина образует сложный полифторалкиловый эфир, а побочными продуктами реакции являются диоксид серы и гидрохлорид триэтиламина.

Ключевые слова: карбоксилсодержащие соединения, карбоновые кислоты, полифторалкилхлорсульфиты, полифторалкиловые эфиры карбоновых кислот, олигомеры ϵ -аминокапроновой кислоты, полифторалкилирование.

Известно, что при взаимодействии алкилхлорсульфитов с натриевыми солями карбоновых кислот образуется промежуточное соединение – смешанный ангидрид [1]:



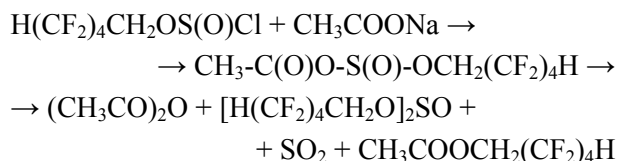
Он при нагревании дает в небольшом количестве (2–5 %) сложный эфир RC(O)OR^1 . За счет диспропорционирования из него получаются в основном ангидрид карбоновой кислоты и диалкилсульфит (95–98 %):



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^1 = n\text{-C}_4\text{H}_9$, CH_3 .

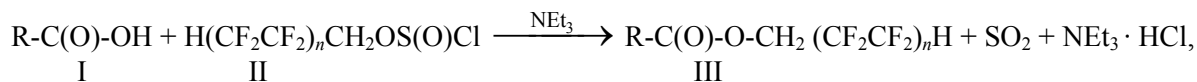
Данное исследование этой реакции для полифторалкилхлорсульфитов (ПФАХС) и солей насыщенных карбоновых кислот показало, что

она идет аналогично: сначала образуется смешанный ангидрид, который при нагревании дает сложный эфир (3–5 %), ангидрид карбоновой кислоты и бис-(полифторалкил)сульфит (95–97 %):



Однако в литературе отсутствуют сведения о реакции карбоновых кислот с ПФАХС в присутствии органических оснований.

Авторами установлено, что карбоксильная группа в карбоновых кислотах в присутствии триэтиламина (ТЭА) реагирует с ПФАХС однозначно с образованием сложных полифторалкиловых эфиров:



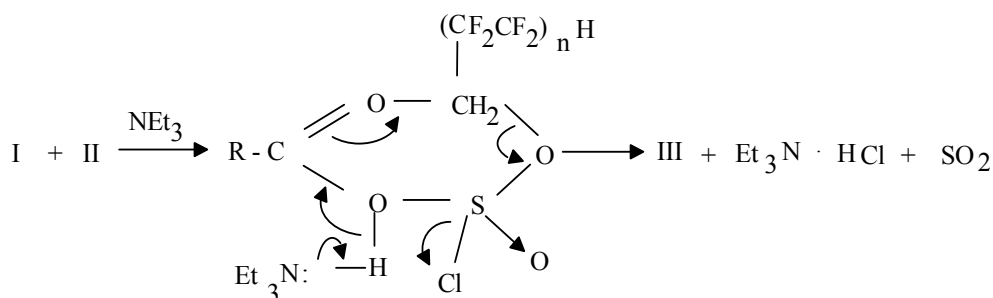
$\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 2$ (IIIa); $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 1$ (IIIб); $\text{R} = \text{Pr}$, $n = 2$ (IIIв), $\text{R} = \text{Bu}$, $n = 1$ (IIIг).

Во избежание быстрого тепловыделения и осмоления реакцию удобно проводить, предварительно смешивая эквимольные количества карбоновой кислоты и ТЭА в гексане. Затем в

этот раствор добавляют при температуре 10 °С раствор ПФАХС в гексане. Интенсивное выделение SO_2 наблюдается при температуре кипения гексана.

Образование сложного полифторалкилового эфира карбоновой кислоты, гидрохлорида ТЭА и SO₂ можно объяснить протеканием реакции через шестичленное полярное переход-

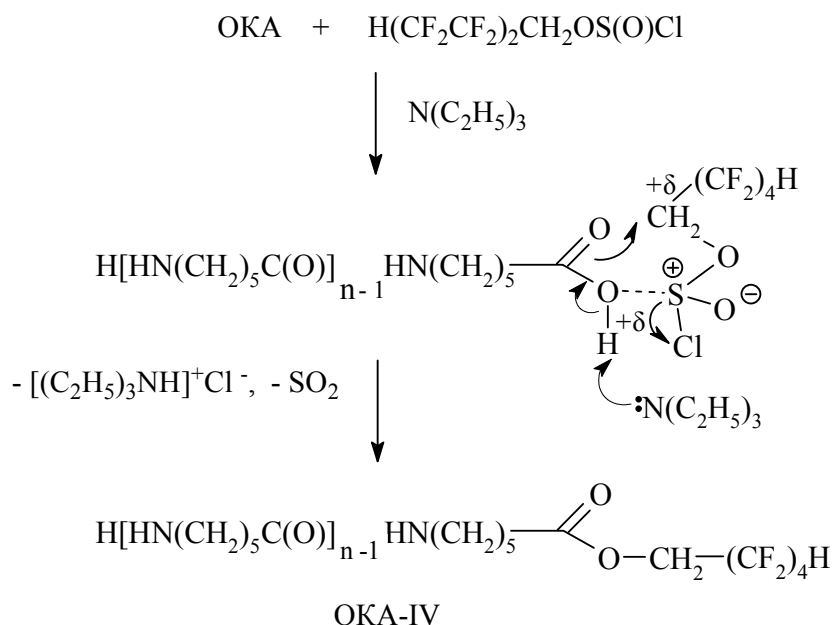
ное состояние, которое способствует нуклеофильному замещению по α-метиленовой группе ПФАХС с участием карбоксилатной группы:



Строение полученных эфиров доказано ИК-спектрами и встречным синтезом. ИК-спектры снимали на приборе «Spekord –M82» в тонком слое. ПФАХС получены по методу [2].

Реакция ПФАХС с олигомерами ε-аминокапроновой кислоты H[HN(CH₂)₅C(O)]_mOH

(ОКА), которые имеют в среднем *m* = 60–80, идет в присутствии триэтиламина в мягких условиях, преимущественно по карбоксильной группе (так же как для карбоновых кислот) и приводит к образованию водорастворимого олигомера ОКА-IV:



В ИК-спектре олигомера присутствует полоса поглощения в области валентных колебаний ассоциированной аминогруппы с $\nu = 3084 \text{ см}^{-1}$, а сложноэфирная группа идентифицируется по полосе поглощения в области валентных колебаний карбонильной группы с $\nu_{\text{C=O}} = 1748 \text{ см}^{-1}$. Отсутствие ассоциации CF₂-группы с атомом водорода Н-Н-группы приводит к смещению полосы поглощения, соответствующей деформационному колебанию связи С – F в область больших волновых чисел (1184 см⁻¹).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция полифторалкилхлорсульфита с ацетатом натрия. 3,75 г (0,046 моль) ацетата натрия смешали с 20 мл хлороформа и охладили до –10 °С. 14,39 г (0,046 моль) ПФАХС с *n* = 4 растворили в 20 мл хлороформа и дозировали при перемешивании в течение 1,5 ч, поддерживая температуру –10 °С. Затем реакцию смесь нагрели до 20 °С и выдерживали 4 ч. Осадок отфильтровали, хлороформ отогнали, остаток перегоняли в вакууме. Полу-

чили 7,84 г бис[1,1,5-тригидроперфторпентил]-сульфита (67,2 %), 2,95 г уксусного ангидрида и 0,75 г эфира (4,8 %). 1,1,5-Тригидроперфторпентилацетат имеет следующие показатели ([2]): $T_{\text{кип}} 120^\circ / 3$ мм. рт. ст. (286°C); $n_D^{20} 1,3449$ (1,3456).

1,1,5-Тригидроперфторпентилацетат (IIIa). Уксусную кислоту в количестве 1,9 г (0,03 моль) смешали с 3,2 г (0,03 моль) ТЭА и 10 мл гексана, смесь охладил до -10°C . Затем в этот раствор приливали 10,0 г (0,03 моль) ПФАХС II ($n = 2$), растворенного в 15 мл гексана. Реакцию вели при интенсивном перемешивании, поддерживая температуру -10°C в течение 1 ч. Затем реакционную смесь нагрели до температуры кипения растворителя и выдерживали 3 ч. После охлаждения осадок гидрохлорида ТЭА отфильтровали, гексан отогнали, продукт перегоняли в вакууме. Выход эфира 2,73 г, (31,4 %), $T_{\text{кип}} = 45^\circ\text{C}$ (6 мм рт. ст.) ($155\text{--}157^\circ / 747$ мм. рт. ст. [2]), $d_4^{20} 1,5187$, $n_D^{20} 1,3320$, $MR_D 36,93$, выч 37,13. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1094(C-O), 1166(CF₂), 1780(C=O), 2946, 2981(CH₂, CH₃). Константы и ИК-спектр эфира, синтезированного встречным методом – ацетилированием спирта уксусным ангидридом [2] и полученного по новой реакции, полностью совпадают.

Соединения IIIб, IIIв, IIIг получались аналогично.

1,1,3-Тригидроперфторпропилацетат (IIIб). Выход 30 %, $T_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$ (15 мм рт. ст.), $d_4^{20} 1,3407$, $n_D^{20} 1,3395$, $MR_D 27,17$, выч 27,34. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1137(C-O), 1214(CF₂), 1763(C=O), 2934, 2963(CH₂, CH₃).

1,1,5-Тригидроперфторпентилбутират (IIIв). Выход 33,5 %, $T_{\text{кип}} = 120^\circ\text{C}$ (4 мм рт. ст.), $d_4^{20} 1,5606$, $n_D^{20} 1,3378$, $MR_D 40,34$, выч 46,42. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1163(C-O), 1214(CF₂), 1814(C=O), 2877(O-CH₂), 2954, 2997(CH₂, CH₃).

1,1,3-Тригидроперфторпропилпентаноат (IIIг). Выход 25 %, $T_{\text{кип}} = 65^\circ\text{C}$ (2 мм рт. ст.), $d_4^{20} 1,3502$, $n_D^{20} 1,3860$, $MR_D 37,58$, выч 41,28. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1120(C-O), 1234(CF₂), 1823(C=O), 2886(O-CH₂), 2954, 2972(CH₂, CH₃).

Полифторалкилирование олигомеров ε-аминокапроновой кислоты ПФАХС. В трехгорлый реактор, снабженный мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружали смесь 2,5 г ($0,27 \cdot 10^{-3}$ моль) олигомера, 15 мл хлороформа и 0,6 мл (0,004 моль) триэтиламина, затем реакционную смесь охладил до 10°C и дозировали 2,18 г (0,004 моль) (1,1,5-тригидроперфторпентил) хлорсульфита ($64^\circ\text{C} / 5$ мм рт. ст., $n_D^{20} 1,3630$, $d_{20}^4 1,7830$ [2]) в 5 мл хлороформа. После окончания смешения реагентов температуру повышали до $60\text{--}65^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре 2 часа. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали и обрабатывали кипящей водой. Олигомер ОКА-IV, растворимый в кипящей воде, выделен в количестве 1,89 г (75,6 %) с $T_{\text{пл}} 225\text{--}235^\circ\text{C}$ и содержанием фтора, равным 1,09–1,56 %. Выделен побочный продукт – олигомер, нерастворимый в кипящей воде, в количестве 0,39 г (15,6 %) с $T_{\text{пл}} 220\text{--}228^\circ\text{C}$ и содержанием фтора, равным 3,09 % (продукт N- и O-полифторалкилирования).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сигэру, О. Химия органических соединений серы / О. Сигэру; пер. с япон. под ред. Е. Н. Прилежаевой. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
2. Рахимов, А. И. Новый каталитический метод синтеза полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, Р. Г. Федун, О. В. Вострикова // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74. – Вып. 5. – С. 868.

A. I. Rakhimov, A. V. Nalesnaya, O. V. Vostrikova, N. A. Rakhimova, A. S. Babushkin
REACTIONS OF CARBOXYL CONTAINING COMPOUNDS AND THEIR SALTS WITH
POLYFLUOROALKYLCHLORSULFITES
Volgograd State Technical University

Abstract. Polyfluoroalkylchlorsulfites react with sodium salts of carboxylic acids yielding the mixed anhydrides of carboxylic and polyfluoroalkylsulphurous acids, whereas carboxylic group in carboxylic acids and oligomers of ε-aminocaproic acid in the presence of triethylamine, form polyfluoroalkyl esters and by-products of the reaction: sulfur dioxide and triethylamine hydrochloride.

Keywords: carboxyl containing compounds, carboxylic acids, polyfluoroalkylchlorsulfites, polyfluoroalkyl esters, oligomers of ε-aminocaproic acid, polyfluoroalkylation.

УДК 547-318+546.183-325

А. И. Рахимов*, Е. В. Тупикин*, Н. А. Рахимова*, Р. Г. Федунюв**

СИНТЕЗ N-(О,О-ДИМЕТИЛФОСФОНО)МЕТИЛ-2-ОКСОАЗЕПАНА И ЕГО РЕАКЦИЯ С ПРЕДЕЛЬНЫМИ ОДНОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ

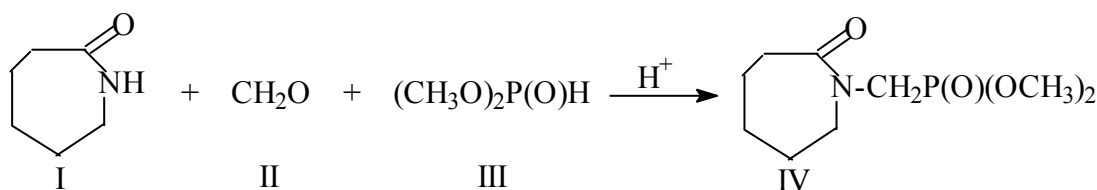
*Волгоградский государственный технический университет
 **Институт химических проблем экологии РАН (г. Волгоград)
 e-mail: organic@vstu.ru

Показано, что реакция диметилфосфита с формальдегидом и 2-оксоазепаном приводит к образованию N-(О,О-диметилфосфоно)метил-2-оксоазепана (I) в условиях кислотного катализа. Взаимодействие (I) с n-бутанолом и n-гексанолом (при температуре 210 °С и катализе бензойной кислотой) приводит к раскрытию лактамного цикла и образованию n-бутилового или n-гексилового эфиров N-(диметокси)фосфометил-ε-аминокапроновой кислоты.

Ключевые слова: диметилфосфит, формальдегид, 2-оксоазепан, N-(О,О-диметилфосфоно)метил-2-оксоазепан, кислотный катализ, бензойная кислота, лактамный цикл, эфиры N-(диметокси)фосфометил-ε-аминокапроновой кислоты, n-бутанол, n-гексанол.

Известно, что амины, альдегиды и диалкилфосфиты в щелочных средах вступают в реакцию Кабачника-Филдса с образованием аминоалкилфосфонатов [1]. Однако эта реакция неизвестна для циклических амидов, а также не изучено влияние введения диалкилфосфоно-

метильного заместителя по атому азота цикла. Авторами установлено, что 2-оксоазепан (I) реагирует с формальдегидом (II) и диметилфосфитом (III) в условиях кислотного катализа с образованием N-(О,О-диметилфосфоно)метил-2-оксоазепана (IV):



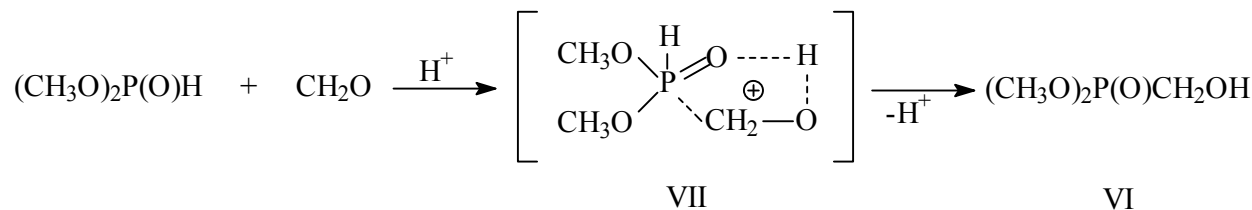
Реакцию проводят при эквимолярном соотношении реагентов в водной среде в присутствии каталитических количеств серной кислоты при температуре 60 °С в течение двух часов. Выход продукта реакции составляет 75–80 % от теории. Структура (IV) доказана ИК-, ПМР-спектральным анализом. В ИК-спектрах наблюдаются следующие характерные полосы поглощения: $\nu_{C=O} = 1618 \text{ см}^{-1}$ (амид I; в исходном (I) – 1660 см^{-1}), амид II – 1486 см^{-1} , $\nu_{P=O} = 1320 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{P-O-CH_3} = 1186 \text{ см}^{-1}$.

В ПМР-спектре (в D₂O) присутствуют протоны следующих групп: δ, м.д.: 3,34д (ОСН₃), 3,69т (СН₂-Р), и сигналы протонов ε-лактамного цикла: 2,36т (СН₂С(О)-), 3,20с (-СН₂Н-), 1,57м (β-СН₂), 1,29м (γ-СН₂). Полученные данные сравнивались с теоретическим ПМР-спект-

ром, полученным по программе «Chemoffice Ultra 2004 v8.0». Состав вещества (IV) по содержанию азота и фосфора соответствует эмпирической формуле.

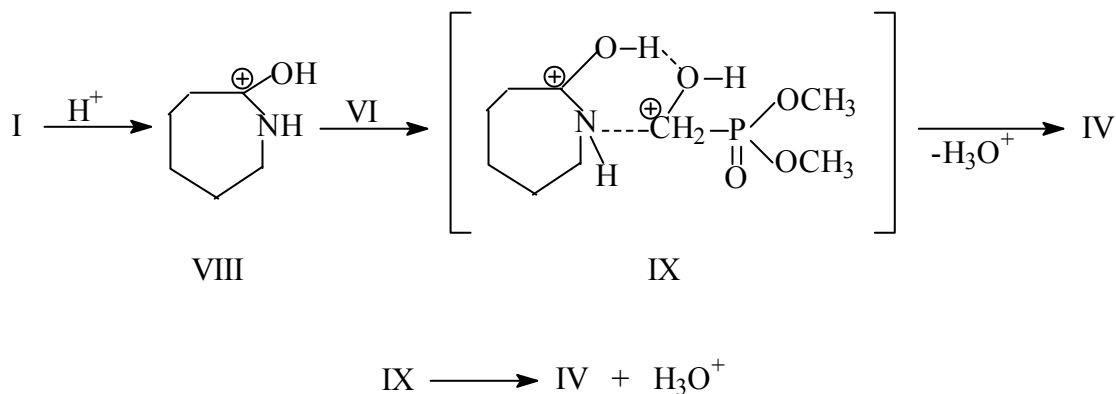
Квантово-химическим методом MNDO в параметризации Дьюара и Тиля [2] изучена электронная структура исходных, промежуточных и конечных соединений.

Наиболее вероятным маршрутом реакции, как показывают проведенные расчеты, является первоначальное образование О,О-диметилфосфометанола (VI). Причем энергетически наиболее выгодным является участие в кислотно-каталитической конденсации структуры фосфита с пентакоординированным фосфором, которая дает с (II) энергетически выгодное переходное состояние (VII):



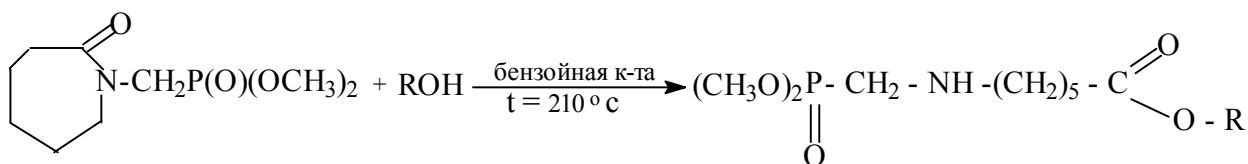
Образование переходного состояния (VII) сопровождается уменьшением полной энергии на 210,34 кДж/моль. Полная энергия фосфорсодержащего спирта (VI) снижается по сравнению с комплексом (VII) на 0,34 %.

Фосфорилированный спирт (VI) взаимодействует далее с протонированной формой циклического амида (VIII) с образованием шестичленного переходного состояния (IX):



Протонирование (I) с участием карбонильного кислорода и образование катиона (VIII), как показано в работе [3], энергетически равновероятно, как и участие азота NH-группы. Взаимодействие спирта (VI) с катионом (VIII) и образование переходного состояния (IX) сопровождается выигрышем энергии, равным 21,46 кДж/мол. Это способствует реорганизации (IX) в конечный продукт реакции (IV), протекающей с уменьшением полной энергии

на 4,4 %. Реакция раскрытия цикла N-(O,O-диметил-фосфоно)метил-2-оксоазепана, катализируемая бензойной кислотой, проводилась с *n*-бутиловым и с *n*-гексильовым спиртами. Установлено, что реакция раскрытия цикла идет при температуре 210 °С в присутствии бензойной кислоты и приводит к получению эфиров N-(диметокси)фосфонометил-ε-аминокапроновой кислоты:



где R = *n*-C₄H₉, *n*-C₆H₁₃.

Выход сложных эфиров составляет 48–50 %. Структура полученных эфиров доказана ИК-, ПМР-спектральным анализом. В ИК-спектрах наблюдаются следующие характерные полосы поглощения: $\nu_{C=O} = 1732 \text{ см}^{-1}$ для *n*-бутилового эфира и $\nu_{C=O} = 1726 \text{ см}^{-1}$ – для *n*-гексильового эфира, что соответствует валентным колебаниям сложноэфирной группы (IV). Полосы поглощения для амид I, амид II, амид III соответственно: 1642 см^{-1} , 1498 см^{-1} , 1288 см^{-1} (*n*-бутиловый эфир); 1636 см^{-1} , 1480 см^{-1} , 1288 см^{-1} (*n*-гексильовый эфир). Валентные колебания NH группы для *n*-бутилового и *n*-гексильового эфиров равны: 3300 см^{-1} и 3232 см^{-1} . В ПМР-спектре (в D₂O) присутствуют протоны следующих групп: δ , м.д.: 3,34д (OCH₃), 3,69 т (CH₂-P), 1,2–1,6м ((CH₂)₅). Полученные данные

сравнивались с теоретическим ПМР-спектром, полученным по программе «Chemoffice Ultra 2004 v8.0».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-(O,O-диметилфосфоно)метил-2-оксоазепан (IV). Спектр ЯМР ¹H соединения (IV) в D₂O записан на приборе «Mercury (Varian)» на частоте 300 МГц. ИК-спектр снят на приборе «Specord – M82».

В 30 мл дистиллированной воды добавляют 10,0 г (0,09 моль) 2-оксоазепана (I) и вводят 2,5 мл 40 %-ного формалина. Затем дозируют 8,1 мл диметилфосфита с каталитическим количеством серной кислоты (1-2 капли) при комнатной температуре. Как только температура начинает снижаться, реакционную смесь нагре-

вают до 60 °С и выдерживают 2 часа. Выделение продукта осуществляют путем удаления воды, а также примеси исходных реагентов под вакуумом 0,5 мм. рт. ст. и температуре 150 °С. Выход 15,9 г (75 %), n_D^{20} 1,4795, d_4^{20} 1,0208. Найдено, %: 5,31(N), 12,73 (P). $C_9H_{18}NPO_4$. Вычислено, %: 5,96(N), 13,2(P).

н-Бутиловый эфир N-(диметокси)фосфонометил-ε-аминокапроновой кислоты. Спектр ЯМР 1H соединения (IV) в D_2O записан на приборе «Mercury (Varian)» на частоте 300 МГц. ИК-спектр снят на приборе «Spectrum – M82». Молекулярный вес определен криоскопическим методом с использованием в качестве растворителя уксусной кислоты.

К 1г (0,0043 моль) N-(O,O-диметилфосфонометил-2-оксоазепана приливают 0,93 мл *н*-бутилового спирта (0,0043 моль) с учетом трехкратного избытка и добавляют каталитическое количество бензойной кислоты. Затем запаивают ампулу с реакционной массой (используется ампульный метод) и выдерживают при 210 °С в течение 5 часов. Выделение продукта осуществляют путем отгонки непрореагировавшего спирта и удалением примеси капролактама под вакуумом 0,5–1,0 мм. рт. ст. и температуре 160–170 °С. Полученный эфир представляет собой стеклоподобное вещество желтого цвета. Выход 0,67 г (50 %), $T_{пл} = 50$ °С. Найдено, %: 5,82(N), 10,86 (P), $C_{13}H_{28}NPO_5$. Вычислено, %: 5,3(N), 11,74(P). Мол. вес (рас-

творитель – уксусная кислота): найдено – 286; вычислено – 309.

н-Гексиловый эфир N-(диметокси)фосфонометил-ε-аминокапроновой кислоты. К 1 г (0,0043 моль) N-(O,O-диметилфосфонометил-2-оксоазепана приливают 1,62 мл *н*-гексилового спирта (0,0043 моль) с учетом трехкратного избытка и добавляют каталитическое количество бензойной кислоты. Затем запаивают ампулу с реакционной массой и выдерживают при 210 °С в течение 5 часов. Выделение продукта осуществляют путем отгонки непрореагировавшего спирта и удалением примеси капролактама под вакуумом 0,5–1,0 мм. рт. ст. и температуре 160–170 °С. Полученный эфир представляет собой стеклоподобное вещество желтого цвета. Выход 0,7г (48 %), $T_{пл} = 50$ °С. Найдено, %: 4,15(N), 9,19 (P). $C_{15}H_{32}NPO_5$. Вычислено, %: 5,3(N), 11,74(P).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Черкасов, Р. А. Реакция Кабачника-Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма / Р. А. Черкасов, В. И. Галкин // Успехи химии. – 1998. – № 10. – Т. 67. – С. 940–964.
2. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – М.: Химия, 1991. – 185 с.
3. Рахимов, А. И. Роль социальной перегруппировки в кислотнo-каталитической реакции ε-капролактама с карбоновыми кислотами / А. И. Рахимов, Н. А. Сторожакова, Х. Х. Нассер, Р. Г. Федун // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 42. – Вып. 8. – С. 1269–1270.
4. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Химия, 1963. – 592 с.

A. I. Rakhimov, E. V. Tupikin*, N. A. Rakhimova*, R. G. Fedunov***

SYNTHESIS OF N-[(O,O-DIMETHYLPHOSPHONO)METHYL]-2-OXOAZEPANE AND ITS REACTION WITH MONOATOMIC ALCOHOLS

*Volgograd State Technical University

**Institute of environmental Chemical Problems RANS, Volgograd

Abstract. It is shown, that reaction of dimethylphosphite with formaldehyde and 2-oxoazepane leads to N-[(O,O-dimethylphosphono)methyl]-2-oxoazepane (I) in the presence of the acid catalyst. The interaction of (I) with n-butanol and n-hexanol (at 210 °C, catalyst - benzoic acid) leads to the cleavage of lactam cycle and the formation of n-butyl or n-hexyl esters N-[(dimethoxy)phosphonomethyl]-ε-aminocaproic acid.

Keywords: dimethylphosphite, formaldehyde, 2-oxoazepane, N-[(O,O-dimethylphosphono)methyl]-2-oxoazepane, acid catalyst, benzoic acid, lactam cycle, ethers N-[(dimethoxyphosphono)methyl]-ε-aminocaproic acid, n-butanol, n-hexanol.

УДК 547.261 122.5

А. И. Рахимов, А. В. Налесная, Е. А. Зауэр, Р. В. Фисечко

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СОВМЕСТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ И ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ЗАМЕЩЕНИЯ ХЛОРСУЛЬФИТНОЙ ГРУППЫ В ПОЛИФТОРХЛОРСУЛЬФИТАХ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: organic@vstu.ru

Применение метода совместного определения диоксида серы и хлористого водорода для изучения кинетики замещения хлорсульфитной группы в полифторхлорсульфитах на алкокси-группу по их реакции со спиртами (бутанол-1, пентанол-1, гексанол-1; 1,1,3-тригидроперфторпропанол, 1,1,5-тригидроперфторпентанол) позволило выявить бимолекулярный механизм реакции и установить, что реакционная способность спиртов снижается в ряду бутанол-1 > пентанол-1 > гексанол-1, но повышается при переходе к полифторированным спиртам.

Ключевые слова: диоксид серы, хлористый водород, кинетика, полифторхлорсульфиты, спирты, 1-бутанол, 1-пентанол, 1-гексанол, 1,1,3-тригидроперфторпропанол, 1,1,5-тригидроперфторпентанол, циклический комплекс.

Простые полифторированные эфиры находят широкое применение в технике. Соединения данного класса в силу своих физико-химических свойств являются в большинстве своем инертными жидкостями с низкой температурой замерзания и с высокой температурой кипения. Эти свойства позволяют использовать их в качестве растворителей, жидкостей-переносчиков тепловой энергии. Полифторированные эфиры применяются также для получения технических смазок, работающих в широком интервале температур и нагрузок. Известные методы получения простых полифторированных

эфиров обладают рядом недостатков: невысокий выход, труднодоступные реагенты, специальное аппаратное оформление.

Новыми, перспективными реагентами для получения таких эфиров являются полифторалкилхлорсульфиты (ПФАХС) – мягкие реагенты для введения полифторалкильной группы в органические соединения [1–4]. В связи с этим необходимо изучить кинетику нуклеофильного замещения хлорсульфитной группы на алкокси-группу в ПФАХС1 и ПФАХС2 и выявить влияние природы заместителя в молекуле спирта на протекание реакции по схеме:



где $R_F = H(CF_2)_2$ (ПФАХС1), $H(CF_2)_4$ (ПФАХС2); $R^1 = n-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, $i-C_5H_{11}$, $n-C_6H_{13}$, $n-C_5H_{11}$

Количество выделившегося хлористого водорода и диоксида серы определяли по следующей методике: образующиеся в процессе газы из реакционной массы удаляли с осушенным воздухом, подаваемым с постоянной скоростью, и поглощали холодной дистиллированной водой. Далее полученный раствор анализировали: для определения содержания хлорид-ионов – методом осадительного потенциометрического титрования, а содержание SO_3^{2-} -ионов – методом окислительно-восстановительного титрования (иодометрия). Установлено, что выделение газов происходит одновременно и в эквимолярном количестве (рис. 1). Для простоты проведения эксперимента скорость реакции определяли по суммарному выделению газов. В этом случае выделяющийся хлористый водород и диоксид серы поглощали

раствором гидроксида натрия известной концентрации с последующим определением количества прореагировавшего гидроксида натрия методом кислото-основного потенциометрического титрования.

Методом дифференцирования кривых выделения хлористого водорода и диоксида серы (рис. 2) были определены начальные скорости реакции ПФАХС 2 с различными спиртами при температуре 30 °С.

Как и ожидалось, реакционная способность спиртов снижается в ряду: бутанол-1 > пентанол-1 > гексанол-1. Так, при 30 °С начальная скорость реакции: v_0 (бутанол-1) = 0,0249 мин⁻¹; v_0 (пентанол-1) = 0,0169 мин⁻¹; v_0 (гексанол-1) = 0,0094 мин⁻¹.

Таким образом, с увеличением углеводородной цепи начальная скорость реакции умень-

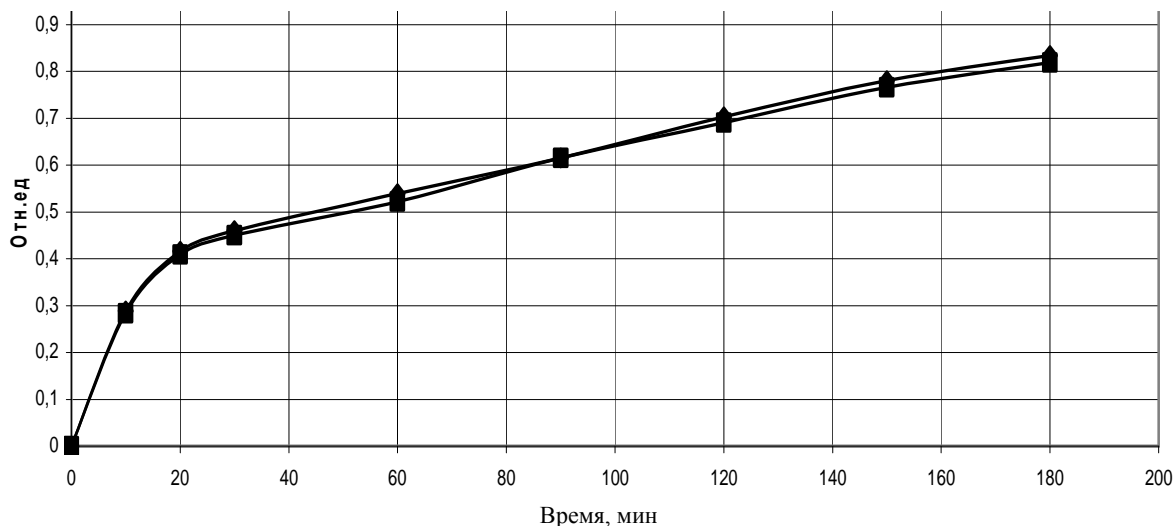


Рис. 1. Выделение хлористого водорода и диоксида серы, T= 30 °С, бутанол-1
 —◆— HCl —■— SO2

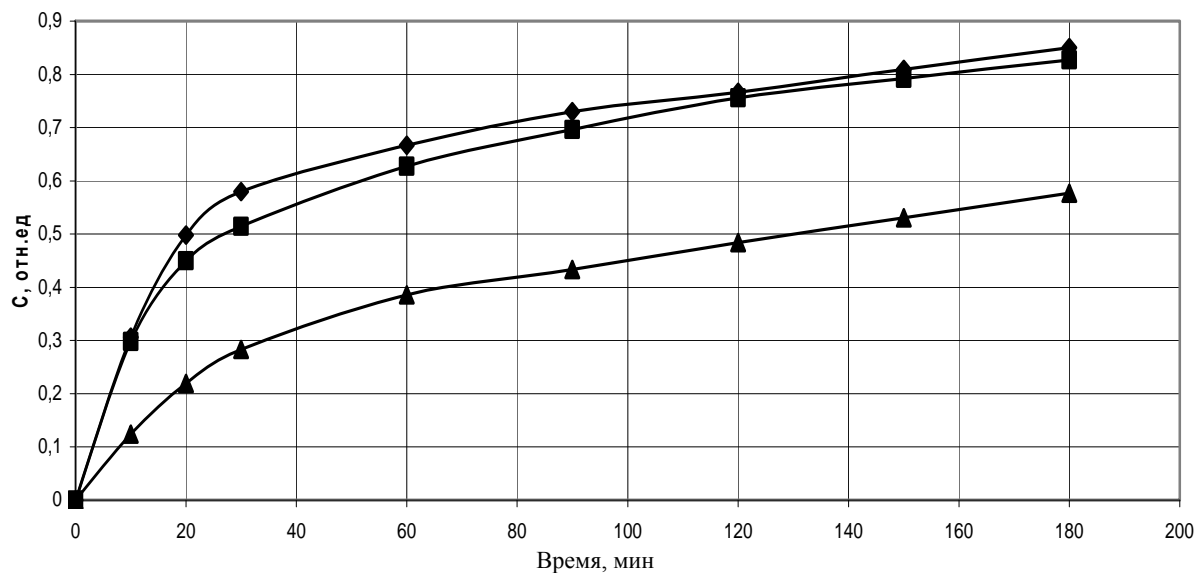


Рис. 2. Влияние природы спирта на выделение HCl и SO₂, T=30 °С:
 1 – бутанол-1, 2 – пентанол-1, 3 – гексанол-1
 —◆— 1 —■— 2 —▲— 3

шается, что подтверждает наибольшую реакционноспособность бутанола-1.

Опыты по определению влияния температуры на взаимодействие спиртов с ПФАХС ($n = 2$) представлены на рис. 3–5.

Как видно из рис. 3, в случае бутанола-1 с ростом температуры реакции от 25 до 35 °С начальная скорость реакции растет почти прямо пропорционально: $v_0(25\text{ °С}) = 0,0189\text{ мин}^{-1}$, $v_0(30\text{ °С}) = 0,0249\text{ мин}^{-1}$, $v_0(35\text{ °С}) = 0,0279\text{ мин}^{-1}$.

В случае пентанола-1 с ростом температуры реакции от 25 до 35 °С начальная скорость реакции составляет: $v_0(25\text{ °С}) = 0,014\text{ мин}^{-1}$, $v_0(30\text{ °С}) = 0,0169\text{ мин}^{-1}$, $v_0(35\text{ °С}) = 0,0234\text{ мин}^{-1}$.

Для гексанола-1 скорость реакции в зависимости от температуры растет не так быстро $v_0(25\text{ °С}) = 0,0087\text{ мин}^{-1}$, $v_0(30\text{ °С}) = 0,0094\text{ мин}^{-1}$, $v_0(35\text{ °С}) = 0,0101\text{ мин}^{-1}$.

Для сравнения было проведено исследование влияния длины полифторированной цепи ПФАХС на скорость выделения хлористого водорода и диоксида серы. Обнаружено, что скорость реакции при переходе от ПФАХС2 к ПФАХС1 возрастает ввиду большей его реакционноспособности. При 30 °С v_0 (ПФАХС1) = 0,0326 мин⁻¹; v_0 (ПФАХС2) = 0,0249 мин⁻¹. Аналогичная зависимость наблюдается для пентанола-1: при 30 °С v_0 (ПФАХС1) = 0,0235 мин⁻¹;

v_0 (ПФАХС2) = 0,0169 мин⁻¹; для гексанола-1:
 v_0 (ПФАХС1) = 0,0128 мин⁻¹; v_0 (ПФАХС2) =
 = 0,0101 мин⁻¹.

Для выявления влияния перфторуглеродной
 цепи (рис. 4) в полифторированных спиртах на

кинетику процесса взаимодействия с ПФАХС
 также были проведены кинетические исследо-
 вания.

Реакцию проводили в присутствии диме-
 тилформаида со спиртами ПФС-1 и ПФС-2:



где $R_f^1 = CF_2CF_2H$ (ПФС-1), $(CF_2CF_2)_2H$ (ПФС-2)

При переходе от спирта ПФС-2 к ПФС-1
 начальная скорость несколько возрастает:
 v_0 (ПФС-1) = 0,03 мин⁻¹; v_0 (ПФС-2) = 0,023 мин⁻¹,
 что доказывает большую реакционную способ-
 ность ПФС-1. ПФАХС реагирует с ПФС по
 сравнению с алифатическими спиртами с боль-

шей скоростью. Так, начальная скорость выде-
 ления хлористого водорода и диоксида серы для
 пентанола-1 при 30 °С составляет 0,0169 мин⁻¹,
 а для 1,1,5-тригидроперфторпентанола (ПФС-2)
 начальная скорость реакции равна 0,023 мин⁻¹
 (рис. 5).

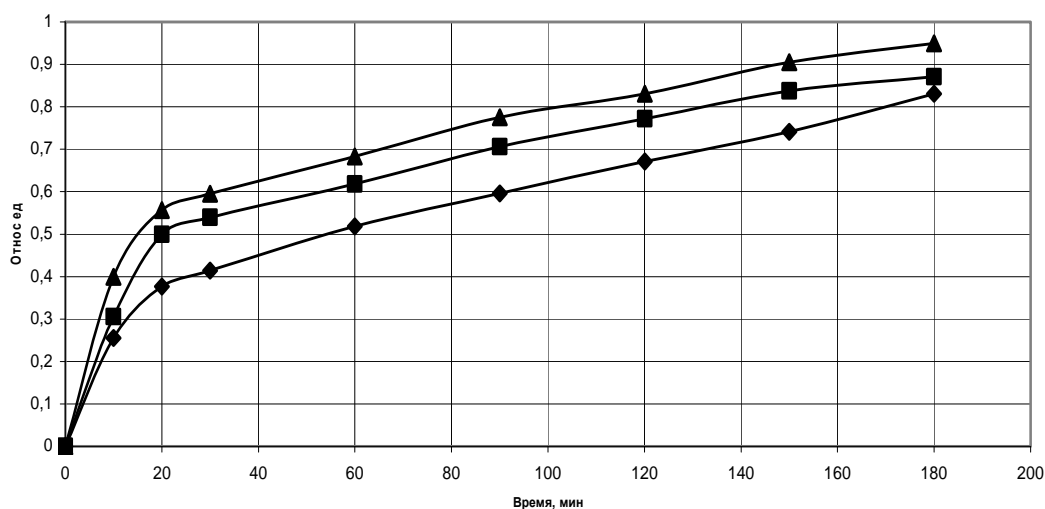


Рис. 3. Влияние температуры на выделение HCl и SO₂ для бутанола-1:

1 – T=25 °C, 2 – T=30 °C, 3 – T=35 °C

◆ — 1 —■— 2 —▲— 3

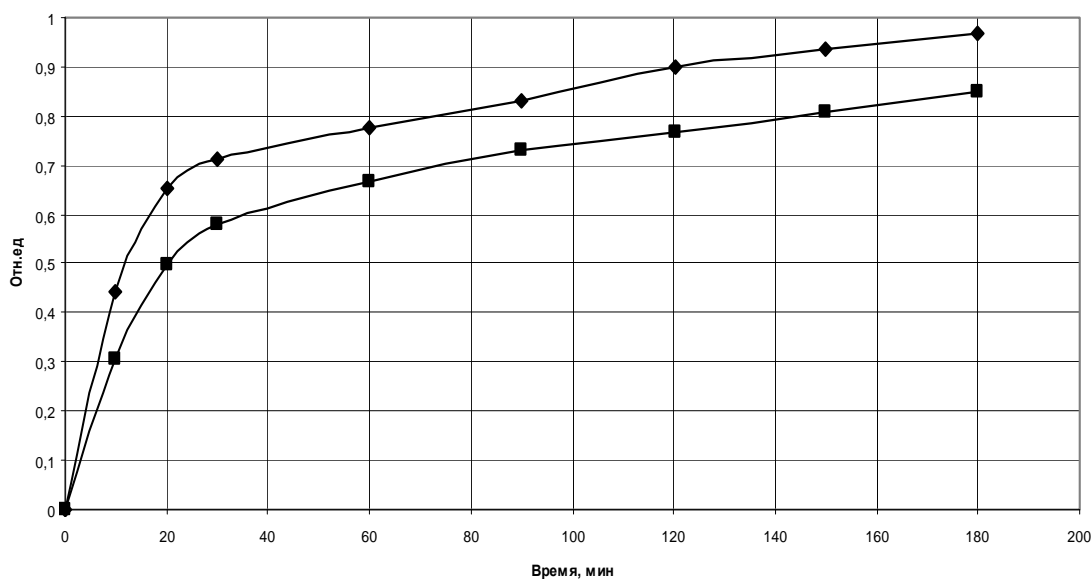


Рис. 4. Влияние природы ПФАХС на выделение HCl и SO₂:

1 – ПФАХС1, 2 – ПФАХС2

◆ — 1 —■— 2

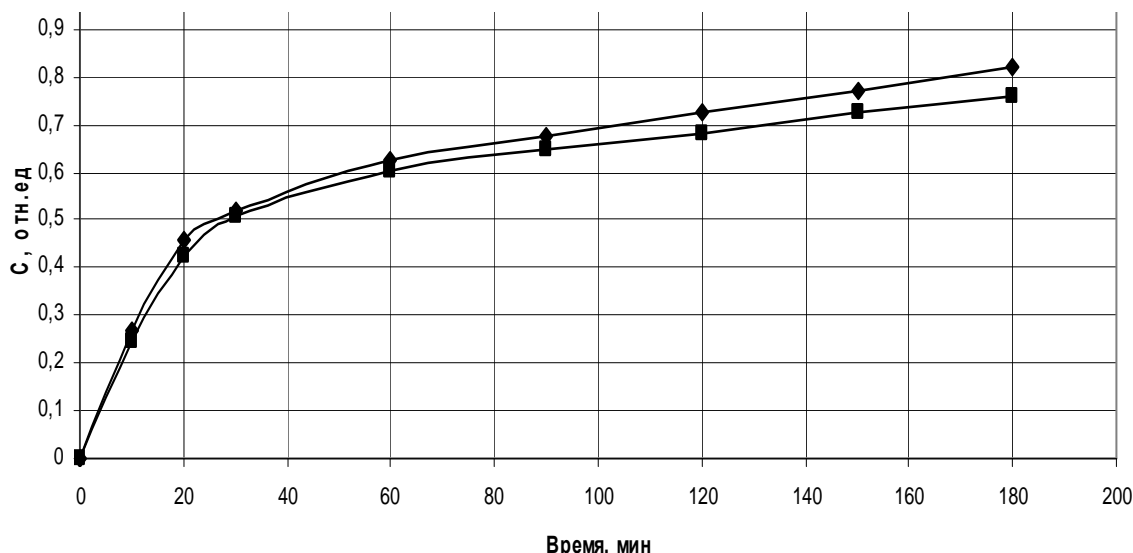


Рис. 5. Влияние природы спирта на выделение HCl и SO₂, T=30 °C:

1 – ПФС-2, 2 – пентанол-1
 —◆— 1 —■— 2

Повышение скорости реакции ПФАХС с полифторированными спиртами, по сравнению с использованием алифатических спиртов, можно объяснить тем, что ПФС обладают большей кислотностью и большей полярностью связи О-Н вследствие сильного электроноакцепторного эффекта атомов фтора. В связи с этим полифторированные спирты образуют с амидами ассоциаты с участием гидроксильной группы более прочные, чем аналогичные нефторированные спирты, поэтому образование комплекса спирт – ДМФА – ПФАХС является более стабильным и энергетически выгодным.

На основании математической обработки кинетических кривых получен порядок реакции, близкий к двум. Данные расчетов приведены в таблице: энергия активации возрастает при переходе от ПФС-1 к другим спиртам; константа скорости реакции для этого спирта с ПФАХС значительно выше, чем для незамещенных спиртов.

**Кинетические параметры
 реакции алифатических спиртов с ПФАХС2**

Параметр		Бутанол-1	Петанол-1	Гексанол-1	ПФС-1
k·10 ⁻³ , моль/л·с	25 °C	0,06	0,04	0,03	0,09
	30 °C	0,21	0,18	0,14	0,30
	35 °C	0,33	0,25	0,21	0,41
E _a , ккал/моль		31,0	32,2	33,0	25,4
n		1,87	1,69	2,01	1,50

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Новый каталитический метод синтеза полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, Р. Г. Федунов, О. В. Вострикова // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74. – Вып. 5. – С. 868.
2. Рахимов, А. И. Реакция полифторалкилхлорсульфитов с бензиловыми спиртами / А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко // Журнал общей химии. – 2007. – Т. 77. – Вып. 10. – С. 1750.
3. Рахимов, А. И. Синтез аллиловых эфиров полифторированных спиртов / А. И. Рахимов, Е. В. Шурубцова, Н. А. Сторожакова // Журнал общей химии. – 2007. – Вып. 2. – С. 345.
4. Рахимов, А. И. Новый метод синтеза полифторалкилциклогексильных эфиров / А. И. Рахимов, Р. В. Фисечко // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78. – Вып. 2. – С. 338.

A. I. Rakhimov, A. V. Nalesnaya, E. A. Zauer, R.V. Fisechko

APPLICATION OF JOINT DEFINITION OF SULFUR DIOXIDE AND HYDROGEN CHLORIDE METHOD FOR KINETIC STUDY OF CHLOROSULFITE - GROUP SUBSTITUTION IN POLYFLUOROALKYLCHLORSULFITES

Volgograd State Technical University

Abstract. The application of the joint definition sulfur dioxide and hydrogen chloride method, for kinetic study of chlorosulfite - group substitution in polyfluoroalkylchlorosulfites (reaction with 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1,1,3-trihydroperfluoropropanol, 1,1,5-trihydroperfluoropentanol). Bimolecular mechanism of the reaction, including the formation of intermediate cyclic complex compound is proposed.

Keywords: sulfur dioxide, hydrogen chloride, kinetic study, polyfluoroalkylchlorosulfites, alcohols, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1,1,3-trihydroperfluoropropanol, 1,1,5-trihydroperfluoropentanol, cyclic complex.

УДК 547.518+547.446

*Г. М. Бутов**, *С. В. Дьяконов**, *Г. Ю. Паришин**, *В. М. Мохов*****СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 3-ХЛОРАДАМАНТ-1-ИЛАЛКИЛКЕТОНОВ****Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ****Волгоградский государственный технический университет*E-mail: butov@volpi.ru

В работе описан способ получения труднодоступных 3-хлорадамант-1-илалкилкетон, заключающийся во взаимодействии 1,3-дегидроадамантана с хлорангидридами карбоновых кислот. Реакция проводилась при 2–4-кратном мольном избытке хлорангидрида в растворе диэтилового эфира в течение 1 часа при температуре 30–35 °С. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены ЯМР ¹H- и масс-спектрометрией.

Ключевые слова: 3-хлорадамант-1-илалкилкетон, 1,3-дегидроадамантан, ЯМР ¹H- и масс-спектрометрия.

3-Хлорадамант-1-илалкилкетон, как соединения, содержащие различные функциональные заместители – галоген и карбонильную группу, являются веществами, перспективными в отношении биологической активности, а также представляют интерес в качестве синтонов в синтезе различных 1,3-дизамещенных производных адамантана.

Ранее было изучено взаимодействие 1,3-дегидроадамантана (1,3-ДГА) с некоторыми производными карбоновых кислот, содержащих атом галогена у α -углеродного атома [1–3]. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с соединениями, содержащими атом галогена у атома углерода карбонильной группы, мало изучено. Известна реакция 1,3-дегидроадамантана с хлорангидридом уксусной кислоты [4]. Показано, что взаимодействие протекает с разрывом связи C–Cl хлорангидрида. Очевидно, взаимодействие 1,3-дегидроадамантана с хлорангидридами по связи C–Cl становится возможным благодаря значительной подвижности галогена в хлорангидридах карбоновых кислот. С другой стороны, известно, что хлорангидриды являются сильными СН-кислотами [5], поэтому конкурирующая реакция 1,3-ДГА, протекающая с разрывом связи C–H хлорангидрида, также становится вероятной. При этом подвижность атома галогена, по-видимому, значительно превышает подвижность протона исходного хлорангидрида, что определяет направленность процесса.

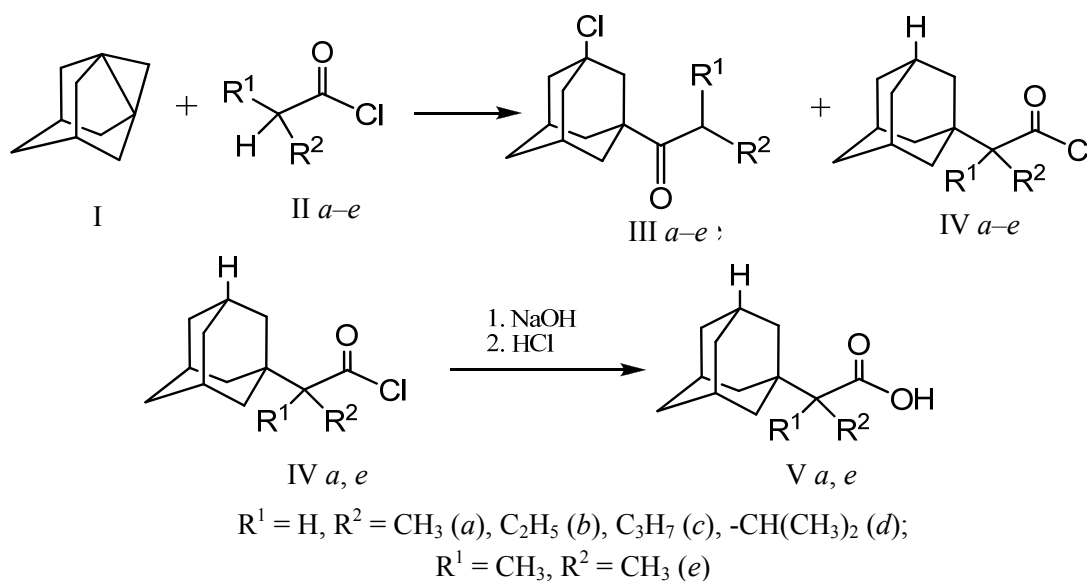
В качестве исходных реагентов были использованы хлорангидриды пропионовой, масляной, изомасляной, валериановой и изовалериановой кислот. Реакция данных хлорангид-

ридов с 1,3-ДГА проводилась при 2–4-кратном мольном избытке хлорангидридов в растворе диэтилового эфира в течение 1 часа при температуре 30–35 °С.

По окончании реакции легкокипящие компоненты реакционной смеси удалялись перегонкой, остаток промывался 10 %-ным водным раствором NaOH. Целевые продукты выделялись из органического слоя перегонкой в вакууме. Полученные 3-хлорадамант-1-илалкилкетон представляли собой вязкие бесцветные жидкости со слабым специфическим запахом.

В некоторых случаях из щелочного слоя при его подкислении раствором соляной кислоты были выделены продукты побочного взаимодействия 1,3-ДГА с хлорангидридами по связи C–H α -углеродного атома – соответствующие хлорангидриды адамантаналканкарбоновых кислот (IVa,e), которые после обработки водным раствором щелочи были превращены в соответствующие кислоты (Va,e). Структура данных соединений подтверждена методом ИК-спектроскопии. Так, в ИК-спектрах соединений (Va,e) присутствуют сигналы в области 2900, 2852 см⁻¹, свидетельствующие о наличии в структуре молекулы OH-группы. В других случаях также наблюдалось образование адамантилированных кислот, но их количество оказалось недостаточным для их надежной идентификации.

Выход целевых 3-хлорадамант-1-илалкилкетон после выделения составил 61–82 %. Выходы побочных адамантилалканкарбоновых кислот (IVa,e) были незначительны и составляли не более 10 % от масс соответствующих 3-хлорадамантил-1-алкилкетон:



Состав и строение синтезированных соединений подтверждены ЯМР 1H -спектроскопией и масс-спектрометрией. В ЯМР 1H -спектрах характерными являются сигналы протонов у α -углеродного атома и отсутствие сигналов протона карбоксильной группы. Характер сигналов адамантового фрагмента соответствует 1,3-дизамещению. В масс-спектре соединения (IIIa) наблюдается сигнал с m/z 169, соответствующий 3-хлорадамантильному иону, и характерный пик с m/z 133, соответствующий дизамещенному фрагменту адамантана.

Наиболее удобно проведение реакции при комнатной или пониженной температуре, что снижает выход побочных хлорангидридов адамантаналканкарбоновых кислот. Целесообразно использовать 2–4-кратный избыток хлорангидрида, так как при эквимольном соотношении реагентов наблюдалось образование значительных количеств ди- и полиадамантанов как продуктов побочных превращений 1,3-ДГА. Достаточной продолжительностью процесса является 1 час, увеличение времени реакции нецелесообразно в связи с полной конверсией 1,3-дегидроадамантана.

Состав и строение синтезированных веществ подтверждены ЯМР 1H -спектроскопией, масс-спектрометрией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-Хлорадамантил-1-ил-этилкетон (IIIa). К 8,27 г (0,089 моль) хлорангидрида пропионовой кислоты в атмосфере сухого азота при комнатной температуре прикапывают раствор 3 г (0,022 моль) свежевозогнанного 1,3-ДГА в 20 мл

абсолютного диэтилового эфира, реакционную смесь выдерживают при температуре 30–35 °С в течение 1 часа. Легкокипящие компоненты реакционной смеси удалялись перегонкой, остаток промывался 10 %-ным водным раствором NaOH. Целевой продукт выделен из органического слоя перегонкой в вакууме и получено 4,06 г (0,0179 моль) 3-хлорадамантил-1-ил-этилкетона. Выход 79 %, $T_{кип}$ 161 °С / 6 мм рт ст. Масс-спектр, m/z , I %: 227 (8 %, $[M]^+$), 191 (3 %, $[M-Cl]^+$), 169 (55 %, $[AdCl]^+$), 133 (22 %, $[1,3-Ad]^+$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0,92 т (3H, CH_3), 1,55–1,7 м (10H, Ad), 2,15 с (2H, Ad), 2,5 кв (2H, CH_2).

3-Хлорадамантил-1-ил-пропилкетон (IIIb). Аналогично соединению (Ia), к 10,00 г (0,093 моль) хлорангидрида масляной кислоты прибавляют 3,2 г (0,024 моль) свежевозогнанного 1,3-ДГА, температура 30–35 °С, время 1 час; получено 4,72 г (0,02 моль) 3-хлорадамантил-1-ил-пропилкетона. Выход 82 %, $T_{кип}$ 163 °С / 4 мм рт ст. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0,85 т (3H, CH_3), 1,5–1,75 м (12H, CH_2), 2,1 с (4H, 2CH:Ad, CH_2), 2,45 т (2H, CH_2CO).

3-Хлорадамантил-1-ил-бутилкетон (IIIc). Аналогично соединению (Ia), к 10,00 г (0,093 моль) хлорангидрида валериановой кислоты прибавляют 3,0 г (0,022 моль) свежевозогнанного 1,3-ДГА, температура 30–35 °С, время 1 час, получено 3,48 г (0,014 моль) 3-хлорадамантил-1-ил-бутилкетона. Выход 61 %, $T_{кип}$ = 182 °С / 7 мм рт ст. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0,95 т (3H, CH_3), 1,4 с (2H, CH_2), 1,6–1,8 м (12H, CH_2 , Ad), 2,1 с (4H, 2CH:Ad, CH_2), 2,31 т (2H, CH_2CO).

3-Хлорадамант-1-ил-изобутилкетон (Шд). Аналогично соединению (Ia), к 10,5 г (0,087 моль) хлорангидрида изовалериановой кислоты прибавляют 3,38 г (0,025 моль) свежеевозогнанного 1,3-ДГА, температура 30–35 °С, время 1 час; получено 5,0 г (0,02 моль) 3-хлорадамант-1-ил-изобутилкетона. Выход 78 %, $T_{\text{кип}}$ 149–150 °С / 1 мм рт ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,85 с (6H, 2CH₃), 1,55–1,75 м (8H, Ad), 2,05 с (4H, Ad), 2,1 с (2H, Ad), 2,25 м (1H, CH), 2,35 с (2H, CH₂).

3-Хлорадамант-1-ил-изопропилкетон (Ше). Аналогично соединению (Ia), к 7,50 г (0,07 моль) хлорангидрида изомасляной кислоты прибавляют 3,9 г (0,029 моль) свежеевозогнанного 1,3-ДГА, температура 30–35 °С, время 1 час; получено 5,5 г (0,023 моль) 3-хлорадамант-1-ил-изопропилкетона. Выход 78,6 %, $T_{\text{кип}}$ 172 °С / 6 мм рт ст. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,1 с (6H, 2CH₃), 1,6–1,76 м (8H, Ad), 1,98 с (4H, Ad), 2,3 с (2H, Ad), 3,2 м (1H, CH).

Спектры ЯМР ^1H полученных соединений записаны на приборах “Varian Mercury-300” (рабочая частота 300 МГц) и “Bruker DAX-500” (рабочая частота 500 МГц). В качестве растворителя использовался четыреххлористый углерод, в качестве внутреннего стандарта – ГМДС или ТМС. Хроматомасс-спектрофотометр «HEWLETT-PACKARD GC 5890 SERIES II/MSD 5972 SERIES», ионизирующее напряжение – 70 эВ.

Разработан новый одностадийный способ получения труднодоступных 3-хлорадамант-1-илал-килкетонов, позволяющий получать соединения заявляемой структурной формулы с высокими выходами. Структура полученных соединений подтверждена ЯМР ^1H -спектроскопией, масс-спектрометрией и элементным анализом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с эфирами α -галогенкарбоновых кислот // Г. М. Бутов, В. М. Мохов, С. В. Дьяконов / Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5(31)/ ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 30–34. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов).
2. Пат. №2301796, С07С 67/30, 69/635. Г. М. Бутов, В. М. Мохов, С. В. Дьяконов. Способ получения 3-галоген-1-(этоксикарбонил)-алкиладамантанов. Заявлено 17.04.2006 Оpubл. 27.06.2007 Бюл. № 18.
3. Бутов, Г. М. Взаимодействие 1,3-дегидроадамантиана с N,N-диалкиламидами α -бромалканкарбоновых кислот // Г. М. Бутов, В. М. Мохов, С. В. Дьяконов / Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1(39) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 33–35. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов).
4. Петров, К. А. Тетрацикло[3.3.1.1.3,7.01,3]декан в реакциях с некоторыми ацил- и цианосодержащими реагентами // К. А. Петров, В. Н. Репин, В. Д. Сорокин / Журнал органической химии. – 1992. – Т. 28. – Вып. 1. – С. 129–132.
5. Гордон, А. Спутник химика/ А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 520 с.

*G. M. Butov, S. V. Dyakonov, G. U. Parshin, V. M. Mohov **

A METHOD OF THE SYNTHESIS OF 3-CHLOROADAMANT-1-YLALKYLKETONES

** Volgograd State Technical University
Volzhsky Polytechnical Institute (filial of VSTU)*

Abstract. The present paper relates to a method of the synthesis of 3-chloroadamant-1-ylalkylketones, which are difficult to obtain by common methods. In particular, such method includes incorporation of 1,3-dehydroadamantane with acyl chlorides of carboxylic acids. The amount of chloroanhydride is 2-4 times by mol, relative to the amount of 1,3-dehydroadamantane. The reaction solvent is diethyl ether. The reaction time is 1 hour. The reaction temperature is 30–35 °С. Structure of the target compounds is proved by the NMR ^1H -spectroscopy and mass-spectrometry.

Keywords: 3-Chloroadamant-1-ylalkylketones, 1,3-dehydroadamantane, NMR ^1H -spectroscopy and mass-spectrometry.

УДК 547.1'17.057

И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, М. Б. Навроцкий, Е. А. Потаенкова, С. А. Гуцол

СИНТЕЗ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ
ДЛЯ ПОЛИИМИДОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: phanchem@vstu.ru

Получены новые несимметричные бициклические диамины – перспективные мономеры для синтеза полиимидов с комплексом улучшенных эксплуатационных характеристик. Структура полученных соединений подтверждена методами ЯМР- и масс-спектрологии.

Ключевые слова: циклопентадиен, бициклические амины, реакция Дильса-Альдера, сплав Ренея.

Бициклические диамины представляют значительный интерес как мономеры для синтеза поликонденсационных полимеров. С одной стороны, их можно рассматривать как альтернативу более дорогостоящим адамантансодержащим диаминам, которые применяются для синтеза полиимидов с повышенной гидролитической устойчивостью. С другой – пленки, полученные из бициклических полиимидов, являются перспективными тонкопленочными транзисторами, которые используются в жидкокристаллических дисплеях [1].

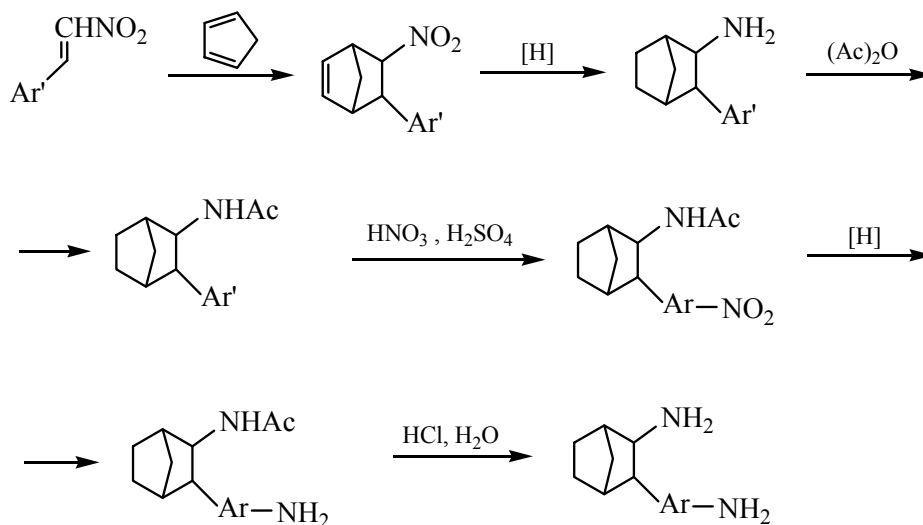
Ранее на основе 2-амино-3-(3-аминофенил)-бицикло[2.2.1]гептана и 2-амино-3-(4-аминофенил)бицикло[2.2.1]гептана синтезированы новые (со)полиимиды, превосходящие по своим термическим свойствам аналогичные адамантансодержащие полимеры [2, 3].

Дальнейшую модификацию структуры бициклических диаминов целесообразно проводить по нескольким направлениям: варьированием природы ароматического фрагмента, в частности, заменяя фениленовое кольцо на нафтилен или антраценилен, а также путем модификации алициклического фрагмента через введение гибких алифатических мостиков

между бициклическим каркасом и аминогруппой. Введение в структуру бициклического диамина объемных ароматических фрагментов, с высокой вероятностью, должно способствовать повышению термостойкости получаемых полимеров. Введение метиленовых групп, разделяющих бициклический каркас и аминогруппу, вероятно, будет способствовать повышению молекулярной массы получаемых полимеров (за счет снижения стерических препятствий протеканию реакции поликонденсации), равно как и их гидролитической устойчивости (вследствие экранирования имидных циклов гидрофобным каркасным фрагментом), и растворимости получаемых полиимидов.

В связи с этим целью данной работы являлся направленный синтез новых бициклических диаминов, содержащих различные ароматические фрагменты и метиленовые группы, разделяющие бициклический каркас и аминогруппу, – перспективных мономеров для поликонденсации.

Синтез бициклических диаминов, содержащих нафталиновый и антраценовый фрагмент, был выполнен по следующей схеме:



где Ar' – 1-нафтил, 9-антраценил; Ar – 1,4-нафтилен, 9,10-антрацинилен.

Е-1-(1-Нафтил)-2-нитроэтен и Е-1-(9-антраценил)-2-нитроэтен были получены с использованием нитроальдольного синтеза Генри с последующей дегидратацией полученных нитроспиртов [4].

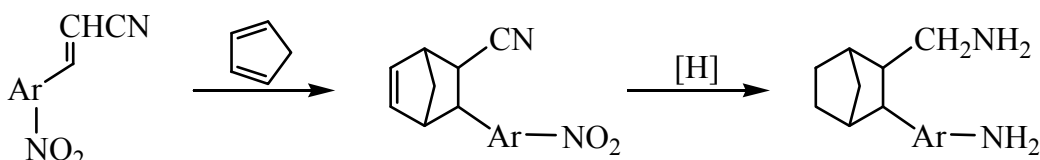
Е-3-(1-Нафтил)-2-нитробицикло[2.2.1]гептен-5 был получен по реакции Дильса-Альдера между Е-1-(1-нафтил)-2-нитроэтенем и циклопентадиеном в метилхлориде [5]. В то же время взаимодействие циклопентадиена с Е-1-(9-антраценил)-2-нитроэтенем в аналогичных условиях не позволило получить Е-3-(9-антраценил)-2-нитробицикло[2.2.1]гептен-5. Проведение этой реакции в более жестких условиях также не привело к желаемому результату, что, вероятно, объясняется стерическим эффектом антраценового ядра, а также слабо выраженным элект-

троноакцепторным влиянием последнего.

2-Амино-3-(1-нафтил)бицикло[2.2.1]гептан был получен восстановлением Е-3-(1-нафтил)-2-нитробицикло[2.2.1]гептена-5 с выходом 60 %. Восстановление проводили разработанным ранее способом: сплавом Ренея в щелочном растворе водного тетрагидрофурана [6].

Следующие стадии включают ацилирование NH_2 -группы, нитрование ароматического фрагмента смесью HNO_3 и H_2SO_4 , восстановление NO_2 -группы Fe в кислой среде и кислотный гидролиз ацетамида с последующим выделением 2-амино-3-(4-амино-1-нафтил)бицикло[2.2.1]гептана.

Синтез бициклических диаминов, в которых NH_2 -группа и бициклический каркас разделены CH_2 -группой, проводили по следующей схеме:



где Ar – 1,3-фенилен, 1,4-фенилен.

Синтез Е-3-(4-нитрофенил)акрилонитрила и Е-3-(3-нитрофенил)акрилонитрила проводили по реакции Меервейна между акрилонитрилом и хлоридами 4-нитрофенилдиазония и 3-нитрофенилдиазония [7] с последующим дегидрогалогенированием полученных 2-хлоро-3-(4-нитрофенил)пропаннитрила и 2-хлоро-3-(3-нитрофенил)пропаннитрила [8].

Для получения искомым бициклических диаминов из 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбонитрила и 3-(3-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбонитрила использовали вышеуказанный метод прямого восстановления сплавом Ренея.

Структура полученных соединений подтверждена методами ЯМР- и масс-спектрокопии.

В результате были получены новые несимметричные диамины, являющиеся перспективными мономерами для синтеза полиимидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Varian Mercury-300 ВВ», внутренний стандарт – ГМДС. Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе «Saturn 2100 T/G C3900» («Varian»). Температура плавления полученных веществ определялась на приборе

«MelTemp 3.0» при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Е-1-(1-нафтил)-2-нитроэтен. В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 6,8 мл (7,8 г; 0,05 моль) 1-нафталинкарбальдегида, 2,7 мл (3,1 г; 0,05 моль) MeNO_2 и 30 мл MeOH . Охлаждают раствор до $-10\text{ }^\circ\text{C}$, после чего прикапывают раствор 2,1 г (0,052 моль) NaOH в 4,9 мл воды при температуре реакционной массы $-5 \div 10\text{ }^\circ\text{C}$. В процессе прикапывания раствора щелочи выделяется желтый осадок. После выдерживания реакционной массы при той же температуре 2,5 ч к ней прикапывают 50 мл охлажденной воды. Затем образовавшуюся суспензию при перемешивании по каплям добавляют к 75 мл 5 н раствора HCl . Выпавший ярко-желтый осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из 80 мл EtOH . Выход 5,1 г (51 %); $T_{\text{пл}} = 64\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$.

Е-1-(9-антраценил)-2-нитроэтен. В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 10,3 г (0,05 моль) 9-антраценкарбальдегида и растворяют в 250 мл MeOH при нагревании на водяной бане. Полученный раствор при перемешивании охлаждают до $-5\text{ }^\circ\text{C}$.

При этом 9-антраценкарбальдегид выделяется в виде мелкокристаллического осадка. Затем приливают 5,5 мл (6,1 г; 0,1 моль) MeNO_2 , после чего прикапывают раствор 2,1 г (0,052 моль) NaOH в 4,9 мл воды при температуре реакционной смеси -5 ± 0 °С. После этого реакцию массу выдерживают в течение 3 ч при той же температуре и при перемешивании по каплям добавляют в 75 мл 5 н раствора HCl . Выпавший красный осадок отфильтровывают, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из 170 мл ацетона. Выход 5,4 г (43 %); $T_{\text{пл}} = 162\text{--}164$ °С.

Е-3-(1-нафтил)-2-нитробицикло[2.2.1]гептен-5. В круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 19,9 г (0,1 моль) Е-1-(1-нафтил)-2-нитроэтена и растворяют в 40 мл CH_2Cl_2 . После растворения добавляют 33 мл (26,4 г; 0,4 моль) свежеперегнанного циклопентадиена и кипятят реакцию массу в течение 15 ч, растворитель упаривают, остаток кристаллизуют из Et_2O и затем из 50 мл EtOH . Выход 14,6 г (55 %). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7,67–7,46 (м., 3H, $\text{C}^{6,7,8}\text{H}$ (аром.)), 7,33–7,12 (м., 4H, $\text{C}^{2,3,4,5}\text{H}$ (аром.)), 6,52–6,49 (м., 1H, C^2H (биц.)), 5,89 (уш. с., 1H, C^5H (биц.)), 5,00 (т., $J = 4,1$ Гц, 1H, C^6H (биц.)), 3,87 (уш. с., 1H, C^3H (биц.)), 3,38 (с., 1H, C^1H (биц.)), 2,29 (с., 1H, C^4H (биц.)), 1,70 (д., $J = 9,6$ Гц, 1H, C^7H (биц.)), 1,49 (д., $J = 9,4$ Гц, 1H, C^7H (биц.)).

2-Амино-3-(1-нафтил)бицикло[2.2.1]гептан.

В трехгорлую колбу объемом 1 л, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещают 14 г (0,053 моль) Е-3-(1-нафтил)-2-нитробицикло[2.2.1]гептена-5 и растворяют в 276 мл ТГФ, добавляют 18,4 г (0,276 моль) KOH (84 %) и 276 мл воды (соотношение ТГФ : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; $\text{C}_{\text{KOH}} = 0,5$ моль/л). Порциями присыпают 75,6 г (1,4 г-атом Al) Ni/Al -сплава (Ni-Al 50/50) в течение 3 ч, поддерживая умеренное газовыделение. Затем кипятят реакцию массу 3 ч, фильтруют горячей, осадок промывают ТГФ. От фильтрата отделяют органическую фазу и упаривают. Водный слой экстрагируют PhMe (3×100 мл). Остаток после упаривания органического слоя смешивают с толуольным раствором, промывают водой и экстрагируют раствором H_2SO_4 (1:3) (3×120 мл). Водный слой доводят до сильно щелочной реакции прибавлением 40 % водного раствора NaOH . Выпавший продукт экстрагируют PhMe (3×100 мл), сушат KOH . Упарива-

ют PhMe и перегоняют остаток в вакууме; $T_{\text{кип}} = 177\text{--}178$ °С (532 Па). Выход 7,5 г (60 %). Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн.}}$): 239 (5 %); 238 (35 %); 237 (M^+ , 100 %); 236 (14 %); 220 (23 %); 208 (26 %); 165 (21 %); 141 (15 %); 95 (17 %); 56 (23 %).

N-[3-(1-Нафтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]ацетамид. В круглодонную колбу объемом 150 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 7,5 г (0,032 моль) 2-амино-3-(1-нафтил)бицикло[2.2.1]гептана, растворяют в 20 мл (21,6 г; 0,21 моль) As_2O_3 , кипятят реакцию массу 4 ч и при перемешивании прикапывают к 200 мл воды. Выпавшие светло-коричневые кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 20 мл EtOH . Выход 8 г (90 %); $T_{\text{пл}} = 150\text{--}151$ °С.

N-[3-(4-Нитро-1-нафтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]ацетамид. В трехгорлую колбу объемом 50 мл, снабженную мешалкой и термометром, заливают 10 мл концентрированной HNO_3 (65 %) и 10 мл концентрированной H_2SO_4 (94 %), охлаждают до $+5$ °С. В течение 1,5 ч присыпают 1,6 г (0,006 моль) $\text{N-[3-(1-нафтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]ацетамида}$ при температуре реакционной массы $+5 \pm 10$ °С, выдерживают при данной температуре 1 ч, выливают в 200 мл льда. При этом выпадает светло-желтый продукт, который отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции. Перекристаллизовывают из 55 мл EtOH . Выход 0,9 г (50 %).

2-Амино-3-(4-амино-1-нафтил)бицикло[2.2.1]гептан. В трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной мешалкой и обратным холодильником, растворяют 1 г (0,0031 моль) $\text{N-[3-(4-нитро-1-нафтил)бицикло[2.2.1]гепт-2-ил]ацетамида}$ в 50 мл EtOH и добавляют 0,03 мл (0,00036 моль) раствора HCl (36 %). Нагревают реакцию массу до кипения, присыпают 0,5 г (0,0094 г-атом) железных опилок двумя порциями с интервалом 10 минут и кипятят в течение 4 ч, приливают раствор 0,03 г (0,00072 моль) NaOH в 1 мл EtOH , фильтруют, промывают Fe_2O_3 горячим EtOH и упаривают. Остаток заливают 100 мл раствора HCl (1:2) и кипятят в течение 20 ч. Приливают 40 %-ный раствор NaOH до сильно щелочной реакции, выпавший продукт экстрагируют Et_2O и сушат NaOH . Отгоняют эфир и возгоняют 2-амино-3-(4-амино-1-нафтил)бицикло[2.2.1]гептан при температуре 180 °С и давлении 532 Па. Выход 0,47 г (60 %). Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн.}}$):

253 (24 %); 252 (M^+ , 100 %); 235 (6 %); 180 (8 %); 157 (19 %); 156 (90 %); 56 (5 %); 41 (3 %).

3-(3-Нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбонитрил и 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбонитрил. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 30 г (0,172 моль) Е-3-(3-нитрофенил)акрилонитрила или Е-3-(4-нитрофенил)акрилонитрила и растворяют в 260 мл или 350 мл CH_2Cl_2 . Затем добавляют 113 мл (91,1 г; 1,38 моль) свежеперегнанного циклопентадиена и кипятят реакционную массу в течение 20 ч. Растворитель и непрореагировавший циклопентадиен упаривают, остаток промывают Et_2O , перекристаллизовывают продукт из $EtOH$. Выход 3-(3-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбонитрила 24,8 г (60 %), $T_{пл} = 43-45$ °С; 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбонитрила – 26,5 г (64 %), $T_{пл} = 68-69$ °С.

Спектр ЯМР 1H (CCl_4), δ , м. д.: 3-(3-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбонитрила: 8,07–7,88 (м., Н, $C^{2,4}$ Н (аром.)), 7,51–7,46 (м., Н, $C^{5,6}$ Н (аром.)), 6,31 (уш. с., 1Н, C^5 Н (биц.)), 5,99 (уш. с., 1Н, C^6 Н (биц.)), 3,72 (уш. с., 1Н, C^1 Н (биц.)), 3,32 (с., 1Н, C^3 Н (биц.)), 3,26 (с., 1Н, C^4 Н (биц.)), 2,34 (д., $J = 3,3$ Гц, 1Н, C^2 Н (биц.)), 1,92 (д., $J = 9,0$ Гц, 1Н, C^7 Н (биц.)), 1,77 (д., $J = 9,0$ Гц, 1Н, C^7 Н (биц.));

3-(4-Нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбонитрила: 8,04 (д., $J = 8,4$ Гц, 2Н, $C^{3,5}$ Н (аром.)), 7,22 (д., $J = 8,5$ Гц, 2Н, $C^{2,6}$ Н (аром.)), 6,25 (уш. с., 1Н, C^5 Н (биц.)), 5,93 (уш. с., 1Н, C^6 Н (биц.)), 3,70 (уш. с., 1Н, C^1 Н (биц.)), 3,30 (с., 1Н, C^3 Н (биц.)), 3,25 (с., 1Н, C^4 Н (биц.)), 2,33 (д., $J = 4,5$ Гц, 1Н, C^2 Н (биц.)), 1,90 (д., $J = 9,4$ Гц, 1Н, C^7 Н (биц.)), 1,74 (д., $J = 9,0$ Гц, 1Н, C^7 Н (биц.)).

3-[(2-Аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]-анилин и 4-[(2-аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилин получали аналогично 2-амино-3-(1-нафтил)бицикло[2.2.1]гептану из 12,4 г (0,052 моль) 3-(3-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбонитрила или 3-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-карбонитрила, 28,2 г (0,59 моль) KOH (84 %) и 111,6 г (2,07 г-атом

Al) Ni/Al-сплава (Ni-Al 50/50). Низкоплавкий 3-[(2-аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилин очищали возгонкой при температуре 220 °С и давлении 532 Па. Выход 5,6 г (50 %).

4-[(2-Аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]-анилин очищали перегонкой, $T_{кип} = 174-176$ °С и давление 532 Па. Выход 6,1 г (55 %). Масс-спектр, m/e ($I_{отн.}$): 217 ($M^+ + 1$; 47 %), 200 (17 %), 199 (100 %), 171 (5%); 170 (5 %); 159 (7%); 158 (40 %), 144 (6%); 130 (4%); 106 (13 %).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 5148300 Япония, МПК C08G73/10. Liquid crystal display device/ М. Shigeaki [и др.]. – Заявл. 1.06.1989; опубл. 15.09.1992.
2. Новаков, И. А. Синтез новых бициклических диаминов – потенциальных мономеров для поликонденсационных полимеров / И. А. Новаков и др. // Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений: тез. докл. Межд. науч.-техн. конф. «ALICYCLE-2004». – Самара, 2004. – С. 209.
3. Новаков, И. А. Синтез и исследование свойств новых (со)полиимидов на основе диангида 3,4,3',4'-тетракарбосидифенилоксида и бициклических диаминов / И. А. Новаков и др. // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст./ ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 158–160. – (Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 5).
4. Синтезы органических препаратов: сборник / под ред. Б. А. Казанского; пер. с англ. А. Ф. Платэ. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. – 604 с.
5. Новаков, И. А. Исследование взаимодействия 1-нитро-2-(3-нитро-фенил)этена и 1-нитро-2-(4-нитрофенил)этена с циклопентадиеном / И. А. Новаков и др. // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст./ ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – С. 41–44 (Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 1).
6. Брунилин, Р. В. Усовершенствованный способ получения N-(3-фенил-2-норкамфанил)-N-этиламина (фенкамфанина) / Р. В. Брунилин, М. Б. Навроцкий // Научно-технические химические технологии – 2006: тез. докл. XI Межд. науч.-техн. конф. – Самара, 2006 – Т. 1. – С. 145.
7. Домбровский, А. В. Галоидарилрование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями / А. В. Домбровский, А. П. Терентьев, А. М. Юркевич // Журнал общей химии. – 1956. – № 11. – Т. 26. – С. 3214–3218.
8. Органические реакции: сборник / под ред. И. Ф. Луценко; пер. с англ. А. Ф. Платэ. – М.: Мир, 1965. – 503 с.

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, R. V. Brunilin, M. B. Nawrozki, E. A. Potaenkova, S. A. Gutsol
A SYNTHESIS OF BICYCLIC DIAMINES AS PERSPECTIVE MONOMERS FOR POLYIMIDES
Volgograd State Technical University

Abstract. Novel asymmetric bicyclic diamines as perspective monomers for the synthesis of polyimides with a complex of the improved performance properties were obtained. The structures of the title compounds were confirmed by NMR-spectroscopy and mass spectrometry.

Keywords: Cyclopentadiene, Bicyclic amines, Diels-Alder reaction, Raney alloy.

УДК 547.51

Г. М. Бутов*, В. М. Мохов**, Е. А. Камнева*, К. Р. Саад*

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА В РЕАКЦИЯХ С АЛКИЛБЕНЗОЛАМИ**

*Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

**Волгоградский государственный технический университет

E-mail: butov@volpi.ru

Впервые исследована относительная реакционная способность 1,3-ДГА с ароматическими соединениями. Установлено, что при введении электронодонорных заместителей в ароматическое ядро скорость реакции 1,3-ДГА с субстратом возрастает. Найдена корреляционная зависимость реакционной способности, позволяющая сделать предположение об электрофильном характере реакции.

Ключевые слова: 1,3-дегидроадамантан, алкилбензолы, алкилирование, адамантилбензол

В литературе отсутствуют данные исследований кинетики реакций с участием 1,3-ДГА, за исключением одной работы по кинетике реакции 1,3-ДГА с кислородом [1]. Поэтому получение каких-то количественных характеристик реакций с его участием является актуальной задачей. Данная работа – первая попытка изучения реакционной способности 1,3-ДГА в реакциях с ароматическими соединениями.

Изучение кинетики быстро протекающих реакций представляет некоторую трудность, так как использование хроматографических методов анализа не представляется возможным. В связи с этим реакционную способность оценивают методом конкурирующих реакций, а не прямым измерением скорости [2].

При кинетических исследованиях реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду большое внимание уделяется относительной реакционной способности бензола, его го-

мологов и производных с алкилирующим агентом [3–7]. Анализ литературных данных показывает, что количественные характеристики относительной реакционной способности бензола, его алкилпроизводных в реакциях электрофильного замещения определяются имеющимися в ароматическом ядре заместителями, а также природой катализатора и электрофильной частицы, получаемой из алкилирующего агента.

Для проведения кинетических исследований 1,3-ДГА с алкилбензолами были использованы хроматографически чистые ароматические соединения, физические характеристики которых соответствовали литературным данным [8]. Эксперимент проводили в следующих условиях: молярное соотношение алкилбензол : бензол : 1,3-ДГА : H_2SO_4 равно 1:1:1: 0,0001, температура реакции 35 °С.

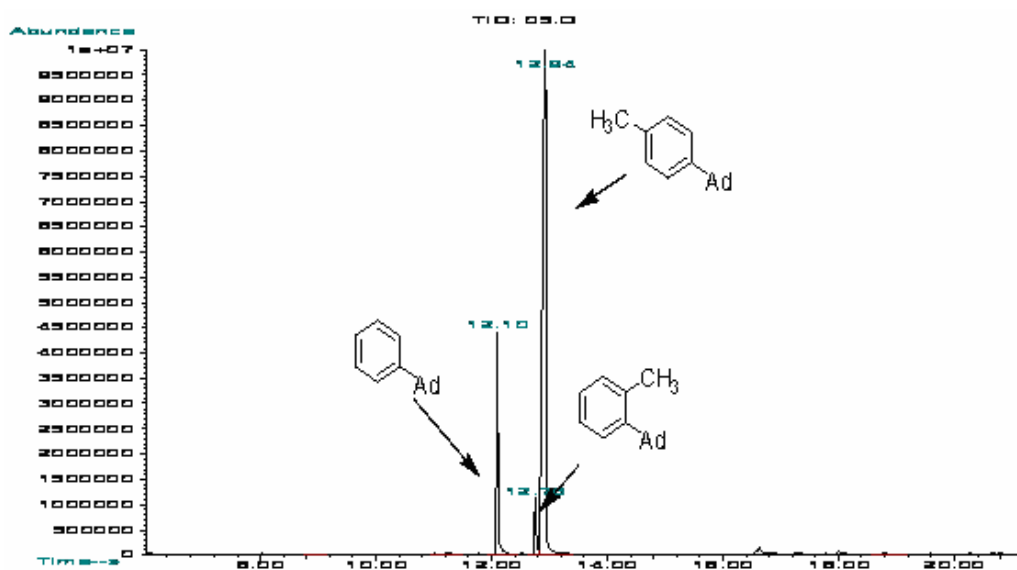


Рис. 1. Хроматограмма реакционной массы конкурентного алкилирования толуола в присутствии эквимольного количества бензола

Состав реакционной массы установлен методом хромато-масс-спектрометрии. Хромато-масс-спектры получены на приборе "HEWLETT-PACKARD GC 5890 SERIES II/MSD 5972 SERIES", капиллярная кварцевая колонка «HP-5MS» длиной 30 м, газ-носитель – гелий. Программируемый нагрев колонки от 50 до 280 °С, температура испарителя – 250–280 °С. На рис. 1 приведена типичная хроматограмма продуктов конкурирующего взаимодействия. Структуру соединений подтверждали масс-спектрами веществ, которые далее сопоставляли с масс-спектрами известных соединений. Обработку полученных хроматограмм осуществляли согласно методике, предложенной в работе [2].

Для расчетов использовали формулу [2]:

$$\lg k/k_0 = \lg \frac{A}{A_0} / \lg \frac{B}{B_0},$$

где A и A_0 ; B и B_0 – конечные и исходные количества взятых в реакцию веществ, мол. доли.

Расчет проводили по средним результатам трех-четырёх опытов для каждой системы.

Результаты расчета относительной реакционной способности алкилбензолов в реакциях с 1,3-ДГА по отношению к бензолу представлены ниже (скорость адиантирования бензола принята равной единице):

Алкилбензол	$\lg k/k_0$
Толуол	2,72
Этилбензол	2,59
Изопропилбензол	2,36
<i>o</i> -Ксилол	2,83

Из полученных данных следует, что в реакциях каталитического алкилирования 1,3-ДГА скорость адиантирования алкилбензолов выше, чем бензола и снижается в ряду *o*-ксилол > толуол > этилбензол > изопропилбензол.

На основе полученных экспериментальных данных для данной реакционной серии построена зависимость $\lg k/k_0$ от значений констант Брауна σ^+ [9] (рис. 2):

Математическая обработка полученной зависимости проводилась с использованием математической САПР MathCad 14.0 MathSoft® (лицензия № M010 MED-60602-CD-140).

Константа реакции ρ рассчитана по методу наименьших квадратов ($\rho = -5,08$) [9–10].

После математической обработки полученной зависимости получено уравнение, связы-

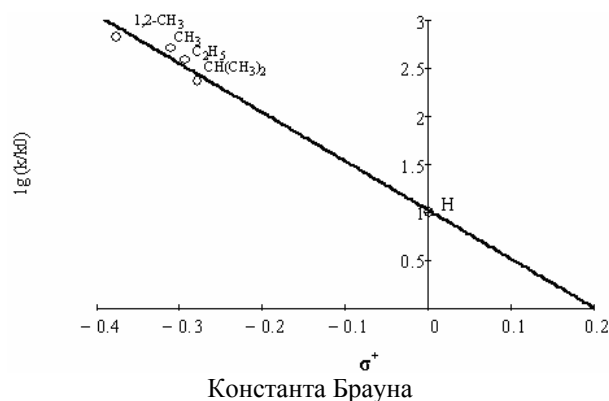


Рис. 2. Корреляция скоростей алкилирования жирноароматических соединений 1,3-ДГА

вающее относительную реакционную способность с σ^+ константами Брауна заместителей в кислотно-каталитических реакциях с 1,3-ДГА:

$$\lg k/k_0 = -5,08 \cdot \sigma^+ + 1,01 \quad (r = 0,9915249).$$

Анализ этой зависимости подтверждает сделанные ранее предположения о механизме взаимодействия: отрицательный знак ρ в исследуемой реакционной серии свидетельствует об электрофильной, по отношению к субстрату, реакции.

Таким образом, впервые исследована относительная реакционная способность 1,3-ДГА в каталитических реакциях с ароматическими соединениями. Установлено, что при введении электронодонорных заместителей в ароматическое ядро скорость реакции 1,3-ДГА с субстратом возрастает. Найдена корреляционная зависимость реакционной способности, позволяющая сделать предположение об электрофильном по отношению к субстрату характере реакции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Pincock, R. E.* Synthesis and reactions of strained hydrocarbons possessing inverted carbon atoms. Tetracyclo[3.3.1.1^{3,7}.0^{1,3}]decanes / Pincock R.E., Schmidt J., Scott W.B., Torupka E.J. // *Can. J. Chem.* – 1972. – V. 50. – P. 3958–3964.
2. *Condon, F. F.* Relative Rates of Propylation of Monoalkylbenzenes // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1948. – V. 70. – P. 2265.
3. *Плоткина, Н. И.* Исследование относительной реакционной способности алкил- и галоидбензолов методом конкурентного алкилирования / Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, М. И. Качалкова, Н. А. Шевченко // *Алкилирование бензола и его производных.* – Свердловск, 1974. – С. 22–27.
4. *Olah, G.* Friedel-Crafts t-butylation of benzene and methylbenzenes with t-butyl Bromide and isobutylene / G. Olah, S. Flood, M. Moffatt // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1964. – P. 1060–1064.

5. Olah, G. Friedel-Crafts isopropylation and t-Butylation of halobenzenes / G. Olah, S. Flood, M. Moffatt // J. Amer. Chem. Soc. – 1964. – P. 1065–1066.

6. Olah, G. Friedel-Crafts isopropylation of benzene and methylbenzenes with isopropyl bromide and propylene / G. Olah, S. Flood, S. Kubn // J. Amer. Chem. Soc. – 1964. – P. 1046–1054.

7. Волков, Р. Н. О характере алкилирования ароматических углеводородов олефинами в присутствии

$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ / Р. Н. Волков, С. В. Загородний // Докл. АН СССР. – 1960. – № 4. – Т. 133. – С. 843–846.

8. Справочник химика. Т. 2. – Л.: Химия, 1963. – 1170 с.

9. Жданов, Ю. А. Корреляционный анализ в органической химии / Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. – Ростов: Ростовский университет, 1966. – 470 с.

10. Jaffe, H. H. A Reexamination of the Hammett Equation / H. H. Jaffe // Chem. Revs. – 1953. – P. 191.

G. M. Butov*, V. M. Mokhov**, K. R. Saad*, Y. A. Kamneva*

RESEARCH OF REACTIVITY OF 1,3-DEHYDROADAMANTANE TOWARD ALKYL BENZENES

*Volzhsky Polytechnical Institute(Affiliate) of Volgograd State Technical University.

**Volgograd State Technical University

Abstract. For the first time relative reactivity of 1,3-dehydroadamantane in catalytic reactions, toward the aromatic compounds is investigated. It is established, that the introduction of an electron donating substituent in an aromatic ring accelerates its reaction with 1,3-dehydroadamantane. Correlation dependence between the reactivity and the character of substitution of the aromatic compound is found. It allows us to make an assumption about electrophilic character of reaction.

Keywords: 1,3-dehydroadamantane, alkylbenzene, alkylation, adamantylbenzene

УДК [547.534:66.095.21]:541.124

И. Ю. Климова, В. А. Козловцев, В. А. Навроцкий

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_8 В ПАРА-КСИЛОЛ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: vak504@vstu.ru

Методами квантовой химии определены энергетические параметры и геометрическая структура переходных состояний, образующихся при изомеризации ароматических углеводородов C_8 в пара-ксилол. Расчет энергетических параметров образования переходных состояний позволит количественно описать процессы трансформирования структур молекул при изомеризации и установить максимальную величину энергии, инициирующей колебания $\text{C}-\text{CH}_3$ связей с амплитудой, превышающей их длину.

Ключевые слова: переходные состояния, частота колебания, амплитуда колебания, изомеризация, квантовая химия.

Развитие квантово-химических подходов в исследовании механизма химических превращений в сочетании с экспериментальными исследованиями [1–4] представляет интерес для создания высокоэффективных гетерогенных катализаторов. Исследование изомерных превращений ароматических углеводородов C_8 в пара-ксилол методами квантовой химии позволяет определить структуру переходных состояний, их геометрические и энергетические параметры. В работах [5, 6] предложен квантово-химический подход к выбору состава гетерогенного катализатора изомерных превращений ароматических углеводородов C_8 в пара-ксилол на основании колебательных спектров и анимационных изображений колебаний трансформирующихся групп. В то же время количественное описание изменения энергии при

трансформировании структур молекул можно установить при расчете образующихся переходных состояний. При передаче реакционной системе электромагнитной энергии, излучаемой гетерогенным катализатором, активируются колебательные движения CH_3 -групп в структурах изомеров, приводящие к разрыву $\text{C}-\text{CH}_3$ связей и миграции алкильных заместителей по ароматическому кольцу. Селективность образования необходимой изомерной структуры зависит как от количества энергии, излучаемой гетерогенным катализатором, так и от способности молекул изомеров избирательно ее поглощать. Этот процесс будет протекать только в том случае, когда частоты колебания атомов в кристаллической решетке катализатора и CH_3 -групп в структурах изомеров будут резонансны, а амплитуды колебаний способство-

вать разрыву или образованию необходимых связей. Расчет энергетических параметров образования переходных состояний позволит количественно описать процессы трансформирования структур молекул при изомеризации.

Целью данного исследования является установление энергетических затрат на образование переходных состояний и определение амплитуд колебаний, приводящих к направленному разрушению и образованию структур изомеров ароматических углеводородов C_8 . В соответствии с поставленной целью в данной работе на основании квантово-химических расчетов установлены энергетический профиль процесса изомеризации и геометрические параметры образования переходных состояний.

Изомерные превращения ароматических углеводородов протекают в результате миграции заместителей по ароматическому кольцу с промежуточным образованием соответствующих катионов (в форме σ - и π -комплексов). Активация алкильной группы, обеспечивающая возможность ее перемещения в пределах данной молекулы, катализируется кислотными центрами алюмосиликата [2, 3] в результате присоединения протона к атому углерода, связанному с этой алкильной группой. При этом образуется одна из возможных изомерных форм σ -комплекса (рис 1), в которой происходит перемещение алкильной группы к соседнему атому углерода ароматического кольца.

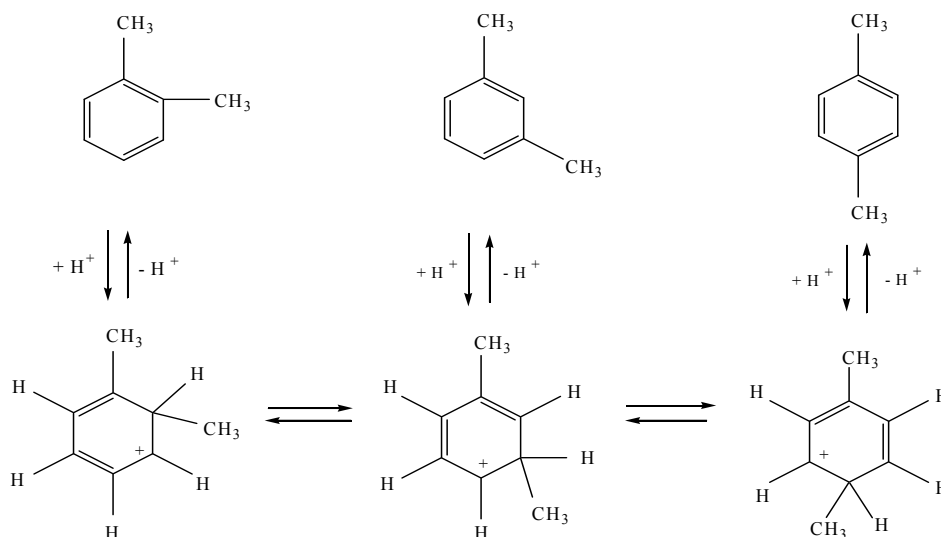


Рис. 1. Возможные изомерные формы σ -комплекса

Вышеизложенный механизм процесса изомеризации орто-ксилола и мета-ксилола в пара-

ксилол можно представить в виде следующей схемы (рис. 2).

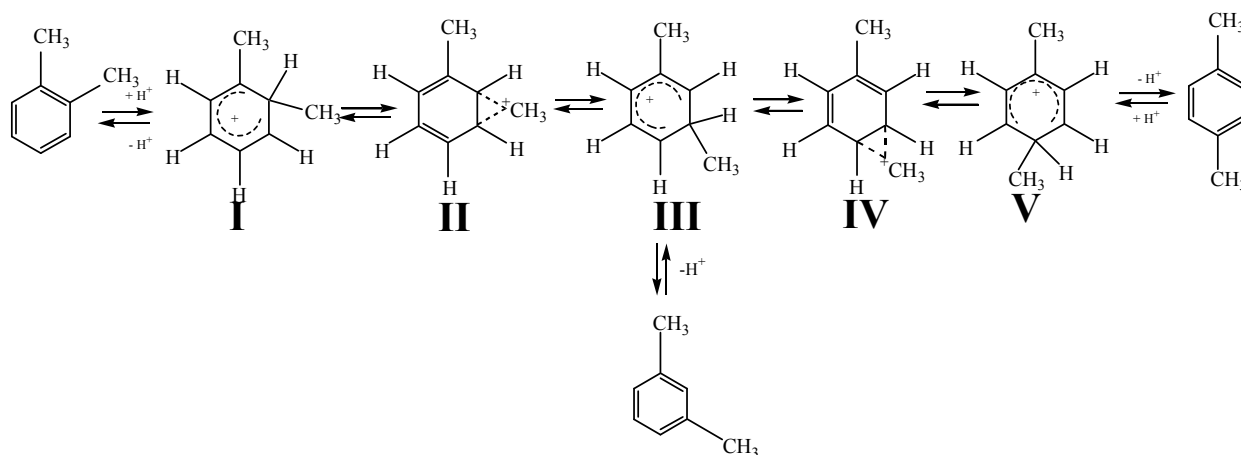


Рис. 2. Механизм изомеризации ароматических углеводородов C_8

Для определения активационных барьеров и установления лимитирующей стадии изомерных превращений ароматических углеводородов C_8 в пара-ксилол авторами проведены квантово-химические расчеты энергетических параметров образования переходных комплексов. Расчет переходных состояний проводился с использованием программного комплекса «Nucle Chem. v.8.0» [7] полуэмпирическим методом PM3. Выбор расчетного метода основан на его способности воспроизводить геометрию структур в основном состоянии, теплоты образования, а также геометрию переходных состояний и энергии активации химических превращений с достаточно высокой точностью [8]. Во всех расчетах проводили полную оптимизацию геометрии молекул по методу Polak-Ribiere (Conjugate gradient). При расчете выбиралось низшее из всех возможных электронных состояний в системе с заданной мультиплетностью по спине; параметр сходимости принимался равным 0,01 ккал/моль; предельное количество итераций на шаге самосогласования – 50. Расчет спиновых состояний молекул проводился ограниченным методом Хартри-Фока.

В результате расчета получены геометрически оптимизированные структуры реагентов и переходных комплексов, образующиеся при изомеризации орто-, и мета-ксилола в пара-ксилол, а также данные по активационным барьерам возможных путей перемещения CH_3 -группы в ароматическом кольце. Профиль изменения энергии процесса изомеризации ароматических углеводородов C_8 в пара-ксилол на алюмосиликатном катализаторе представлен на рис. 3.

За нулевой уровень системы принят энергетический уровень, отвечающий структуре орто-

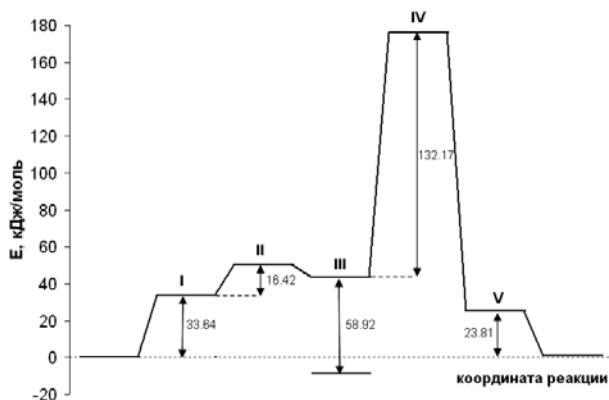


Рис. 3. Энергетический профиль процесса изомеризации ароматических углеводородов C_8 в пара-ксилол

ксилола. Образование σ -комплекса (I) сопровождается присоединением протона к молекуле орто-ксилола и передачей энергии равной 33,64 кДж/моль. Миграция CH_3 -группы в σ -комплексе (I) в мета-положение ароматического кольца (σ -комплекс III) проходит через образование промежуточного состояния (II) с энергией активации 16,42 кДж/моль. На данной стадии высока вероятность протекания обратного процесса – превращения σ -комплекса (III) в σ -комплекс (I) из-за низкого активационного барьера данного превращения. При отщеплении протона от σ -комплекса (III) образуется наиболее энергетически выгодная структура мета-ксилола. Перенос CH_3 -группы в пара-положение проходит через образование переходного состояния (IV) и достигается в результате направленного воздействия на трансформируемую $C-CH_3$ -связь в σ -комплексе (III) самой высокой величиной энергии 132,17 кДж/моль.

Структура и геометрические параметры переходных состояний (II и IV), образующихся при изомеризации орто- и мета-ксилолов в пара-ксилол, приведены на рис. 4.

При исследовании структур переходных состояний можно отметить увеличение длины мигрирующей $C-CH_3$ -связи в обоих изомерах. Увеличение длины $C-CH_3$ -связей в σ -комплексах до критических значений (2,4891 Å и 2,4874 Å) приведет к их разрыву и присоединению CH_3 -группы к соседнему углеродному атому ароматического кольца. Направленное внешнее энергетическое воздействие инициирует колебательные движения атомов в реагирующих молекулах и позволит селективно разрывать и образовывать связи путем создания резонанса в колебательной системе. Необходимую энергию способны излучать катализаторы, в состав которых входят различные компоненты с собственными частотами колебания атомов в узлах кристаллической решетки [6]. Способность гетерогенного катализатора при нагревании преимущественно излучать граничную коротковолновую область собственного колебательного спектра создает резонансные условия, при которых атомы в молекулах реагирующих веществ начинают совершать высокоамплитудные колебания, приводящие к разрыву связей, колеблющихся при данной частоте. Регулируя состав катализатора, можно избирательно инициировать колебания атомов, их групп в молекулах изомеров и трансформиро-

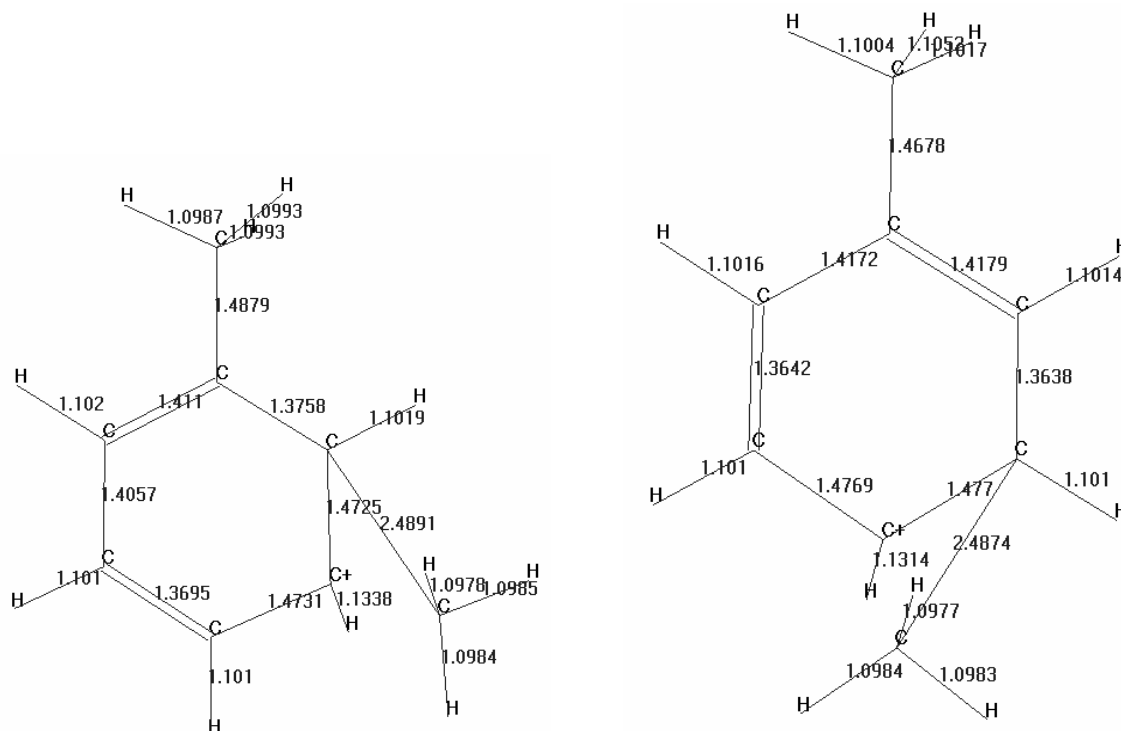


Рис. 4. Структура и геометрические параметры переходных состояний (II и IV)

вать структуру исходного вещества в конечный продукт при сообщении реакционной системе необходимого количества энергии.

Таким образом, для получения пара-ксилола из смеси изомеров C_8 необходимо направленное энергетическое воздействие (132,17 кДж/моль) на трансформируемую $C-CH_3$ -связь в σ -комплексах молекул мета- и орто-ксилолов, инициирующее асимметричные валентные колебания CH_3 -групп с амплитудой 2,48 Å. Повышенная селективность образования пара-ксилола достигается за счет излучения гетерогенным катализатором электромагнитных волн с установленными частотами и амплитудами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сулимов, А. Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья / А. Д. Сулимов. – М.: Химия, 1975. – 304 с.
2. Петров, А. А. Каталитическая изомеризация углеводородов / А. А. Петров / АН СССР Институт нефтехимического синтеза. – М.: Издательство АН СССР, 1960. – 285 с.

мического синтеза. – М.: Издательство АН СССР, 1960. – 285 с.

3. Коптюг, В. А. Изомеризация ароматических соединений / В. А. Коптюг. – Новосибирск: СОАН СССР, 1960. – 215 с.

4. Жоров, Ю. М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология / Ю. М. Жоров. – М.: Химия, 1983. – 304 с.

5. Максименко, И. Ю. Исследование влияния состава катализатора на селективность изомеризационных превращений ксилолов методами квантовой химии / И. Ю. Максименко, В. А. Навроцкий // XI Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г. Волгоград, 8–10 ноября 2006 г.: тез. докл. / ВолгГТУ и др. – Волгоград, 2007. – С. 21–22.

6. Максименко, И. Ю. Применение результатов квантово-химических расчетов для прогнозирования состава катализатора изомерных превращений ароматических углеводородов C_8 / И. Ю. Максименко, В. А. Козловцев, В. А. Навроцкий // Известия ВолгГТУ: междуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 66–69. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).

7. HyperChem for Windows AC Release 8.0. HyperCube Inc. 2007.

8. Бурштейн, К. Я. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии / К. Я. Бурштейн, П. П. Шорыгин. – М.: Наука, 1989. – 104 с.

I. J. Klimova, V. A. Kozlovteev, V. A. Navrotsky

RESEARCH OF FORMATION OF TRANSITION STATES DURING THE ISOMERIZATION OF AROMATIC HYDROCARBONS C_8 TO *PARA*-XYLENE

Volgograd State Technical University

Abstract. Using the methods of quantum chemistry, power parameters and geometrical structure of transition states formed during the isomerization of the aromatic hydrocarbons C_8 to *para*-xylene are defined. Calculation of the power parameters of formation of transition states may allow us to describe the processes of transformation of structures of molecules during the isomerization quantitatively and to establish the maximum rate of energy, initiating vibrations of $C-CH_3$ -bonds with amplitude exceeding their length.

Keywords: transition states, vibration frequency, amplitude of vibration, isomerization, and quantum chemistry

УДК 547.233

Ю. В. Попов, Е. В. Шишкин, В. М. Волчков, С. Е. Латышова, В. А. Панчехин, М. К. Златогорская

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сообщение 3: КИНЕТИКА ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА
НА МЕДЬСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

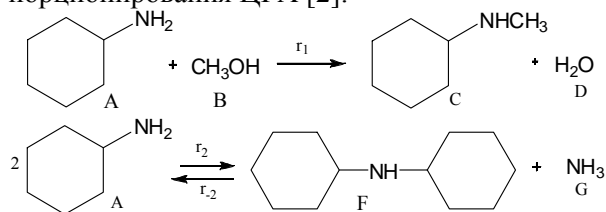
Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Представлены результаты исследования кинетики и равновесия реакции диспропорционирования циклогексиламина до дициклогексиламина на катализаторе НТК-4. Предложено уравнение кинетики Ленгмюра-Хиншельвуда, найдены кинетические константы.

Ключевые слова: Циклогексиламин, дициклогексиламин, N-метилциклогексиламин, диспропорционирование, гетерогенно-каталитический, уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда.

Ранее установлено, что процесс метилирования циклогексиламина (ЦГА) протекает через ряд последовательно-параллельных реакций [1]. Причем, при температуре 140–200 °С и мольном соотношении ЦГА к метанолу 1:(1-2) вкладом большинства побочных реакций можно пренебречь и тогда весь процесс сводится к протеканию реакций метилирования и диспропорционирования ЦГА [2]:



Из представленной схемы видно, что реакция метилирования ЦГА является необратимой, а реакция диспропорционирования обратима. С учетом протекания этих двух реакций система дифференциальных уравнений материального баланса имеет вид:

$$\begin{array}{l}
 \frac{dN_A}{dV_{\text{cat}}} = -r_1 - 2r_2 + r_{-2} \quad \frac{dN_B}{dV_{\text{cat}}} = -r_1 \quad \frac{dN_C}{dV_{\text{cat}}} = r_1 \\
 \frac{dN_D}{dV_{\text{cat}}} = r_1 \quad \frac{dN_F}{dV_{\text{cat}}} = \frac{1}{2}r_2 - r_{-2} \quad \frac{dN_G}{dV_{\text{cat}}} = \frac{1}{2}r_2 - r_{-2},
 \end{array}$$

где r – скорость реакции, V_{cat} – объем слоя катализатора.

Однако решить эту систему дифференциальных уравнений на основе только экспериментальной зависимости конверсии ЦГА ($X_{\text{ЦГА}}$) от условного времени пребывания (τ) для суммарного процесса метилирования ЦГА не представляется возможным. Поэтому для математического описания суммарного процесса на первом этапе кинетического исследования была изучена кинетика и равновесие реакции диспропорционирования ЦГА до дициклогексиламина (ДЦГА) вследствие возможности ее изоляции.

Предварительными опытами было установлено, что в интервале температур 140–200 °С

$X_{\text{ЦГА}}$ не зависит от мольного расхода ЦГА и диаметра гранул катализатора. Следовательно, можно принять, что наблюдаемая скорость реакции не зависит от условий массообмена и лимитирующей стадией является стационарная реакция на поверхности катализатора.

Равновесие реакции диспропорционирования ЦГА исследовалось в реакторе вытеснения при трех температурах: 160, 180 и 200 °С; мольном соотношении ЦГА и водорода 1:6 (водород необходим для поддержания катализатора в активной форме); условном времени пребывания $\tau = 0,2 \div 8$ час кг(кат)/моль. Условное время пребывания реагентов увеличивалось до получения на выходе из реактора равновесной смеси продуктов постоянного состава. На рис. 1 приведены графики зависимости степени превращения от времени пребывания.

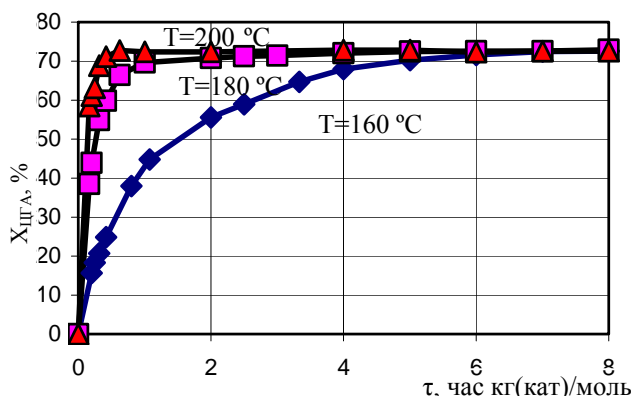


Рис. 1. Исследование равновесия реакции диспропорционирования ЦГА

Исходя из этих данных, была определена равновесная степень превращения $X_{\text{ЦГА}}=72,5\%$ и рассчитана константа равновесия:

$$K_p = \frac{X_{\text{ЦГА}}^2}{4(1 - X_{\text{ЦГА}})^2}.$$

При этом найденная константа равновесия не зависит от температуры и составляет $K_p = 1,65$, что хорошо согласуется с литературными данными [3, $K_p = 1,63$].

Основываясь на общей теории гетерогенного катализа для реакции диспропорционирования ЦГА, протекающей на поверхности катализатора, было выведено уравнение кинетики Ленгмюра-Хиншельвуда:

$$r = \frac{k_{\text{наб}} \left(P_{\text{ЦГА}}^2 - \frac{1}{K_p} P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{ДЦГА}} \right)}{\left(1 + b_{\text{ЦГА}} P_{\text{ЦГА}} + b_{\text{ДЦГА}} P_{\text{ДЦГА}} + b_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} \right)^2}, \quad (1)$$

где $k_{\text{наб}} = k_{\text{ист}} \cdot b_{\text{ЦГА}}^2 = k_{0,\text{ист}} e^{-\frac{E_{\text{ист}}}{RT}} \left(b_{0,\text{ЦГА}} e^{\frac{q_{\text{ЦГА}}}{RT}} \right)^2 =$

$= k_{0,\text{наб}} e^{-\frac{E_{\text{ист}} - 2q_{\text{ЦГА}}}{RT}} = k_{0,\text{наб}} e^{-\frac{E_{\text{наб}}}{RT}}$ – наблюдаемая константа скорости реакции; K_p – константа равновесия реакции; $b_{\text{ЦГА}}$, $b_{\text{ДЦГА}}$, b_{NH_3} – адсорбционные коэффициенты ЦГА, ДЦГА и аммиака.

Для проверки данного кинетического уравнения и установления его констант была проведена серия экспериментов, состоящая в определении зависимости степени превращения ЦГА от условного времени пребывания при температурах 140, 160, 180, 200 °С, мольном соотношении ЦГА и водорода, равном 1:6, и условном времени пребывания $\tau = 0,2 \div 3,3$ час кг(кат)/моль. Реакцию проводили в газовой фазе при атмосферном давлении в реакторе вытеснения. Об-

разцы катализатора исследовались методом ГЖХ.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью программного пакета «COMSOL Chemical Engineering Lab». Было установлено, что в знаменателе уравнения (1) можно пренебречь слагаемым, отвечающим за адсорбцию аммиака на активных центрах катализатора. При этом уравнение (1) упрощается до следующего вида:

$$r = \frac{k_{\text{наб}} \left(P_{\text{ЦГА}}^2 - \frac{1}{K_p} P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{ДЦГА}} \right)}{\left(1 + b_{\text{ЦГА}} P_{\text{ЦГА}} + b_{\text{ДЦГА}} P_{\text{ДЦГА}} \right)^2}. \quad (2)$$

При использовании данного уравнения для математического описания процесса были определены следующие числовые значения кинетических констант:

$$k_{0,\text{ист}} = 3,427 \cdot 10^8 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1} (\text{кат});$$

$$b_{0,\text{ЦГА}} = 0,0093 \text{ атм}^{-1}; q_{\text{ЦГА}} = 16,67 \text{ кДж/моль};$$

$$E_{\text{наб}} = E_{\text{ист}} - 2q_{\text{ЦГА}} = 80,93 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{ист}} = 114,27 \text{ кДж/моль}; b_{0,\text{ДЦГА}} = 0,00024 \text{ атм}^{-1};$$

$$q_{\text{ДЦГА}} = 36,02 \text{ кДж/моль}.$$

На рис. 2 представлено сопоставление кривых, рассчитанных по уравнению (2), и экспериментальных данных.

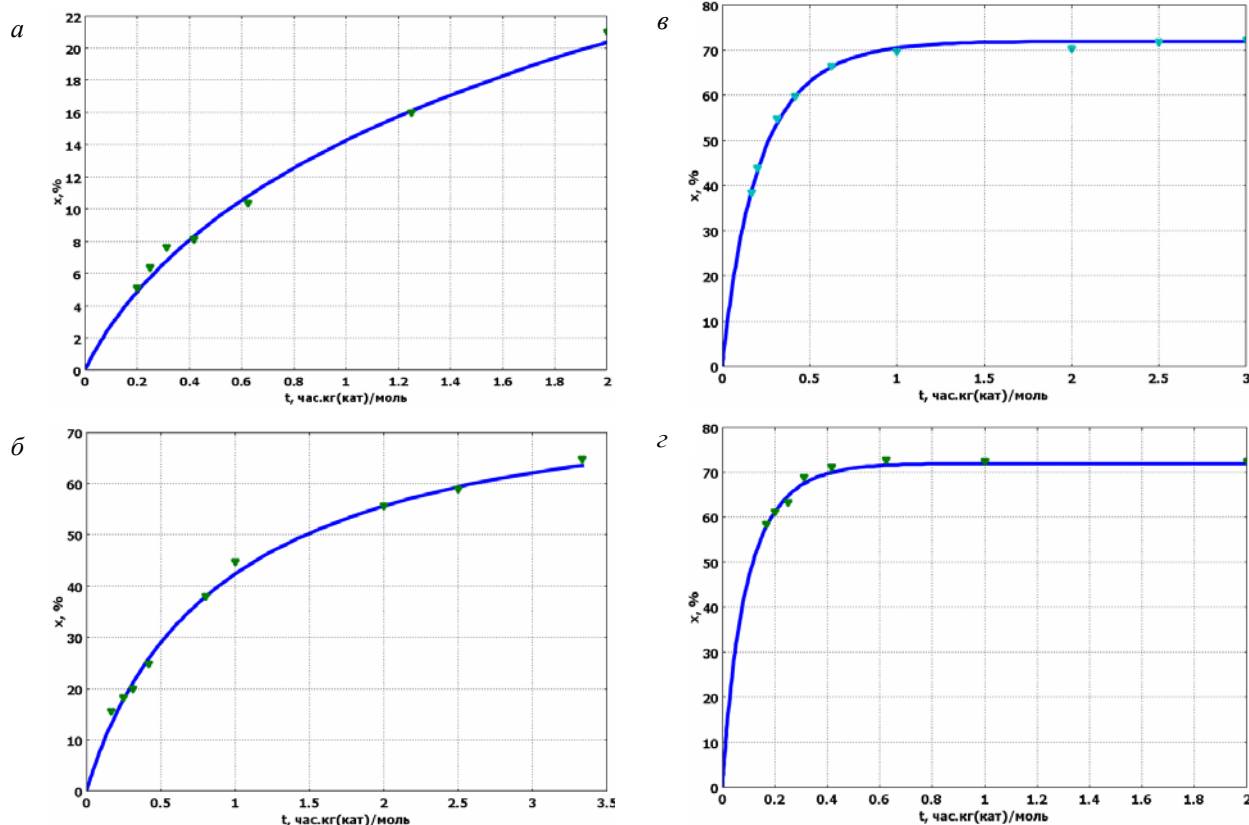


Рис. 2. Зависимость $X_{\text{ЦГА}}$ от τ . Мольное соотношение ЦГА и водорода 1:6: а – $T=140^\circ\text{C}$; б – $T=160^\circ\text{C}$; в – $T=180^\circ\text{C}$; г – $T=200^\circ\text{C}$; — — — расчетная кривая; — экспериментальные данные

Адекватность уравнения Ленгмюра-Хиншельвуда (2) экспериментальным данным также оценивалась по величине квадратичной ошибки отклонения, которая составила 3,5 %.

Полученное кинетическое уравнение описывает бимолекулярную обратимую реакцию, протекающую на поверхности катализатора на активных центрах одного типа. Можно предположить, что адсорбция основных по химической природе аминов и аммиака происходит на кислотных активных центрах катализатора (оксиды алюминия, цинка и хрома). Реакция тормозится в основном адсорбцией ЦГА и ДЦГА, а адсорбцией аммиака можно пренебречь, вероятно, в связи с его меньшей основностью в сравнении с ЦГА и ДЦГА.

Таким образом, впервые была изучена кинетика и равновесие реакции диспропорционирования ЦГА на гетерогенном катализаторе НТК-4. Полученное уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда, адекватно описывающее изучаемый процесс, может быть использовано при дальнейшем исследовании и оптимизации суммарного процесса метилирования ЦГА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс диспропорционирования циклогексиламина изучался на лабораторной микрокаталитической установке. Лабораторный реактор представляет собой кварцевую трубку длиной 0,25 м и диаметром 0,009 м, помещенный в электрическую печь. В средней части реактора размещается слой катализатора, до и после которого находится инертный наполнитель (кварцевая насадка). Печь нагревает слой катализатора в реакторе до температуры реакции и подогревает до этой же температуры поступающий на слой катализатора сырьевой поток. Выходящая из реактора продуктовая смесь попадает в сепаратор-холодильник, где жидкие продукты реакции конденсируются и отделяются от потока газа и собираются в сборнике конденсата. Катализатор марки НТК-4 загружали в реактор в количестве 1–4 г, затем восстанавливали при температуре 160–180 °С в течение 2–3 часов водородом при скорости подачи его 0,3 л/час до окончания выделения воды. Затем в реактор при атмосферном давлении подавали ЦГА и водород.

Yu. V. Popov, E. V. Shishkin, V. M. Volchkov, S. E. Latyshova, V. A. Panchekhin, M. K. Zlatogorskaya

RESEARCH OF ORGANIC SYNTHESIS PROCESSES ON HETEROGENOUS CATALYSTS Report 3: KINETICS OF CYCLOHEXYLAMINE DISPROPORTION ON COPPER-BEARING CATALYST Volograd State Technical Universi

Abstract. The results of kinetic and equilibrium researches of cyclohexilamine disproportion reaction in presence of NTK-4 catalyst are presented. Langmuir-Hinshelwood kinetic equation was introduced and its kinetic constants were found.

Keywords: Cyclohexilamine, dicyclohexylamine, N-methylcyclohexilamine, disproportion, heterogeneous-catalytic, Langmuir-Hinshelwood equation.

ГЖХ-анализ проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» $t_n=100-210$ °С, $t_{исп}=250$ °С, полярная колонка НР-5, $l_{кол}=50$ м, $d_{кол}=0,52$ мкм, газ-носитель – гелий, детектор – ПИД, $t_{ПИД}=250$ °С, растворитель – ацетонитрил.

Исследование влияния внешней диффузии на скорость реакции диспропорционирования проводили при $T=180$ °С, мольном расходе ЦГА 0,004–0,016 моль/час и постоянном соотношении мольного расхода ЦГА к массе катализатора $F/m=4$ моль/час*кг.

Равновесие реакции диспропорционирования ЦГА исследовалось при мольном соотношении ЦГА и водорода, равном 1:6, условном времени пребывания $\tau=0,2 \div 8$ час*кг(кат)/моль, при температуре 160–200 °С с шагом изменения температуры 20 °С. Равновесный выход дициклогексиламина составил 72,5 %.

Исследование кинетики реакции диспропорционирования ЦГА проводили при мольном соотношении ЦГА и водорода, равном 1:6, условном времени пребывания $\tau=0,2 \div 3,3$ час*кг(кат)/моль, при температуре 140–200 °С с шагом изменения температуры 20 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Попов, Ю. В.* Исследование процессов органического синтеза на гетерогенных катализаторах. Сообщение 1: Изучение химической схемы процесса метилирования циклогексиламина на катализаторах серии НТК / Ю. В. Попов, Е. В. Шишкин, С. Е. Латышова, В. А. Панчехин, М. К. Златогорская // Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. тр. / ВолГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 108–111. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).
2. *Попов, Ю. В.* Исследование процессов органического синтеза на гетерогенных катализаторах. Сообщение 2: Влияние технологических параметров на процесс метилирования циклогексиламина / Ю. В. Попов, Е. В. Шишкин, С. Е. Латышова, В. А. Панчехин, М. К. Златогорская // Известия ВолГТУ: межвуз. сб. науч. тр. / ВолГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 111–113. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).
3. *Pasek, J.* Equilibrium conditions for amination of alcohols and carbonyl compounds / J. Pasek // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. – 1972. – № 3. – Vol. 11. – P. 333–337.
4. Пат. №1396985 Великобритания, МКИ С 07 С 85/08, 87/36, С 07 D 295/02, Herbert Toussaint, Martin Decker, Alfred Shulz. A process for the production of aliphatic or cycloaliphatic secondary or tertiary amines. Оpubл. 11.07.1975.
5. Пат. № 420616 СССР, МКИ С07с87/36, Сокольский Д. В., Друзь В. А., Лакеева Г. А. Способ получения дициклогексиламина. Заявлено 03.02.10. Оpubл. 25.03.74.

УДК 547.241.298.2.057

В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко

С-ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ АЦЕТАМИДИНЫ С АКТИВИРОВАННОЙ МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППОЙ В РЕАКЦИЯХ АЦИЛИРОВАНИЯ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

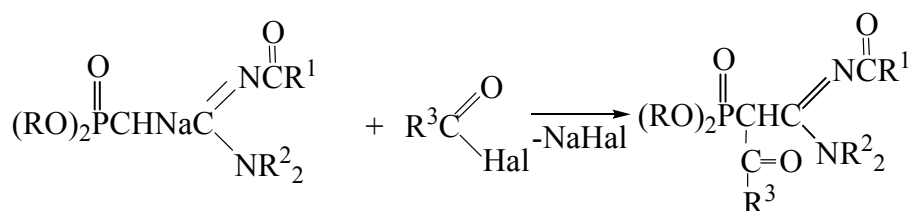
Исследовано взаимодействие натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов с доступными хлор- и бромангидридами карбоновых кислот. Реакции протекают селективно в мягких условиях с образованием продуктов С-ацилирования. На основе СН-кислотных свойств С-фосфорилированных ацетамидинов разработан удобный метод синтеза С-ацилированных производных С-фосфорилированных ацетамидинов.

Ключевые слова: С-фосфорилированные ацетамидины, СН-кислотные свойства, биологически активные соединения, ацилирование, натриевые производные.

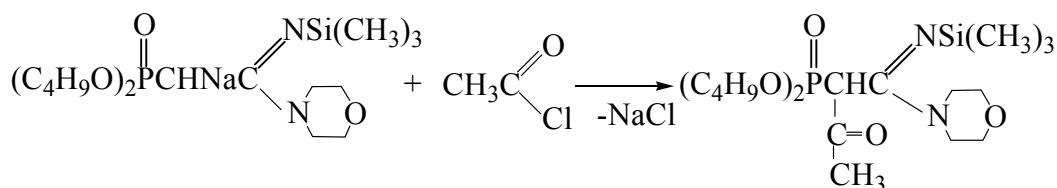
Известно, что фосфорсодержащие амидины проявляют различные виды пестицидной и фармакологической активности. В этом отношении они являются весьма перспективными для дальнейшего изучения, и синтез новых структур фосфорилированных амидинов имеет не только большой теоретический, но и практический интерес [1, 2]. Представленная работа является продолжением исследований в ряду С-фосфорилированных ацетамидинов, содержащих реакционноспособную метиленовую группу [3].

Ранее было установлено, что в С-фосфорилированных ацетамидинах метиленовая группа, активированная электроноакцепторными

диалкоксифосфорильной и замещенной амидиновой группами, обладает СН-кислотными свойствами и при взаимодействии этих соединений с натрием образуются мононатриевые производные [4]. С целью получения новых структур фосфорорганических соединений изучено взаимодействие натриевых производных С-фосфорилированных ацетамидинов с доступными хлор- и бромангидридами карбоновых кислот. Исследования показали, что реакция ацилирования протекает селективно в мягких условиях с образованием продуктов С-ацилирования – фосфорорганических кетонов сложного строения:



где R=C₄H₉, i-C₃H₇; R¹=CH₃, C₆H₅; R²=C₂H₅, C₃H₇; R³=CH₃(а), C₆H₅(б), Hal=Br(а), Cl(а,б);



Реакцию проводили при мольном соотношении реагентов 1:1÷1,1 и температуре 50–60 °С в среде безводного диоксана. В диоксановый раствор натриевого производного С-фосфорилированного ацетамидина медленно по каплям вводили галогенангидрид в диоксане. Процесс сопровождался небольшим тепловым эффектом и наблюдалось образование галогенидов натрия. Контроль за реакцией вели по образу-

ющимся галогенидам натрия, выход соли близок к количественному. Наиболее активным ацилирующим реагентом является бромистый ацетил, взаимодействие с ним завершилось за 1 ч при температуре 50–60 °С. До полного завершения реакции с хлористым бензоилом необходимо нагревание реакционной массы при 50–60 °С в течение 4 часов. Для выделения целевого вещества реакционную массу охлаждали

до температуры 20–25 °С, галогенид натрия отделяли фильтрацией, растворитель удаляли отгонкой в вакууме (при 15–30 гПа), остаток вакуумировали в течение 1 часа при 50 °С и 1–3 гПа. Очистку полученных соединений производили методом колоночной адсорбционной хроматографии. Индивидуальность очищенных соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках силуфол. В качестве элюента использовали смесь диэтиловый эфир: ацетон = 2 : 1 (об.). С-ацилированные производные С-фосфорилированных ацетамидинов получены с выходом 80–86 %.

Состав и структуру синтезированных соединений устанавливали методами молекулярной рефракции, элементного анализа, по ИК- и ПМР-спектрам.

Синтезированные соединения представляют собой жидкости желтого цвета, хорошо растворимые в спиртах, диэтиловом эфире, ацетоне, диоксане, нерастворимые в воде.

С помощью программы «PASS» института биомедицинской химии им. Ореховича РАН был проведен компьютерный скрининг биологической активности, по результатам которого у С-ацилированных производных С-фосфорилированных ацетамидинов с высокой вероятностью прогнозируется ингибирование различных ферментов: фосфатазы, карбоксиэстеразы, кутиназы, амидазы и др. Эти соединения характеризуются активностью против псориаза и стереопороза, иммуномодулирующей активностью.

Таким образом, реакция ацилирования СН-кислотных ацетамидинов является удобным методом синтеза фосфорорганических кетонов приведенного строения, имеющих перспективу использования в органическом синтезе и в качестве биологически активных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N¹,N¹-диэтил-N²-ацетил(ацетилдибутоксифосфорил)ацетамидин. К раствору 2,08 г (0,0060 моль) *N¹,N¹-диэтил-N²-ацетил(дибутоксифосфорил)ацетамидина* в 4 мл сухого диоксана при перемешивании и температуре 20÷30 °С прибавляли небольшими порциями 0,14 г (0,0060 моль) натрия. Реакционную массу перемешивали до полного исчезновения натрия. К раствору полученного натриевого производного ацетамидина при перемешивании и температуре 20÷30 °С добавляли по каплям 0,81 г (0,0066 моль, 10 % изб. мольн.) бромистого ацетила в 2 мл диоксана. Температуру ре-

акционной массы повысили до 50 °С и перемешивали в течение 1 часа. Соль бромида натрия отделили фильтрацией, растворитель удаляли отгонкой в вакууме (при 15–20 гПа), остаток вакуумировали в течение 1 часа при 50 °С и 2–4 гПа. Очищали вещество методом адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле, элюент – диэтиловый эфир: ацетон – 2:1(об.) (R_f 0,64). Получили 2,0 г *N¹,N¹-диэтил-N²-ацетил(ацетилдибутоксифосфорил)ацетамидина*.

Выход 86 %, n_D^{20} 1,4624, d_4^{20} 1,1039. M_{RD} 97,07, выч. 96,18. Найдено, %: N 7,35, P 7,66. $C_{18}H_{35}O_5N_2P$. Вычислено, %: N 7,18, P 7,95.

Спектр ЯМР 1H (CCl_4), м.д.: 0,89 т (12H, CH_3); 1,28 м (8H, CH_2); 1,89 с (3H, $CH_3C(O)$); 1,96 с (3H, $CH_3C(O)$); 2,83 д (1H, CHP); 3,24 т (4H, NCH_2); 3,98 м (4H, CH_2OP);

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 986-1061 (POC); 1242 (P=O); 1660 (C=N); 1723 (C=O).

N¹,N¹-дипропил-N²-бензоил(ацетилдибутоксифосфорил)ацетамидин. Синтезировали по аналогичной методике из 2,50 г (0,0057 моль) *N¹,N¹-дипропил-N²-бензоил(дибутоксифосфорил)ацетамидина*, 0,13 г (0,0057 моль) натрия и 0,49 г (0,0063 моль, 10 % изб. мольн.) хлористого ацетила. Продолжительность синтеза 2 часа. Получили 2,3 г *N¹,N¹-дипропил-N²-бензоил(ацетилдибутоксифосфорил)ацетамидина*. Выход 83 %, n_D^{20} 1,5028, d_4^{20} 1,0698. M_{RD} 132,59, выч. 131,66. Найдено, %: N 5,54, P 6,19. $C_{25}H_{41}O_5N_2P$. Вычислено, %: N 5,83, P 6,46.

Спектр ЯМР 1H (CCl_4), м.д.: 0,76 т (12H, CH_3); 1,26 м (12H, CH_2); 1,88 с (3H, $CH_3C(O)$); 2,77 д (1H, CHP); 3,46 т (4H, NCH_2); 3,75 м (4H, CH_2OP); 7,33 м (6H, C_6H_5).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 982-1058 (POC); 1246 (P=O); 1666 (C=N); 1725, 1730 (C=O); 1600 (C-C_{ар}).

N¹,N¹-дипропил-N²-ацетил(ацетилдибутоксифосфорил)ацетамидин. Синтезировали по аналогичной методике из 2,62 г (0,0069 моль) *N¹,N¹-дипропил-N²-ацетил(дибутоксифосфорил)ацетамидина*, 0,16 г (0,0069 моль) натрия и 0,59 г (0,0076 моль, 10 % изб. мольн.) хлористого ацетила. Продолжительность синтеза 2 часа. Получили 2,42 г *N¹,N¹-дипропил-N²-ацетил(ацетилдибутоксифосфорил)ацетамидина*. Выход 84 %, n_D^{20} 1,4697, d_4^{20} 1,0943. M_{RD} 106,51 выч. 105,48. Найдено, %: N 6,40, P 7,19. $C_{20}H_{39}O_5N_2P$. Вычислено, %: N 6,69, P 7,39.

Спектр ЯМР 1H (CCl_4), м.д.: 0,89 т (12H, CH_3); 1,38 м (8H, CH_2); 1,88 с (3H, $CH_3C(O)$);

1,93 с (3H, CH₃C(O)); 2,76 д (1H, CNP); 3,12 т (4H, NCH₂); 3,92 м (4H, CH₂OP);

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 982-1060 (POC); 1248 (P=O); 1678 (C=N); 1720, 1730 (C=O).

*N*¹,*N*¹-диэтил-*N*²-ацетил(ацетилдиизопропоксифосфорил)ацетамидин. Синтезировали по аналогичной методике из 1,96 г (0,0061 моль) *N*¹,*N*¹-диэтил-*N*²-ацетил(диизопропоксифосфорил)ацетамидина, 0,141 г (0,0061 моль) натрия и 0,48 г (0,0061 моль) хлористого ацетила. Продолжительность синтеза 2 часа. Получили 1,63 г *N*¹,*N*¹-диэтил-*N*²-ацетил(ацетилдиизо-пропокси-фосфорил)ацетамидина. Выход 84 %. n_D^{20} 1,4678, d_4^{20} 1,0724, M_{RD} 93,80, выч. 93,42. Найдено, %: N 7,91, P 8,36. C₁₆H₃₁O₅N₂P. Вычислено, %: N 7,73, P 8,56.

Спектр ЯМР ¹H (CCl₄), м.д.: 1,13 т (6H, CH₃); 1,25 д (12H, CH₃); 1,89 с (3H, CH₃C(O)); 1,97 с (3H, CH₃C(O)); 2,77 д (1H, CNP); 3,25 к (4H, NCH₂); 4,65 м (2H, CNOP);

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 988-1058 (POC); 1240 (P=O); 1672 (C=N); 1725, 1730 (C=O).

*N*¹,*N*¹-диэтил-*N*²-ацетил(бензоилдиизопропоксифосфорил)ацетамидин. Синтезировали по аналогичной методике из 2,08 г (0,0065 моль) *N*¹,*N*¹-диэтил-*N*²-ацетил(диизопропоксифосфорил)ацетамидина, 0,15 г (0,0065 моль) натрия и 0,91 г (0,0065 моль) хлористого бензоила. Продолжительность синтеза 4 часа. Получили 2,3 г *N*¹,*N*¹-диэтил-*N*²-ацетил(бензоилдиизопропокси-фосфорил)ацетамидина. Выход 80 %. n_D^{20} 1,4987, d_4^{20} 1,0927. M_{RD} 113,87, выч. 112,90. Найдено, %: N 6,45, P 7,50. C₂₁H₃₃O₅N₂P. Вычислено, %: N 6,60, P 7,31.

Спектр ЯМР ¹H (CCl₄), м.д.: 1,12 т (6H, CH₃); 1,24 д (12H, CH₃); 1,96 с (3H, CH₃C(O)); 2,80 д (1H, CNP); 3,23 к (4H, NCH₂); 4,67 м (2H, POCH); 7,35 м (5H, C₆H₅);

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 988-1060 (POC); 1240 (P=O); 1668 (C=N); 1722, 1730 (C=O).

*N*¹морфолино-*N*²-триметилсилил(ацетилдибутоксифосфорил)-ацетамидин. Синтезировали по аналогичной методике из 2,6 г (0,0066 моль) *N*¹морфолино-*N*²-триметилсилил(дибутоксифосфорил)ацетамидина, 0,15 г (0,0066 моль)

натрия и 0,57 г (0,0073 моль, 10 % изб. мольн.) хлористого ацетила. Продолжительность синтеза 2 часа. Получили 2,3 г *N*¹морфолино-*N*²-триметилсилил(ацетилдибутоксифосфорил)ацетамидин. Выход 80 %, n_D^{20} 1,4856, d_4^{20} 1,0766. M_{RD} , 115,66 выч. 116,20. Найдено, %: N 6,69, P 7,38. C₁₉H₃₉O₅N₂PSi. Вычислено, %: N 6,45, P 7,14.

Спектр ЯМР ¹H (CCl₄), м.д.: 0,00 с (12H, Si(CH₃)₃); 0,89 т (6H, CH₃); 1,38 м (8H, CH₂); 1,94 с (3H, CH₃C(O)); 2,86 д (1H, CNP); 3,43 т (4H, NCH₂); 3,65 т (4H, CH₂O); 3,85 м (4H, CH₂OP);

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 982-1060 (POC); 1248 (P=O); 1678 (C=N); 1720, (C=O).

ЯМР ¹H-спектры регистрировали на спектрометре "Varian Mercury 300 ВВ", рабочая частота 300 МГц, растворитель – четыреххлористый углерод.

ИК-спектры записаны на приборе "SPERCORD M 82". Спектры жидких веществ снимали в тонком слое.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шишкин, В. Е. Фунгицидная активность фосфорилированных имидатов / В. Е. Шишкин, Е. В. Медников, Ю. М. Юхно / Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 62-65. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).
2. Шишкин, В. Е. Синтез и реакции С-фосфорилированных имидатов и фосфорилированных гидроксимида-тов: дис. ... д-ра хим. наук / В. Е. Шишкин: 02.00.08. – Казань, 1986. – 473 с.
3. Шишкин, В. Е. Синтез С-фосфорилированных аце-таминидов, обладающих СН-кислотностью / В. Е. Шиш-кин, Е. В. Медников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Ани-щенко / Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 56–59. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и поли-мерных материалов. Вып. 5).
4. Шишкин, В. Е. Алкилирование С-фосфорилиро-ванных ацетамидинов, основанное на подвижности ато-мов водорода метиленовой группы / В. Е. Шишкин, Е. В. Мед-ников, Ю. В. Попов, М. А. Шевченко, О. В. Анищенко / Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 60–63. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных матери-алов. Вып. 5).

V. E. Shishkin, E. V. Mednikov, U. V. Popov, M. A. Shevchenko, O. A. Anishchenko
C-PHOSPHORYLATED ACETAMIDINES, WITH ACTIVATED METHYLENE GROUP,
IN REACTIONS OF ACYLATING AGENTS
 Volgograd State Technical Universi

Abstract. The reaction of sodium derivatives of C-phosphorylated acetamidines with acyl chlorides and acyl bromides was studied. This reaction yields the products of acylation of the methylene group in C-phosphorylated acetamidines under mild conditions, at ambient temperature. On the basis of CH-acidity of C-phosphorylated acetamidines, a new, convenient method for the synthesis C-acyl derivatives of C-phosphorylated acetamidines is devised.

Keywords: C-phosphorylated acetamidines, CH-acidity, biologically active compounds, acylation, sodium derivatives.

УДК [547.298.5+547.621]057

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, Д. Ю. Гаврин, М. В. Смирнова

**СИНТЕЗ НОВЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДИНОВ И АМИДРАЗОНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЙ ФРАГМЕНТ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

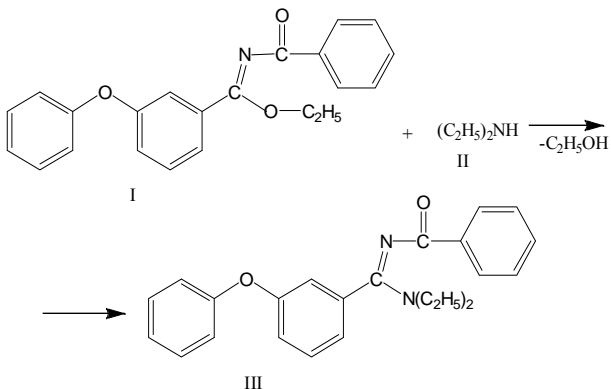
Синтезированы и охарактеризованы новые амидины и амидразоны, содержащие дифенилоксидный фрагмент, реакциями N-бензоилзамещенного этилимидата 3-феноксибензойной кислоты с аминами и гидрозидами. Установлено, что данные соединения обладают различного рода биологической активностью.

Ключевые слова: дифенилоксидный, *m*-феноксибензойная, *N*-замещенный, реакция амидирования, амидин, амидразон.

Многoletние исследования, производимые на кафедре ТОНС, показали, что соединения различных классов, содержащие дифенилоксидный фрагмент, перспективны и как вещества, проявляющие медико-биологическую активность, и в качестве добавок к эластомерам, улучшая их эксплуатационные свойства.

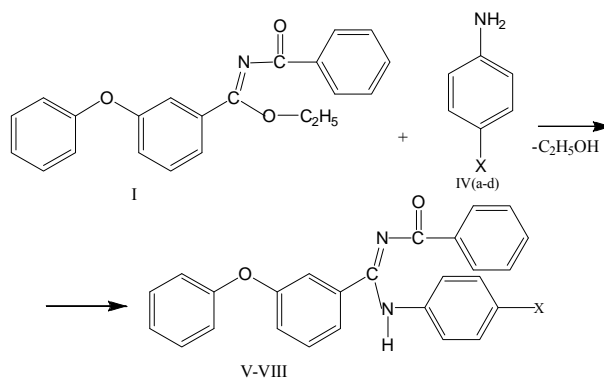
Согласно литературным данным [6], *N*-замещенные имидаты склонны к реакциям замещения по эфирной группе, что открывает широкую перспективу по синтезу новых соединений. Особый интерес среди них представляют амидины и амидразоны, применяемые в качестве гербицидов, фунгицидов, противовирусных препаратов, а также пластификаторов и стабилизаторов полимеров [3]. Однако сведения о синтезе, реакциях и применении амидинов и амидразонов, имеющих в своем составе дифенилоксидный фрагмент, в литературе отсутствуют.

Для целенаправленного получения амидинов и амидразонов, содержащих в своей структуре дифенилоксидный фрагмент, в качестве исходных веществ были использованы *N*-бензоилзамещенный этилимидат 3-феноксибензойной кислоты (I), который был синтезирован ранее [5], алифатические и ароматические амины, фенилгидразин. *N*-замещенный амидин (III) синтезирован путем взаимодействия (III) с диэтиламином ($pK_a = 10,93$) по схеме:



Реакция амидирования протекает легко при температуре 55–60 °С в среде бензола и завершается за 2 часа образованием продукта (III) с выходом (после перекристаллизации) ~ 80 % (см. таблицу).

Установлено, что *N*-бензоилзамещенный этилимидат 3-феноксибензойной кислоты с ароматическими аминами реагирует менее энергично. Для получения *N*-замещенного амидина (V) необходимы более жесткие условия. Реакция *N*-бензоилзамещенного этилимидата 3-феноксибензойной кислоты (I) с анилином ($pK_a = 4,58$) и его производными осуществлялась по схеме:



где X = H (IVa, V), NO₂ (IVb, VI), Br (IVc, VII), Cl (IVd, VIII)

Так, синтез амидина (V) проводили при температуре 65–70 °С в среде бензола в течение 2 часов. Выделение *N*-бензоилзамещенного амидина проводили перекристаллизацией. Однако в этих условиях выход не превышал 63 %.

С целью оптимизации условий синтеза, позволяющих добиться более высокого выхода продукта, был проведен полный факторный эксперимент (ПФЭ), при котором реализуются все возможные комбинации факторов на всех выбранных для исследования уровнях.

Для нахождения математического описания процесса получения N-замещенного амидина (V) были выбраны основные факторы, которые, вероятно, оказывают влияние на протекание данной реакции: X_1 – соотношение реагентов имидат : анилин; X_2 – температура реакции, °С; X_3 – время реакции, час. Полученное уравнение регрессии имеет вид:

$$\hat{y} = 66,34 + 0,88x_1 + 2,16x_2 - 1,43x_3.$$

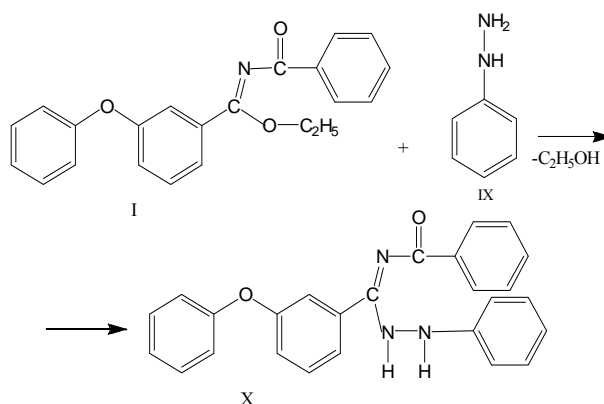
Таким образом, можно сделать вывод, что наибольшее влияние на реакцию оказывает фактор X_2 – температура, поскольку ему соответствует наибольшее значение коэффициента уравнения регрессии.

В результате было найдено, что оптимальными условиями синтеза являются: соотношение имидат : анилин, равное 1 : 1,26; температура 76 °С, время реакции – 3 часа. При этом выход амидина составил 76,6 %.

При ограниченной растворимости производных анилина в бензоле синтез амидинов (VI–VIII) проводился в среде хлороформа при температуре 60–65 °С в течение 1–1,5 часов. Однако в этих условиях выход амидинов (VI–VIII) не превышал 63 %. Характеристики полученных соединений представлены в таблице.

При использовании в качестве нуклеофильного реагента более основного, по сравнению с анилином, амина – фенилгидразина ($pK_a=8,8$)

реакция замещения эфирной группы (C_2H_5O -) в N-замещенном этилимидате 3-феноксибензойной кислоты (I) на C_6H_5NH-NH -группу протекает более энергично по схеме:



В ходе эксперимента было выявлено, что при эквимолярном соотношении реагентов в хлороформе взаимодействие между N-замещенным этилимидатов (I) и фенилгидразином начинается уже при комнатной температуре и сопровождается выделением тепла. Однако для завершения этой реакции реакцию массу выдерживали при 60–65 °С в течение 1 часа. Очищенный перекристаллизацией N-замещенный амидразон (X) получен с выходом 88 % (см. таблицу).

Некоторые физические характеристики полученных соединений

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °С	Сигналы спектров ЯМР ¹ H, δ, м.д., ИК-спектров, ν , см ⁻¹
III	80	125–126	6,94-7,759 м(Аг), 1,598-1,704м(CH ₂), 1,179-1,219т(CH ₃) 1290-1072(C-O-C), 1648(C=N), 1702(C=O), 3430-3226, 1210(C-N, N-H)
V	77	120–122	6,895-7,756м(Аг), 3,631с (1H, NH). 1290-1072(C-O-C), 1648(C=N), 1702(C=O), 3430-3394, 1204(C-N, N-H), 1548-1344(NO ₂)
VI	63	107–110	6,905-7,307м(9H, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄), 4,1с (1H, NH), 6,727-7,911м(4H, C ₆ H ₄), 7,45-7,94м(5H, C ₆ H ₅). 1290-1072(C-O-C), 1650-1600(C=N), 1700-1670(C=O), 1360-1000(C-N), 1738-1550(N-H), 1548-1344(NO ₂)
VII	59	121–123	6,905-7,307м(9H, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄), 4,1с (1H, NH), 6,727-7,911м(4H, C ₆ H ₄), 7,45-7,94м(5H, C ₆ H ₅). 1290-1072(C-O-C), 1650-1600(C=N), 1700-1670(C=O), 1360-1000(C-N), 1738-1550(N-H)
VIII	55	133–136	6,905-7,307м(9H, C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄), 4,1с (1H, NH), 6,727-7,911м(4H, C ₆ H ₄), 7,45-7,94м(5H, C ₆ H ₅). 1290-1072(C-O-C), 1650-1600(C=N), 1700-1670(C=O), 1360-1000(C-N), 1738-1550(N-H)
X	88	115–116	6,8-7,457м(Аг), 1,118-1,188д (NH), 3,377-3,447м(NH). 1290-1072(C-O-C), 1654(C=N), 1702(C=O) 3430-3394, 1204(C-N, N-H)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-бензоилзамещенный диэтиламин 3-феноксибензойной кислоты (III). В четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, помещают бензол, в нем растворяют *N*-бензоилзамещенный этилимидаат 3-феноксибензойной кислоты и перемешивают до растворения, затем добавляют диэтиламин. Смесь продолжают перемешивать при температуре 55–60 °С в течение 2 часов. После этого реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и отгоняют растворитель под вакуумом. После удаления растворителя реакционная масса кристаллизуется. Выход полученного амидина(IV) после перекристаллизации из ЧХУ составил 80 %.

N-бензоилзамещенный фениламилин 3-феноксибензойной кислоты (V). Синтез амидина (V) был проведен по аналогичной методике при температуре 76 °С в течение 3 часов. Выход продукта после перекристаллизации из ЧХУ составил ~77 %. Для всех последующих синтезов была использована одинаковая методика с изменением условий протекания реакции.

N-бензоилзамещенный амидразон 3-феноксибензойной кислоты (X). Получение амидразона проводили при 60–65 °С в течении 1–1,5 часов в среде растворителя хлороформа. Выход продукта после перекристаллизации из ЧХУ составил 88 %.

Синтез амидинов VI–VIII проведен аналогично получению амидразона (X).

Физические характеристики синтезированных *N*-замещенных амидинов и амидразона представлены в таблице. Их состав и строение устанавливали методами ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии. В ИК-спектрах амидинов имеются две характеристические полосы в области 3430–3178 см⁻¹, соответствующие связям NH и CN. К ним относятся также полосы в областях 1726–1690 см⁻¹ и 1204 см⁻¹ соответственно.

В спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для связи C=N(1654–1648 см⁻¹).

В связи с возможной высокой фармакологической активностью амидинов, содержащих дифенилоксидный фрагмент, был проведен вычислительный прогноз в программе «PASS» института биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича РАМН.

Результаты прогноза свидетельствуют о том, что полученный амидин, вероятно, будет проявлять медико-биологическую активность. В частности, соединение V имеет высокую вероятность медико-биологической активности при лечении ишемической болезни и будет проявлять себя в качестве кардиопротектора. Данное соединение не обладает токсичностью и канцерогенными свойствами. Амидин (III) может быть использован в качестве ингибитора синтеза холестерина, при лечении ишемии миокарда, кардиопротектора, а также иммуномодулятора (ВИЧ). Амидразон (X), вероятно, будет проявлять активность как противовоспалительное средство.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ахназарова, С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
2. Казыцына, Л. А. Применение УФ-, ИК-, и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казыцына, Н. Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 265 с.
3. Мельников, Н. Н. Пестициды. Химия, технология, применение / Н. Н. Мельников. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
4. Саутин, С. Н. Мир компьютеров и химическая технология / С. Н. Саутин, А. Е. Пунин. – Л.: Химия, 1991. – 144 с.
5. Смирнова, М. В. Синтез и реакции гидрохлоридов имидатов *m*-феноксибензойной кислоты / М. В. Смирнова, Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5(31) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – 124 с. (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).
6. Shriner, R. L. The Chemistry of the amidines / R. L. Shriner, F. W. Neumann. – Indiana University, Indiana, 1944.

Yu. V. Popov, T. K. Korchagina, D. Y. Gavrin, M. V. Smirnova
SYNTHESIS OF NOVEL *N*-SUBSTITUTED AMIDINES AND AMIDRAZONES,
CONTAINING DIPHENYLOXIDE FRAGMENT
Volgograd State Technical University

Abstract. Novel amidines, containing dyphenyloxy fragment, were synthesized by the reaction of *N*-substituted imidateson on the *m*-phenoxybenzoic acid basis, with aromatic amines. The title compounds possess different types of the biological activity.

Keywords: diphenyloxy, *m*-phenoxybenzoic, *N*-substituted, reaction amidation, amidine, amidrazone.

УДК 547.46' 052.1.057

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, М. В. Смирнова

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НИТРИЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

В статье рассматриваются результаты исследований по разработке технологичных методов синтеза нитрилов, содержащих дифенилоксидный фрагмент, на основе таких производных дифенилоксида, как 3-феноксibenзальдегид и 3-феноксibenзилхлорид. Для синтезированных нитрилов прогнозируются различные виды биологической активности при отсутствии сколько-нибудь выраженных токсических и канцерогенных свойств.

Ключевые слова: синтез, нитрилы, дифенилоксидный фрагмент, 3-феноксифенилциангидрин, 3-феноксibenзил-тиоцианат, ацетонциангидрин, биологическая активность.

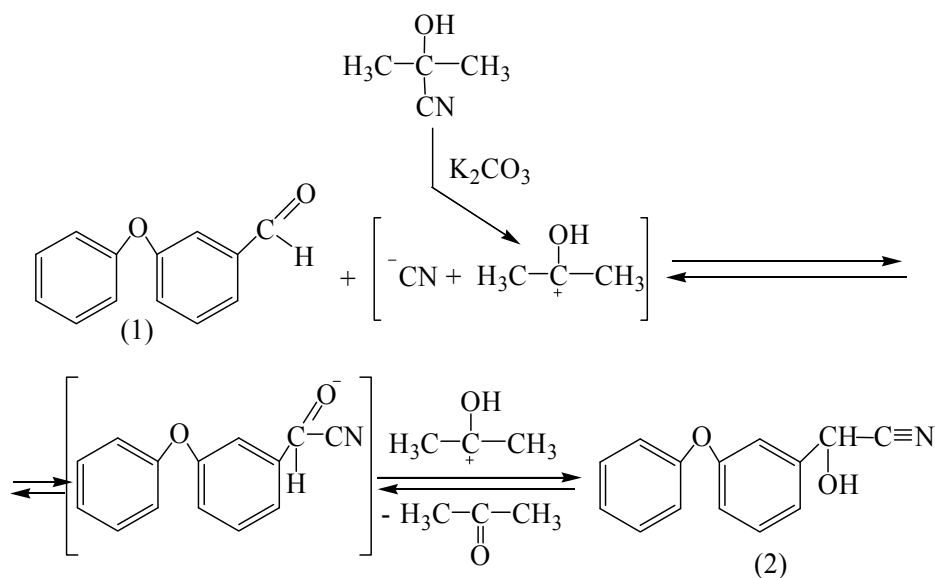
В настоящее время производные дифенилоксида, содержащие разнообразные функциональные группы, представляют значительный практический интерес. Для многих из них характерна медико-биологическая активность, а некоторые применяются в качестве средств, используемых в сельском хозяйстве [1].

Известен способ получения 3-феноксифенилциангидрина, заключающийся во взаимодействии 3-феноксibenзальдегида с ацетонциангидрином при мольном соотношении 3-феноксibenзальдегид : ацетонциангидрин, равном 1 : 2, в среде ДМФА при перемешивании с обратным холодильником и температуре 60–70 °С в течение 5 ч с последующей нейтрализацией концентрированной серной кислотой до pH 2,3

и разгонкой на водоструйном насосе при P=15 мм рт. ст. [2]. Недостатками данного метода являются: длительное время процесса, использование двукратного избытка ацетонциангидрина, достаточно трудоемкая стадия выделения продукта, выход 3-феноксифенилциангидрина не превышает 80 %.

Впервые был разработан новый технологичный способ получения 3-феноксифенилциангидрина (2) с хорошим выходом и высокой степенью чистоты, позволяющий проводить синтез в одну стадию при меньшем времени процесса в отсутствие растворителя и с упрощенной стадией выделения конечного продукта.

Синтез основан на реакции циангидринирования 3-феноксibenзальдегида (1) по схеме:



Взаимодействие 3-феноксibenзальдегида (1) с ацетонциангидрином проводили при температуре 50–55 °С течение 0,5–2 часов в присутствии катализатора карбоната калия при

мольном соотношении 3-феноксibenзальдегид : ацетонциангидрин : карбонат калия, равном 1 : 1 : 0,015–0,02.

Как показали проведенные исследования, в указанных условиях выход целевого продукта (2) изменялся и зависел в основном от продолжительности реакции. Так, при продолжительности реакции 0,5 часа выход (2) не превышал 48 % (вследствие неполной конверсии 3-феноксибензальдегида (1)), а при проведении реакции в течение 2 часов – 64 %. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не приводит к заметному увеличению выхода целевого продукта (2).

Следует отметить, что, по данным авторов [3, 4], реакции алифатических и ароматических альдегидов с ацетонциангидрином являются обратимыми. Следовательно, 64 %-ный выход 3-феноксибензилциангидрина (2), который был получен по вышеприведенной схеме, является равновесным.

Для смещения равновесия в сторону продуктов был проведен синтез с непрерывной отгонкой ацетона из реакционной массы. При этом было установлено, что за 1,5–2 часа при температуре реакции ацетон отгоняется практически количественно и выход 3-феноксибензилциангидрина (2) составляет 99 %.

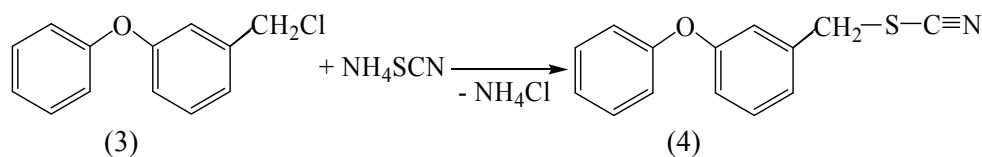
Полученный 3-феноксибензилциангидрин (2) растворим в большинстве полярных растворителей и нерастворим в неполярных, например, в гексане. Поэтому для его очистки путем перекристаллизации была подобрана оптимальная система растворителей хлороформ – гексан в соотношении 1 : 1,5. После перекристаллизации 3-феноксибензилциангидрин (2) получен с выходом 99 % и чистотой 97,6 % (ГЖХ). Его строение и состав были установлены ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопией.

В ЯМР ^1H -спектре синтезированного 3-феноксибензилциангидрина (2) протоны ароматических колец дают сигналы в области δ 6,94–7,202 м.д. в виде мультиплета. Протоны гидроксильной и метиновой групп проявляют себя в виде двух одиночных сигналов с амплитудной интенсивностью, равной одной протонной единице, с химическим сдвигом δ 2,001 м.д. и δ 5,779 м.д. соответственно.

Наличие в ИК-спектре 3-феноксибензилциангидрина (2) характеристической полосы поглощения в области 2230–2152 см^{-1} свидетельствует о валентных колебаниях тройной связи углерод–азот. Наличие гидроксильной группы подтверждается уширенной характеристической полосой поглощения валентных колебаний O–H в области 3424–3100 см^{-1} и полосой деформационных колебаний C–O–H в области 1456 см^{-1} . Присутствие этой группы в молекуле обуславливает слабую интенсивность характеристической полосы поглощения валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$. Физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

Наличие атома серы в молекуле нитрила, содержащего дифенилоксидный фрагмент, открывает возможность получения на его основе ряда соединений, которые можно будет применять в качестве ингредиентов резиновых смесей полифункционального действия [5].

Для получения нового нитрила, содержащего дифенилоксидный фрагмент и имеющего в своей структуре атом серы – 3-феноксибензилтиоцианата (4), был разработан метод синтеза, основанный на роданировании 3-феноксибензилхлорида (3):



Реакцию осуществляли в среде метанола при температуре 60–65 °С в течение 4 часов.

Взаимодействие является возможным благодаря значительной подвижности галогена в молекуле 3-феноксибензилхлорида и высокой активности роданогруппы, что позволяет получать продукт замещения с хорошим выходом в достаточно мягких условиях [6, 7].

Как показали проведенные исследования, оптимальным и технологичным условием проведения реакции является использование моль-

ного соотношения 3-феноксибензилхлорида к роданиду аммония = 1 : 1,2, что обуславливает полную конверсию 3-феноксибензилхлорида. Меньший избыток роданида аммония приводит к неполной конверсии дорогостоящего 3-феноксибензилхлорида, а больший избыток – к его неоправданному перерасходу и не приводит к увеличению выхода целевого продукта.

Оптимальным является проведение реакции при 60–65 °С. При снижении температуры до комнатной реакция не протекает и не приводит

к получению целевого продукта, в то время как ее повышение ограничено температурой кипения используемого растворителя.

Очищенный перегонкой при пониженном давлении 3-феноксibenзил-тиоцианат (4) получен с выходом 84 % и чистотой 98,5 % (ГЖХ). Его строение и состав были установлены ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопией.

В ЯМР ^1H -спектре синтезированного 3-феноксibenзилтиоцианата (4) протоны ароматических колец проявляют себя в виде мультиплета

в области δ 6,94–7,202 м.д., а протоны метиленовой группы дают сигнал с амплитудной интенсивностью, равной двум протонным единицам в области δ 3,78 м.д.

В ИК-спектре 3-феноксibenзилтиоцианата (4) присутствует характеристическая полоса поглощения в области 2215–2152 cm^{-1} , свидетельствующая о валентных колебаниях тройной связи углерод–азот. Физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики нитрилов, содержащих дифенилоксидный фрагмент

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}; * T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ ($P_{\text{ост}}, \text{мм.рт.ст.}$)	n_d^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
					C	H	N		C	H	N
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	98	128–130*	1	1	75,04	4,42	6,06	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	74,67	4,89	6,22
4	84	168–170 (3)	1,4148	1,1621	69,67	3,87	5,64	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ONS}$	69,71	4,15	5,81

Предлагаемый способ позволяет получить 3-феноксibenзилтиоцианат (4) в одну стадию с хорошим выходом. К его достоинствам можно отнести препаративную простоту синтеза и легкость выделения целевого продукта в чистом виде.

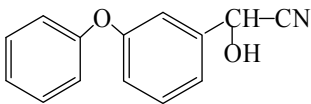
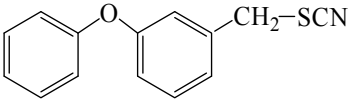
Таким образом, найдены методы и подобраны условия, позволяющие получать нитрилы, содержащие дифенилоксидный фрагмент, с хорошими выходами и высокой степени чистоты.

В связи с возможной высокой фармакологической активностью полученных нитрилов, по программе «PASS Pro 2007» версии 3.07 был проведен вычислительный прогноз возможного

наличия различных 4998 видов биологической активности на основе базы данных, включающей информацию о 117332 соединениях. С целью получения высокодостоверных результатов прогноз был произведен с использованием жесткого критерия отбора ожидаемых видов активности $P_a > 0,7$. Если вид активности предсказан с вероятностью больше 0,7, то такое соединение считается перспективным в проявлении данного вида активности. Исключение – канцерогенная активность соединения, которая принимается во внимание независимо от значения вероятности (табл. 2).

Таблица 2

Результаты прогноза фармакологических свойств синтезированных соединений

№	Соединение	P_a	Вид активности
2		0,813	Снимает раздражение глаз
		0,730	Противоглистная
		0,731	Антигипоксическая
		0,722	Снимает раздражение кожи
		0,702	Ионотропная
		0,732	Антигиперацидная
		0,718	Лечение желчно-каменной болезни
4		0,829	Антисеборейная
		0,770	Противопедикулезная
		0,711	Противоязвенная
		0,710	Анальгетическая

Для всех синтезированных веществ была произведена компьютерная оценка токсичности, а также канцерогенности, ввиду чрезвычайной опасности этого свойства. Ни для одного из веществ не прогнозируется сколько-нибудь выраженных токсических и канцерогенных свойств.

С точки зрения перспективы для дальнейших экспериментальных исследований, особый интерес представляет 3-феноксифенилциангидрин (2), имеющий показатель подобия известным лекарственным веществам, равный 0,799, и проявляющий с высокой долей вероятности 7 видов различных фармакологических эффектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза 3-феноксифенилциангидрина и 3-феноксифенилтиоцианата были использованы 3-феноксифенилальдегид и 3-феноксифенилхлорид, которые являются товарными продуктами [8].

3-Феноксифенилциангидрин (2). К смеси 7,92 г (0,04 моль) 3-феноксифенилальдегида (1) и 3,4 г (0,04 моль) ацетонциангидрина добавляют 0,085 г (0,0006 моль) карбоната калия, затем реакционную массу нагревают до 60–65 °С и выдерживают при кипении выделяющегося в процессе реакции ацетона до полной его отгонки (1,5–2 ч). Выход по ацетону количественный (объем отогнанного ацетона – 2,3 мл). По завершении процесса реакционную массу разбавляют диэтиловым эфиром, отфильтровывают карбонат калия и удаляют эфир в вакууме водоструйного насоса. Полученный продукт (2) очищают перекристаллизацией из смеси хлороформ – гексан в соотношении 1 : 1,5. Выход соединения 8,94 г (99 %), кристаллическое вещество белого цвета, $T_{пл} = 128–130$ °С, чистота 97,6 % (ГЖХ).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3424-3100 (ОН); 1456 (С-ОН).

ЯМР¹ Н, δ , м.д.: 2,001 с (1Н, ОН); 5,779 с (1Н, СН); 6,89-7,689 м (9Н, C₆H₅OC₆H₄).

3-Феноксифенилтиоцианат (4). К раствору аммония по каплям прибавляют 8,74 г (0,04 моль) 3-феноксифенилхлорида (3), перемешивают реакционную массу 10–15 мин при комнатной температуре, затем в течение 4 часов при 60–65 °С. После фильтрации от осадка и отгонки растворителя реакционную массу промывают водой и экстрагируют диэтиловым эфиром, далее экстракт сушат сульфатом натрия. Отогнав растворитель, остаток фракционируют в вакууме. Выход соединения (4) 8,1 г (84 % от теоретического), $T_{кип} = 168–170$ °С (3 мм.рт.ст.), чистота 98,5 % (ГЖХ).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2152 (C≡N).

ЯМР¹ Н, δ , м.д.: 3,78 с (2Н, СН₂); 6,803-7,202 м (9Н, C₆H₅OC₆H₄).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мельников, Н. Н. Пестициды. Химия, технология, применение / Н. Н. Мельников. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
2. А. с. 1809602 СССР, МКИ С 07 С 255/42. 3-феноксифенил-аминоацетонитрилы, обладающие росторегулирующей активностью / О. С. Артамонова [и др.]. – № 4834551/04; заявл. 04.06.90; опубл. 30.06.94, Бюл. № 12. – 12 с.
3. Общая органическая химия. В 12 т. / под ред. И. О. Сазерленда; пер. с англ. под ред. Н. К. Кочеткова и Л. В. Бакинского. – М.: Химия, 1982. – Т. 3 – 736 с.
4. Марч, Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов. В 4 т. / Дж. Марч; пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – Т. 4. – 468 с.
5. Васильев, П. М. Компьютерная система прогноза свойств органических соединений "Микрокосм" / П. М. Васильев // Молекулярное моделирование: тез. докл. 2-й Всеросс. конф. – М., 2001. – С. 21.
6. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебник для вузов. В 2 т. Т. 1–2 / В. Ф. Травень. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.
7. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс; пер. с англ. Н. Г. Луценко. – 4-е изд. – М.: Химия, 1991. – 446 с.
8. Химические реактивы: каталог / Alfa Aesar, Lancaster Synthesis, Avocado Organics. – 2007. – 2768 с.

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

THE DEVELOPMENT OF THE TECHNOLOGICAL METHODS OF THE SYNTHESIS OF NITRILES CONTAINING DIPHENYLOXIDE-MOIETY Volgograd State Technical University

Abstract. The results on technological methods of the synthesis of nitriles containing diphenyloxiide-moiety, on base of diphenyloxiide, derivatives such as 3-phenoxyphenylcyanohydrine and 3-phenoxybenzylthiocyanate are described.

Different types of biological activity with lack of any toxicity and carcinogenic properties are proposed for the title compounds.

Keywords: synthesis, nitriles, diphenyloxiide-moiety, 3-phenoxyphenylcyano-hydrine, 3-phenoxybenzylthiocyanate, acetone cyanohydrine, biological activity.

УДК 547.46'052.1.057

Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, В. С. Камалетдинова

СИНТЕЗ ПРОПЕНИЛНИТРИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3-ФЕНОКСИФЕНИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Нитрилы на основе дифенилоксида, молекулы которых содержат в боковой цепи, помимо нитрильной группы, непредельную связь, представляют большой интерес в органическом синтезе. Эти соединения проявляют различные виды биологической активности, а также могут служить исходными для синтеза различных производных, обладающих медико-биологическими свойствами.

Синтезированы пропенилнитрилы, содержащие 3-феноксифенильный фрагмент, на основе таких производных дифенилоксида, как 3-феноксибензальдегида или 3-феноксифенилметилкетон.

Предлагаемый способ позволяет получить пропенилнитрилы, содержащие 3-феноксифенильный фрагмент, в одну стадию с хорошими выходами. К его достоинствам можно отнести препаративную простоту синтеза и легкость выделения целевых продуктов с высокой степенью чистоты.

Ключевые слова: дифенилоксид, цианогруппа, синтез, пропенилнитрил, биологическая активность, непредельная связь, 3-феноксибензальдегид, 3-феноксифенилметилкетон.

Высокая реакционная способность и доступность нитрилов имеет большое научно-практическое значение. Они применяются во многих областях: как товарные продукты в органическом синтезе, в качестве растворителей в технике, в парфюмерной и медицинской промышленности, а некоторые применяются в качестве средств, используемых в сельском хозяйстве [1].

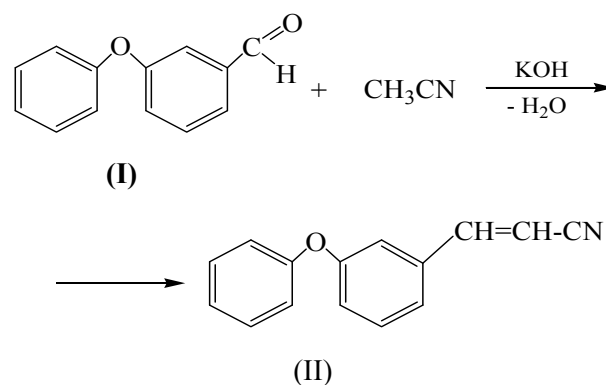
Ранее был разработан метод синтеза 3-феноксибензонитрила [2] и на его основе были синтезированы нитро- и бромпроизводные феноксибензонитрила [3].

При использовании таких производных дифенилоксида, как хлорангидрид 3-феноксибензойной кислоты, 3-феноксибензилхлорид и 3-феноксибензиламин, были синтезированы 3-феноксибензоилацетонитрил, β -(3-феноксифенил)пропионитрил и β -(3-феноксибензиламино)пропионитрил [4].

Химия ненасыщенных нитрилов в литературе представлена достаточно полно. Однако сведения о синтезе, реакциях и применении непредельных нитрилов, имеющих в своем составе дифенилоксидный фрагмент, в литературе отсутствуют.

Нитрилы на основе дифенилоксида, молекулы которых содержат в боковой цепи помимо нитрильной группы непредельную связь, представляют большой интерес в органическом синтезе. Эти соединения проявляют различные виды биологической активности, а также могут служить исходными для синтеза различных производных, обладающих медико-биологическими свойствами.

Взаимодействием 3-феноксибензальдегида с ацетонитрилом был получен 3-(3-феноксифенил)-2-пропенилнитрил по схеме:



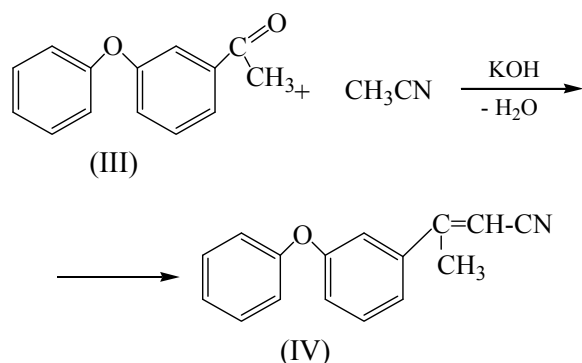
Реакцию проводили в присутствии гидроксида калия в избытке ацетонитрила при температуре 80–82 °С в течение 10–30 минут и мольном соотношении 3-феноксибензальдегид : ацетонитрил : гидроокись калия, равном 1 : (20–22) : 1. Однако увеличение времени реакции до 30 минут не приносит положительных результатов, выход 3-(3-феноксифенил)-2-пропенилнитрила остается на том же уровне.

Как показали проведенные исследования, оптимальным и технологичным условием проведения реакции является ее осуществление в среде ацетонитрила в течение 10 минут при указанном мольном соотношении 3-феноксибензальдегида, ацетонитрила и гидроксида калия. Меньший избыток ацетонитрила приводил к некоторому снижению выхода 3-(3-феноксифенил)-2-пропенилнитрила (40–42 %) за счет неполной конверсии карбонильного соединения и неполного растворения гидроксида калия в ацетонитриле. Дальнейшее увеличение избытка

ацетонитрила не влияло на выход целевого продукта и являлось нецелесообразным.

3-(3-Феноксифенил)-2-пропенилнитрил очищали вакуумной перегонкой с добавлением гидрохинона во избежание его полимеризации. Полученный нитрил представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 194–200 °С при 4 мм.рт.ст. и чистотой 98,5 % (по данным ГЖХ). Выход после выделения составил 48 %. Невысокий выход целевого продукта объясняется частичной полимеризацией 3-(3-феноксифенил)-2-пропенилнитрила при вакуумной перегонке под действием высоких температур.

Использование в этой реакции 3-фенокси-фенилметилкетона позволило синтезировать 3-(3-феноксифенил)-2-бутенилнитрил:



Взаимодействие реагентов проводили в 20-кратном избытке ацетонитрила в присутствии гидроксида калия при температуре 80–82 °С в течение трех часов. Увеличение времени реакции объясняется более низкой реакционной способностью 3-феноксифенилметилкетона по сравнению с 3-феноксибензальдегидом.

3-(3-Феноксифенил)-2-бутенилнитрил очищали вакуумной перегонкой с добавлением гидрохинона. Выход после очистки составил 51 %. Полученное вещество представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 215–218 °С при 4 мм.рт.ст.

Проведенный скрининг показал, что полученные пропенилнитрилы, содержащие 3-феноксифенильный фрагмент, обладают различными видами биологической активности. Вычислительный прогноз биологической активности был выполнен с помощью программного комплекса «PASS» института биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича РАНХ.

Результаты прогноза биологической активности синтезированных нитрилов, содержащих дифенилоксидный фрагмент, представлены в таблице.

Результаты вычислительного прогноза биологической активности полученных пропенилнитрилов, содержащих 3-феноксифенильный фрагмент ($P_a > 0,7$)

Соединение	Виды активности
II	Антидепрессантная; анти-ВИЧ; противоопухолевая; фунгицидная
IV	Антидепрессантная; анти-ВИЧ; противоопухолевая; кардиостимулирующая; фунгицидная

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

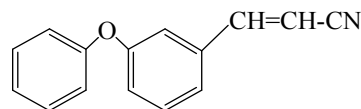
Физико-химические методы анализа.

ИК-спектроскопия: приборы “SPEKORD” М 82, “PERKIN-ELMER” Спектры жидких веществ снимали в тонком слое (пленка).

ЯМР ¹H-спектроскопия: прибор “Varian Mercury 300BB”. Внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Растворитель – четыреххлористый углерод.

Газо-жидкостная хроматография: хроматограф “Sigma-300”, длина колонки $l_k = 2$ м; неподвижная фаза – 15 % СКТФ-50 на инертном N-AV; $t_{исп} = 270$ °С, $t_{кн} = 80–240$ °С, $\beta = 3$ мм/мин, скорость программирования – 5 °/мин.

3-(3-феноксифенил)-2-пропенилнитрил (II)



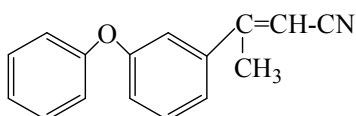
В реактор, оборудованный механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и капельной воронкой, помещают 3 г (0,05 моль) гидроксида калия и 40 мл ацетонитрила. Смесь доводят до кипения и выдерживают при перемешивании в атмосфере азота до полного растворения шариков гидроксида калия в ацетонитриле. Затем из капельной воронки добавляют 10 г (0,05 моль) 3-феноксибензальдегида (по данным ГЖХ, чистота – 99 %) в 20 мл ацетонитрила в течение 1–2 минут. После добавления всего 3-феноксибензальдегида перемешивание продолжают в течение 10 минут и горячий раствор выливают на 100 г дробленого льда в стакане. После охлаждения образуется двухфазная смесь, которую разделяют с помощью делительной воронки. Органический слой отделяют, а водный экстрагируют два раза по 50 мл ди-

этиловым эфиром. Соединяют органический слой и эфирные вытяжки, промывают дистиллированной водой. Органическую фазу сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя 3-(3-феноксифенил)-2-пропенилнитрил перегоняют в вакууме с добавлением гидрохинона. Выход 5,3 г (0,024 моль, 48 %), $T_{\text{кип}} = 194\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ мм.рт.ст.}$, чистота – 98,5 % (по данным ГЖХ).

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1696 ($\text{C}=\text{C}$); 3064 ($\text{C}-\text{H}$).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6,84–7,2 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$); 7,44–7,465 д (1H, Ar-CH), $J=7,5\text{ Гц}$; 5,615–5,67 д (1H, CH-CN), $J=16,5\text{ Гц}$.

3-(3-феноксифенил)-2-бутенилнитрил (IV)



В реактор, оборудованный механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и капельной воронкой, помещают 3 г (0,05 моль) гидроокиси калия и 40 мл ацетонитрила. Гидроокись калия должна быть как можно более свежей. Смесь доводят до кипения и выдерживают при перемешивании в атмосфере азота до полного растворения шариков гидроокиси калия в ацетонитриле. Затем из капельной воронки добавляют 10 г (0,05 моль) 3-феноксифенилметилкетона (по данным ГЖХ, чистота – 98 %) в 20 мл ацетонитрила по каплям в течение 30–40 минут. После добавления всего 3-феноксифенилметилкетона перемешивание продолжают в течение 3 часов и горячий раствор выливают на 100 г дробленого льда в стакане. После охлаждения образуется двухфазная смесь, которую разделяют с помощью делительной воронки. Органический слой отделяют, а водный экстрагируют два раза диэтиловым эфиром. Соединяют органический слой и эфирные вытяжки, промывают дистиллированной водой.

Органическую фазу сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя 3-(3-феноксифенил)-2-бутенилнитрил перегоняют в вакууме с добавлением гидрохинона. Выход 6 г (0,0255 моль, 51 %): $T_{\text{кип}} = 215\text{--}218\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ мм.рт.ст.}$, чистота – 97,2 % (по данным ГЖХ).

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2218 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1672 ($\text{C}=\text{C}$); 2926–3034 (CH_3).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 6,84–7,2 м (9H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$); 1,2 с (3H, CH_3); 5,35 с (1H, CH-CN).

Предлагаемый способ позволяет получить пропенилнитрилы, содержащие 3-феноксифенильный фрагмент, в одну стадию с хорошими выходами. К его достоинствам можно отнести препаративную простоту синтеза и легкость выделения целевых продуктов с высокой степенью чистоты.

В синтезированных соединениях присутствует ярко выраженная фунгицидная, противоопухолевая, кардиостимулирующая, анти-ВИЧ и антидепрессантная активности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мельников, Н. Н. Пестициды. Химия, технология, применение / Н. Н. Мельников. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
2. Попов, Ю. В. Синтез и реакции гидрохлоридов имидатов м-феноксibenзойной кислоты / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, М. В. Смирнова / Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5(31)/ ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – С. 52. (Серия Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 4).
3. Попов, Ю. В. Синтез нитро- и бромпроизводных 3-феноксibenзонитрила и изучение их химических свойств / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, М. В. Смирнова, В. С. Камалетдинова / Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1(39)/ ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 87. (Серия Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).
4. Попов, Ю. В. Синтез нитрилов на основе различных производных дифенилоксида / Ю. В. Попов, Т. К. Корчагина, М. В. Смирнова, В. С. Камалетдинова / Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1(39)/ ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 93. (Серия Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 5).

Yu. V. Popov, T. K. Korchagina, V. S. Kamaletdinova

SYNTHESIS OF THE ACRYLONITRILES CONTAINING DIPHENYLOXIDE-MOIETY Volgograd State Technical University

Abstract. Diphenyloxide based nitriles, containing an unsaturated bond together with a cyanogroup, in a lateral chain, are of interest of the organic chemistry. The above mentioned compounds, possess different types of biological activity, and also can serve as a starting material for the synthesis of different derivatives, possessing medical and biological properties. Acrylonitriles, containing a 3-phenoxyphenyl-moiety were synthesized starting from diphenyloxide derivatives, such as 3-phenoxybenzaldehyde or 1-(3-phenoxyphenyl)-1-ethanone. This one-step method, leads to the corresponding acrylonitriles, containing a 3-phenoxyphenyl-moiety, in good yields. It is characterized with preparative simplicity of the synthesis and ease of isolation of the target products in pure state.

Keywords: diphenyloxide, cyano group, synthesis, acrylonitrile, biological activity, unsaturated bond, 3-phenoxyben-zaldehyde, 1-(3-phenoxyphenyl)-1-ethanone.

УДК 547.61

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, В. А. Толкачева, О. Ю. Зимица

СИНТЕЗ АМИНОКЕТОНОВ И ГИДРОКСИКЕТОНОВ РЯДА АДАМАНТАНА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

С целью синтеза производных адамантана, содержащих как алкиламино-, так и кетогруппу в положении 2, разработан способ получения новых 2-алкил(диалкил)амино-2-ациладамантанов по реакции 2-алкиламино(диалкиламино)-2-цианоадамантанов с реактивами Гриньяра. Осуществлено взаимодействие адамантанонциангидрина с реактивами Гриньяра, в результате которого получены новые 2-гидрокси-2-адамантил-алкил(арил)кетоны. Выходы продуктов реакции достигают 80 %, их состав и строение подтверждены методами ИК- и ПМР-спектроскопии. Синтезированные продукты могут представлять интерес как объекты изучения вероятной фармакологической активности.

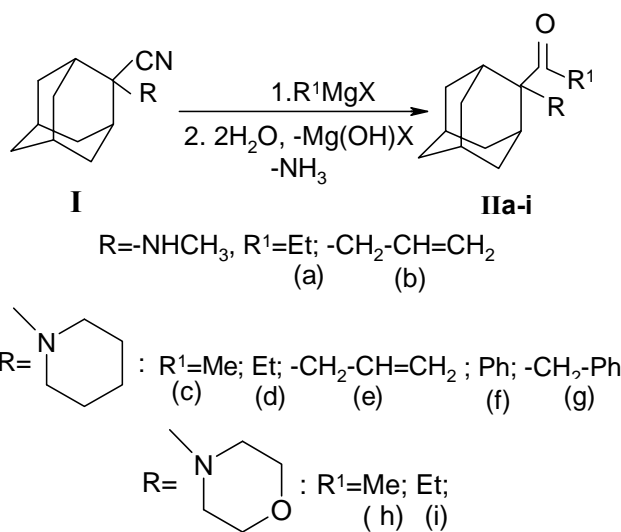
Ключевые слова: адамантанон-2, аминокетоны, гидроксикетоны, реагенты Гриньяра.

Известно, что производные адамантана, замещенные в положение 2, обладают практически ценными химическими и медико-биологическими свойствами [1]. Вследствие вероятной практической ценности данного класса соединений представляется актуальным синтез новых веществ, содержащих 2-адамантильный радикал (в частности, различных аминопроводных), с целью их дальнейшего использования в медицине.

Ранее в работе [2] приводились результаты работ по получению 2-амино-2-цианоадамантана и его производных. С целью синтеза производных адамантана, содержащих как алкиламино-, так и кетогруппу в положении 2, разработан способ получения новых 2-алкил(диалкил)амино-2-ациладамантанов. Данный способ осуществляется путем взаимодействия 2-алкиламино(диалкиламино)-2-цианоадамантана из ряда: 2-метиламино-2-цианоадамантан, 2-N-пиперидино-2-цианоадамантан, 2-N-морфолино-2-цианоадамантан с реактивами Гриньяра – метилмагниййодидом, этилмагнийбромидом, аллилмагнийхлоридом, фенилмагнийбромидом, бензилмагнийхлоридом в среде осушенного диэтилового эфира или в смеси тетрагидрофуран – диэтиловый эфир при мольном соотношении реагентов, равном 1:1,5-2,2, при температуре 30–45 °С при перемешивании в течение 3–5 часов.

По окончании реакции полученную массу охлаждают и приливают требуемое для разложения магнийорганического комплекса количество воды. Выход продуктов после выделения и очистки составляет 33–78 %.

Как показали проведенные исследования, наиболее удобными условиями проведения реакции является ее осуществление в среде ди-

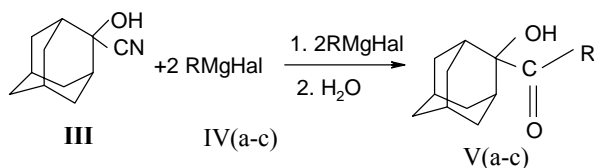


этилового эфира в присутствии 2,0–2,2-кратного избытка реактива Гриньяра. Меньший избыток в некоторых случаях приводил к снижению выхода целевых продуктов за счет возможного комплексообразования реактива Гриньяра с 2-алкиламино-2-цианоадамантанами по связи NH. Ни в одном случае избыток реактива Гриньяра не приводил к получению побочных продуктов вследствие стерических препятствий, создающихся при присоединении первой молекулы реактива Гриньяра к соответствующим 2-алкиламино(диалкиламино)-2-цианоадамантанам. Дальнейшее увеличение избытка реактива Гриньяра не влияло на выход целевых продуктов и являлось нецелесообразным.

Дальнейшие превращения кетонов II (a-i) (2-замещенных аналогов мидантана и ремантадина) может, несомненно, привести к веществам, также обладающими практически ценными свойствами.

Также впервые осуществлено взаимодействие адамантанонциангидрина (III) с реактива-

ми Гриньяра (**IVa-c**), в результате которого получены новые 2-гидрокси-2-адамантилалкил(арил)кетоны (**Va-c**):



[R=C₂H₅, Hal=I (a); R=CH₂-C₆H₅, Hal=Cl (b); R=CH₂-CH=CH₂ (c)]

Взаимодействие (**III**) с (**IV**) осуществлялось при мольном соотношении 1:2 из-за присутствия гидроксильной группы в исходном нитриле. Полученные с выходом 63–70 % соединения (**Va-c**) представляют собой бесцветные кристаллические вещества с характерным запахом, их состав и строение подтверждены ИК- и ЯМР¹H-спектроскопией. Параметры спектров ЯМР¹H и физические свойства полученных соединений представлены в экспериментальной части.

Полученные бифункциональные соединения после дальнейших реакций могут быть превращены в амины или гетероциклические соединения. Кроме этого, синтезированные кетоны могут быть также использованы для получения структурных аналогов известных лекарственных препаратов «Ремантадин» и «Адапромин».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-(2-Аминоэтиладамантил)-этилкетон (IIa). К реактиву Гриньяра, полученному из 1 г (0,0417 моль) магния и 3,5 г (0,0321 моль) этилбромид в 20 мл абсолютного диэтилового эфира, добавляют раствор 3 г (0,0158 моль) 2-метиламино-2-цианоадамантила в диэтиловом эфире. Реакционную массу выдерживают при 35 °С и перемешивают в течение 5 часов. По окончании реакции ее охлаждают и прибавляют 1 мл воды. Образовавшийся осадок отделяют фильтрованием. Из фильтрата отгоняют растворитель, продукт перегоняют в вакууме. Получают 2,5 г (0,0110 моль) 2-(2-аминоэтиладамантил)-2-этилкетона в виде белого кристаллического вещества. Выход 75 %, T_{кип} = 133–135 °С/10 мм.рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,81т (3H, -NHCH₃, J=0,8); 1,02т (3H, -C(O)CH₂CH₃, J=1,1); 1,41–2,40м, (14H, 2,2-Ad, 2H, -C(O)CH₂-, 1H, -NH).

2-(2-Аминоэтиладамантил)-аллилкетон (IIb). К реактиву Гриньяра, полученному из 0,6 г

(0,0250 моль) магния и 1,4 г (0,0178 моль) хлористого аллила в 10 мл смеси диэтилового эфира и тетрагидрофурана, добавляют раствор 1,7 г (0,0089 моль) 2-аминометил-2-цианоадамантила в диэтиловом эфире (мольное соотношение 2:1) и перемешивают в колбе с обратным холодильником при 40 °С в течение 4 часов. По окончании реакции массу охлаждают и приливают 1 мл воды. После отделения твердой фазы из фильтрата отгоняют растворители, продукт перегоняют в вакууме с разложением. Получают 0,8 г (0,00325 моль) 2-(2-аминометил-адамантил)-аллилкетона. Выход 33 %, T_{кип} = 156–160 °С/20 мм.рт.ст. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 2,33 т (3H, CH₃, -NHCH₃, J=0,8); (1,2–2,42м, (14H, 2,2-Ad, 2H, -C(O)CH₂-, 1H, -NH); 4,95–5,05м, (2H, =CH₂); 5,67–5,82 м (1H, -CH=).

2-Ацетил-2-N-пиперидиноадамтант (IIc). Аналогично IIa, из 0,9 г (0,0368 моль) магния, 4 г (0,0282 моль) йодистого метила и 3,4 г (0,0141 моль) 2-пиперидино-2-цианоадамантила получают 4 г (0,0153 моль) 2-ацетил-2-N-пиперидиноадамантила. Выход 75 %, T_{кип} = 148–150 °С/20 мм.рт.ст., n^D₂₀ = 1,5312. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,195–2,245 м (14H, 2,2-Ad; 6H, (CH₂)₃); 1,86с (3H, CH₃); 2,78т (4H, -N(CH₂)₂, J=0,9).

2-(2-N-пиперидиноадамантил)-этилкетон (IId). Аналогично IIa, из 0,9 г (0,0369 моль) магния, 3,1 г (0,0283 моль) бромистого этила и 3,4 г (0,0140 моль) 2-пиперидино-2-цианоадамантила получают 3,8 г (0,0138 моль) 2-(2-N-пиперидиноадамантил)-этилкетона. Выход 68 %, T_{пл} = 72–74 °С. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 0,77с (3H, CH₃); 1,11–2,17м (14H, 2,2-Ad; 6H (CH₂)₃); 1,88с (2H, COCH₂); 2,32т (4H, -N(CH₂)₂, J=0,82);

2-(2-N-пиперидиноадамантил)-аллилкетон (IIe). Аналогично IIb, из 0,5 г (0,0206 моль) магния, 1,3 г (0,0172 моль) хлористого аллила и 2,1 г (0,0086 моль) 2-пиперидино-2-цианоадамантила получают 2 г (0,007 моль) светлооранжевого 2-(2-N-пиперидиноадамантил)-аллилкетона. Выход 57 %, n^D₂₀ = 1,5400. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д.: 1,08–2,25 м (14H, 2,2-Ad, 6H (CH₂)₃); 2,37 т (4H, -N(CH₂)₂, J=0,8); 2,91д (2H, COCH₂-); 4,80–4,96 м (2H, =CH₂); 5,75–5,90 м (1H, -CH=).

2-(2-N-пиперидиноадамантил)-фенилкетон (IIf). Аналогично IIa, из 0,9 г (0,0369 моль) магния, 3,8 г (0,0246 моль) бромистого фенила и 3 г (0,0121 моль) 2-пиперидино-2-цианоадамантила получают 2,7 г (0,0083 моль) 2-(2-N-

пиперидиноадамантил)фенилкетона. Выход 69 %, $T_{\text{пл}} = 176\text{--}178$ °С. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,06–2,65 м (14H, 2,2-Ad, 6H (CH₂)₃); 2,36 т (4H, -N(CH₂)₂, J=0,86); 7,01–7,21 м (5H, C₆H₅).

2-(2-N-пиперидиноадамантил)-бензилкетон (IIg). Аналогично IIb, из 0,4 г (0,0167 моль) магния, 1,2 г (0,0104 моль) хлористого бензила и 1,3 г (0,0052 моль) 2-пиперидино-2-цианоадамантила получают 1,4 г (0,0042 моль) 2-(2-N-пиперидиноадамантил)-бензилкетона. Выход 75 %, $T_{\text{пл}} = 68\text{--}70$ °С. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,19–2,21 м (14H, Ad, 6H (CH₂)₃); 2,53 т (4H, -N(CH₂)₂, J=0,95); 2,40с (2H, CH₂); 7,01–7,16 м (5H, C₆H₅).

2-Ацетил-2-N-морфолиноадамантил (IIIh). Аналогично IIIa, из 0,4 г (0,0170 моль) магния, 1,6 г (0,0114 моль) йодистого метила и 1,4 г (0,0057 моль) 2-морфолино-2-цианоадамантила получают 1,3 г (0,0043 моль) 2-ацетил-2-N-морфолиноадамантила. Выход 71 %, $T_{\text{пл}} = 40\text{--}42$ °С. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 0,92с (3H, CH₃), 1,22–2,48 м (14H, 2,2-Ad); 3,39 т (4H, N(CH₂)₂, J=1,1); 3,65 т (4H, (CH₂)₂O, J=0,9).

2-(2-N-морфолиноадамантил)-этилкетон (IIIi). Аналогично IIIa, из 0,4 г (0,0170 моль) магния, 1,1 г (0,010 моль) бромистого этила и 1,2 г (0,0050 моль) 2-морфолино-2-цианоадамантила получают 2,1 г (0,0076 моль) 2-(2-N-морфолиноадамантил)этилкетона. Выход 75 %, $T_{\text{пл}} = 64\text{--}66$ °С. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 0,84 т (3H, CH₃); 1,19–2,28 м (14H, Ad); 2,53д (2H, CH₂N, J=1,0); 3,60 т (4H, (CH₂)₂O, J=0,9); 2,63д (2H, COCH₂, J=0,65).

2-(2-Гидрокси)адамантилэтилкетон (Va). В плоскодонную колбу с магнитной мешалкой и обратным холодильником помещают смесь 1,8 г (0,0283 моль) магния и 20 мл абсолютного тетрагидрофурана, после чего небольшими порциями в течение 1 часа добавляют 7,7 г (0,0282 моль) бромэтана, через 30 минут добавляют порциями раствор 3,2 г (0,01 моль) адамантанонциангидрина в 15 мл тетрагидрофурана. Реакционную массу выдерживают при кипении и перемешивании в течение 2 часов. По

окончании реакции добавляют по каплям 10 мл воды. Слои разделяют, из органического слоя отгоняют растворитель, продукт перегоняют в вакууме. Получают 3,7 г (0,0177 моль) 2-(2-гидрокси)адамантилэтилкетона. Выход 63 %. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,37–2,15 м (14H, Ad, 1H, OH); 0,80 т (1H, CH₃, J=0,75); 1,96д (2H, CH₂, J=0,6).

2-(2-Гидрокси)адамантилбензилкетон (Vb). Аналогично IIIa, из 1,2 г (0,02 моль) магния, 6,4 г (0,017 моль) бензилхлорида и 3 г (0,017 моль) адамантанонциангидрина в растворе абсолютного диэтилового эфира получают 2,9 г (0,011) 2-(2-гидрокси)адамантилбензилкетона. Выход 67 %, $T_{\text{кип}} = 196$ °С. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,02–2,15 м (14H, Ad, 1H, OH); 2,86 с (2H, -CH₂); 7,11 м (5H, C₆H₅). Спектр ИК, см⁻¹: 3436 (OH); 1666 (C=O).

2-(2-Гидрокси)адамантилаллилкетон (Vc). Аналогично IIIa, из 1,6 г (0,016 моль) магния, 4 г (0,017 моль) аллилхлорида и 3 г (0,01 моль) адамантанонциангидрина в растворе абсолютного диэтилового эфира получают 2,15 г (0,01 моль) 2-(2-гидрокси)адамантилаллилкетона. Выход 62 %. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д.: 1,39–2,39 м (14H, Ad, 2H, CH₂), 5,0 м (2H, =CH₂), 5,79 м (1H, -CH=). Спектр ИК, см⁻¹: 3388 (OH); 1636 (C=O).

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 – ГМДС или 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. Попов, Ю. В. Синтез 2-амино-2-цианоадамантила и его производных / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, О. Ю. Зими́на / Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 1 (39) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 49–52.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, V. A. Tolkacheva, O. Yu. Zimina

SYNTHESIS OF ADAMANTYL-CONTAINING AMINOKETONES AND HYDROXYKETONES Volgograd State Technical University

Abstract. A new method for preparing of amino- or hydroxyketones, containing 2-adamantyl group, by the reaction of 2-alkyl(dialkyl)amino-2-cyanoadamantane or adamantanone-2-cyanhydrine with Grignard reagents, is described. The newly synthesized ketones, may be of pharmacological interest, due to their “rimantadine-” and “mildantane-like” structures.

Keywords: adamantanone-2, aminoketones, hydroxyketones, Grignard reagents.

УДК 622.276

С. С. Радченко, А. С. Озерин*, П. С. Зельцер*****ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ КАК ОСНОВА ТЕХНОЛОГИИ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКОВ В НЕФТЯНЫЕ СКВАЖИНЫ*****Волгоградский государственный технический университет******ООО «Лукойл-ВолгоградНИПИморнефть», г. Волгоград**

E-mail: radchenco@vstu.ru

Исследована способность осадко-гелеобразующей композиции (ОГК) на основе золь силиката натрия и полигидроксиохлорида алюминия (ПГХА) к водоизоляции в нефтяном пласте. Определен оптимальный состав ОГК. Сделано предположение, что взаимодействие ПГХА с золью силиката натрия сопровождается образованием аморфного гидроксида алюминия, приводящего к совместной или раздельной коагуляции с образованием геля, либо нерастворимого осадка в зависимости от соотношения реагентов или концентрации дисперсной фазы.

Ключевые слова: осадко-гелеобразующая композиция, силикат натрия, полигидроксиохлорид алюминия, коагуляция, аморфный гидроксид алюминия.

Повышение нефтеотдачи пластов является одной из главных проблем в нефтедобыче. В подавляющем большинстве случаев она решается методом заводнения. Следствием этого часто является прорыв закачиваемых или пластовых вод по зонам с высокими фильтрационными характеристиками и образование промытых участков, по которым в дальнейшем фильтруется нагнетаемая вода в обход нефте-содержащих участков продуктивного пласта.

Существует большое число способов решения этой проблемы [1–3], одним из которых является использование дисперсных систем в виде осадко- и гелеобразующих составов [4, 5]. Сущность данного метода состоит в образовании геля или нерастворимого в воде осадка при смешении двух реагентов. В качестве одного из них используются водные растворы солей кальция, магния, железа либо самоминерализованная пластовая вода. Другим реагентом могут служить водные растворы гидроксида натрия, сульфата натрия и силиката натрия или жидкого стекла. Во всех случаях предполагается, что гель или осадок, образующийся в пористой среде, не фильтруется и препятствует фильтрации воды в данной среде, вызывая перераспределение потоков флюидов. Такие дисперсные системы отличаются доступностью и дешевизной, однако часто не дают высокого эффекта в увеличении нефтеотдачи. Поэтому поиск более эффективных осадко-гелеобразующих составов является практически важной задачей [6].

При использовании жидкого стекла, представляющего собой золь силиката натрия, нарушение агрегативной устойчивости последне-

го может происходить при введении в него электролитов разной природы, одним из которых является высокоосновный полигидроксиохлорид алюминия (ПГХА), зарекомендовавший себя как высокоэффективный коагулянт [7, 8]. Специфичность его состоит в том, что в водном растворе он также существует в виде золь с частицами аквагидроксикомплексов алюминия, объединенных в кластеры, которые способны к дальнейшей поликонденсации [9]. В результате этого процесса образуются объемные формы, представляющие собой неорганические полимеры с субмикронными размерами [10]. Они могут выступать прекурсорами при образовании аморфного гидроксида алюминия, например, при повышении pH раствора.

Жидкое стекло в водном растворе имеет высокое значение pH (10,5–11,0). Поэтому можно ожидать, что при взаимодействии этих двух дисперсных систем будет проходить совместная или раздельная коагуляция с образованием геля либо нерастворимого осадка в зависимости от соотношения реагентов или концентрации дисперсной фазы. Выяснению этих вопросов, а также изучению водоограничительной способности осадко-гелеобразующей композиции (ОГК) и посвящено данное исследование.

В работе использовали высокоосновный полигидроксиохлорид алюминия (ПГХА), полученный по методу [10], со следующими характеристиками (ТУ 2152-312-05763458-01): содержание Al^{3+} – 10,2 % мас., атомное отношение $Cl/Al^{3+} = 0,52$; pH = 4,2; $\rho = 1,33$ кг/м³. Жидкое стекло (ЖС) использовали в виде товарного продукта (ГОСТ 13078–81) с характе-

ристиками: внешний вид – густая жидкость светло-серого цвета, массовая доля SiO_2 – 0,3; Na_2O – 0,11; $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ – 0,003; SiO_3 – 0,015; силикатный модуль 2,7–3,4; плотность 1,36–1,4 кг/м³. В опытах использовали разбавленный дистиллированной водой раствор ЖС – 2,5 масс. % и разбавленный дистиллированной водой раствор ПГХА – 1,8 масс. %.

Все эксперименты проводили при комнат-

ной температуре. Определенные объемы реагентов (табл. 1) сливали и перемешивали в пробирке стеклянной палочкой, при этом суммарный объем композиции составлял 10 мл. Образование геля или выпадение осадка происходило через несколько минут. Количество осадка оценивалось по высоте столба жидкости со взвесью в пробирке после одного часа отстаивания.

Таблица 1

Влияние состава композиции (ПГХА + ЖС) на состояние дисперсной фазы (ДС)

№ п/п	$V_{\text{ПГХА}}$, мл	$V_{\text{ЖС}}$, мл	$m_{\text{ПГХА}}$, г/10мл	$m_{\text{ЖС}}$, г/10мл	Массовое отношение ПГХА : ЖС	Содержание ПГХА в составе композиции, масс. %	Концентрация раствора по композиции масс. %	Состояние ДС и количество осадка об. %
1	9	1	0,09	0,125	1 : 1,4	41,8	2,2	Неподвижный гель
2	8	2	0,08	0,25	1 : 3,1	24,2	3,3	Подвижный гель
3	7	3	0,07	0,37	1 : 5,4	15,7	4,4	90,4
4	6	4	0,06	0,5	1 : 8,3	10,7	5,6	86,4
5	5	5	0,05	0,62	1 : 12,5	7,4	6,7	85,4
6	4	6	0,04	0,75	1 : 18,8	5,0	7,4	72,2
7	3	7	0,03	0,87	1 : 30,0	3,3	9,0	58,7
8	2	8	0,02	1,00	1 : 50,0	0,20	10,2	41,6
9	1	9	0,01	1,12	1 : 110,0	0,08	11,3	25,8
10	0,5	9,5	0,005	1,18	1 : 230,0	0,04	11,9	15,2

Данные таблицы показывают, что геле- или осадкообразующей фазой является соль алюминия. Для образования осадка содержание соли в композиции должно быть не менее 24 % масс. Уменьшение количества ПГХА в составе композиции сопровождается пропорциональным уменьшением количества выпавшего осадка несмотря на то, что в целом концентрация композиции возрастает. В дальнейших экспериментах использовали отношение ПГХА : ЖС = 1 : 1,4 (масс.) как минимальное, обеспечивающее получение ОГК. В табл. 2 представлены данные по влиянию концентрации композиции такого состава на способность к образованию ОГК. Из них следует, что гель образуется в интервале 1,5–3 % масс. композиции реагентов. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к фазовому разделению и выпадению осадка, при этом объемная доля его уменьшается, а плотность возрастает.

Как известно, присутствие электролитов оказывает сильное влияние на состояние дисперсной системы. Пластовые же воды отличаются большим содержанием неорганических солей в широком диапазоне (NaCl , CaCl_2 и др.), являющихся сильными электролитами.

Таблица 2

Влияние концентрации композиции (ПГХА + ЖС) в растворе на состояние дисперсной системы

№ п/п	$m_{\text{ПГХА}}$, г/10 мл	$m_{\text{ЖС}}$, г/10 мл	Концентрация раствора, масс. %	Состояние дисперсной системы
1	0,06	0,04	1,0	Малоподвижный гель
2	0,09	0,06	1,5	Неподвижный гель
3	0,12	0,09	2,15	
4	0,23	0,16	4,0	Плотный осадок
5	0,34	0,25	6,0	
6	0,46	0,33	8,0	
7	0,58	0,41	10,0	
8	1,16	0,83	20,0	

Для оценки этого влияния были проведены эксперименты на модели пластовой воды [11] следующего состава, кг/м³: NaCl – 58,7; CaCl_2 – 12,8; MgCl_2 – 2,75; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 0,53. Общее солесодержание составляло 74,8 кг/м³. Из данных табл. 3 следует, что гелеобразование в этих условиях не происходит и не зависит от концентрации композиции в растворе. Характер осадка меняется с ростом концентрации от взвешен-

Таблица 3

**Влияние концентрации композиции в растворе
на состояние дисперсной фазы
в модельной пластовой воде**

№ п/п	$m_{пгха}$, г/10 мл	$m_{жс}$, г/10 мл	Концентрация раствора, масс. %	Содержание осадка, в виде взвеси, % масс.
1	0,05	0,07	1,2	31,8
2	0,10	0,13	2,4	46,9
3	0,12	0,16	2,9	60,0
4	0,15	0,21	3,6	75,8
5	0,20	0,28	4,8	80,0
6	0,40	0,55	9,6	84,0
7	0,60	0,83	14,3	Плотный осадок
8	0,80	1,11	19,1	

ного по всему объему до уплотнившегося на дне пробирки.

Реальные образцы пластовой воды из скважины отличаются значительно большим соле-содержанием, основным компонентом в котором является хлорид натрия. В табл. 4 приведены данные по образованию ОГК в реальной пластовой воде с соле-содержанием 231,4 кг/м³. Из этих данных следует, что количество образовавшегося осадка практически линейно возрастает с ростом концентрации композиции, однако при таких больших значениях ионной силы раствора гелеобразные структуры в такой среде не возникают.

Фильтрационные характеристики определяли на насыпной модели пласта в виде слоя кварцевого песка как одного из природных материалов, входящих в состав терригенных осадочных пород нефтедобывающих коллекторов.

Таблица 4

**Влияние концентрации композиции (ПГХА + ЖС)
в пластовой воде на состояние дисперсной системы**

№ п/п	$m_{пгха}$, г/10 мл	$m_{жс}$, г/10 мл	Концентрация раствора, масс. %	Содержание осадка, % масс.
1	0,03	0,02	0,60	36
2	0,07	0,05	1,18	39
3	0,08	0,06	1,43	53
4	0,10	0,07	1,80	47
5	0,14	0,10	2,38	60
6	0,28	0,20	4,78	75
7	0,44	0,30	7,41	77
8	0,55	0,40	9,55	85

В качестве основного параметра, отражающего водоизолирующие свойства ОГК, использовали проницаемость – способность твердого тела, пронизанного множеством капилляров, пропускать через себя жидкость, в данном случае воду. Исследование проводили в стеклянной колонке с обогреваемой рубашкой, в которой с помощью термостата поддерживали необходимую температуру. Песок предварительно отмывали от глинистых примесей и фракционировали с помощью сит, используя фракцию с размерами зерен 0,32 мм. Все эксперименты проводили при 20 °С и температуре, характерной для пласта и равной 75 °С.

Растворы реагентов готовили на модельной воде с соле-содержанием 74,8 кг/м³ (ВМ) и пластовой воде с общим содержанием 231,4 кг/м³ (ВП). В начале через колонку пропускали определенный объем раствора ПГХА, затем соответствующий объем раствора ЖС. После выдерживания в течение 10 минут, через нижний кран отбирали воду в измерительный цилиндр, одновременно подавая воду в колонку через капельную воронку со скоростью, обеспечивающей постоянный уровень жидкости над слоем песка.

Фильтрация жидкости через насыпную модель пласта подчиняется известному соотношению для вязкопластических тел с предельным (начальным) градиентом давления G :

$$G = \frac{\alpha \cdot t_s}{k^{0.5}}, \quad (1)$$

где k – проницаемость пористой среды (м²) вычисляется по формуле Дарси [11]:

$$k = \frac{Q \cdot l \cdot \mu}{\Delta P \cdot S}, \quad (2)$$

где Q – расход жидкости, м³/с; l – высота слоя песка, м; ΔP – перепад давления, Па; μ – вязкость воды, Па·с; S – площадь поперечного сечения засыпки, м².

Эффективность гидроизоляции Эг (%) рассчитывали по формуле:

$$\text{Эг} = \frac{k_0 - k}{k_0} \cdot 100, \quad (3)$$

где k_0 и k – проницаемость модели до и после обработки ОГК.

Из данных табл. 5 следует, что отдельно взятые реагенты не влияют на скорость фильтрации. При обработке ОГК проницаемость модели снижается в 36,4 раза для пресной воды и в 27 раз для пластовой воды, что указывает на значительный гидроизолирующий эффект данной осадко-гелеобразующей композиции.

Таблица 5

**Фильтрационные характеристики модели пласта,
обработанной ОГК**

№ п/п	Компонент	Вода	Время истечения воды, мин.	Проницаемость k , мкм ²	Эффект гидроизоляции, %
1	-	Прес- ная	7	87,9	-
2	ПГХА ¹		6	102,5	-
3	ЖС ¹		5	123,0	-
4	ЖС + ПГХА		256	2,4	97,3
5	ЖС + ПГХА	ВМ ²	130	4,7	94,6
6	ЖС + ПГХА	ВП ³	190	3,2	96,3

Примечание: 1 – концентрации реагентов в растворе, % масс.: ЖС – 1,25; ПГХА – 0,9; 2 – модельная вода; 3 – пластовая вода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сургучев, М. А. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов / М. А. Сургучев. – М.: Недра, 1985. – 308 с.
2. Газизов, А. Ш. Повышение эффективности разработки нефтяных месторождений на основе ограничения движения вод в пласте / А. Ш. Газизов, А. А. Газизов. – М.: ООО «Недра Бизнесцентров», 1999. – 285 с.
3. Манырин, В. Н. Физико-химические методы при заводнении / В. Н. Манырин, И. А. Швецов. – Самара. РОИНГ, 2002. – 350 с.
4. Девятов, В. В. Применение водоизолирующих химреагентов на обводнённых месторождениях / В. В. Девятов, Р. Х. Алмаев, П. И. Пастух, В. М. Санкин. – М.: ВНИИОНГ, 1995. – 100 с.

5. Новаков, И. А. Композиции на основе полиакриламида, пентагидроксохлорида алюминия и карбамида в качестве реагентов для водоизоляции в нефтяном пласте / И. А. Новаков и др. // Журн. приклад. химии. – 2008. – Т. 81. – В. 8. – С. 1389–1393.

6. Радченко, С. С. Полимер-коллоидные комплексы в гелеобразующих композициях для селективной изоляции водопритока в нефтедобывающих скважинах / С. С. Радченко, А. С. Озерин, Ф. С. Радченко, П. С. Зельцер // Современные технологии капитального ремонта скважин и повышения нефтеотдачи пластов. Перспективы развития: тез. докл. III Междунар. научно-практич. конф. – Кабардинка, Краснодарский край, 2008. – С. 37.

7. Стрелков, А. К. Изучение коагулирующей способности водных растворов полигидроксохлоридов алюминия / А. К. Стрелков, Д. Е. Быков, А. В. Назаров // Водоснабжение и санитарная техника. – 2004. – № 3. – С. 23–25.

8. Новаков, И. А. Разработка получения полигидроксохлорида алюминия и композиций на его основе и применение их в процессах водоподготовки и водоочистки / И. А. Новаков и др. // Хим. пром. сегодня. – 2004. – № 2. – С. 10–22.

9. Осмоловский, М. Г. Незаряженный кластер – основной элемент аморфных гидроксидов / М. Г. Осмоловский, И. А. Зверева, Д. И. Тарасенко // Физикохимия ультра дисперсных (нано-) систем: сб. научн. тр. VI Междунар. конф. – М.: МИФИ. – 2003. – 592 с.

10. Новаков, И. А. Изучение структурных и молекулярно-массовых характеристик наночастиц полигидроксохлорида алюминия методами малоуглового рентгеновского рассеяния и седиментационного анализа / И. А. Новаков и др. // Российские нанотехнологии. – 2009. – № 2–3. – С. 10–17.

11. Требин, Г. Ф. Фильтрация жидкостей и газов в пористых средах / Г. Ф. Требин. – М.: Гостехиздат, 1959. – 232 с.

S. S. Radchenko, A. S. Ozerin, P. S. Zeltzer

**A SOL-GEL METHOD WITH USE POLYHYDROXIDE OF ALUMINUM CHLORIDE AS BASIS
OF TECHNOLOGY FOR OIL RECOVERY**

Volgograd State Technical University

Abstract. The ability to water-isolation in oil layer of the sediment-gel formation compositions (SGC) on basis sol of sodium silicate and polyhydroxide of aluminum chloride (PGHA) was investigated. The optimum structure of the SGC was determined. Interaction between PGHA and sol of sodium silicate was accompanied by formation of the amorphous hydroxide of aluminum that leads to joint or separate coagulation with formation of gel, or an insoluble sediment. This depends on a parity of reagents or concentration of a disperse phase.

Keyword: A sediment-gel formation compositions, sodium silicate, polyhydroxide of aluminum chloride, coagulation, amorphous hydroxide of aluminum.

УДК 541.64+661.862

*С. С. Радченко, Ле Ван Конг***ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПЕНТАГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: radchenco@vstu.ru

Изучен процесс получения твердых композиций на основе пентагидроксохлорида алюминия (ПГХА) и природного бишофита ($MgCl_2$) и исследована их коагулирующая способность. Показано, что процесс протекает в мягких условиях при комнатной температуре, без затрат энергии. Длительность процесса зависит от массового соотношения ПГХА: $MgCl_2$. Получаемые композиции обладают большей эффективностью по сравнению с чистым ПГХА. Эффективность очистки возрастает с увеличением количества электролита (бишофита) в композиции до определенного предела.

Ключевые слова: коагулянт, пентагидроксохлорид алюминия, бишофит, коагуляция.

В настоящее время в качестве высокоэффективных коагулянтов все чаще используются высокоосновные хлориды алюминия – пентагидроксохлориды алюминия (ПГХА) [1, 2]. В основном они производятся в виде водных растворов. Однако такой вид коагулянта не всегда оказывается удобен, особенно при транспортировании на дальние расстояния или при хранении, перевод же их в сухое состояние путем высушивания требует значительных затрат энергии. Поэтому актуальной задачей является создание технологии получения ПГХА в твердом состоянии.

Как известно, при высокой концентрации $Al(III)$ и атомном отношении Al^{3+}/Cl^- больше 2, в растворах ПГХА в результате поликонденсации возникает новая фаза полиядерных гидроксокомплексов алюминия и раствор становится коллоидным (золь) [3]. Его относительная агрегативная устойчивость может быть нарушена под влиянием различных факторов (времени, температуры, света, механических воздействий и т. д.). Наиболее важным и эффективным является действие электролитов. В результате этого процесса золь переходит в гель.

Целью данной работы являлось исследование процесса получения твердых композиций на основе ПГХА с помощью введения в них электролита и изучение их коагулирующей способности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагентов использовали ПГХА [4] (ТУ–2152–312–05763450–2001) в виде водного раствора, содержащего $[Al^{3+}] = 12,1$ мас.%, $[Cl^-] = 8,9$ %, атомное отношение $Al^{3+}/Cl^- = 2,08$, природный бишофит – $MgCl_2$ в жидком виде (ГОСТ – 7759 – 73, плотность – $1,3$ г/см³).

Композиции получали путем перемешивания растворов ПГХА и $MgCl_2$ при комнатной температуре. Массовое соотношение ПГХА : $MgCl_2 = 1 : 0,22 \div 1 : 5$.

Содержание алюминия в получаемых твердых композициях определялось методом комплексонометрического титрования.

Изучение коагулирующей способности получаемых композиций проводилось на модельной каолиновой дисперсии в режиме свободного осаждения.

В качестве модельных дисперсий использовали каолиновые дисперсии. Эксперименты проводили параллельно в двух сериях: с маломутными дисперсиями (мутность – $10 \div 16$ мг/л), свойства которых близки по своему значению к природной воде, и высокомутными дисперсиями ($C_d = 0,8$ %). Высокомутную дисперсию (0,8 мас. %) готовили из каолина и водопроводной воды, выдерживали в течение 3 час для набухания, а маломутную дисперсию из 0,8 мас. % каолиновой дисперсии отстаивали в течение 24 час, после этого декантировали верхний слой. В качестве оцениваемого параметра использовалась оптическая плотность, измеряемая с помощью спектрофотометра КФК–3. По предварительно построенным калибровочным графикам [5] значения оптической плотности переводили в величины мутности (мг/л) и рассчитывали эффективность очистки по формуле:

$$\Theta = \frac{\tau_D^0 - \tau_D}{\tau_D^0} \cdot 100\%,$$

где τ_D^0 – мутность насадочной жидкости без добавления коагулянта; τ_D – мутность насадочной жидкости при добавлении коагулянта.

Для получения кривых осаждения дисперсии каолина исследовали изменение массы ча-

шечки, помещенной в дисперсию, вследствие накопления на ней осадка с помощью электронных весов AUX-120 («Shimadzu», Япония) с нижним крюком.

Построение графиков и нахождение дисперсионных характеристик проводили с помощью ЭВМ, пользуясь разработанной программой [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование гелеобразования в водных дисперсиях ПГХА проводили при введении в них неорганических солей – природного бишофита. Процесс гелеобразования сопровождается повышением вязкости системы. В качестве оцениваемого параметра использовалось время гелеобразования, которое измерялось от момента ввода электролита до момента начала роста вязкости. В табл. 1 приведено время гелеобразования при структурировании дисперсии ПГХА с различными массовыми соотношениями ПГХА:MgCl₂ при комнатной температуре (25 °С).

Таблица 1

Зависимость времени гелеобразования от массового соотношения ПГХА : MgCl₂

Номер образцов	Массовое соотношение ПГХА:MgCl ₂	Время гелеобразования, мин
1	1:0,22	1500
2	1:0,35	1200
3	1:0,50	7,3
4	1:0,67	3,7
5	1:0,83	2,7
6	1:1,08	3,1
7	1:1,33	3,12
8	1:2,00	5,5
9	1:3,00	6,0
10	1:4,00	6,7
11	1:5,00	7,0

Из таблицы видно, что время перехода смеси в гель сильно зависит от массового соотношения компонентов. При небольшом количестве добавляемого бишофита (массовое соотношение менее 1:0,35) процесс протекает в течение длительного времени (более 20 час). Время гелеобразования резко уменьшается с повышением количества электролита. При этом процесс заканчивается в течение нескольких минут.

Физико-химическая сущность процесса гелеобразования состоит в том, что в данном случае он протекает как коагуляция коллоидного раствора ПГХА низкомолекулярным электролитом без отделения дисперсионной среды. Наблюдаемые различия во времени гелеобразования могут быть обусловлены порогом коагуляции коллоидного раствора MgCl₂. При достижении порога коагуляции процесс структурообразования протекает с большой скоростью и время перехода золя в гель резко снижается. Получаемые при структурообразовании ПГХА электролитами гели не обладают тиксотропными свойствами. При высыхании на воздухе они растрескиваются (превращаются в ксерогель) и механически легко измельчаются в порошок.

На следующем этапе была изучена коагулирующая способность полученных композиций. Чтобы исключить влияние посторонних факторов, для предварительной оценки коагулирующей способности реагента и сравнения этих параметров в ряду реагентов в одинаковых условиях использовали модельные каолиновые дисперсии. Опыты проводили при температуре 20 °С. Перед коагуляцией определяли концентрацию алюминия в твердых композициях методом комплексонометрического титрования (табл. 2). Низкое содержание алюминия объясняется тем, что при таком избытке бишофита образуется двухфазная система: композиционный коагулянт в виде твердого тела и жидкая среда бишофита.

Таблица 2

Содержание алюминия (% , масс.) в твердых композициях методом комплексонометрического титрования

Номер образцов	Содержание Al ³⁺ %	Номер образцов	Содержание Al ³⁺ %
1	19,58	7	15,67
2	18,03	8	15,49
3	17,26	9	3,72
4	16,66	10	2,87
5	16,67	11	3,30
6	16,32		

Дозу коагулянта для всех образцов рассчитывали по содержанию алюминия. В сравнительном опыте использовали чистый раствор ПГХА.

На рис. 1 и 2 приведены кривые зависимости эффективности очистки модельной дисперсии от дозы коагулянтов. По этим данным по-

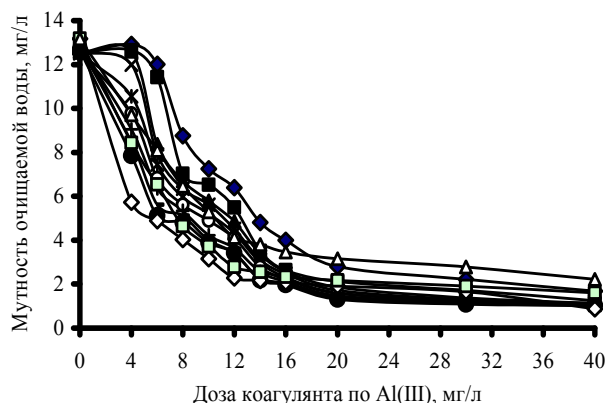


Рис. 1. Зависимость мутности очищаемой воды от дозы коагулянтов для маломутной дисперсии: время отстаивания – 30 минут

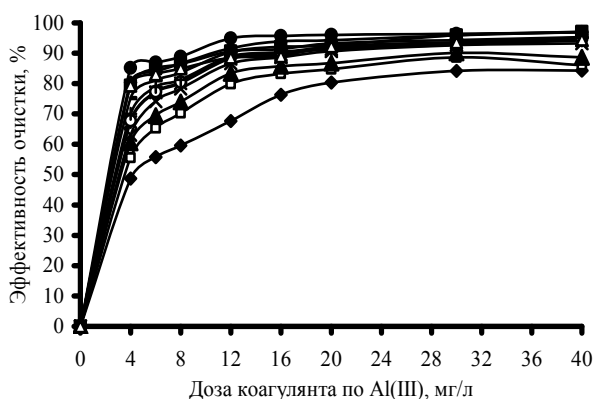
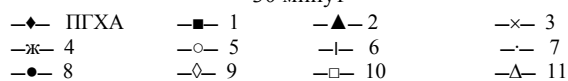


Рис. 2. Зависимость эффективности очистки от дозы коагулянтов для высокомутной дисперсии: время отстаивания – 30 минут

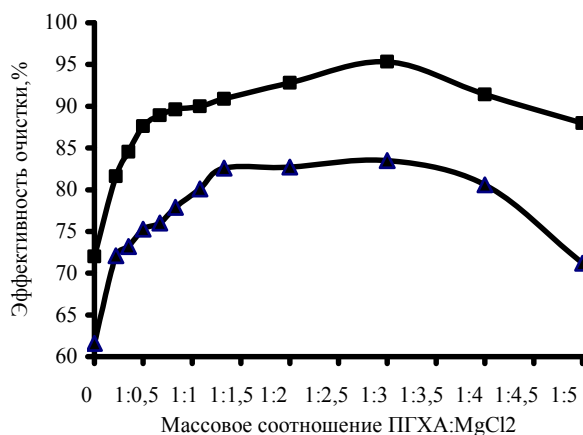
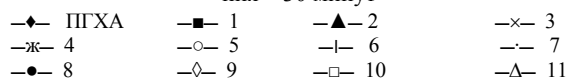
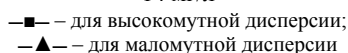


Рис. 3. Зависимость эффективности очистки от массового соотношения ПГХА:MgCl₂: доза коагулянта по Al(III) – 14 мг/л



строен график зависимости эффективности очистки от массового соотношения ПГХА:MgCl₂ при дозе коагулянтов по Al(III) 14 мг/л (рис. 3).

Как следует из рисунков, получаемые композиции превосходят ПГХА по эффекту осветления. Эффект осветления увеличивается с повышением содержания MgCl₂ в композиции при массовом соотношении ПГХА:MgCl₂ меньше 1:3. Дальнейшее увеличение содержания MgCl₂ приводит к снижению эффекта очистки.

В литературе отмечается [7], что каолиновые дисперсии содержат в основном отрицательно заряженные участки на поверхности частиц (за счет силанольных групп). При контакте с положительно заряженными гидроксокомплексами алюминия происходит коагуляции коллоидных частиц каолина по нейтрализационному механизму. С увеличением массовых соотношений ПГХА: MgCl₂ (1:0,22 ÷ 1:3,00) при постоянном содержании алюминия увеличивается ионная сила в дисперсии, что приводит к сжатию диффузной части ДЭС каолиновых частиц и снижению потенциального барьера, мешающего подойти частицам на более близкое расстояние, где проявляются силы притяжения. Агрегативная устойчивость системы при этом падает, и создаются условия для быстрой коагуляции. При значительно большем количестве MgCl₂ (ПГХА: MgCl₂ > 1:3,00) в композиции возникает эффект стабилизации каолиновой дисперсии, и эффективность очистки начинает падать.

Для полной оценки коагулирующей способности получаемых композиций были проведены кинетические исследования. На рис. 4 и рис. 5 приведены сравнительные кривые седиментации каолина в низко- и высококонцентрированных дисперсиях при обработке модельной системы получаемыми композициями и чистым коагулянтом ПГХА. На рисунках заметна различная коагуляционная активность чистого ПГХА и композиции его с бишофитом: угол наклона кривых седиментации при использовании композиций существенно больше, что говорит об ускорении процесса седиментации каолина в данных случаях.

Увеличение скорости осаждения частиц в присутствии композиции связано с образованием крупных агломератов из частиц твердой фазы дисперсии, которые гораздо быстрее оседают. Это было подтверждено расчетом кинетических параметров (константа скорости седи-

Таблица 3

Влияние содержания $MgCl_2$ в составе композиции на седиментационные характеристики каолиновой дисперсии (доза по Al^{3+} – 14 мг/л)

№ п/п	Массовое соотношение ПГХА: $MgCl_2$	$R_{ср}$, 10^6 м	S(удельная), $м^2/кг$	Константа скорости седиментации, мг/мин
<i>Маломутная дисперсия</i>				
ПГХА	-	0,608	23056,00	0,3
1	1:0,22	1,745	9656,40	0,9
2	1:0,33	2,561	7028,00	1,0
3	1:0,50	2,595	6156,00	1,2
4	1:0,67	4,583	3515,20	2,2
5	1:0,83	4,712	3474,40	2,3
6	1:1,08	4,761	3151,20	2,4
7	1:1,33	4,789	2996,40	2,7
8	1:2,00	4,883	2519,20	2,9
9	1:3,00	5,105	2351,23	3,2
10	1:4,00	2,753	5317,25	1,4
11	1:5,00	1,921	9853,35	0,9
<i>Высокомутная дисперсия</i>				
ПГХА	-	14,08	157,908	98,2
1	1:0,22	14,59	119,440	100,0
2	1:0,33	15,19	97,000	111,2
3	1:0,50	15,66	81,080	118,0
4	1:0,67	15,71	77,409	128,6
5	1:0,83	15,82	73,252	134,4
6	1:1,08	15,92	73,159	138,0
7	1:1,33	15,95	69,728	144,2
8	1:2,00	16,03	69,643	146,4
9	1:3,00	16,83	61,325	154,8
10	1:4,00	15,27	98,536	113,0
11	1:5,00	14,78	123,052	100,0

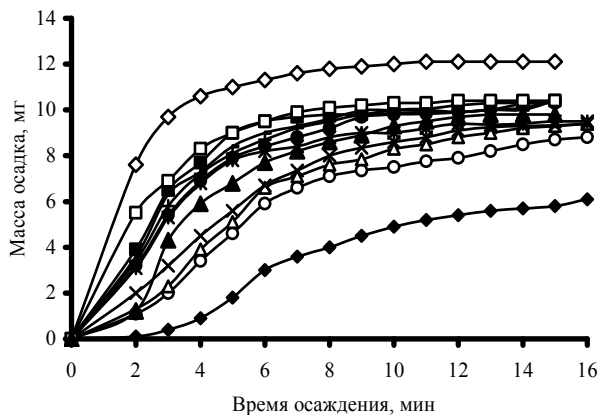


Рис. 4. Кинетические кривые седиментации маломутной дисперсии: доза коагулянтов по $Al(III)$ – 14 мг/л;
 ◆ ПГХА ○ 1 △ 2 × 3
 ж 4 ● 5 | 6 - 7
 ■ 8 ◇ 9 □ 10 ▲ 11

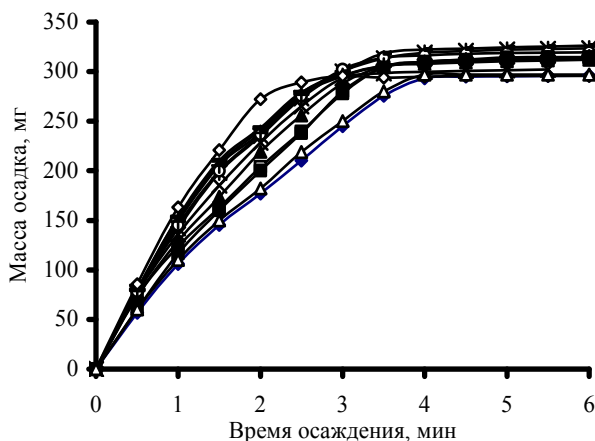


Рис. 5. Кинетические кривые седиментации высокомутной дисперсии: доза коагулянтов по $Al(III)$ – 14 мг/л;
 ◆ ПГХА □ 1 ▲ 2 × 3
 ж 4 ○ 5 | 6 - 7
 ● 8 ◇ 9 ■ 10 ▲ 11

ментации, удельная поверхность и средний радиус частиц), расчетные значения которых представлены в табл. 3.

Полученные данные (табл. 3, рис. 4 и 5) показывают, что как для маломутной, так и для высокомутной дисперсии с увеличением количества электролита в коагулянтах возрастает эффект очистки. Увеличение количества $MgCl_2$ приводит к снижению удельной поверхности, возрастанию среднего радиуса частиц и увеличению скорости осаждения (увеличению константы скорости осаждения). Следует также отметить, что скорость седиментации для композиций в 3–10 раз больше для маломутной дисперсии и в 1,02–1,57 раз больше для высокомутной дисперсии, чем аналогичные характеристики при использовании чистого ПГХА. Полученные результаты седиментационного анализа хорошо согласуются с ранее приведен-

ными данными о высокой коагуляционной активности при очистке воды твердых композиций по сравнению с исходным ПГХА.

Обращает внимание, что полученные композиции хорошо работают как для маломутных, так и для высокомутных дисперсий. Это говорит о том, что они могут применяться для очистки воды с различными свойствами.

Таким образом, проведенные исследования показали, что твердые композиции ПГХА могут быть получены в мягких условиях при комнатной температуре без затрат энергии. Длительность процесса зависит от массового соотношения ПГХА: $MgCl_2$. Получаемые коагу-

лянты обладают большей эффективностью по сравнению с чистым ПГХА. Эффективность очистки возрастает с увеличением количества электролита (бишофита) в композиции до определенного предела. В зависимости от свойства каолиновых дисперсий и состава композиций эффективность очистки в 2–10 раз выше, чем при использовании ПГХА.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Радченко, С. С. Разработка технологии получения полигидрохлорида алюминия и композиций на его основе и применение их в процессах водоподготовки и водоочистки / С. С. Радченко и др. // Химическая промышленность сегодня. – 2004. – № 2. – С. 10–22.
2. Гетманцев, С. В. Основные тенденции применения коагулянтов в России и за рубежом / С. В. Гетманцев // Водоснабжение и санитарная техника. – 2005. – № 8. – С. 3–7.

3. Радченко, С. С. О структурообразовании в концентрированных растворах высокоосновного гидроксохлорида алюминия и новых композициях коагулянтов на его основе / С. С. Радченко и др. // Журнал прикладной химии. – 2002. – № 4. – Т. 75. – С. 529–534.

4. Пат. № 2280615 РФ, МПК С 01 F 7/56. Способ получения пентагидрохлорида алюминия / С. С. Радченко, И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Пастухов. – Заявл. 01.11.05; опубл. 27.07.06, Бюл. № 21.

5. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая: Фотометрический метод определения мутности. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 8 с.

6. Малышева, Ж. Н. Теоретическое и практическое руководство по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы»: учеб. пособ. / Ж. Н. Малышева, И. А. Новаков / ВолГТУ. – Волгоград, 2007. – 344 с.

7. Зоннтаг, Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зоннтаг, К. Штрэнге. – Л.: Химия, 1973. – 451 с.

S. S. Radchenko, Le Van Cong

ОBTAINING AND STUDYING OF THE COAGULATING ABILITY OF SOLID COMPOSITIONS ON THE BASIS OF PENTAHYDROXOCHLORIDE OF ALUMINUM Volgograd State Technical University

Abstract. The process of obtaining the solid compositions on the basis of pentahydroxochloride of aluminum (PAC) and natural bischofite ($MgCl_2$) is studied. Their coagulating ability is investigated. It is shown that the process takes place under the mild conditions at room temperature, without the expenditures of energy. The duration of process depends on relation PAC: $MgCl_2$. The obtained compositions possess larger effectiveness in comparison with clean PAC. The effectiveness of cleaning grows with an increase in the quantity of electrolyte (bischofite) in the composition to a definite limit.

Keywords: coagulant, pentahydroxochloride of aluminum (PAC), bischofite, coagulation.

УДК 547.854.83

А. И. Рахимов, С. А. Авдеев**, Ле Тхи Доан Чанг**

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ М-ФЕНОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДА С ТИОБАРБИТУРАТОМ НАТРИЯ

*Волгоградский государственный технический университет

**Институт химических проблем экологии РАЕН, г. Волгоград

E-mail: organic@vstu.ru

Представлены результаты исследования реакций тиобарбитурата натрия с бензилхлоридом и м-феноксисбензилхлоридом, приводящих к соответствующим продуктам S-бензилирования. Выходы конечных веществ составляют 54–70 %.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены методом ЯМР¹H-спектроскопии и элементным анализом.

Ключевые слова: тиобарбитуровая кислота, бензилхлорид, м-феноксисбензилхлорид.

В настоящее время среди гетероциклических соединений тиобарбитуровая кислота (ТБК) продолжает оставаться тем ключевым веществом, многие производные которого находят все большее и большее применение в качестве лекарственных препаратов. В качестве примера можно привести тиопентал натрия, использующийся в качестве обезболивающего

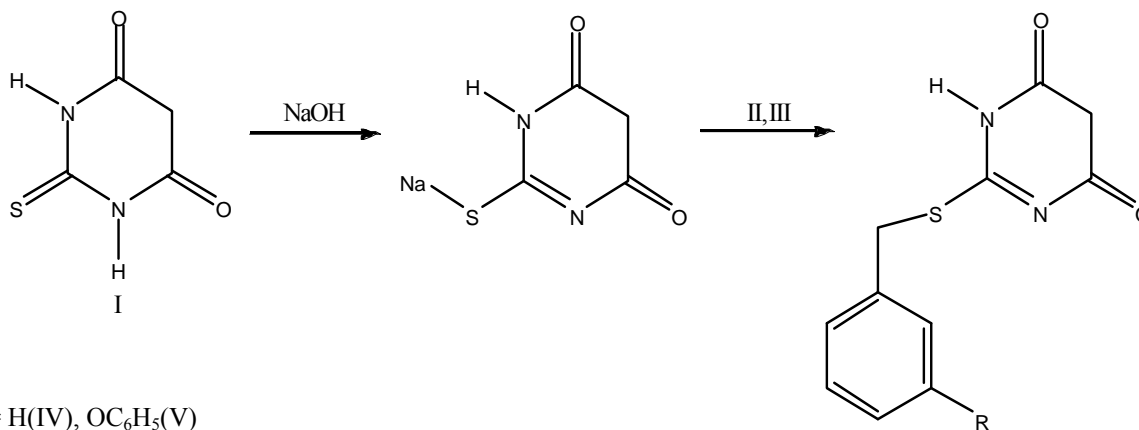
средства; металатал, применяющийся в качестве противорвотного средства и т. д. [1]. В связи с широким спектром полезных свойств многих производных ТБК синтез новых соединений на ее основе представляет актуальную задачу.

Из литературных данных [2] известно, что введение в пятое положение молекулы барбитуровой кислоты бензильного фрагмента зна-

чительно увеличивает возможность применения данного соединения в качестве химиотерапевтического препарата. В то же время для многих соединений, содержащих в структуре феноксифенильный фрагмент, характерно наличие фармакологической активности [3, 4].

С целью получения соединений, сочетаю-

щих в своей структуре как бензильный (феноксифенильный радикал), так и фрагмент тиобарбитуровой кислоты (I), авторами осуществлено взаимодействие тиобарбитурата натрия, получаемого из ТБК действием щелочи, с хлористым бензилом (II) и *m*-феноксибензилхлоридом (III):

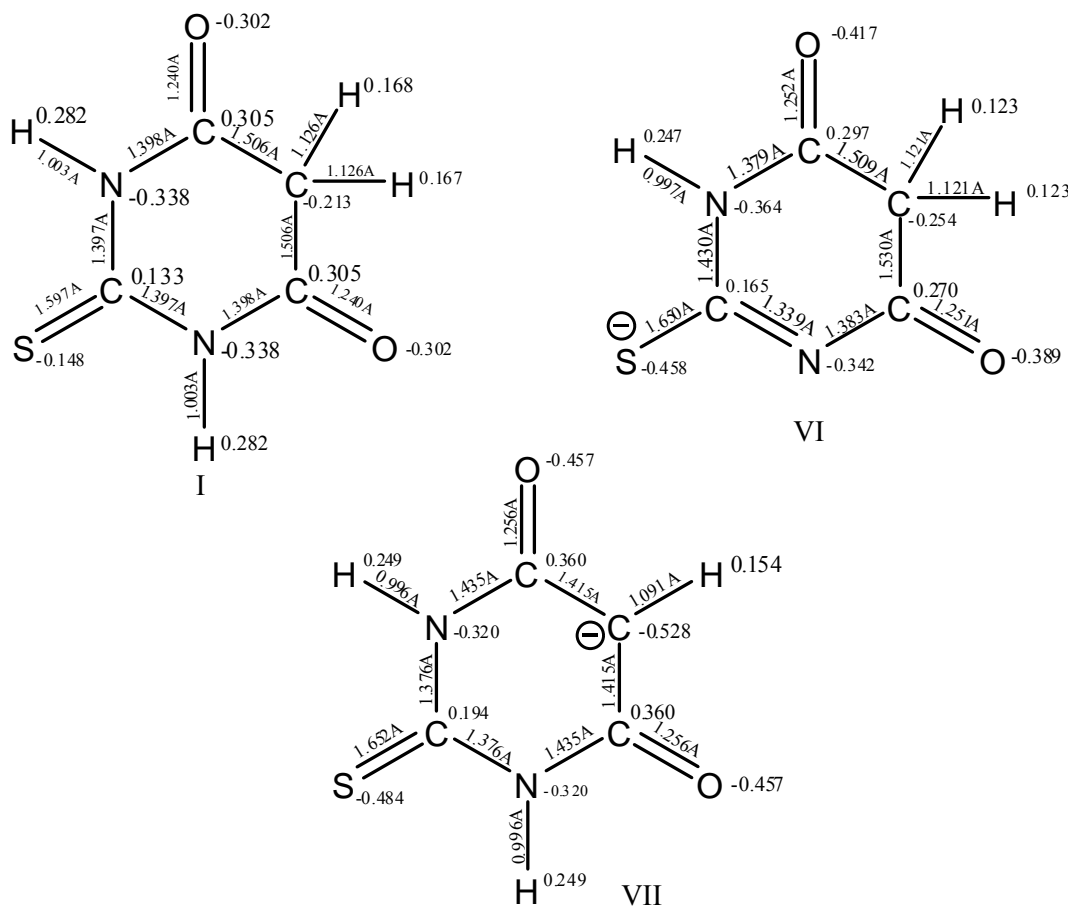


R = H(IV), OC₆H₅(V)

Реакция протекает в водно-диоксановой среде. Выход продуктов S-бензилирования составляет 70 % (IV) и 54 % (V).

При действии на ТБК натриевой щелочи могут генерироваться различные анионы; кван-

тово-химический анализ методом AM1 (см. рисунок) возможных анионов показал наибольшую стабильность карбаниона VII (E⁰ = -1351,4 ккал/моль) и тиолятного аниона VI (E⁰ = -1345,5 ккал/моль).



Электронное и геометрическое строение тиобарбитуровой кислоты, тиолятного аниона и карбаниона

Сравнение электронной структуры S-аниона VI и C-аниона VII с исходной тиобарбитуровой кислотой I указывает на следующие особенности:

а) более равномерное распределение электронной плотности имеет место в тиолятном анионе VI. Причем оно существенно ниже на атоме серы (-0,458) и атомах углерода (0,165, 0,297, -0,254, 0,270) цикла по сравнению с карбанионом VII (на атоме серы -0,484, на атомах углерода 0,194, 0,360, -0,528, 0,360). Кроме того, в карбанионе VII более высокая электронная плотность на атомах кислорода (-0,457, -0,457);

б) общая энергия анионов VI и VII отличается незначительно (~ 5,9 ккал/моль).

В водно-диоксановой среде вероятность образования плотной сольватной оболочки в наибольшей степени будет иметь место для карбаниона VII и затруднять его подход к положительно заряженному реакционному центру второго реагента (II, III). В связи с этим следует ожидать в качестве продукта реакции предпочтительно образование S-замещения, что и подтверждается получением конечных продуктов реакции S-бензилпроизводного IV и S-*m*-феноксibenзилзамещенного V.

Ранее [5] по результатам кинетических исследований было установлено, что введение фенокси-заместителя в *m*-положение бензилхлорида снижает его реакционную способность с натриевой солью 6-метил-2-тиоурацила в шесть раз.

В случае применения в качестве субстрата I установлено, что при алкилировании последнего *m*-феноксibenзилхлоридом (III) реакция идет с меньшей (50 %) степенью превращения (по сравнению с бензилхлоридом II) реагента I с образованием 2-[(3-феноксibenзил)тио]пиримидин-4,6 (1H, 5H)-диона (V). По-видимому, фактором, определяющим направление реакции с участием тиолятного аниона, является пространственная доступность реакционного центра. На это указывает также снижение реакционной способности галогенида с введением фенокси-заместителя в *meta*-положение бензилхлорида.

Полученные соединения, по данным вычислительного прогноза, проведенного с помощью компьютерной программы «Pass», разработанной институтом биомедицинской химии им. Ореховича, являются перспективными биологически активными соединениями.

Таким образом, впервые исследовано взаимодействие *m*-феноксibenзилхлорида с тиобар-

битуратом натрия. Установлено влияние природы заместителя в алкилирующем реагенте на выход продуктов S-бензилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР ¹H-спектры регистрировали на спектрометре "Varian Mercury-300". Рабочая частота – 300 МГц. В качестве растворителя использовался ДМСО, в качестве внутреннего стандарта – гексаметилдисилоксан (ГМДС). В качестве исходных реагентов применяли тиобарбитуровую кислоту марки ХЧ, а также свежеперегнанные бензилхлорид и *m*-феноксibenзилхлорид.

2-(Бензилтио)пиримидин-4,6 (1H, 5H)-дион (IV). К суспензии 5 г (34,7 ммоль) тиобарбитуровой кислоты в 60 мл водно-диоксановой смеси (50 мл диоксана и 10 мл воды) прикапывают раствор 1,46 г (36,4 ммоль) натриевой щелочи в 40 мл воды, выдерживают 1 час до полной гомогенизации реакционной массы. К полученному раствору прикапывают раствор II (4,4 мл, 38,2 ммоль) в 10 мл диоксана, перемешивают 1 час и оставляют на ночь. На следующий день реакционную массу упаривают в вакууме, выпавшую твердую фазу фильтруют и кристаллизуют из абсолютного этанола. Выход 5,7 г (70 %), T_{пл} 230 °С (с разл). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4,78с (2H, CH₂-C=O), 5,15с (2H, CH₂-C₆H₅), 6,93–7,11 м (5H, H_{аром}), 11,8с (1H, NH). Найдено, %: N 11,63. C₁₁H₁₀N₂O₂S. Вычислено, %: N 11,96.

2-[(3-Феноксibenзил)тио]пиримидин-4,6 (1H, 5H)-дион (V). К суспензии 4,4 г (30,4 ммоль) тиобарбитуровой кислоты в 60 мл водно-диоксановой смеси (45 мл диоксана и 15 мл воды) прикапывают раствор 1,3 г (31,9 ммоль) натриевой щелочи в 30 мл воды, выдерживают 1 час до полной гомогенизации реакционной массы. К полученному раствору прикапывают раствор III (7,3 г, 33,4 ммоль) в 5 мл диоксана, перемешивают 1 час и оставляют на ночь. На следующий день реакционную массу упаривают в вакууме, выпавшую твердую фазу фильтруют и кристаллизуют из абсолютного этанола. Выход 5,3 г (54 %), T_{пл} 192 °С (с разл). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4,72с (2H, CH₂-C=O), 5,18с (2H, CH₂-C₆H₄), 6,67–7,41 м (9H, H_{аром}), 11,8с (1H, NH). Найдено, %: N 7,54. C₁₇H₁₄N₂O₃S. Вычислено, %: N 8,58.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. № 2153729. США. Ernest H. Volwiler. Thiobarbituric acid derivatives. опубл. 11.04.1939.

2. Xu, Y. Synthesis of Novel Fluorinated Derivatives of 1,3-Dimethylbarbituric acid / Y. Xu, W. R. Dolbier, Jr.// Tetrahedron. – 1998. – Vol. 54. – P. 6319–6328.

3. Чичерина, Г. В. Синтез и реакции азометинов, содержащих м-феноксифенильную группу: дисс. канд. хим. наук / Г. В. Чичерина: 05.17.04. – Защищена 12.03.1998. – Волгоград, 1998. – 176 с.

4. Ермакова, Т. А. Синтез и исследование свойств но-

вых диминов, содержащих карбоциклические фрагменты: дисс. канд. хим. наук / Т. А. Ермакова: 05.17.04. – Защищена 17.04.2002. – Волгоград, 2002. – 155 с.

5. Титова, Е. С. S- и O- анионы, генерируемые из 6-метил-2-тио,2-алкил (аралкил)тиоурацилов в синтезе S-моно и S-,O-диалкил-бензилпроизводных: автореф. дисс. канд. хим. наук / Е. С. Титова / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – 18 с.

A. I. Rakhimov, S. A. Avdee**, Le Thi Doan Chang**

THE SINGULARITIES OF THE REACTION BETWEEN *m*-PHENOXYBENZYLCHLORIDE AND SODIUM THIOBARBITURATE

*Volgograd State Technical University

**Institute of Environmental Chemical Problems

Abstract. The results of the reaction between sodium thiobarbiturate, benzylchloride and *m*-phenoxybenzylchloride, leading to the *S*-benzylated products, are represented. The yields of the desired compounds are 54–70 %.

Composition and structure of the title compounds were confirmed with NMR¹H spectroscopy and elemental analysis.

Keywords: thiobarbituric acid, benzylchloride, *m*-phenoxybenzylchloride.

УДК 547.26.118

Ю. В. Ветютнева, И. А. Новаков*, Г. Д. Бахтина*, А. Б. Кочнов*, С. А. Шокова***

СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ ФОСФОРА С ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Волгоградский государственный технический университет

**Волгоградское ОАО “Химпром”

E-mail: bachtina@vstu.ru

Представлены литературные данные и результаты исследования взаимодействия ряда хлорангидридов кислот фосфора с глицидилметакрилатом с получением фосфорсодержащих диметакрилатов в присутствии катализаторов: четыреххлористого титана, азоторганических соединений, метакрилата оксихлорида хрома. Приведены условия синтеза и характеристики мономеров.

Ключевые слова: хлорангидриды кислот фосфора, глицидилметакрилат, фосфорсодержащие метакрилаты.

Фосфорсодержащие метакрилаты рекомендованы в качестве сомономеров промышленных непредельных мономеров и олигомеров для получения полимерных материалов, обладающих пониженной горючестью [1–3]. В настоящее время разработаны различные способы синтеза метакриловых производных кислот фосфора, отличающиеся природой применяемых реагентов и условиями осуществления процесса, которые обобщены в обзорах [3–5]. Отечественной промышленностью в разное время был освоен выпуск ряда фосфорсодержащих метакрилатов, в основном на основе дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты (ДХАМФК): фосфакрилата [4], ДММФ [6], ФОМ-II (ТУ 2435-349-05763458-2003). Эти мономеры были применены для модификации полимерных связующих при получении компози-

ционных материалов с пониженной горючестью, в том числе конструкционного назначения.

Значительный интерес представляет получение фосфорсодержащих метакрилатов взаимодействием хлорангидридов кислот фосфора с глицидиловым эфиром метакриловой кислоты (ГМАК). Преимуществом данного метода синтеза является то, что галоген вследствие аддитивного присоединения по эпоксидному циклу включается в состав молекул мономеров. Это должно усиливать антипирюющие свойства фосфорсодержащих метакрилатов вследствие известного синергического эффекта совместного влияния хлора и фосфора в составе полимеров на ингибирование процесса горения. При этом в присутствии небольших количеств катализаторов могут быть получены с высоким вы-

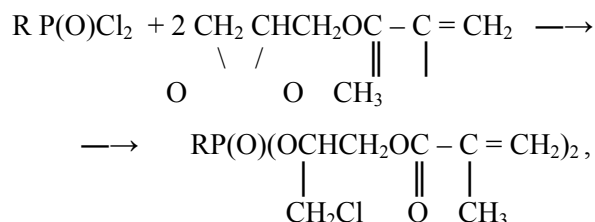
ходом мономеры, которые возможно без выделения из реакционной массы непосредственно использовать для получения полимерных материалов.

Взаимодействие α -окисей с хлорангидридами кислот фосфора уже давно используется для получения галоидэфиров кислот фосфора. В обзоре [7] обобщены отдельные сведения об этой реакции. Установлено, что в качестве катализаторов данного взаимодействия могут быть использованы различные соединения кислотно-основного характера, а присоединение эпокси-соединений к хлорангидридам, имеющим две и три реакционноспособные галоидные группы, происходит ступенчато с образованием ди- и триэфиров. Реакцию хлорангидридов кислот фосфора с глицидилметакрилатом активно катализируют кислоты Льюиса (хлориды олова, титана, алюминия) [8]. С применением данных катализаторов на основе галоидангидридов кислот фосфора и глицидилового эфира метакриловой кислоты синтезированы и изучены в качестве мономеров и олигомеров различные производные фосфорной, фосфоновой и фосфористой кислот [8, 9].

Наиболее подробно исследовано взаимодействие хлорангидрида феноксиметилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом [10, 11, 3]. Установлено, что в отсутствие катализатора реакция идет с малой скоростью. Авторами работ [10, 11] доказано, что в присутствии четыреххлористого титана в ацетоне раскрытие окисного цикла в глицидилметакрилате протекает по правилу Красуского со стороны наиболее гидрогенизированного α -углеродного атома цикла с образованием β -метарилоил- α -хлорметилэтоксифеноксиметилфосфоната [11, 12]. Реакция протекает через образование комплекса катализатора с хлорангидридом феноксиметилфосфоновой кислоты с последующей нуклеофильной атакой этого комплекса α -окисью. В реакционной массе синтеза не обнаружены продукты полимеризации по эпоксидной группе. На основании проведенных исследований авторы делают вывод о бимолекулярном нуклеофильном механизме реакции хлорангидрида с оксидом [10].

Значительный практический интерес представляет использование рассматриваемой реакции для получения ди- и триметакриловых эфиров кислот фосфора – перспективных мономерных продуктов для получения полимерных материалов с пониженной горючестью.

В настоящей работе представлены результаты исследования взаимодействия ряда хлорангидридов кислот фосфора с глицидилметакрилатом с получением фосфорсодержащих ди-метакрилатов по следующей схеме:



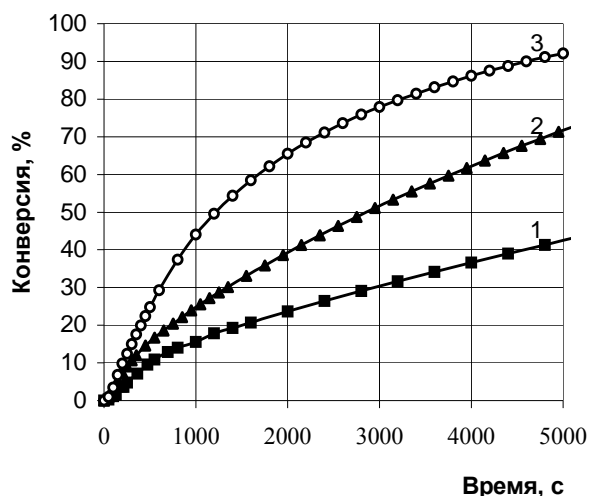
где R – CH₃ (мономер ФОМ-II), CH₂Cl (мономер ФОМ-II-ХМ), C₆H₅O (мономер ФОМ-II-Ф).

Синтез фосфорсодержащих метакрилатов осуществляли при мольном соотношении фосфорсодержащий дихлорангидрид : ГМАК = 1:2 в присутствии катализаторов, в качестве которых были исследованы различные соединения: используемые ранее кислоты Льюиса (безводные треххлористый алюминий и четыреххлористый титан) [8], галогениды тетраалкиламмония [12], а также впервые предложенные авторами для катализа данной реакции азотсодержащие органические соединения: диметилформамид (ДМФА), гексаметилфосфортриамид [13], акриламид, β -метакрилоил- α -хлорметилэтоксидиметиламетилфосфонат [14], метакрилат оксихлорида хрома (“Волап-702”, ХК) [15]. Ввиду высокой полимеризационной активности глицидилметакрилата и фосфорсодержащих мономеров синтез необходимо осуществлять в присутствии ингибиторов радикальной полимеризации. Установлено, что достаточно высокой ингибирующей способностью в условиях синтеза и хранения мономеров обладают гидрохинон и 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (ионол).

Проведенные исследования позволили найти условия получения фосфорсодержащих мономеров в присутствии названных выше катализаторов. В зависимости от природы исходных реагентов и применяемого катализатора процесс осуществляется при температуре от 20 до 90 °С при продолжительности, обеспечивающей достижение высокой степени превращения, контролируемой по содержанию остаточного глицидилметакрилата в реакционной смеси методом газо-жидкостной хроматографии и определением кислотного числа продукта (до 10–20 мг NaOH на 1 г продукта).

Проведением калориметрических исследований установлено, что при синтезе ФОМ-II из

исследованных катализаторов наиболее высокой эффективностью обладает четыреххлористый титан (см. рисунок). Установлено, что с высоким выходом фосфорсодержащий диметакрилат ФОМ-II может быть синтезирован при количестве четыреххлористого титана 0,05–0,50 % от массы исходных реагентов при температуре 20–60 °С, при продолжительности реакции в зависимости от объема загрузки и условий теплоотвода 2–6 часов [16]. На основе проведенных исследований предложена и реализована технология получения данного мономерного продукта в промышленности.

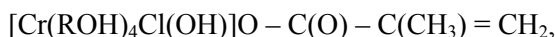


Влияние природы катализатора на синтез ФОМ-II, температура 50 °С; концентрация катализаторов, моль/л: 1 – [ДМФА] – 0,00387; 2 – [ХК] – 0,00342; 3 – [TiCl₄] – 0,00266

Необходимо отметить, что применение четыреххлористого титана оказалось эффективным при использовании дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты, обладающего высокой реакционной способностью. Однако при получении мономеров на основе дихлорангидридов хлорметилфосфоновой и фенилфосфорной кислоты в присутствии этого катализатора отмечено протекание побочной реакции полимеризации по эпоксидной группе, которая, как известно, катализируется кислотами Льюиса. В этом случае целесообразно в качестве катализаторов синтеза фосфорсодержащих метакрилатов использовать азотсодержащие органические соединения: диметилформамид, гексаметилфосфортриамид; галогениды тетраалкил-аммония, в частности, триэтилбензиламмоний-хлорид. Данные соединения обладают более низкой каталитической активностью по сравнению с четыреххлористым титаном, и для полного протекания реакции необходимо про-

ведение процесса при повышенной температуре (до 90 °С). Найдено сочетание катализаторов и ингибиторов, позволяющее получать бесцветные мономеры, что может иметь важное значение при их использовании для получения органических стекол с пониженной горючестью [17]. Предложенные в качестве катализаторов реакции амиды устойчивы во влажной среде воздуха, что является их преимуществом по сравнению с хлоридами титана и алюминия. Рассмотренные в качестве катализаторов акриламид и β-метакрилоил-α-хлорметилэтоксидиметил-амидометилфосфонат [14] являются полимеризационноспособными соединениями, поэтому при последующей полимеризации они могут входить в структуру макромолекул. Это исключает необходимость освобождения реакционной массы синтеза от катализатора и не будет оказывать заметного влияния на полимеризацию и свойства полимеров.

Значительный интерес для получения фосфорсодержащих метакрилатов взаимодействием хлорангидридов кислот фосфора с глицидилметакрилатом представляет метакрилат оксихлорида хрома:



где ROH – молекула воды или спирта, в растворе которого получена соль.

Авторами установлено, что данное соединение позволяет в мягких условиях с высоким выходом получать фосфорсодержащие метакрилаты [15, 18], и показано, что данный катализатор при последующем использовании фосфорных мономеров является ускорителем радикальной полимеризации, проходящей в присутствии гидроперекиси изопропилбензола.

Необходимо отметить, что и другие исследованные катализаторы синтеза фосфорсодержащих метакрилатов (кислоты Льюиса, амиды), присутствующие в реакционной массе, оказывают влияние на процесс полимеризации, проходящий с применением перекисных инициаторов.

Методом газо-жидкостной хроматографии в реакционных массах синтеза фосфорсодержащих метакрилатов было обнаружено образование ряда побочных продуктов, среди которых идентифицированы хлороксипропилметакрилаты и дихлорпропиловый эфир метакриловой кислоты (в количестве до 5–10 %). Наличие обнаруженных примесей не зависело от природы применяемых катализаторов. Образование этих соединений, вероятно, связано с низкой гидро-

литической стойкостью исходных хлорангидридов кислот фосфора в присутствии влаги воздуха и следовых количеств воды в глицидилметакрилате. Тот факт, что дополнительный прогрев реакционных масс синтеза мономеров, практически не содержащих остаточного ГМАК, приводит к дальнейшему снижению кислотного числа и некоторому уменьшению содержания вышеуказанных хлороксипропилметакрилатов косвенно указывает на вероятное протекание реакции их этерификации кислотными фосфорсодержащими продуктами.

Проведение дополнительного прогрева реакционных масс синтеза и водной отмывки ряда синтезированных мономерных продуктов не позволило заметно изменить их состав. Использование мономеров, прошедших отмывку, для модификации ненасыщенного полиэфира марки ПН-609-21 М показало, что эта стадия не позволяет улучшить показатели получаемого полимера и, следовательно, не является целесообразной. Необходимо подчеркнуть, что основные побочные вещества являются производными метакриловой кислоты и, следовательно, способны к активной сополимеризации. Это позволяет использовать синтезированные фосфорсодержащие мономеры для получения полимерных материалов с пониженной горючестью без очистки и выделения. Синтезированные в присутствии исследованных катализаторов при высокой степени превращения исходных соединений (более 98 %) фосфорхлорсодержащие метакрилаты имели характеристики, представленные в таблице.

Данные фосфорхлорсодержащие диметакрилаты исследованы в качестве сомономеров

Характеристики фосфорхлорсодержащих олигоэфиракрилатов

Показатель	Фосфорхлорсодержащие олигоэфиракрилаты		
	ФОМ-П	ФОМ-П-ХМ	ФОМ-П-Ф
Плотность, г/см ³	1,264	1,311	1,270
Показатель преломления, n _D ²⁰	1,484	1,492	1,506
Содержание фосфора, %	7,4	6,8	6,2
Содержание хлора, %	17,0	23,6	14,3
Бромное число, г Вг/100 г	76,7	70,9	-
Кислотное число, мг NaOH/г	22,0	13,7	16,8

при получении органических стекол, компонентов связующих композиционных материалов, обладающих пониженной горючестью [19, 20].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Особенности (со)полимеризации фосфорсодержащих метакрилатов и полимерные материалы на их основе / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Л. И. Греков // Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров: сб. обзорных статей. – М.: Химия, 2003. – С. 87–108.
2. *Новаков, И. А.* О возможностях применения фосфорсодержащих метакрилатов для получения полимерных материалов с пониженной горючестью / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Ю. В. Ветютнева, С. А. Шокова // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – № 6. – С. 26–33.
3. *Тужиков, О. И.* Эластомеры и пластики с пониженной горючестью: монография / О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, С. Н. Бондаренко, С. Б. Зотов, О. О. Тужиков, Н. И. Рахмангулова / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – 214 с.
4. Олигоэфиракрилаты пониженной горючести. Обзорная информация НИИТЭХИМ. Серия: Реакционноспособные олигомеры и полимерные материалы на их основе. – М., 1985. – 19 с.
5. *Хардин, А. П.* Методы синтеза фосфорсодержащих антипиренов на основе акриловой и метакриловой кислот / А. П. Хардин, О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова // Горючесть полимерных материалов: межвуз. сб. науч. тр./ ВПИ. – Волгоград, 1987. – С. 207–222.
6. *Шнер, С. М.* Новые фосфорсодержащие мономеры / С. М. Шнер // Пластические массы. – 1971. – № 8. – С. 25–28.
7. *Гефтер, Е. Л.* Фосфорсодержащие соединения, получаемые на основе циклических окисей / Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник // Успехи химии. – 1962. – Т. XXXI. – Вып. 3. – С. 285–321.
8. Пат. 1050760 ФРГ, С 07 F. Verfahren zur Herstellung von polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Acyloxyhalogenalkoxyphosphor-säureestern bzw. Phosphonsäureestern / W. Morton, L. Charleston. – Заявл. 6.08.53; опубл. 5.11.59, Patentblatt № 7.
9. А.с. 598909 СССР, МКИ С 07 F 9/40. Фосфорсодержащий олигоэфирметакрилат в качестве полупродукта для получения негорючих полимеров и сополимеров / А. П. Хардин, О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова. – № 2400696; заявл. 26.08.76; опубл. 25.03.78, Бюл. № 11. – 11 с.
10. *Хардин, А. П.* Кинетика реакции хлорангидрида феноксиметилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом / А. П. Хардин, О. И. Тужиков, К. А. Вьюнов, Т. В. Хохлова // Журнал общей химии. – 1979. – Т. XLIX (СХI). – С. 1031–1035.
11. *Тужиков, О. И.* О присоединении хлорангидрида феноксиметилфосфоновой кислоты к глицидилметакрилату / О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова // Функциональные органические соединения и полимеры: межвуз. сб. науч. тр./ ВПИ. – Волгоград, 1978. – С. 52–56.
12. А.С. № 423801 СССР, МКИ С 07 F 9/14. Способ получения хлорфосфорсодержащих олигоэфиракрилатов / Ф. Н. Боднарюк, Т. С. Боднарюк, Л. Б. Логвис (СССР). – № 1810727; заявл. 14.07.72; опубл. 25.02.75. Бюл. № 14. – 83 с.
13. А.с. 1205530 СССР, МКИ С 07 F 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / Ю. Н. Каргин [и др.]. – № 3766305; заявл. 18.07.84; опубл. 27.06.2000, Бюл. № 18. – 487 с.

14. А. с. 1254701 СССР, МКИ С 07 F 9/09. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / Г. Д. Бахтина [и др.]. – № 3846022; заявл. 20.11.84; опубл. 27.06.2000, Бюл. № 18. – 487 с.

15. А. с. 1389237 СССР, МКИ С 07 F 9/113. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / Г. Д. Бахтина [и др.]. – № 4119813; заявл. 7.07.86; опубл. 27.06.2000, Бюл. № 18. – 487 с.

16. Пат. 2251550 (РФ), МПК С 07 F 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / И. А. Новаков [и др.]. – Заявл. 8.12.2003; опубл. 10.05.2005, Бюл. № 13.

17. Патент № 2284330 (РФ), МПК С 07 F 9/09. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов. Заявл. 11.07.2005;

опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27.

18. Бахтина, Г. Д. Синтез и полимеризация фосфорсодержащих метакрилатов в присутствии хроморганического катализатора / Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1997. – С. 20–23.

19. Бахтина, Г. Д. Соплимеры фосфорсодержащих метакрилатов с ненасыщенным полиэфиром / Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков // Пластические массы. – 2007. – № 6. – С. 16–19.

20. Бахтина, Г. Д. Соплимеры метилметакрилата с фосфорсодержащими метакрилатами / Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 9–12.

J. V. Vetjutneva, I. A. Novakov*, G. D. Bakhtina*, A. B. Kochnov*, S. A. Shockova***
SYNTHESIS OF THE PHOSPHORUS-CONTAINING METHACRYLATES BY INTERACTION OF ORGANOPHOSPHORUS HALIDES WITH GLYCIDYL METHACRYLATE

*Volgograd State Technical University

** "CHIMPROM"(VOCCO), Volgograd

Abstract. Literature data and findings on the investigation of catalytic (titanium tetrachloride, organonitrogen compounds, methacrylate of chromium oxychloride) interaction between of some organophosphorus halides with glycidyl methacrylate, together with the synthesis and properties of target phosphorus-containing monomers are described.

Keywords: organophosphorus halides, glycidyl methacrylate, phosphorus-containing methacrylates.

УДК 541.128

Г. М. Бутов, Г. И. Зорина, Г. М. Курунина

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА СКОРОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ *n*-НИТРОТОЛУОЛА НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД ГАДОЛИНИЯ

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

E-mail: butov@volpi.ru

В данной работе изучено влияния концентрации этилового спирта на скорость гидрирования *n*-нитротолуола в водно-спиртовой среде, был произведен расчет константы скорости и определен порядок реакции. Найдено, что оптимальным является раствор, содержащий 10–20 % спирта, а реакция имеет первый порядок по *n*-нитротолуолу.

Ключевые слова: гидрирование, катализатор, *n*-нитротолуол, порядок реакции.

Ароматические аминсоединения на протяжении многих лет вызывают интерес исследователей, так как широко применяются в производстве красителей и биологически активных препаратов [1–3]. Данная работа является продолжением исследований, опубликованных ранее [4, 5], в которых были представлены результаты по гидрированию *o*-нитроанизола на металлах платиновой группы, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов (ОРЗЭ) и смешанные носители (ОРЗЭ+Al₂O₃). Было установлено, что использование ОРЗЭ в составе катализаторов позволяет увеличить скорость

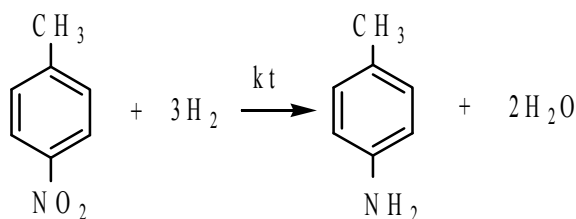
реакции в 2,5–5,5 раза, при этом гидрирование протекает в мягких условиях. Учитывая, что толуидины в промышленности получают гидрированием соответствующих нитротолуолов (катализаторы – Ni, Pd, Cu) при высоких температурах, целесообразным представлялось исследовать эту реакцию на таких катализаторах. Например, жидкофазное гидрирование нитротолуола в изооктане на промышленном катализаторе Ni/Al₂O₃ осуществляется при 100–200 °С и давлении 20–40 бар [6].

Гидрирование *n*-нитротолуола в мягких условиях (20–30 °С) потребует использования

растворителей, так как при нормальных условиях это твердое вещество. Поэтому для проведения жидкофазного гидрирования в качестве растворителя был выбран этиловый спирт, в котором хорошо растворим как *n*-нитротолуол, так и продукт реакции- *n*-толуидин. В связи с тем, что гидрирование в среде чистого этанола имеет свою специфику, представлялось важным изучить данную реакцию в водно-спиртовых растворах в широком диапазоне изменений концентраций этилового спирта. При этом в качестве оксида ОРЗЭ был использован оксид гадолиния.

Целью данной работы являлось изучение влияния концентрации этилового спирта на процесс гидрирования *n*-нитротолуола, определение оптимального соотношения «этиловый спирт–вода» в реакционной среде, а также расчет константы скорости и определение порядка реакции.

Изучение кинетики реакции гидрирования *n*-нитротолуола на платиновых катализаторах, нанесенных на оксид гадолиния, осуществляли потенциометрическим методом на лабораторной установке, описание которой представлено в [7]. Для гидрирования использовали 10, 20, 40, 60, 80 и 100 %-ные водные растворы этилового спирта, в которые вводили навеску *n*-нитротолуола.



Для того, чтобы можно было воспользоваться уравнениями формальной кинетики для расчета константы скорости и порядка реакции, необходимо, чтобы реакция протекала в кинетической области. Поэтому предварительно следовало определить границу между диффузионной и кинетической областями. Для этого была проведена серия опытов по гидрированию *n*-нитротолуола на 1 % Pt катализаторе, нанесенном на Gd_2O_3 , в которых изменялась скорость перемешивания (рис. 1).

Скорость перемешивания варьировалась от 264 до 816 качаний в минуту. Как показали исследования, при числе качаний, равном примерно 500 кач/мин, кривая выходит на плато. Следовательно, дальнейшее увеличение числа качаний не приводит к росту скорости реакции,

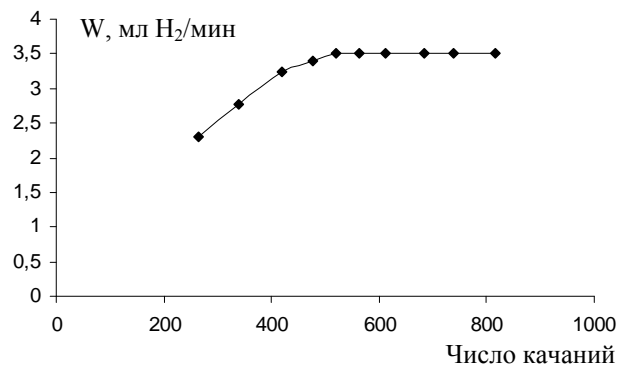


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования *n*-нитротолуола (W , мл H_2 /мин) от числа качаний реакционного сосуда в минуту на 1 % Pt/ Gd_2O_3 катализаторе

что в свою очередь свидетельствует о переходе реакции из диффузионной области в кинетическую. Все дальнейшие опыты проводили при скорости перемешивания, равной примерно 550–600 кач/мин.

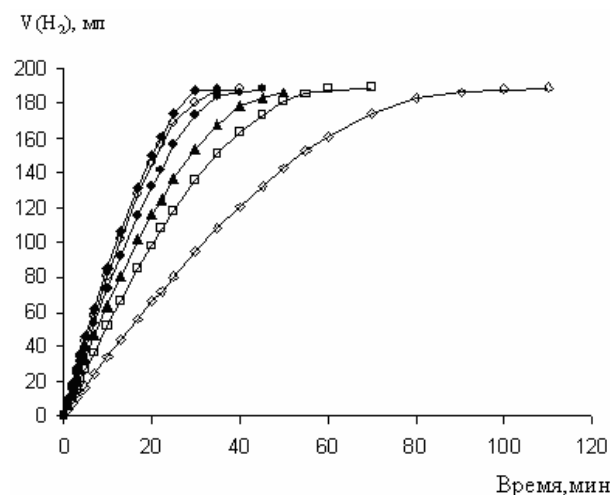


Рис. 2. Зависимость объема поглощенного водорода (V , мл H_2) от времени (τ , мин) реакции гидрирования *n*-нитротолуола на 1 % Pt/ Gd_2O_3 катализаторе:

—○— 10 % —▲— 40 % —◇— 80 %
 —□— 20 % —●— 60 % —◆— 100 %

Результаты исследования гидрирования *n*-нитротолуола на 1 % Pt/ Gd_2O_3 катализаторе в различных водно-спиртовых растворах представлены на рис. 2. Из полученных данных следует, что скорость гидрирования *n*-нитротолуола зависит от концентрации водно-спиртового раствора. Так, в 10 %-ном растворе процесс гидрирования *n*-нитротолуола заканчивается за 110 минут, в 20 %-ном растворе – за 70 минут и т. д.

На рис. 3 представлены кинетические кривые гидрирования *n*-нитротолуола. Вверх по оси ординат отложена скорость гидрирования *n*-нитротолуола (W), выраженная в мл погло-

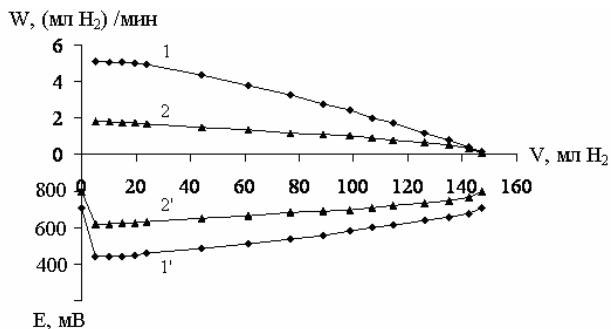


Рис. 3. Зависимость скорости (W , мл H_2 /мин) гидрирования n -нитротолуола на 1 %Pt/ Gd_2O_3 (1) и 1 % Pt/ Al_2O_3 (2) катализаторах от объема поглощенного водорода (V , мл H_2)

щенного водорода в минуту, а вниз по оси ординат – потенциал (E), свидетельствующий о насыщении катализатора водородом. По оси абсцисс отложен объем (V) поглощенного в ходе реакции водорода. Как следует из рисунка, гидрирование n -нитротолуола протекает с постоянно уменьшающейся скоростью. Регулярное уменьшение скорости гидрирования в ходе процесса может быть объяснено тем, что на поверхности катализатора происходит конкурентное взаимодействие исходных молекул n -нитротолуола и продуктов реакции - n -аминотолуола. В частности, можно сказать, что n -аминотолуол не сразу покидает активные центры катализатора и тем самым затормаживает процесс, снижая скорость гидрирования n -нитротолуола.

Полученные результаты по исследованию скорости гидрирования n -нитротолуола подтверждаются потенциалом насыщения катализатора водородом, который в начальный момент времени составляет для катализатора 1 % Pt/ Gd_2O_3 – 690 мВ, а для 1 % Pt/ Al_2O_3 – 800 мВ. При этом смещение потенциала на катализаторе 1 % Pt/ Gd_2O_3 составляет 260 мВ, а на 1 % Pt/ Al_2O_3 – 180 мВ. Эти данные позволяют предположить более высокую активность первого катализатора по сравнению со вторым. По мере гидрирования n -нитротолуола наблюдается возрастание потенциала вплоть до исходного значения. Это подтверждает тот факт, что до введения в реакционную зону n -нитротолуола на поверхности катализатора присутствовал только адсорбированный водород. Кроме того, из рисунка видно, что скорость гидрирования n -нитротолуола на катализаторе 1 % Pt/ Gd_2O_3 в 2,5 раза выше, чем на катализаторе 1 % Pt/ Al_2O_3 .

Для определения расчета константы скорости и определения порядка реакции был ис-

пользован интегральный метод. Расчеты показали, что реакция имеет первый порядок по n -нитротолуолу (см. таблицу).

Сводные данные по скорости гидрирования n -нитротолуола в водно-спиртовых растворах на 1 % Pt/ Gd_2O_3 катализаторе

Соотношение «вода–этанол»	W , мл H_2 / мин	$W \times 10^4$, моль H_2 / мин	W , мл H_2 / мин · гКт	k , мин ⁻¹
1	2	3	4	5
90 : 10	3,5	1,56	17,5	0,0192
80 : 20	5,4	2,41	27,0	0,0302
60 : 40	6,9	3,08	34,5	0,0387
40 : 60	7,8	3,48	39,0	0,0462
20 : 80	8,1	3,62	40,5	0,0459
0 : 100	8,6	3,84	43,0	0,0503

Из таблицы видно, что с ростом концентрации этилового спирта в реакционной среде скорость реакции возрастает. Однако прирост скорости при переходе от одного водно-спиртового раствора к другому различен и снижается с ростом содержания спирта в водно-спиртовом растворе. В связи с этим при гидрировании целесообразнее использовать более разбавленные растворы спирта.

Таким образом, на основании проведенных исследований по изучению влияния концентрации этилового спирта в водно-спиртовых растворах на скорость гидрирования n -нитротолуола было найдено, что лучшими являются растворы, содержащие 10–20 % спирта.

Выводы. Исследован процесс жидкофазного гидрирования n -нитротолуола в водно-спиртовых средах на 1 %-ном платиновом катализаторе, нанесенном на оксид гадолия. Найдено, что при гидрировании целесообразно использовать 10–20 %-ные спиртовые растворы. Установлено, что реакция имеет первый порядок по n -нитротолуолу в широком диапазоне изменения концентраций этилового спирта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дорохов, В. Т. Кинетические закономерности жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений на нанесенных пористых катализаторах при нормальном давлении водорода / В. Т. Дорохов, В. И. Савченко // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37. – № 2. – 245–257 с.
2. Жандарев, В. В. Влияние катализатора на селективность жидкофазного восстановления хлорсодержащих ароматических нитросоединений / В. В. Жандарев, В. Н. Ка-

зин, В. В. Копейкин и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1996. – Т. 39. – № 4. – 81 с.

3. Яковлев, В. А. Превращение гетероароматических соединений под действием металлических лантаноидов в условиях механической активности / В. А. Яковлев, Е. И. Гиняков, Г. Н. Бондаренко и др. // Нефтехимия. – 2000. – № 5. – Т. 41. – С. 368–371.

4. Бутов, Г. М. Гидрирование о-нитроанизола на однопроцентных палладиевых катализаторах, нанесенных на смешанные носители: оксид алюминия и оксиды редкоземельных элементов / Г. М. Бутов, Г. И. Зорина, Г. М. Курнина // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – С. 75. (Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов).

5. Бутов, Г. М. Изучение кинетики гидрирования о-нитроанизола на палладиевых катализаторах, содержащих оксид тербия / Г. М. Бутов, Г. И. Зорина, Г. М. Курнина // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. научн. ст. № 1 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – С. 74. (Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов).

6. Ламберов, А. А. Влияние трансформаций носителя на состояние нанесенных металлов и свойства катализатора селективного гидрирования / А. А. Ламберов, С. Р. Егорова, Х. Х. Гильманов и др. // Хим. технология. – 2006. – № 6. – С. 4.

7. Бутов, Г. М. Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов / Г. М. Бутов, Г. И. Зорина, В. Ф. Каблов и др. // Нефтехимия и нефтепереработка. – 2003. – № 5. – С. 29–32.

G. M. Butov, G. I. Zorina, G. M. Curunina

THE INVESTIGATION OF ETHANOL CONCENTRATION INFLUENCE ON SPEED OF HYDROGENIZATION OF *p*-NITROTOLUENE IN THE PRESENCE OF PLATINUM ON GADOLINIUM OXIDE

Volzhskiy Polytechnical Institute (Affiliate) Volgograd State Technical University

Abstract. The influence of concentration of ethanol on the speed of hydrogenation of *p*-nitrotoluene in water - alcohol mixture is studied. Constants of speed are calculated and the order of reaction is established. It is found, that the solution containing 10–20 % of spirit is the best for the reaction, which is of the first order on *p*-nitrotoluene.

Keywords: hydrogenation, catalyst, *p*-nitrotoluene, order of reaction.

УДК 547.79

Н. Н. Кузнецова, А. И. Гинак

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-БЕНЗИЛИДЕН-2-ТИОТИАЗОЛИДИН-4-ОНА С АМИНАМИ РАЗЛИЧНОЙ ОСНОВНОСТИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: mbt@lti-gti.ru

Взаимодействием 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-она, существующего в кристаллах и в растворе в виде смеси двух десмотропных форм, с парами аминов разной основности осуществлен целенаправленный синтез в твердой фазе 5-бензилиден-2-меркапто- Δ^2 -тиазолин-4-она.

Ключевые слова: амины, 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-он, твердая фаза, таутомерия.

В твердофазных реакциях кристаллическая структура является одним из главных факторов, определяющих реакцию способность субстрата. Даже незначительные изменения в молекулярной структуре приводят к существенным изменениям кристаллической структуры [1]. Например, введение заместителя в бензольное кольцо 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-она приводит к изменению планарной структуры соединения, при котором бензольное кольцо выходит из плоскости тиазолидинового цикла с нарушением сопряжения заместителя в фенильном кольце с реакционными центрами тиазолидина, что существенным образом сказывается на реакционной способности соединения в реакциях нуклеофильного замещения. Также

существенное влияние на реакцию способность тиазолидинов в твердой фазе оказывают сольватационные эффекты при формировании кристаллической структуры. Так, в случае выращивания кристаллов 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-она из диметилформамида и ацетонитрила образуются комплексы с молекулой растворителя или кристаллосольваты, представляющие собой крупные прозрачные кристаллы, в которых каждая молекула вещества связана водородной связью с одной молекулой растворителя [2] (рис. 1).

Упаковка молекул в кристалле представляет собой стопки, в которых молекула диметилформамида располагается между бензольным кольцом сверху и гетероциклом снизу (или на-

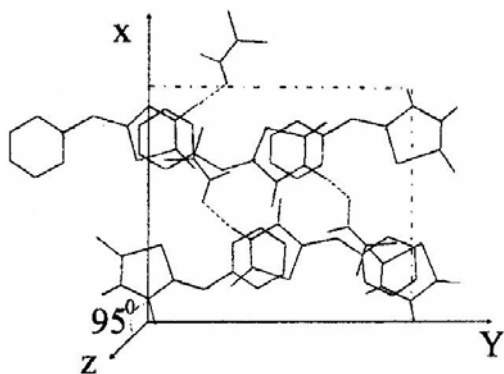


Рис. 1. Строение элементарной ячейки кристаллосольвата 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-она, выращенного из диметилформамида

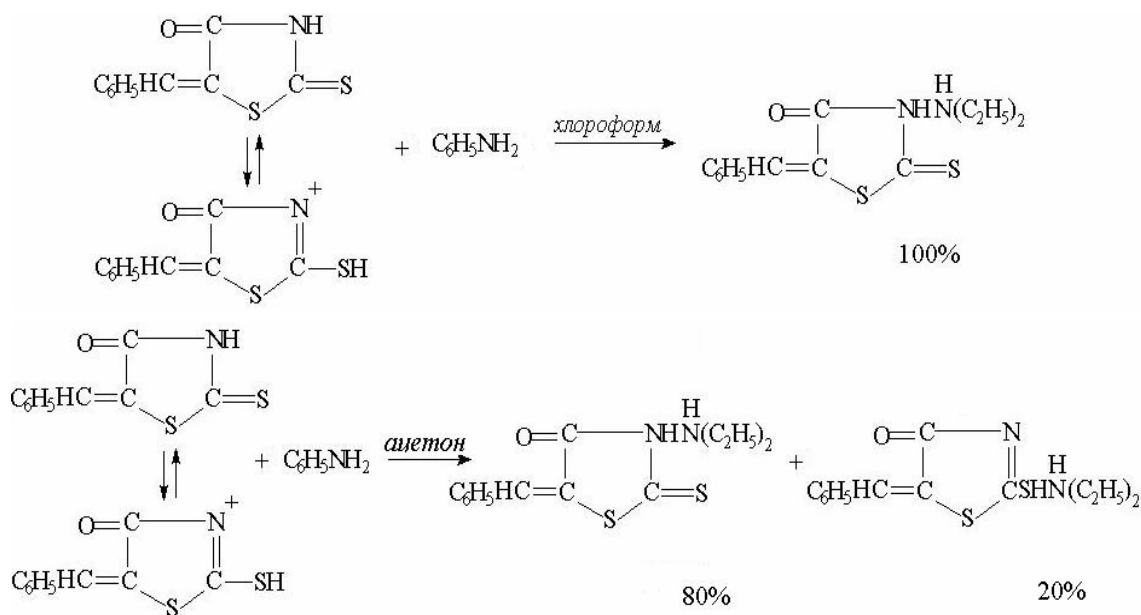
оборот), то есть молекула растворителя со всех сторон экранирована бензольным кольцом или гетероциклом.

Полученные кристаллосольваты довольно легко разрушаются на воздухе, что позволяет создавать пористые структуры, внутренний объем которых становится доступным для реагента за счет широких каналов, появляющихся после удаления молекул растворителя из кристаллосольвата.

Влияя на кристаллическую структуру условиями кристаллизации, а также реагентами можно существенно изменить реакционную способность субстрата. В этом отношении наибольший интерес представляет реакция тиазолидонов с аминами разной основности. Ранее было показано, что 2-тиотиазолидин-4-он с триэтиламин образует стабильную соль, имеющую тионное строение. Присоединение амина разрушает водородные связи типа $-N-H \cdots O=C<$ в исходном 2-тиотиазолидин-4-

оне и приводит к образованию новой кристаллической структуры триэтиламинной соли тиазолидона-4, более рыхлой, чем исходное соединение, и с меньшей температурой плавления. Таким образом происходит жесткое закрепление протона у N_3 атома, экранирование его от других центров субстрата и разрыв водородных связей. Подтверждением этого является реакция триэтиламинной соли тиазолидона-4 с диазометаном, который присоединяется к тиазолидиновому циклу только по атому азота [3].

Так как амины, в силу своего многообразия, позволяют тоньше регулировать структуру градиентом рКа и таким образом оказывают большое влияние на реакционную способность субстрата в твердой фазе, можно попытаться искусственно переносить протон в десмотропных формах с одного нуклеофильного центра на другой. Для подтверждения этого предположения были исследованы реакции взаимодействия кристаллов 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-она с аминами различной основности в паровой фазе. Были использованы триэтиламин (рКа=10,87), диэтиламин (рКа=10,93), анилин (рКа=6,4) и формамид (рКа=13,90). Реакции образования солей с вышеприведенными аминсоединениями проводили в ацетоне и хлороформе при эквимолекулярном соотношении с последующей кристаллизацией при комнатной температуре. О месте положения катиона в соли судили по реакции с диазометаном, а также по реакции солей с газообразным хлористым водородом с последующим определением местоположения протона реакцией диазометана.



Так, используя реакцию кристаллической структуры 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-она, существующего в двух таутомерных формах, с парами анилина, с последующей обработкой образовавшейся соли парами чистого хлористого водорода, удалось получить чистую меркаптоформу 5-бензилиден-2-меркапто- Δ^2 -тиазолин-4-она. Кроме того, обработка получившейся кристаллической соли 5-бензилиден-2-меркапто- Δ^2 -тиазолин-4-она парами диазометана подтвердила местоположение протона у S-атома (рис. 2).

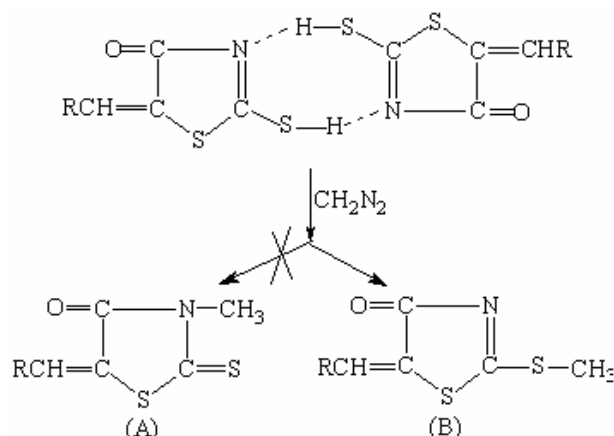


Рис. 2. Реакция 5-бензилиден-2-меркапто- Δ^2 -тиазолин-4-она с газообразным диазометаном

Однако при взаимодействии твердофазной кристаллической структуры 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-она с парами анилина, но с последующей обработкой образовавшейся соли парами чистого хлористого водорода получили N- и S-изомеры 5-бензилиден-2-меркапто- Δ^2 -тиазолин-4-она в соотношении 1:4.

Аналогичные результаты получены при взаимодействии кристаллов 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-она с триэтиламин, диэтиламин и формамидом в присутствии соответствующих растворителей.

Таким образом, амины, в зависимости от рКа и природы растворителя, фиксируют протон у атома N- или атома S-, что в дальнейшем сказывается на реакционной способности. Например, используя градиент рКа центров таутомерной триады тиазолидинового цикла, можно синтезировать, используя реакцию с аминами, чистые десмотропные формы, получение или разделение которых невозможно или труднодоступно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-он получен по методике [4], очищен трехкратной перекристаллизацией из этанола, чис-

тоту полученного вещества проверяли методом ТСХ [5].

Газообразный диазометан синтезировали из нитрозилмочевины обработкой 40 %-ным раствором едкого калия [6], для осушки образовавшийся диазометан пропускали через трубку с гранулами КОН.

Получение 5-бензилиден-2-меркапто- Δ^2 -тиазолин-4-она. Навеску 2,21 г (0,01 моль) 5-бензилиден-2-тиотиазолидин-4-она растворяли в 50 мл анилина, перемешивали 10 минут при комнатной температуре, упаривали до половины объема и продували сухим хлористым водородом 30 минут, после чего добавляли 50 мл хлороформа, а реакционную массу упаривали досуха. Твердый остаток обрабатывали 50 мл воды для удаления гидрохлорида анилина, осадок высушивали в эксикаторе над оксидом фосфора. Выход 98 %, $T_{пл}$ 198 °С. Найдено, %: С 54,28, Н 3,16, N 6,30, S 28,93. $C_{16}H_{14}N_2OS_2$. Вычислено, %: С 54,30, Н 3,17, N 6,33, S 28,96.

Реакция 5-бензилиден-2-меркапто- Δ^2 -тиазолин-4-она с диазометаном в твердой фазе. Через навеску ($5 \cdot 10^{-4}$ моля) 5-бензилиден-2-меркапто- Δ^2 -тиазолин-4-она, помещенную в стеклянную трубку, пропускали пары диазометана до полного превращения исходного продукта. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ до полного исчезновения на хроматограмме исходного вещества. Продукты реакции разделяли методом препаративной ТСХ [7], идентифицировали по величинам R_f двухмерной ТСХ (R_f 0,39 для $-S^2-CH_3$ и R_f 0,67 для $-N^3-CH_3$) и пробой смешения с соответствующими стандартными веществами.

ИК-спектры получены на ИК-спектрометре «UR-20». Анализ методом ТСХ проводили на стандартных пластинках «Silufol-254» в системе растворителей ацетон-гексан-уксусная кислота (1:2:0.01).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Paul, I. C Reactions of Organic Solids / I. C Paul, D. Y. Curtin // Science. – 1975. – V. 187. – № 4171. – P. 19–26.
2. Гинак, А. И. Исследование реакционной способности и таутомерии азолидинов. XX. Реакция 5-бензилиденроданинов с диазометаном / А. И. Гинак, Е. Г. Сочилин // Журнал органической химии. – 1978. – Т. 14. – Вып. 5. – С. 1065–1069.
3. Гинак, А. И. Исследование реакционной способности и таутомерии азолидинов. I. Реакция роданина с диазометаном / А. И. Гинак, К. А. Вьюнов, Е. Г. Сочилин // Журнал органической химии. – 1970. – Т. 6. – Вып. 8. – С. 1744–1746.

4. Brown, F. C. 4-thiazolidinones / F. C. Brown // Chem. Rev. – 1961. – V. 61. – № 5. – P. 463–521.

5. Гинак, А. И. Исследование реакционной способности и таутомерии азолидинов. III. Тонкослойная хроматография роданинов / А. И. Гинак, К. А. Вьюнов, Е. Г. Социлин // Журнал прикладной химии. – 1971. – № 9. – Т. 44. – С. 2123.

6. Аронова, Е. Б. Реакция кристаллов 5-бензилиден-роданина и его диметиламмониевой соли с диазометаном / Е. Б. Аронова, А. И. Гинак // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71. – Вып. 10. – С. 1693–1695.

7. Шталь, Э. Н. Хроматография в тонких слоях / Э. Н. Шталь. – М.: Химия, 1965. – 510 с.

N. N. Kuznetsova, A. I. Ginak

INTERACTION OF 5-BENZILIDEN-2-TIOTIAZOLIDIN-4-ON WITH AMINES VARIOUS BASICITY IN THE GAS PHASE

St.-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

Abstract. Interaction of 5-benziliden-2-tiotiazolidin-4-on, existing in crystals and in a solution in the form of a mix of two desmotropic forms, with pairs amines of different basicity carries out a purposeful synthesis in a solid phase 5- benziliden-2-mercaptop- Δ^2 -tiazolin-4-on.

Keywords: amines, 5-benziliden-2-tiotiazolidin-4-on, solid phase, tautomerism.

УДК 661.723.63

Я. Л. Ускач, С. Б. Зотов, Ю. В. Попов

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИХЛОРЭТИЛЕНА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: Zotov_SB@vstu.ru

Исследована возможность замены известкового молока на раствор едкого натра в процессе дегидрохлорирования тетрахлорэтана. Показана эффективность такой замены, обеспечивающей повышение конверсии и сокращение количества сточных вод в 1,8–2 раза по сравнению с существующей технологии получения трихлорэтилена.

Ключевые слова: дегидрохлорирование; тетрахлорэтан, едкий натр; тетрахлорэтилен; технология.

Трихлорэтилен (ТХЭ) – один из основных промышленных продуктов предприятий хлорорганического синтеза. За счет высокой растворяющей способности, негорючести и незначительной токсичности он используется в различных отраслях промышленности, сфере бытового обслуживания, для наркоза и анестезии в медицине [1–3]. Области применения ТХЭ продолжают расширяться, в том числе как сырья для получения разнообразных химических продуктов [4]. Разработан ряд методов его промышленного производства [1–3], однако, благодаря своей простоте и дешевизне, метод дегидрохлорирования тетрахлорэтана 11–18 %-ным известковым молоком используется в промышленности до настоящего времени [3], в том числе и на Волгоградском ОАО «Химпром». Основной недостаток этого процесса – образование большого количества загрязненных неприятно пахнущими хлорорганическими примесями шламсодержащих сточных вод (15–25 м³/т товарного продукта). Данная проблема особенно острая для ОАО «Химпром». Наличие в отработанном известковом молоке осадка, выступающего как адсорбент примесей, резко ухудшает экологические условия отделения шлама, приводя к загазованности отделе-

ния фильтрации интенсивно пахнущими компонентами. В составе этих примесей наряду с исходным тетрахлорэтаном и конечным ТХЭ, по данным газохроматографического анализа, определены пента- и гексахлорэтаны, а также гексахлорбутadiен и другие, в том числе не идентифицированные компоненты. Исключение образования осадка возможно при замене известкового молока на водный раствор едкого натра, в том числе за счет более высокой растворимости образующегося хлористого натрия по сравнению с хлористым кальцием. При этом, несмотря на относительное удорожание используемого щелочного агента, возможно исключение расходов на осуществление фильтрации шлама, его последующее захоронение и снижение общего количества сточных вод и, следовательно, расходов на их перекачку и биологическую очистку. Однако и в этом случае возможность многократного рецикла водно-солевого слоя будет ограничена достижением предела растворимости хлористого натрия.

Настоящее исследование выполнено с целью определения условий и результатов процесса щелочного дегидрохлорирования тетрахлорэтана раствором едкого натра, их сравнительной оценки с существующим процессом и

количественной оценки возможности многократного использования образующегося водно-солевого слоя.

Методика опытов во всех операциях была одинаковой и по условиям максимально приближена к существующим условиям производства (см. экспериментальную часть).

В табл. 1 представлены средние результаты из ряда опытов дегидрохлорирования раствором едкого натра (операции 1–5). Операцией 6 представлены средние результаты при использовании известкового молока в условиях, аналогичных условиям действующего производства. Продолжительность процесса составляла от 1 до 2,5 часов, преимущественно 1,5 часа, и в целом не влияла на степень омыления, величина которого зависела только от эффективности и полноты отгона азеотропа. Процесс в опытах 1–5 в целом характеризуется высокой конверсией тетрахлорэтана – его содержание в сырце ТХЭ изменялось в пределах 0,13–3,1 % и лишь в одной операции составило 7,7 %, что объясняется превышением регламентного значения температуры в кубе и, соответственно, привело к уносу паров исходного продукта с водой и азеотропом. Но даже в этом случае сравнение с результатами операции 6 показывает, что, не-

смотря на большой избыток омыляющего агента, эффективность известкового молока ниже (остаточное содержание тетрахлорэтана составляет 14 %), чем при использовании едкого натра. Газохроматографический анализ водно-солевого слоя показал, что при суммарном содержании всех примесей в пределах 80–395 мг/л, содержание высококипящих составляло от отсутствия до 20 мг/л и зависело от температурных условий отгона. При температуре 100 °С и выше фактически отгоняли воду, увеличивая количество азеотропа, а в водно-солевом слое отмечалось снижение содержания высококипящих с одновременным их увеличением в отгоне.

Изменение концентрации едкого натра в пределах 7,1–20 % незначительно сказывается на продолжительности процесса и количественном содержании примесей при сохранении их качественного состава.

Таким образом, во всех случаях использования едкого натра взамен известкового молока содержание ТХЭ в сырце оставалось в пределах 92–97 % (в опыте 6 и действующем производстве 82,3–84,0 %), что указывает на повышение конверсии тетрахлорэтана при сохранении основных параметров процесса и подтверждает

Таблица 1

Процесс дегидрохлорирования тетрахлорэтана раствором едкого натра

№ п/п	Загрузки на омыление				Условия операции			Количество продуктов реакции, г			Состав сырца ТХЭ, %				
	Тетрахлорэтан, г	NaOH H ₂ O, г	Возвратный водно-солевой слой (ВСС), г	Концентрация NaOH в растворе, %	Температура куба, °С	Температура паров, °С	Время отгона, час	Сырец ТХЭ, г	Вода с азеотропом, г	ВСС, г	Σ легких фракций	ТХЭ	Пентахлорэтан	Тетрахлорэтан	Σ тяжелых фракций
1	150	36	–	9,1	78–105	73–98	1,5	112,7	7,7		0,6	97,0	1,2	0,1	0,1
2	200	48	–	9,1	83–102	76–99	1,5	151,3	13,5	547,7	1,4	92,5	1,6	3,1	0,3
3	200	48	–	9,1	72–96	72–96	2,5	150,8	13,0	552,3	1,0	95,5	1,6	1,1	0,2
4	100	24	–	10,0	79–103	74–98	2,0	75,3	10,1	221,3	0,5	93,9	1,4	3,1	0,2
5	100	24	–	10,0	87–110	78–100	1,0	76,4	15,7	242,3	0,5	92,7	1,7	7,7	0,2
6	100	30	–	15,0*	80–105	76–100	1,5	75,0	15,5	201,0	0,3	82,3	2,1	14,0	0,4
7 ₁	200	48/332	–	12,6	82–103	76–100	1,5	154,0	17,5	381,3	1,4	96,0			
7 ₂	200	48/332	381,0	9,1	75–104	75–95	2,0	154,8	16,3	751,9	1,3	97,0			
8 ₁	75	18/162	–	10,0	80–105	75–95	1,5	55,6	5,0	193,5	0,8	95,4	1,6	1,5	0,1
8 ₂	75	18/23	193,5	7,7	78–105	76–90	1,5	54,9	42,5	212,0	0,6	91,0	1,9	6,1	0,1
8 ₃	75	18/23	212,0	7,1	82–110	76–96	2,0	57,1	24,1	206,1**	0,5	92,8	0,9	5,2	0,1
8 ₄	75	18/23	206,1	7,8	80–105	75–98	2,5	55,2	24,5	211,9***	0,9	92,7	1,3	4,5	0,1

Примечание. * – концентрация Ca(OH)₂; ** – осадок – 38,6 г, в т.ч. NaCl – 70 %; *** – осадок – 29,0 г, в т.ч. NaCl – 81 %.

технологическую эффективность замены омыляющего агента.

Для оценки возможности двукратного и многократного использования водно-солевого слоя дегидрохлорирование едким натром вели по той же приведенной методике. При этом в полученный после начального опыта водно-солевой слой добавляли концентрированный технический едкий натр до необходимой рабочей концентрации, загружали расчетное количество тетрахлоэтана и в принятом режиме проводили омыление.

Результаты этих экспериментов приведены в табл. 1 (операции 7_{1,2} и 8₁₋₄). При первичном использовании водно-солевого слоя образования осадка не наблюдали (операции 7_{1,2} и 8_{1,2}), что подтверждает возможность одного рецикла водно-солевого слоя (без кристаллизации соли и ее вывода из системы в виде твердого отхода). Это обеспечивает сокращение количества сточных вод по сравнению с действующим производством как минимум в 1,8–2 раза. При

последующих возвратах водно-солевого слоя на омыление имеет место образование пересыщенного раствора по хлористому натрию и вследствие этого его кристаллизация при охлаждении (операции 8_{3,4}). Выпавшую в осадок соль отфильтровывали, а водно-солевой слой возвращали на стадию омыления. Проведенная оценка содержания хлорорганических примесей газохроматографическим методом в рециркулируемом водно-солевом слое подтвердила отсутствие каких-либо существенных изменений в его качественном и количественном составе. Представлялось необходимым определить содержание органических примесей в твердом отходе – хлориде натрия, поскольку это показывает возможные пути его утилизации. Проанализированы осадки трех серий операций, результаты которых представлены в табл. 2. Определение проводили газохроматографическим анализом раствора, полученного растворением навески осадка в равных объемах дистиллированной воды.

Таблица 2

Содержание примесей в твердом отходе

№ п/п	Содержание примесей в мг/ 1 г соли					Сумма примесей, мг/г	Примечание
	ТХЭ			C ₂ H ₂ Cl ₄	C ₂ Cl ₆		
1	0,02	0,01	0,07			0,1	3 рецикла ВСС
2	–	0,03	0,99	0,27	–	1,3	5 рециклов ВСС
3	0,1	0,02	0,16	–	0,09	0,3	6 рециклов ВСС

Из полученных данных видно, что уровень загрязнений осадка не имеет постоянного значения, характеризуется достаточно низким суммарным значением примесей, не превышающим 1,3 мг/г, менее интенсивным запахом по сравнению со шламом действующего производства. Все это позволяет рекомендовать его к захоронению в виде твердого отхода или использовать в процессе электролиза в виде определенной лимитированной добавки к раствору природной соли. Величина этой добавки будет обусловлена установленным регламентируемым значением содержания органических примесей в рассоле, направляемом на электролиз. Последнее предложение, однако, требует специальной экспериментальной проверки.

Таким образом, проведенная оценка возможности замены известкового молока на раствор едкого натра в процессе дегидрохлорирования тетрахлоэтана выявила эффективность такой замены, которая наряду с повышением

степени конверсии тетрахлоэтана, позволила осуществить рецикл водно-солевого слоя на стадию приготовления раствора щелочи, что обеспечило сокращение количества сточных вод в 1,8–2 раза без ухудшения их качества.

Более многократный рецикл водно-солевого слоя приводит к получению твердых осадков хлористого натрия с незначительным содержанием органических примесей и пониженным уровнем запаха. Такой осадок после специальной экспериментальной проверки может быть использован как добавка в определенном соотношении к рассолу и переработан в процессе электролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс проводили периодическим способом на лабораторной установке, состоящей из объемного реактора с мешалкой, снабженного дефлегматором высотой 20–25 см и термометрами для замера температур куба и паровой фа-

зы. Температуру реакционной массы поддерживали с помощью глицериновой бани. В реактор загружали при комнатной температуре тетрахлорэтан и 9–10 %-ный раствор щелочи, взятый при 3–5 %-ном ее избытке от теоретически необходимого, включали перемешивание и нагрев, фиксируя температуру куба и температуру начала отгона (при первом каплепадении), ведя отсчет времени реакции с этого момента. Отгоняемые продукты конденсировали в прямом холодильнике и собирали в приемнике. После завершения операции, которое определялось повышением температуры паров до 98–100 °С, и отделения азеотропной воды от органического слоя все полученные продукты взвешивали и анализировали. К оставшемуся в реакторе водно-солевому слою добавляли по расчету технический концентрированный раствор едкого натра до рабочей концентрации,

новую расчетную порцию тетрахлорэтана и повторяли вышеописанный процесс дегидрохлорирования.

После более чем двукратного возврата водно-солевого слоя на омыление наблюдается образование осадка, который отфильтровывали и анализировали.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Промышленные хлорорганические продукты: справочник / под ред. Л. А. Ошина. – М.: Химия, 1978. – 656 с.
2. Трегер, Ю. А. Основные хлорорганические растворители / Ю. А. Трегер, Л. М. Карташов, Н. Е. Кришталь. – М.: Химия, 1984. – 224 с.
3. Муганлинский, Ф. Ф. Химия и технология галогенорганических соединений / Ф. Ф. Муганлинский, Ю. А. Трегер, М. М. Люшин. – М.: Химия, 1991. – 272 с.
4. Кабердин, Р. В. Трихлорэтилен в органическом синтезе / Р. В. Кабердин, В. И. Поткин // Успехи химии. – 1994. – № 8. – Т. 63. – С. 673–692.

Yu. L. Uskach, S. B. Zotov, Yu. V. Popov
IMPROVEMENT OF TETRACHLOROETHYLENE TECHNOLOGY
Volgograd State Technical University

Abstract. The possibility of replacement of aqueous suspension of calcium hydroxide (calcareous milk) by solution of caustic soda in the process of dehydrochlorination of tetrachloroethane has being researched. Efficiency of such replacement giving 1,8–2 times reduction of quantity of sewage and rise conversion in existing technology of tetrachloroethylene production has being shown.

Keywords: dehydrochlorination; tetrachloroethane; caustic soda; tetrachloroethylene; technology.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64

*И. А. Новаков, Ф. С. Радченко, А. С. Озерин, Е. В. Рыбакова***ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НАТРИЕВОЙ СОЛИ
ПОЛИ-4-ВИНИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ С ПОЛИГИДРОКСОХЛОРИДОМ АЛЮМИНИЯ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: radchenko@vstu.ru

Работа посвящена исследованию взаимодействия золь полигидроксохлорида алюминия (ПГХА) с натриевой солью поли-4-винилбензолсульфокислоты (ПВБСК-Na) в водной среде с позиции межмакромолекулярных реакций. Взаимодействие ПВБСК-Na – золь ПГХА происходит за счет солевых связей между положительно заряженными атомами алюминия на поверхности частиц ПГХА и отрицательно заряженными группами макромолекул ПВБСК-Na. Количество положительно заряженных алюмоксановых групп частиц ПГХА, образовавших солевые связи с полианионом, зависит от состава смеси. Так же было показано, что увеличение pH водного раствора полимер-коллоидного комплекса приводит к изменению дисперсного состава.

Ключевые слова: полимер-коллоидный комплекс, поли-4-винилбензолсульфокислота, полигидроксохлорид алюминия, алюмоксановые группы, солевая связь, межмакромолекулярная реакция, заряд.

Изучение взаимодействия золь полигидроксохлорида алюминия с полимерными анионами представляет интерес с точки зрения понимания процессов, происходящих при адсорбции макромолекул на межфазных границах и тесно связанных с явлениями стабилизации и флокуляции коллоидных систем. Но поскольку золи полигидроксохлорида алюминия в кислой среде являются слабыми основаниями, то взаимодействие их с полимерными анионами имеет непосредственное отношение к области химии межмакромолекулярных реакций.

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия в водной среде золь полигидроксохлорида алюминия (ПГХА) с натриевой солью поли-4-винилбензолсульфокислоты (ПВБСК-Na) с образованием полимер-коллоидных комплексов с позиции межмакромолекулярных реакций.

Золи ПГХА получали из алюминиевых сплавов по методу [1] в виде водного раствора. Содержание Al^{3+} составляло 13,5 мас.%, отношение $Cl:Al=0,46$. Для получения чистого препарата ПГХА из водного раствора осаждали в

ацетон, отфильтровывали и сушили в вакууме при 60 °С до постоянной массы. По данным весового и термического анализов (ДТА, ТГА), он соответствовал формуле $Al_2(OH)_5Cl \cdot 3H_2O$. Комплексонометрический анализ ПГХА на содержание Fe^{2+} показал отсутствие последнего.

Водный раствор ПВБСК-Na получали радикальной полимеризацией натриевой соли 4-винилбензолсульфокислоты. Использовали натриевую соль 4-винилбензолсульфокислоты фирмы "Alfa Aesar" (USA), содержание основного вещества – 90 %. В качестве инициатора использовали дважды перекристаллизованный персульфат калия. Характеристическую вязкость $[\eta]$ полученной ПВБСК-Na измеряли в 0,5 М растворе NaCl при 25 °С согласно методике [2]. Молекулярная масса ПВБСК-Na, рассчитанная по уравнению:

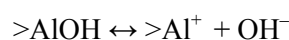
$$M = [\eta] \cdot \frac{1}{5,75} \cdot 10^4,$$

составила 8×10^5 . Проведенный на спектрофотометре «СФ-2000» анализ показал полное отсутствие содержания остаточного мономера в

ПВБСК-На. Исследование образца полимера методом фотонно-корреляционной спектроскопии [3, 4] показал наличие одного узкого пика, что соответствует полимеру с узким молекулярно-массовым распределением.

pH-метрическое титрование проводили с помощью pH-метра «pH 300» (HANNA Instruments, USA) со стеклянным электродом HI 1131 и перемешивающего устройства с магнитным элементом.

В кислой среде золи ПГХА ведут себя как слабые основания. Положительный заряд частиц золя возникает вследствие диссоциации алюмоксановых групп, расположенных на поверхности:



Равновесие реакции диссоциации алюмоксановых групп описывается аналогично диссоциации слабых оснований в терминах уравнения Хассельбаха-Гендерсона. Значение pK_a гидроксида алюминия равно 5,14 [5]. Расчет степени диссоциации частиц ПГХА по уравнению Хассельбаха-Гендерсона по измеренным значениям pH некорректен, так как прямое измерение pH является методом прямой потенциометрии и, следовательно, имеет присущие ему недостатки. Поэтому степень диссоциации частиц ПГХА определяли методом потенциометрического титрования водного раствора ПГХА концентрацией 0,005 моль/л по Al, 0,05 М водным раствором КОН (рис. 1).

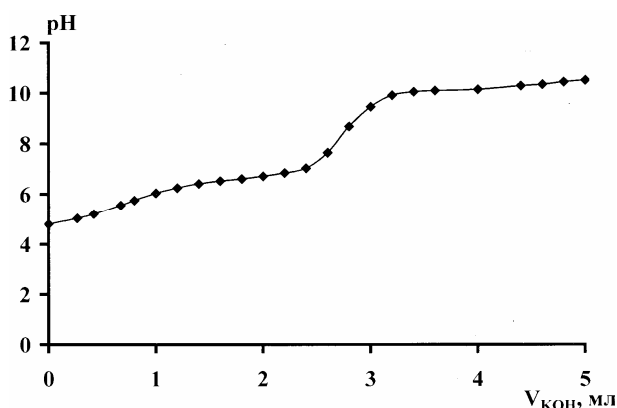


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования водной дисперсии ПГХА раствором КОН

Проведенное исследование показало, что степень диссоциации частиц ПГХА α в исходном растворе составила 1/6. Однако полученный результат не позволяет ответить на вопрос о доли заряженных групп на поверхности частицы, так как неизвестно распределение алю-

моксановых групп между поверхностью частицы и ее внутренним объемом.

На рис. 2 представлены кривые титрования водных растворов ПГХА, ПВБСК-На и их смесей 0,05 М раствором КОН. Концентрация ПГХА во всех растворах была постоянной и равнялась 0,005 моль/л по Al. Объемы водных растворов ПГХА, ПВБСК-На и их смесей также были одинаковы и равнялись 50 мл. Зная степень диссоциации водной дисперсии ПГХА, можно рассчитать количество молей заряженных алюмоксановых групп, которые составляют 1/6 часть от общего числа групп. Зная количество заряженных алюмоксановых групп, можно рассчитать концентрацию ПВБСК-На для получения смеси с составом $Z = [SO_3^-]/[Al(OH)_2^+] = 1$. Под составом смеси Z будем понимать отношение общего числа ионогенных групп полимера к числу алюмоксановых групп, расположенных на поверхности частиц золя ПГХА в исходной смеси. Таким образом, водные растворы смесей ПГХА с ПВБСК-На для титрования были приготовлены с составами $Z = 0,2; 1; 3; 4; 5; 6$.

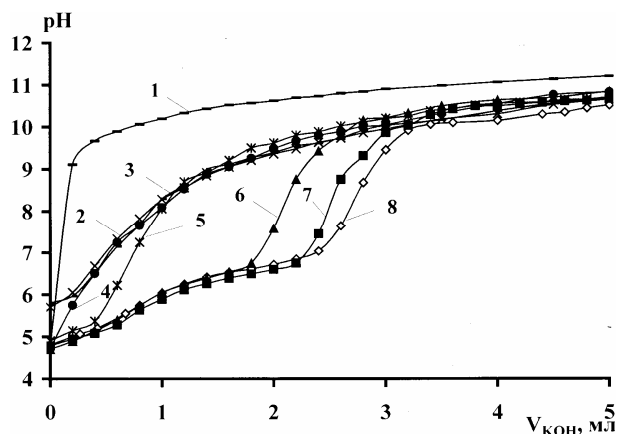
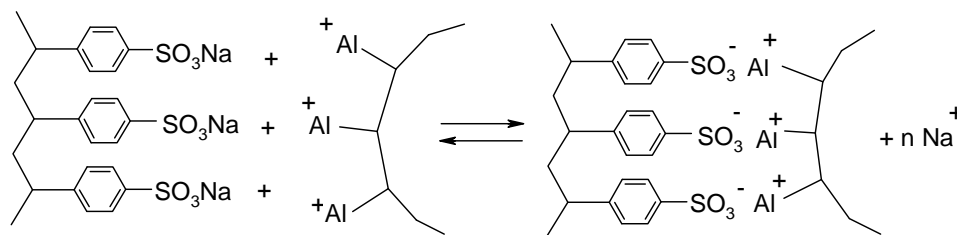


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования водных растворов ПГХА, ПВБСК-На и их смесей раствором КОН: 1 – ПВБСК-На; 2,3,4,5,6,7 – растворы смесей ПВБСК-На и ПГХА с $Z = 6; 5; 4; 3; 1; 0,2$ соответственно; 8 – ПГХА

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы. Различие кривых потенциометрического титрования золя ПГХА и его смесей с ПВБСК-На однозначно свидетельствует о том, что взаимодействие ПВБСК-На – золь ПГХА происходит за счет солевых связей между положительно заряженными атомами алюминия на поверхности частиц ПГХА и отрицательно заряженными группами макромолекул ПВБСК-На и может быть представлено следующей схемой:



Атомы алюминия на поверхности частиц ПГХА, образовавшие связи с макромолекулами ПВБСК-Na, в дальнейшем не участвуют в процессе титрования. Об этом свидетельствует смещение влево кривых титрования смесей ПГХА-ПВБСК-Na при увеличении состава Z растворов смесей. При $Z=1$ количество положительно заряженных групп на поверхности частиц ПГХА составляет 74 % от их исходного количества. Это можно объяснить тем, что несущие отрицательный заряд и находящиеся в боковой цепи полимера фенолсульфонатные группы имеют гораздо больший размер по сравнению с положительно заряженной алюмоксановой группой. В результате этого соседние фенолсульфонатные группы макромолекулы полимера не могут вступить во взаимодействие с соседними положительно заряженными алюмоксановыми группами на поверхности частицы ПГХА из-за стерических затруднений. Количество положительно заряженных алюмоксановых групп частиц ПГХА, образовавших солевые связи с полианионом, увеличивается до $Z=4$. Дальнейшее увеличение Z не приводит к уменьшению числа положительных групп на поверхности частиц, о чем свидетельствует совпадение кривых титрования смесей с $Z=4$; 5 и 6. Следует отметить, что при $Z=4$ и более, количество положительных групп на поверхности частиц ПГХА составляет около 20 % от исходного количества. Это может быть связано с недоступностью оставшихся на поверхности положительных алюмоксановых групп для отрицательно заряженных звеньев полианиона из-за стерического фактора. Различие в начальных значениях pH растворов для смесей ПГХА-ПВБСК-Na с составами $Z=4$ и $Z=5$, вероятно, обусловлено диссоциацией незаряженных алюмоксановых групп на поверхности частиц ПГХА. Чтобы проверить это предположение, было проведено потенциометрическое титрование водной дисперсии ПГХА с концентрацией 0,006 моль/л по Al^{3+} раствором ПВБСК-Na концентрацией 0,01 моль/л (рис. 3, кривая 1).

Полученные результаты полностью подтверждают сделанное предположение. Следует отметить, что количество подвергшихся диссо-

циации алюмоксановых групп ничтожно мало по сравнению с количеством исходных положительно заряженных алюмоксановых групп и составляет около 0,4 % от них. Диссоциация незаряженных алюмоксановых групп происходит в узком интервале составов смесей $4,2 < Z < 4,8$.

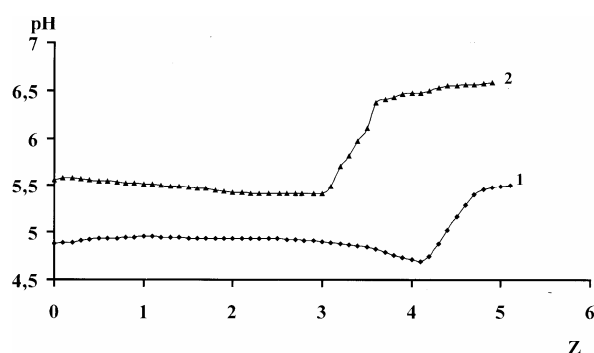


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования раствором ПВБСК-Na водной дисперсии: 1 – исходного ПГХА, 2 – ПГХА, предварительно обработанного КОН

Незначительное уменьшение значения pH в области Z от 3 до 4 может быть связано с образованием нерастворимого полимер-коллоидного комплекса. Было проведено потенциометрическое титрование раствором ПВБСК-Na концентрацией 0,01 моль/л водной дисперсии ПГХА с концентрацией 0,006 моль/л по Al^{3+} , предварительно обработанной КОН до содержания положительно заряженных алюмоксановых групп в два раза меньше, чем в исходном ПГХА (рис. 3, кривая 2). Полученный результат показывает, что количество выделившегося OH в процессе титрования ПГХА раствором ПВБСК-Na ($1,47 \cdot 10^{-6}$ моль) в 17 раз меньше, чем количество добавленной щелочи ($2,5 \times 10^{-5}$ моль). Это можно объяснить тем, что при добавлении щелочи к исходной дисперсии ПГХА происходит необратимое изменение дисперсного состава ПГХА вследствие коагуляции частиц.

Таким образом, изучение полимер-коллоидных комплексов на основе золь полигидрохлорида алюминия и натриевой соли поли-4-винилбензолсульфокислоты показало, что комплексообразование происходит за счет солевых связей между положительно заряженными

ми атомами алюминия на поверхности частиц ПГХА и отрицательно заряженными группами макромолекул ПВБСК-Na. Количество положительно заряженных алюмоксановых групп частиц ПГХА, образовавших солевые связи с полианионом, зависит от состава смеси.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2083495 РФ МПК 6С 01 F 7/56 /Способ получения основных хлоридов алюминия (варианты) / Новаков И. А. [и др]. – Заявл. 06.03.95; опубл. 10.07.97. Бюл. №19.

2. Энциклопедия полимеров. В 3 т. / Под ред. В. А. Кабанова и др. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – Т. 3. – 576 с.

3. Berne, B. J. Dynamic light scattering with application to chemistry, biology, and physics / B. J. Berne, R. Pecora. – Mineola NY: Dover Publ., 2002. – 315 с.

4. Pecora, R. Dynamic light scattering. Application of photon correlation spectroscopy / R. Pecora. – New York – London: Plenum Press, 1985. – 286 с.

5. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

I. A. Novakov, F. S. Radchenko, A. S. Ozerin, E. V. Rybakova

THE INVESTIGATION OF THE FORMATION OF COMPLEXES BETWEEN SODIUM SALTS POLY-4-VINYLBENZENESULFONIC ACID AND ALUMINUM POLYHYDROXOCHLORIDE Volgograd State Technical University

Abstract. This paper is devoted to the research of interaction of the sols of aluminum polyhydroxochloride (PHCA) with sodium salt of poly-4-vinylbenzenesulfonic acid (PVBSA-Na) in water solutions as intermolecular reaction. Interaction PVBSA-Na - sol PHCA, is due to the salt bonds, between the aluminum cations on a surface of particles PHCA and negatively charged groups of the PVBSA-Na macromolecules. The quantity of the positively charged alumoxane groups of PHCA particles, which form the salt bonds with polyanion, depends on structure of the mixtures. It was shown, that the increase in pH of the water solution of polymer-colloid complexes, results in the changes of disperse structure.

Keywords: polymer-colloid complex, poly-4-vinylbenzenesulfonic acid, polyhydroxochlorid aluminum, alumoxane groups, salt bond, intermolecular reaction

УДК: 546.62:669.046.516

Е. В. Брюзгин, А. С. Лапина, А. В. Навроцкий

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ГИДРОФИЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ)

E-mail: viscositat@vstu.ru

На поверхности алюминия методом привитой поверхностно-инициированной радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) синтезированы полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), поли-N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфат (ПДМАЭМА*ДМС) и полиакриламид (ПАА) с использованием ряда хлорсодержащих инициаторов. В результате исследования процесса модифицирования алюминиевой поверхности путем привития полимерных цепей показано, что при использовании ПДАДМАХ, ПАА и ПДМАЭМА*ДМС достигается получение гидрофильной поверхности с углом смачивания $\theta \sim 20^\circ$, 30° и 35° соответственно. В результате образования комплекса с противоположно заряженным поверхностно-активным веществом – додецилсульфатом натрия поверхности, модифицированные катионными полиэлектролитами ПДАДМАХ и ПДМАЭМА*ДМС, становятся гидрофобными с углом смачивания $\theta \sim 119-134^\circ$ и $\theta \sim 93-114^\circ$ соответственно.

Ключевые слова: привитая полимеризация, полиэлектролит, гидрофилизация поверхности.

Созданию поверхностно-модифицированных материалов на современном этапе развития техники уделяется особое внимание. Модифицирование поверхности твердых тел позволяет управлять поверхностными свойствами и получать новые минерально-органические материалы. Привитые поверхностные соединения определяют химические свойства материала, а его физические свойства определяются в основном

природой подложки [1]. Особый интерес исследователи проявляют к изучению реакций полимеризации на поверхности твердых тел для решения практических задач, связанных с созданием поверхностей с адаптивным поведением [2, 3]. Привитые полимерные слои способны реагировать на изменения условий окружающей среды, таких как pH, температура, световое излучение и состав растворителя.

В связи с этим поверхностно-модифицированные материалы все шире используются для создания биочипов и биосенсоров [4], защитных покрытий, катализаторов, ионообменников и мембран [5], носителей для иммобилизованных ферментов и клеток [6], для стабилизации коллоидных систем, направленного транспорта медикаментов и биомиметических материалов [7], повышения биосовместимости инородных тел [8], в регулировании адгезии, трения, смачиваемости адаптированных поверхностей.

Модифицирование поверхности алюминия, имеющего широкое применение в технике, гидрофильными полимерами позволит придать ей ряд адаптивных свойств, таких как чувствительность к изменению температуры, к ионной силе раствора, показателю pH среды, способность к комплексообразованию и т. д. Закрепление на поверхности алюминия полимерного слоя толщиной в одну макромолекулу (10–50 нм) позволит управлять лиофильными и сорбционными свойствами поверхности.

Цель работы: изучить возможности регулирования гидрофильных свойств поверхности алюминия путем привития полимерных цепей методом ATRP.

Для модифицирования поверхности алюминия были выбраны полидиаллилдиметиламмоний хлорид и поли-N,N,N-триметилоксиэтилмет-акрилоиламмоний метилсульфат, так как это сильные катионные полиэлектролиты, способные придать гидрофильные свойства вследствие образования эффективного заряда в растворах с небольшой ионной силой, а также гидрофильный полиакриламид, способный к комплексообразованию.

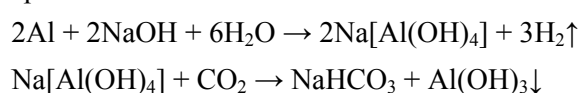
Модифицирование алюминиевой поверхности проводили методом поверхностно-иницированной радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) [9, 10]. Чтобы осуществить модификацию с помощью данного метода, сначала на алюминиевой поверхности необходимо было закрепить инициаторы, содержащие галогеналкильные радикалы. Анализ литературных источников позволяет выделить два способа решения данной задачи. Один из них – реакция кремнийорганических соединений с предварительно полученными гидроксогруппами и образование ковалентной связи с поверхностью алюминия, другой – непосредственная обработка алюминиевой поверхности органическими кислотами (фосфорорганическими, карбоновыми или производными гидро-

ксамовой кислоты) с образованием ионной связи [1]. Из перечисленных кислот были выбраны карбоновые в связи с их лучшей гидролитической устойчивостью и большей доступностью.

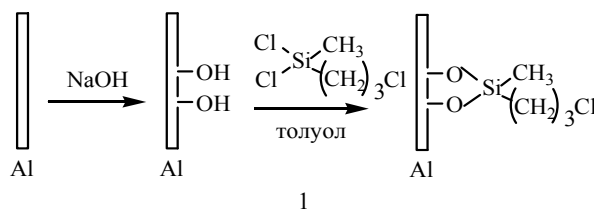
Использовались образцы конструкционного алюминия ($\omega(\text{Mg}) = 6\%$) в виде пластинок прямоугольной формы 30 x 10 мм.

В качестве инициаторов привитой полимеризации по методу ATRP на поверхности алюминия использовались: дихлор(3-хлорпропил)-метилсилан (ДХХПМС), монохлоруксусная кислота (МХУК) и 3-хлорметилбензойная кислота (ХМБК).

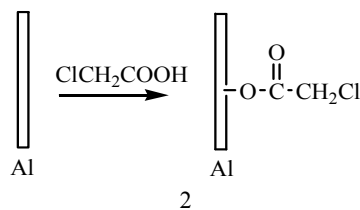
Для закрепления ДХХПМС сначала проводили гидроксирование поверхности алюминия обработкой 1Н раствором гидроксида натрия в течение 1 мин:



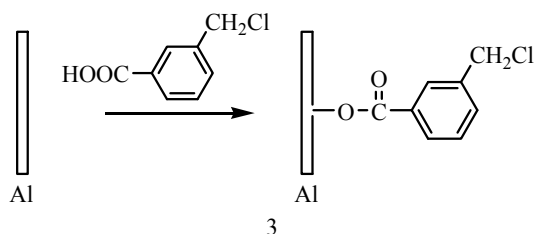
Затем пластинки промывали дистиллированной водой и сушили. Закрепление ДХХПМС по гидроксогруппам с образованием связи Al-O-Si проводили в сухом толуоле в течение 8 ч при 90 °С с концентрацией силана 0,01 моль/л. Далее пластинки последовательно промывали в сухом толуоле и ацетоне и сушили при комнатной температуре. Процессы контролировали по изменению смачиваемости поверхности: угол смачивания необработанной поверхности алюминия составлял 81° (при 20 °С), после гидрофилизации – 28° и в результате иммобилизации инициатора – 65° (1).



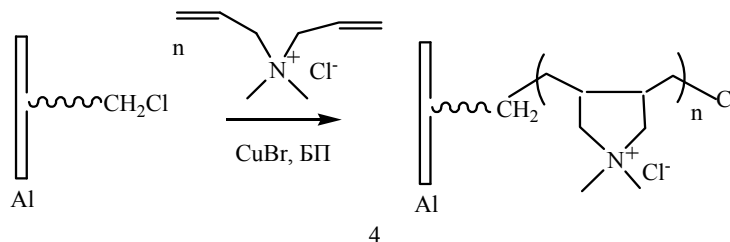
Закрепление галогенсодержащих карбоновых кислот с образованием ионной связи анионов кислотных остатков с катионами алюминия на поверхности и выделением водорода проводили в водном 1Н растворе МХУК (2) или в 0,5Н растворе ХМБК в метаноле (3) в течение 18–24 ч при комнатной температуре.



После закрепления инициаторов МХУК и ХМБК угол смачивания поверхностей составлял $\sim 90^\circ$ и $\sim 95^\circ$ соответственно.



Затем проводили привитую полимеризацию методом ATRP в водном или водно-спиртовом



Поверхности с привитыми полиэлектролитами помещали в водный раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ) – додецилсульфата натрия (ДДС) с концентрацией 0,05 моль/л на 24 ч.

Модифицированные поверхности исследовали методом гравиметрии и измерениями угла смачивания поверхности (θ). Гидрофильность полученных покрытий определялась по значению краевого угла смачивания, который находился измерением диаметра и высоты капель дистиллированной воды, нанесенных на модифицированные поверхности при помощи отсчетного микроскопа «МИР-2» и вычислялся по формуле [11]:

$$\cos \theta = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2},$$

где r – радиус капли, h – высота капли.

В таблице приведены выход полимера на поверхности алюминия и результаты исследований модифицированных пластинок на гидрофильность.

Ожидалось, что подобно полимеризации в растворе, акриловый мономер ДМАЭМА*ДМС в привитой полимеризации будет гораздо активнее аллильного ДАДМАХ. Однако из данных таблицы следует, что наиболее активным мономером в полимеризации на поверхности алюминия является ДАДМАХ, так как при меньшем времени обеспечивается лучший вы-

ходе гидрофильного мономера. В качестве мономеров использовали диаллилдиметиламмоний хлорид (ДАДМАХ), акриламид (АА) и N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоилламмоний метилсульфат (ДМАЭМА*ДМС) с концентрацией 1,0–1,3 моль/л при 50°C ; в качестве каталитического комплекса использовали хлорид или бромид меди (I) и лиганд – бипиридин (БП) при начальном соотношении компонентов [мономер]₀: [катализатор]₀: [лиганд]₀ = 50-100:1:2 (4, на примере ДАДМАХ). После полимеризации пластинки несколько раз промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре.

ход полимера на поверхности, а наименее активным – ДМАЭМА*ДМС. Это, возможно, объясняется хорошей адсорбцией ДАДМАХ на поверхности по сравнению с другими мономерами. Что касается инициаторов, то при полимеризации ионогенного ДМАЭМА*ДМС и неионогенного АА лучшим инициатором является ХМБК, а активности МХУК и ДХХПМС сравнимы, что также следует из значений выхода полимера на поверхности. Однако в случае полимеризации ДАДМАХ наиболее активным оказалась МХУК, а активности ХМБК и ДХХПМС сопоставимы. Большой гидрофильностью обладали поверхности, модифицированные ПДАДМАХ ($\theta \sim 20 \pm 2^\circ$), несколько хуже гидрофилизуют ПАА ($\theta \sim 30 \pm 2^\circ$) и ПДМАЭМА*ДМС ($\theta \sim 35 \pm 3^\circ$). Полученные полимерные покрытия были гидролитически устойчивы. После помещения модифицированных пластинок в дистиллированную воду на 24 ч сохранялись гидрофильные свойства поверхностей и масса привитого полимера.

Поверхности, модифицированные катионными полиэлектролитами ПДАДМАХ и ПДМАЭМА*ДМС, были исследованы на чувствительность к комплексообразованию с противоположно заряженным поверхностно-активным веществом ДДС. В результате взаимодействия поликатионов и ДДС на поверхности образуется гидрофобный комплекс, о чем свидетельствуют измерения угла смачивания:

Привитая полимеризация гидрофильных мономеров на поверхности алюминия

Инициатор	Мономер	Начальная концентрация мономера, [M] ₀ , моль/л	Время, ч	Выход, г/м ²	Угол смачивания, θ°	θ° (после ПАВ)
МХУК	АА	1,1	6	4,31	28±2	–
ХМБК	АА	1,1	6	6,09	32±2	–
ДХХПМС	АА	1,3	6	4,63	29±2	–
МХУК	ДАДМАХ	1,1	5	5,62	19±3	119±3
ХМБК	ДАДМАХ	1,1	5	4,81	22±2	134±3
ДХХПМС	ДАДМАХ	1,0	5	4,44	17±2	123±2
МХУК	ДМАЭМА*ДМС	1,0	8	0,84	35±3	93±3
ХМБК	ДМАЭМА*ДМС	1,0	8	1,67	32±3	113±2
ДХХПМС	ДМАЭМА*ДМС	1,0	8	0,76	39±3	114±3

Примечание: МХУК – монохлоруксусная кислота, ХМБК – 3-хлорметилбензойная кислота, ДХХПМС – дихлор(3-хлорпропил)метилсилан, АА – акриламид, ДАДМАХ – диаллилдиметиламмоний хлорид, ДМАЭМА*ДМС – N,N,N-триметилоксиэтилметакрилоиламмоний метилсульфат, ПАВ – поверхностно-активное вещество.

θ~119–134° в случае ПДАДМАХ-ДДС и θ~93–114° для ПДМАЭМА*ДМС-ДДС.

Гидрофильные полимеры и полиэлектролиты, в частности, ПДАДМАХ или ПДМАЭМА*ДМС, привитые к поверхности металла, позволят сорбировать на модифицированной таким образом поверхности за счет сил электростатического притяжения, например, молекулы биополимеров, имеющие заряд.

Таким образом, в результате исследования процесса модифицирования алюминиевой поверхности путем привития полимерных цепей показано, что при использовании ПДАДМАХ, ПАА и ПДМАЭМА*ДМС достигается получение гидрофильной поверхности с углом смачивания θ~20°, 30° и 35° соответственно. В результате образования комплекса с противоположно заряженным ДДС поверхности, модифицированные катионными полиэлектролитами ПДАДМАХ и ПДМАЭМА*ДМС, становятся гидрофобными с углом смачивания θ~119–134° и θ~93–114° соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лисичкин, Г. В. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин и др. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
2. Брук, М. А. Полимеризация на поверхности твердых тел / М. А. Брук, С. А. Павлов. – М.: Химия, 1990. – 184 с.
3. Luzinov, I. Adaptive and responsive surfaces through controlled reorganization of interfacial polymer layers / I. Luz-

inov, S. Minko, V.V. Tsukruk // Prog. Polym. Sci. – 2004. – № 29. – P. 635–698.

4. Дубачева, Г. В. Наноструктурированные пленки полиэлектролитов – основа создания высокочувствительных тирозиназных биосенсоров. Особенности формирования фермент-полиэлектролитных структур / Г. В. Дубачева и др. // Российские нанотехнологии. – 2008. – № 3–4. – Т. 3. – С. 154–161.

5. Hong, S. U. Separation of fluoride from other monovalent anions using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes / S. U. Hong, R. Malaisamy, M. L. Bruening // Langmuir. – 2007. – № 23. – P. 1716–1722.

6. Евтушенко, Е. Г. Наноразмерные пленки антител на основе полиэлектролитов для целей высокочувствительной иммунодиагностики / Е. Г. Евтушенко и др. // Российские нанотехнологии. – 2007. – № 1–2. – Т. 2. – С. 145–153.

7. Валуев, Л. И. Полимерные системы для контролируемого выделения биологически активных соединений / Л. И. Валуев и др. // Успехи биологической химии. – 2003. – Т. 43. – С. 307–328.

8. Пат. 6013855 US, МПК А 61 L 27/34, В 05 D 7/16, А 61 L 27/00. Grafting of biocompatible hydrophilic polymers onto inorganic and metal surfaces / Mc. Timothy, P. Kinam, J. Seongbong. – Оpubl. 11.01.2000.

9. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // Chem. Rev. – 2001. – 101, № 9. – P. 2921–2990.

10. Cheng, N. The effect of [Cu^I]/[Cu^{II}] ratio on the kinetics and conformation of polyelectrolyte brushes by atom transfer radical polymerization / N. Cheng et al. // Macromol. Rapid Commun. – 2006. – № 27. – P. 1632–1636.

11. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы) / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 463 с.

E. V. Bryuzgin, A. S. Lapshina, A. V. Navrotskiy
MODIFICATION OF ALUMINIUM SURFACE BY HYDROPHILIC POLYMERS
Volgograd State Technical University

Abstract. Polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC), poly-N,N,N-trimethyloxyethylmethacryloylammonium methylsulfate (PDMAEMA*DMS) and polyacrylamide (PAAm) have been synthesized on the surface of aluminum by the method of grafting surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) with the application of a number of chlorine-containing initiators. As a result of investigation of aluminium surface modification by grafting of polymers it has been shown, that the use of PDADMAC, PAAm and PDMAEMA*DMS, leads to the hydrophilic surface with contact angle $\theta \sim 20^\circ$, 30° and 35° , respectively. After formation of complex of grafted cationic polyelectrolytes PDADMAC and PDMAEMA*DMS with anionic surfactant – sodium dodecylsulfate the modified aluminum surfaces are hydrophobic, and characterized with the contact angle $\theta \sim 119-134^\circ$ и $\theta \sim 93-114^\circ$, respectively.

Keywords: grafting polymerization, polyelectrolyte, hydrophilization of surface.

УДК 541.64:547.241:678.744

Ю. В. Ветютнева, К. С. Оголь, И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОСФОРХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ДИМЕТАКРИЛАТА
С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: bachtina@vstu.ru

Представлены результаты исследования радикальной сополимеризации фосфорсодержащего диметакрилата ди(β -метакрилоил- α -хлорметилэтокси)хлорметилфосфоната (ФОМ-II-ХМ) с метилметакрилатом и свойств (со)полимеров данных мономеров. Сопоставление свойств показало перспективность применения сополимеров для получения полимерных материалов с пониженной горючестью.

Ключевые слова: радикальная сополимеризация, фосфорхлорсодержащий диметакрилат, метилметакрилат, пониженная горючесть.

Для снижения горючести органических стекол и композиций на основе метилметакрилата (ММА) ввиду особенностей термоокислительной деструкции полиметилметакрилата, сопровождающейся выделением горючего мономера [1, 2], целесообразно осуществлять модификацию полимеров сополимеризацией метилметакрилата с фосфорсодержащими метакриловыми мономерами [2, 3]. В данном направлении проведены исследования, показавшие, что применение монометакриловых фосфорсодержащих соединений зачастую приводит к ухудшению отдельных физико-механических показателей полимеров в связи с пластифицирующим влиянием объемных заместителей у углеродных атомов двойных связей данных мономеров [4, 5]. В качестве сомономеров ММА практический интерес представляют фосфорсодержащие диметакрилаты, использование которых позволяет получать шитые полимеры с более высоким уровнем свойств. В работе [6] показано, что для достижения эффекта снижения горючести в состав органического стекла на основе ММА необходимо введение не менее 4,0–4,5 % химически связанного фосфора. Сни-

жению горючести полимеров на основе метилметакрилата способствует введение в их состав и галоидсодержащих антипиренов [7].

В настоящей работе приведены результаты исследования сополимеризации фосфорсодержащего диметакрилата ди(β -метакрилоил- α -хлорметилэтокси)хлорметилфосфоната (ФОМ-II-ХМ) с метилметакрилатом и сопоставления отдельных свойств полученных сополимеров с показателями гомополимеров данных мономеров. Фосфорсодержащий мономер был синтезирован взаимодействием дихлорангидрида хлорметилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом при мольном соотношении реагентов 1:2 в присутствии катализатора и ингибитора полимеризации по способу [8]. Фосфорсодержащий диметакрилат использовался для получения сополимера непосредственно без стадии выделения и очистки и в качестве основной примеси содержал полимеризационноспособное соединение – хлороксипропиловый эфир метакриловой кислоты (ХОПМА), образующийся в результате протекания ряда побочных реакций. Характеристики мономерного продукта представлены в табл. 1. Метилметакрилат освобож-

Таблица 1

Характеристики фосфорхлорсодержащего диметакрилата ФОМ-II-XM

Показатель	Величина
Внешний вид	Вязкая жидкость
Содержание фосфора, %	6,86
Содержание хлора, %	20,93
Кислотное число, мг NaOH /г продукта	13,7
Содержание глицидил-метакрилата, %	0,30
Содержание ХОПМА, %	~10,0
Ингибитор полимеризации при синтезе	2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (ионол) (0,1 % от суммы реагентов)

дался от ингибитора известным способом и имел показатели, соответствующие литературным данным [9].

Сополимеризацию ФОМ-II-XM с MMA осуществляли в массе при различном соотношении мономеров в присутствии инициатора полимеризации пероксида бензоила. Так как фосфорсодержащий метакрилат содержал ингибитор полимеризации 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (ионол), было изучено его влияние на кинетику гомополимеризации основного мономера – MMA dilatометрическим методом в атмосфере воздуха при температуре 70 °С. Полученные кинетические кривые радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила (0,2 % мольн.) при различном содержании ионола в мономере приведены на рис. 1.

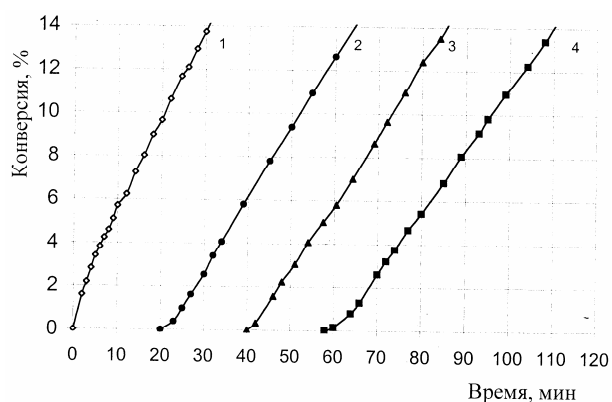


Рис. 1. Влияние количества ионола (% масс.) на полимеризацию MMA в присутствии перекиси бензоила (0,2 % мольн.), температура – 70 °С:
1 – отсутствие; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,10

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации MMA от содержания ионола

Количество ингибитора в MMA, % масс.	Скорость полимеризации, моль/(л·мин)	Продолжительность индукционного периода, мин
Отсутствие	0,040	0
0,025	0,031	25
0,050	0,030	46
0,100	0,029	67

Данные о скорости полимеризации и индукционном периоде процесса представлены в табл. 2.

Представленные данные показывают, что ионол ингибирует полимеризацию метилметакрилата на начальной стадии. При этом индукционный период нелинейно возрастает с увеличением концентрации ингибитора. Скорость полимеризации по окончании индукционного периода несколько снижается с возрастанием количества ионола в мономере.

Для оценки сополимеризационной активности фосфорсодержащего мономерного продукта ФОМ-II-XM исследована его сополимеризация с метилметакрилатом на начальной стадии dilatометрическим методом при массовом соотношении MMA:ФОМ-II-XM = 40:60 в присутствии пероксида бензоила (0,2 % мольн. от общего количества мономеров). Полученные при различных температурах кинетические кривые представлены на рис. 2.

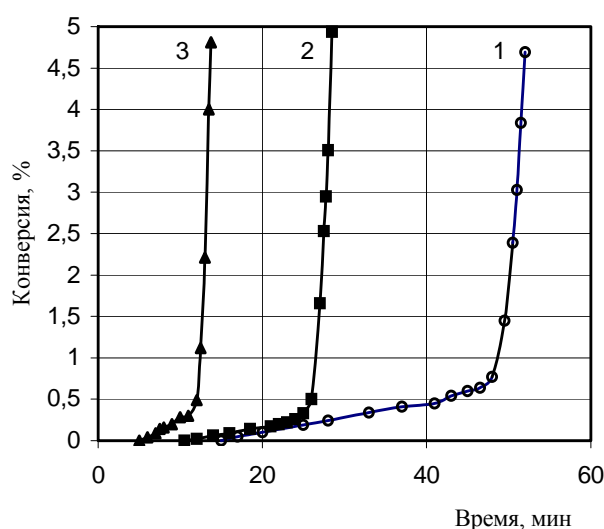


Рис. 2. Влияние температуры на сополимеризацию ФОМ-II-XM (60 % масс.) с MMA в присутствии перекиси бензоила (0,2 % мольн.):
1 – 60 °С; 2 – 65 °С; 3 – 70 °С

Установлено, что с увеличением температуры скорость сополимеризации при неизменном соотношении сомономеров повышается. Введение в мономерную смесь фосфорсодержащего компонента приводит к значительному возрастанию скорости полимеризации, что, возможно, объясняется наступлением ускорения уже на ранних стадиях в связи с более высокой, по сравнению с ММА, вязкостью ФОМ-II-XM (гель-эффект) и образованием сшитых структур. Зависимость индукционного периода от температуры близка к линейной.

Для исследования свойств (со)полимеров были получены образцы полимеризации в блоке в присутствии пероксида бензоила в формах из силикатного стекла в режиме, близком к режиму получения полиметилметакрилатных стекол в промышленности – при ступенчатом по-

вышении температуры от 50 до 110 °С при общей продолжительности процесса ~30 час. Для предотвращения прилипания полимеров к формам они предварительно обрабатывались раствором диметилдихлорсилана в хлороформе и высушивались в течение нескольких часов на воздухе.

Полученные сополимеры и гомополимер ФОМ-II-XM представляли собой стеклообразные неокрашенные или слабоокрашенные продукты, не растворяющиеся, а лишь набухающие вследствие образования трехмерной структуры в полярных растворителях. Содержание гель-фракции в полимерах определялось путем экстракции порошкообразных образцов и составляло для всех образцов более 95 %. Отдельные данные о свойствах (со)полимеров приведены в табл. 3 и на рис. 3, 4.

Таблица 3

Свойства (со)полимеров

Состав полимеров, % масс.		Содержание элементов, %		T _{Вика,} °С	Водопоглощение за 90 суток, %	Показатели стойкости к термоокислительной деструкции				КИ, %
ФОМ-II-XM	ММА	P	Cl			T _{0,} °С	T _{10%,} °С	T _{50%,} °С	Коксовый остаток при 500 °С, %	
100,0	–	6,8	20,9	196	2,58	115	250	305	32	32
70,0	30,0	4,8	14,6	182	2,63	–	–	–	–	31
60,0	40,0	4,1	12,5	171	3,02	140	235	320	28	30
50,0	50,0	3,4	10,4	151	2,25	–	–	–	–	28
–	100,0	–	–	100–110	1,91	180	256	316	10	18

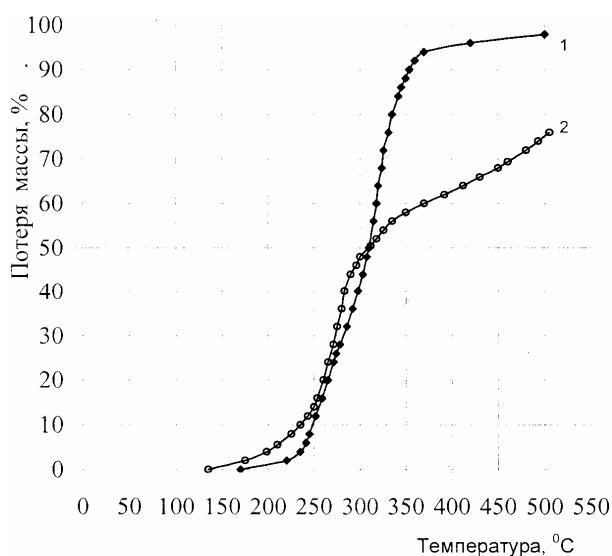


Рис. 3. Термогравиметрические кривые полимеров: 1 – полиметилметакрилат; 2 – сополимер ФОМ-II-XM (60 % масс.) – ММА

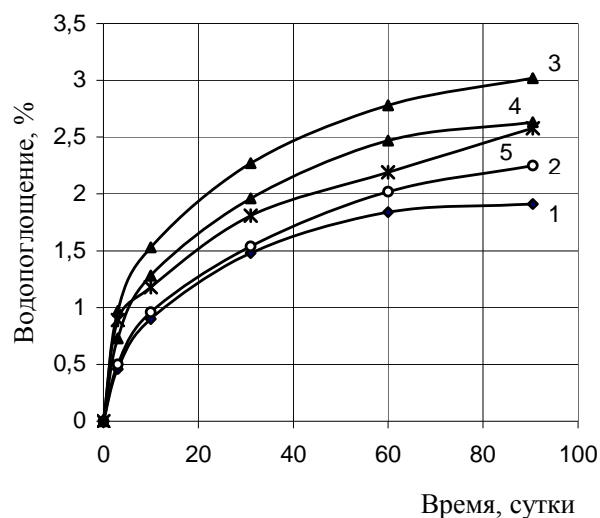


Рис. 4. Водопоглощение полимеров при различном содержании ФОМ-II-XM (% масс.): 1 – 0 (пММА); 2 – 50; 3 – 60; 4 – 70; 5 – 100 (пФОМ-II-XM)

Стойкость образцов к термоокислительной деструкции изучалась дериватографическим методом в среде воздуха в динамическом режиме при скорости нагрева образцов 10 град/мин. Как видно из представленных термогравиметрических кривых (рис. 3), фосфорсодержащий полимер имеет более низкую температуру начала термоокислительной деструкции по сравнению с полиметилметакрилатом. На участке интенсивной потери массы образцов скорости термоокислительной деструкции примерно одинаковые. Однако при достижении температуры 500 °С фосфорсодержащий сополимер с содержанием метилметакрилата 40 % масс. имеет значительно более высокий коксовый остаток (28 %), что, как известно, способствует снижению горючести полимеров.

Оценка водостойкости (со)полимеров проведена путем определения водопоглощения образцов при комнатной температуре в течение заданного количества суток. Установлено, что зависимость водопоглощения от состава (со)полимеров носит сложный характер (рис. 4), что связано, по-видимому, с отличающейся полярностью сомономеров и образованием структур с различной степенью сшивки. Фосфорсодержащие (со)полимеры имеют несколько более высокое водопоглощение за 90 суток, чем полиметилметакрилат.

С введением в сополимер фосфорсодержащих звеньев теплостойкость, по сравнению с полиметилметакрилатом ($T_{Вика} = 100-110$ °С), повышается. Наибольшую теплостойкость имеет гомополимер ФОМ-II-XM.

Для оценки огнестойчивости синтезированных полимеров определен кислородный индекс образцов (табл. 3). Как видно из представленных данных, с увеличением содержания фосфора и хлора в сополимерах их огнестойкость закономерно возрастает. Кислородный индекс, определенный для сополимера, имею-

щего состав ФОМ-II-XM : MMA = 50 : 50 % масс. достаточно высок и равен 28 %.

Сопоставление свойств полученных сополимеров с показателями полиметилметакрилата (табл. 3) позволяет надеяться на перспективность применения фосфорхлорсодержащего диметакрилата ФОМ-II-XM для получения полимерных материалов с пониженной горючестью на основе метилметакрилата.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кодолов, В. И. Замедлители горения полимерных материалов / В. И. Кодолов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
2. Машляковский, Л. Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л. Н. Машляковский, А. Д. Лыков, В. Ю. Репкин. – Л.: Химия, 1989. – 184 с.
3. Шульдин, С. В. Сополимеризация непредельных фосфорорганических мономеров / С. В. Шульдин, Я. А. Левин, Б. Е. Иванов // Успехи химии. – 1981. – Т. 50. – № 9. – С. 1653–1677.
4. Новаков, И. А. Особенности (со)полимеризации фосфорсодержащих метакрилатов и полимерные материалы на их основе / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Л. И. Греков // Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров: сб. обзорных ст. – М.: Химия, 2003. – 356 с. – С. 87–108.
5. Новаков, И. А. О возможностях применения фосфорсодержащих метакрилатов для получения полимерных материалов с пониженной горючестью / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов и др. // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – № 6. – С. 26–33.
6. Бахтина, Г. Д. Соплимеры метилметакрилата с фосфорсодержащими метакрилатами / Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов и др. // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 9–12.
7. Кодолов, В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / В. И. Кодолов. – М.: Химия, 1976. – 160 с.
8. А.С. № 423801 СССР, МКИ С 07 F 9/14. Способ получения хлорфосфорсодержащих олигоэфиракрилатов / Ф. Н. Боднарюк, Т. С. Боднарюк, Л. Б. Логвис (СССР). – № 1810727; заявл. 14. 07. 72; опубл. 25. 02. 75. Бюл. № 14. – С. 83.
9. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.

J. V. Vetjutneva, K. S. Ogol, I. A. Novakov, G. D. Bakhtina, A. B. Kochnov
**THE COPOLYMERIZATION OF PHOSPHORUS- AND CHLORINE-CONTAINING
DIMETHACRYLATE WITH METHYL METHACRYLATE**
Volgograd State Technical University

Abstract. The results of a radical copolymerization of phosphorus- and chlorine-containing dimethacrylate – di(β -methacryloyl- α -chloromethylethoxy)- chloromethylphosphonate (ФОМ-II-XM) with methyl methacrylate and properties of the title copolymers are described. Comparison of properties of the above mentioned compounds, show the perspectives of their application in the production of low combustible compositional materials.

Keywords: radical copolymerization, phosphorus- and chlorine-containing dimethacrylate, methyl methacrylate, low combustibility.

УДК 541.11

*С. Г. Шабалина, В. Н. Данилин***ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ
ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

Кубанский государственный технологический университет (КубГТУ)

E-mail: sabalina@mail.ru

При получении сплавов с заданными свойствами, содержащих полимеры и олигомеры, применен метод, сочетающий математическое моделирование фазовых равновесий с экспериментальной идентификацией температуры и теплоты фазовых переходов методом ДСК. Показана эффективность применения методов прогнозирования свойств на основе термодинамических представлений при разработке гомогенных и гетерогенных полимерсодержащих теплоаккумулирующих материалов.

Ключевые слова: прогнозирование свойств, «UNIQUAC», гомогенные фазопереходные материалы, гетерогенные фазопереходные материалы

Легкоплавкие полимерные композиционные материалы представляют собой гомогенные и гетерогенные системы с компонентами, претерпевающими фазовые или химические превращения. В настоящей статье рассматриваются некоторые аспекты прогнозирования свойств материалов этого типа.

Спектр разработанных и изученных материалов весьма широк и неоднороден [1], их можно условно разделить на две большие группы. В первую группу входят все материалы, в которых полимеры, олигомеры и их сплавы используются как фазопереходные вещества. Ко второй группе относятся такие композиционные материалы (КТАМ), в которых высокомолекулярные соединения выполняют роль связующего или дисперсионной среды. Теплоаккумулирующим наполнителем (или дисперсной фазой) в них служат низкомолекулярные соединения органической и неорганической природы и олигомеры. КТАМ содержат также и нефазопереходные наполнители, которые модифицируют теплофизические, электрические или механические свойства материалов. Температура и теплота фазового перехода определяются свойствами теплоаккумулирующих наполнителей и степенью их дисперсности. Теплопроводность, теплоемкость и диэлектрические свойства зависят как от свойств наполнителей, так и от свойств полимерной матрицы. К этому же типу материалов можно отнести гетерогенные жидкие и пастообразные системы на основе силиконовых жидкостей и органических теплоносителей.

Для прогнозирования свойств материалов был использован термодинамический подход. При получении сплавов с заданными свойствами, содержащих полимеры и олигомеры, был

применен метод, сочетающий математическое моделирование фазовых равновесий с экспериментальной идентификацией температуры и теплоты фазовых переходов методом ДСК [2]. Метод включает два этапа: на первом этапе проводили подбор компонентов сплавов, прогнозировали фазовые равновесия и координаты неинвариантных точек. С целью выбора наиболее эффективной модели прогнозирования использовали методы «UNIQUAC» и Флори [3, 4]. На втором этапе проводили экспериментальное уточнение температур фазового равновесия и координат неинвариантных точек методом ДСК и уточняли эмпирические коэффициенты в теоретических моделях. Экспериментальные данные были получены на дифференциально-сканирующем калориметре марки ДСМ-2М (производства СКБ биологического приборостроения, г. Пущино).

Результаты прогнозирования двойных систем различного типа методом «UNIQUAC» приведены в табл. 1. Хорошие результаты данный метод дает для двойных смесей полиэтиленгликоль – кислота; для тройной системы полиэтиленгликоль – кислота – молекулярное соединение; для двойных систем полиэтиленгликоль – вода, полиэтиленгликоли разной молекулярной массы, полиэтиленгликоль – *n*-парафин. Это можно объяснить очень тщательно обоснованным выводом уравнения с точки зрения самых современных достижений в области термодинамики; а также наличием в данной теории двух настраиваемых параметров. Эти приближенные методы дают возможность с достаточной точностью прогнозировать составы неинвариантных точек и могут быть рекомендованы для предварительной оценки типа диаграммы, характеристики системы и оценки

Таблица 1

Сравнение результатов расчетов, полученных по модели «UNIQUAC» с экспериментальными данными

Система	N ₁ , мол. доли		T _m , К		Параметр, C _c
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	
МК-ПЭГ2000	0,17	0,19	317,2	316,1	1,75
ПЭГ1000-ПЭГ2000	0,99	0,999	308	300	1,98
ПЭГ1000-ПЭГ3000	0,99	0,95	308	290	1,97
ПЭГ1000-ПЭГ4000	0,99	0,95	308	300	1,98
ПЭГ2000-ПЭГ5000	0,95	0,93	324,5	320	1,98
ПЭГ5000-Генэйкозан	0,51	0,45	313	314	1,92
ПЭГ 4000 – вода	0,001	0,001	254	255	1,98
ПЭГ 5000 – вода	0,001	0,001	260	270	1,97

положения невариантных точек при минимальном количестве необходимых экспериментальных исследований.

При расчете по теории Флори сложность представляет подбор параметра взаимодействия, который зависит от концентрации компонентов смеси. В расчетах для систем на основе полиэтиленгликолей использован приближенный метод оценки этой величины по плотности энергии когезии, которая рассчитывается по экспериментальным значениям температур и теплот фазового равновесия в приближении Гильдебрандта. Для предварительного прогноза температур фазового перехода при разработке технических решений точность метода оказывается достаточной, но меньшей, чем в методе «UNIQUAC».

Для системы n-парафины – полиэтилен линия ликвидуса прогнозировалась только по уравнению Флори. Смеси отличаются большой разницей молекулярных масс составляющих веществ, которые относятся к одному гомологическому ряду. Расчеты по другим теориям растворов не проводились в связи со сложностью прогнозирования поведения полиэтилена применительно к этим теориям. Полученные данные по температурам плавления смесей и сравнительные расчетные данные температур ликвидуса приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что модель Флори описывает экспериментальную зависимость температуры плавления смеси от состава с достаточной точностью (расхождение экспериментальных данных с расчетными менее

Таблица 2

Температуры плавления смесей полиэтилена с октадеканом (ОКТ) и генэйкозаном (ГЭК) по модели Флори и экспериментальные

Объемная доля растворителя	Температура плавления смеси ПЭ-ОКТ, вычисленная по уравнению Флори, К	Температура плавления смеси ПЭ-ГЭК, вычисленная по уравнению Флори, К	Экспериментальная температура плавления смеси ПЭ-ОКТ	Экспериментальная температура плавления смеси ПЭ-ГЭК
0,01	396,7	396,0	Не опред.	Не опред.
0,1	393	394	393	394
0,2	389	391	390	393
0,3	385	386	387	388
0,4	379	385	384	386
0,5	377	381	383	388
0,7	368	374	378,	380,
0,8	363	371	376	380
0,9	359	367	376	380
0,99	354	363	Не опред.	Не опред.

10 % соответствует области с содержанием полиэтилена 35–100 об. %). Предположительно в области содержания полиэтилена менее 0,5 об. % в обеих композициях существует вырожденная эвтектика, однако экспериментально не определяемая. Прогнозирование линии ликвидуса по уравнению Флори подтверждает наличие в системе вырожденной эвтектики, что характерно для двойных полимерных систем с большой разницей молекулярной массы [5].

Сравнительный анализ расчетных методов показал, что для систем, содержащих органические вещества различной природы и молекулярной массы, целесообразно рекомендовать моделирование двойных систем на основе одно- и двухпараметрической модели «UNIQUAC» и модели Флори.

Метод предварительного математического прогнозирования свойств материалов на основе термодинамического подхода был применен и при разработке композиционных теплоаккумулирующих гетерогенных материалов. Его следует рассматривать как необходимый этап работы над композиционным материалом, когда используются новые комбинации фазовых переходных веществ, наполнителей и связующих. Прогнозирование свойств композиционных ТАМ включает предварительную оценку совместимости компонентов материала и оценку влияния степени дисперсности на физико-химические характеристики плавящегося компонента.

Для обоснования критерия совместимости компонентов КТАМ использовали термодинамические соотношения, описывающие адгезию. Предварительную оценку совместимости фазового компонента и полимерной матрицы проводили по величине работы адгезии компонентов смеси, которая представляет собой свободную энергию Гиббса межфазного взаимодействия, и по поверхностной свободной энергии системы.

Межфазное поверхностное натяжение и термодинамическую работу адгезии выражали согласно уравнению Джирифалко–Гуда [6]:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\Phi\sqrt{\sigma_1 \cdot \sigma_2}, \quad (1)$$

$$W_a = 2\Phi\sqrt{\sigma_1 \cdot \sigma_2} = \sigma_2(1 + \cos\theta), \quad (2)$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение контактирующих фаз; Φ – эмпирический параметр, который можно рассчитать теоретически через константу Гамахера и потенциал Ленарда-Джонса.

Если σ_1 и σ_2 заметно различны, то снижение энергии взаимодействия меньше для тех систем, в которых поверхностная энергия материала полимерной матрицы (адгезива) ниже, чем поверхностная энергия наполнителя (субстрата). В этом случае

$$\Phi = 0,5(1 + \cos\theta) \cdot \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_1}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

Для полимера $\sigma_1 = 0,5 \cdot \sigma_2(1 + \cos\theta)$.

Для использования предложенного подхода необходимы знания о поверхностном натяжении компонентов. Для веществ, поверхностное натяжение которых не известно, теоретическую оценку провели по уравнению:

$$\sigma_2 \approx \frac{\Delta H_{2}^{\text{исп}}}{2\pi} \left(\frac{M_2 \rho_2^2}{N_A}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4)$$

где $\Delta H^{\text{исп}}$ – теплота испарения жидкости, Дж/моль; M – молекулярная масса жидкости, кг/кмоль; ρ – плотность жидкости, кг/м³; N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

Поверхностное натяжение бинарных сплавов оценивали по формуле [7]:

$$\sigma_{1,2} = \frac{(N_1\sigma_1 + N_2\sigma_2) \left(1 + \frac{\Delta H^{\text{см}}}{N_1\Delta H_1^{\text{исп}} + N_2\Delta H_2^{\text{исп}}}\right)}{\left(1 + \frac{\Delta H^{\text{см}}}{N_1\Delta H_1^{\text{исп}} + N_2\Delta H_2^{\text{бсг}}}\right)^{\frac{2}{3}}}, \quad (5)$$

где теплота смешения компонентов

$$\Delta H^{\text{см}} = \frac{N_1V_1^0 N_2V_2^0}{N_1V_1^0 + N_2V_2^0} a_{1,2}.$$

Работу адгезии рассчитали по формулам [6]:

$$w_{12} \approx \frac{\Delta H_2^{\text{исп}}}{2\pi} \left(\frac{\mu_2 \rho_2^2}{N_A}\right)^{\frac{1}{3}} (1 + \cos\theta). \quad (6)$$

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз полимерных и олигомерных веществ описывается различными теориями [6, 8]. Авторами работы использована теория Гельфанда, который развил теорию Флори применительно к гетерогенным системам. По этой теории для полимеров, мало отличающихся по полярности, межфазное поверхностное натяжение может быть записано следующим образом:

$$\sigma_{12} = (\chi/6)^{\frac{1}{2}} \cdot \rho_o \cdot bkT, \quad (7)$$

а для полимеров, сильно отличающихся по полярности:

$$\sigma_{12} = (\beta_A^3 - \beta_B^3 / \beta_A^2 - \beta_B^2) \cdot \frac{2}{3} kT \alpha^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

где $\beta_A^2 = \frac{1}{6} \cdot \rho_{oA} b_A^2$ и $\beta_B^2 = \frac{1}{6} \cdot \rho_{oB} b_B^2$, ρ_{oA} и ρ_{oB} – плотности фаз *A* и *B*, ρ_o – плотность межфазного слоя, χ – параметр взаимодействия Флори, *b* – длина звена.

α определяют по уравнению Гильдебрандта:

$$\alpha = \left(\frac{1}{kT} \right) \cdot (\delta_A - \delta_B)^2,$$

где δ_A и δ_B – плотности энергии когезии (параметры растворимости).

Для расчета использовали параметры линейных макромолекул [9] и данные о свойствах веществ, приведенные в [4, 5, 9–11].

Для наполненных теплоаккумулирующих материалов зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности не рассматривалась, так как радиус кривизны частичек ФПВ не превышает 0,1 см. Прогнозирование проводили для расплавленного состояния наполнителя.

Экспериментально краевой угол смачивания на границе раздела фаз «полимер – фазопереходный наполнитель» определяли методом лежащей капли с применением фотографирования капли и обработки цифрового изображения с помощью компьютера.

Результаты экспериментального и теоретического определения параметров адгезионного

взаимодействия на границе раздела фаз «связующее – наполнитель» приведены в табл. 3. Анализ полученных данных показал, что теоретическая оценка адгезионного взаимодействия полимерных связующих коррелирует с экспериментальными результатами в пределах 20 %. Предварительный теоретический расчет позволяет произвести подбор пар «связующее – наполнитель» без проведения предварительных экспериментов. Известно, что параметр Φ коррелирует с прочностью наполненных нефазопереходных материалов [6]. В табл. 4 приведены данные по удерживающей способности полимерной матрицы при степени наполнения 50 об. % и прочности КТАМ при сжатии. Сравнение величины эмпирического параметра Φ с удерживающей способностью полимерной матрицы и ее механической прочностью показало, что этот параметр коррелирует с величиной потерь наполнителя после термообработки. Величина Φ может быть использована в качестве критерия для оценки совместимости теплоаккумулирующего наполнителя с полимерной матрицей и удерживающей способности матрицы. Корреляция между прочностью наполненного материала и критерием Φ не найдена.

Результаты экспериментального определения межфазного натяжения и расчета межфазного натяжения по теории Гельфанда приведены в табл. 5. Показано, что расчетные характе-

Таблица. 3

Параметры адгезионного взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы

Связующее	Наполнитель	$\text{Cos}\theta_{\text{экс}}$	$\sigma_{12 \text{ экс}}$	$\sigma_{1 \text{ экс}}$	$W_{\text{а экс}}$	$W_{\text{а теор}}$ (уравнения 2 и 6)	$\Phi_{\text{экс}}$
Каучук СКТНФ	Пальмитиновая кислота	0,0922	41,5	18,22	36,43	28,47	0,68
	Пентадекановая кислота	0,1154	55,4	18,08	36,15	27,64	0,66
	Сплав пальмитиновой и пентадекановой кислоты	0,7894	38,6	16,84	33,69	26,32	0,92
	ПЭГ-3000	0,0744	10,4	22,83	45,66	59,49	0,46
Эпоксидная смола ЭД-16	ПЭГ2000 и ПЭГ-3000 (50:50)	0,6840	51,04	35,79	71,57	95,65	0,90
	ПЭГ2000	0,5420	111,91	32,61	65,23	88,46	0,99
	ПЭГ3000	0,7765	88,92	37,75	75,50	98,36	1,05
Полиуретан	Пальмитиновая кислота	0,5034	78,45	24,88	49,76	38,05	0,95
	Пентадекановая кислота	0,6314	42,60	24,63	49,27	38,50	0,91
	Сплав пальмитиновой и пентадекановой кислоты	0,5121	35,93	22,30	44,61	36,59	0,93
	ПЭГ2000 и ПЭГ-3000 (50:50)	0,4599	69,72	31,02	62,05	82,92	0,86
	ПЭГ 3000	0,5883	88,12	33,75	67,50	87,94	0,96
	ПЭГ2000	0,5874	92,02	33,57	67,15	91,07	0,97

Таблица 4

Свойства наполненных материалов

Наполнитель	Полимерное связующее	Потери наполнителя после термообработка, мас. %	Параметр Φ	Прочность при сжатии при $T < T_{пл}$ наполнителя, МПа
ПЭГ-2000	Эпоксидная смола	5,2	0,99	17,2
Октадекан	Эпоксидная смола	8,4	0,46	15,8
Пальмитиновая кислота	СКТНФ	7,2	0,66	0,9
ПЭГ-2000	СКТНФ	6,3	0,46	0,8

Таблица 5

Сравнение экспериментальных и расчетных значений межфазного натяжения на границе раздела фаз «полимер-наполнитель»

Контактирующие вещества		Межфазное натяжение, Н/м		$\alpha^* 10^{-3}, \text{м}^{-3}$
Материал непрерывной фазы	Диспергированное ФПВ	$\sigma_{12 \text{ теор}}^* 10^3$	$\sigma_{12 \text{ экс}} 10^3$	
Эпоксидная смола	ПЭГ 3000	107	88	0,8
Эпоксидная смола	Полиоксиметилен	4,13	4,63	0,127
Полиуретан	ПЭГ 3000	81,4	88,12	0,86
Полиуретан	Пальмитиновая кислота	56,3	78,45	0,815

ристики межфазного слоя по теории Гельфанда с большой точностью совпадают с экспериментальными величинами межфазного поверхностного натяжения.

Выводы

1. Приведенные данные показали эффективность применения методов прогнозирования свойств на основе термодинамических представлений при разработке гомогенных и гетерогенных полимерсодержащих теплоаккумулирующих материалов.

2. Доказана применимость теоретических моделей «UNIQUAC», Флори (Гильдебрандта, Гельфанда), феноменологической модели оценки межфазного натяжения, уравнения Джирифалко-Гуда для прогнозирования свойств теплоаккумулирующих материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Данилин, В. Н. Теплоаккумулирующие материалы на основе высокомолекулярных соединений / В. Н. Данилин, С. Г. Шабалина // Конструкции из композиционных материалов. Сер. Технология. – 1995. – № 3–4. – С. 20–24.

2. Данилин, В. Н. Эвтектические и монотектические

легкоплавкие сплавы / В. Н. Данилин, П. Е. Шурай, С. П. Доценко, С. А. Алексеев. – Краснодар, 1991. – 50 с.

3. Глазов, В. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В. М. Глазов, Л. М. Павлова. – М., 1988.

4. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праунсниц, Т. Шервуд. – Л., 1982.

5. Вундерлих, Б. Физика макромолекул. Т. 2, 3 / Б. Вундерлих. – М., 1984.

6. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – М., 1991.

7. Данилин, В. Н. Прогнозирование поверхностного натяжения на границе пар-жидкость легкоплавких сплавов по параметрам чистых компонентов / В. Н. Данилин, И. Т. Срывагин, А. Б. Боровский // Тезисы научных сообщений V Всесоюзной конф. по строению и свойствам металлургических и шлаковых расплавов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. – Ч. 1. – С. 286–286.

8. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – М., 1980. – 266 с.

9. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.

10. Солодовник, В. Д. Микрокапсулирование / В. Д. Солодовник. – М.: Химия, 1980. – 216 с.

11. Данилин, В. Н. Совместимость фазовых переходного наполнителя с полимерной матрицей в композиционных теплоаккумулирующих материалах. Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем / В. Н. Данилин, С. Г. Шабалина // Многокомпонентные системы. Электронный научно-технический журнал. [Http://www.kubstu.ru/fh/fams](http://www.kubstu.ru/fh/fams) № гос. учета 0420300011.

S. G. Shabalina, V. N. Danilin

FORECASTING OF PROPERTIES OF HEAT STORAGE MATERIALS, CONTAINING POLYMERS
Kuban State Technological University

Abstract. The application of a method of preliminary mathematical forecasting of properties of materials is considered on the basis of the thermodynamic approach by development of a composite, of heat storage materials.

Keywords: thermodynamic approach, preliminary mathematical, forecasting, UNIQUAC, theory Flory, heat storage materials.

УДК 547.443.446.

А. И. Рахимов*, А. В. Афонин**

**ТЕРМОЛИЗ АЦЕТИЛЛАУРИЛПЕРОКСИДА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ
ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

*Волгоградский государственный технический университет

**Институт химических проблем экологии РАЕН

E-mail: organic@vstu.ru

Изучена кинетика термоллиза ацетиллаурилпероксида в сравнении с дилаурилпероксидом и блочная полимеризация стирола, инициированная этими пероксидами. Показано, что замена одного лаурильного остатка на ацетильный в молекуле пероксида повышает скорость термоллиза и увеличивает скорость инициирования блочной полимеризации стирола.

Ключевые слова: ацетиллаурилпероксид, дилаурилпероксид, термоллиз, полимеризация, стирол.

Изучена кинетика термоллиза ацетиллаурилпероксида (АЛП) в сравнение с дилаурилпероксидом (ЛП) и блочная полимеризация стирола, инициированная этими пероксидами. Показано, что замена одного лаурильного остатка на ацетильный в молекуле пероксида повышает скорость термоллиза и увеличивает скорость инициирования блочной полимеризации стирола.

Несимметричные ацилпероксиды – наименее изученная группа ацилпероксидов [1]. Наибольшее число работ посвящено ацетилбензоилпероксиду, для которого разработаны и методы получения [2]. Основным направлением термоллиза ацетилбензоилпероксида является гомолитический разрыв пероксидной связи с образованием метильных и с почти количественным выходом бензоатных радикалов [1].

Авторами изучена кинетика термического разложения АЛП в гептане и инициированная АЛП полимеризация стирола в массе. Термоллиз проводился в гептане, используя концентрацию пероксидов в растворе 0,0220–0,0277 моль/л при температурах 49 и 54 °С. Кинетика термического разложения ацилпероксидов описывается как необратимая реакция первого порядка.

Таблица 1

Определение константы скорости термического разложения АЛП (k_{cp}) в гептане при температуре 49 °С (концентрация исходного раствора 0,0277 моль/л)

Время, мин	Содержание активного кислорода, %	Относительная концентрация C_0/C	$\ln C_0/C$	Константа скорости термического разложения k_{cp}, c^{-1}
0	0,0799			$1,56 \cdot 10^{-4}$
10	0,0704	1,1344	0,1261	
20	0,0677	1,1827	0,1678	
30	0,0605	1,2272	0,2047	
40	0,0542	1,3753	0,3889	

Таблица 2

Определение константы скорости термического разложения АЛП (k_{cp}) в гептане при температуре 54 °С (концентрация исходного раствора 0,0220 моль/л)

Время, мин	Содержание активного кислорода, %	Относительная концентрация C_0/C	$\ln C_0/C$	Константа скорости термического разложения k_{cp}, c^{-1}
0	0,0670			$2,0 \cdot 10^{-4}$
5	0,0647	1,0373	0,0366	
11	0,0532	1,2593	0,2305	
22	0,0520	1,2911	0,2555	
34	0,0509	1,3190	0,2768	

Таблица 3

Определение константы скорости термического разложения ЛП (k_{cp}) в гептане при температуре 54 °С (концентрация исходного раствора 0,0220 моль/л)

Время, мин	Содержание активного кислорода, %	Относительная концентрация C_0/C	$\ln C_0/C$	Константа скорости термического разложения k_{cp}, c^{-1}
0	0,0513			$4,9 \cdot 10^{-5}$
10	0,0489	1,0483	0,0472	
39	0,0466	1,0991	0,0945	
89	0,0443	1,1578	0,1465	

Уравнение первого порядка было использовано для расчета константы скорости термического разложения АЛП (табл. 1, 2) и ЛП (табл. 3).

Кинетические кривые термоллиза (рис. 1, 2) наглядно показывают значительные различия в скорости термоллиза АЛП и ЛП. Константы скорости термоллиза АЛП в гептане почти на порядок выше по сравнению с ЛП.

Учитывая свойства несимметричных ацилпероксидов [1], можно предположить схему

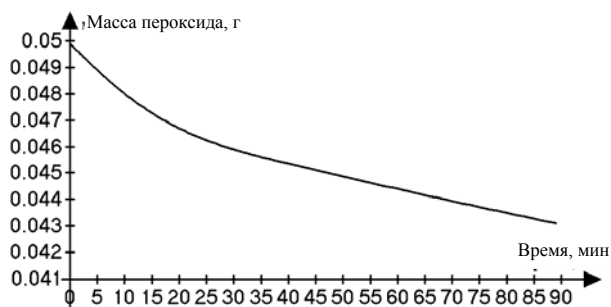


Рис. 1. Термическое разложение ЛП при 54 °C (концентрация 0,0260 моль/л в гептане)

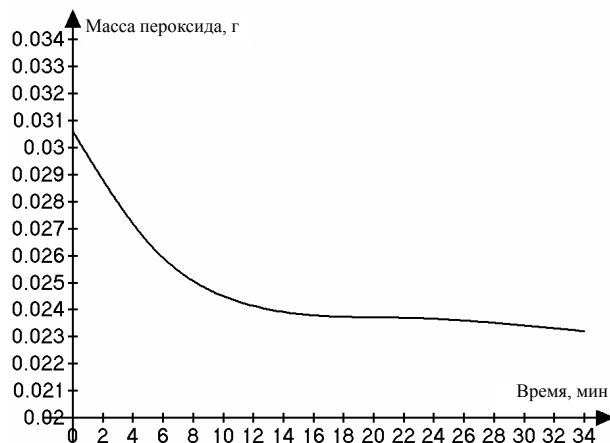
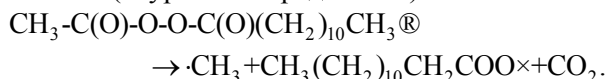


Рис. 2. Термическое разложение АЛП при 54 °C (концентрация 0,0220 моль/л в гептане)

термолиза АЛП с генерированием метильных и высших (лауроилоксирадикалов):



Начальный участок кинетической кривой (степень превращения 5–10 %) полимеризации стирола лимитируется преимущественно иницирующей активностью пероксида, которая зависит от скорости термического разложения и активности образующихся свободных радикалов.

Иницирующая активность ацилпероксидов определяется их строением и связанной с ним константой скорости термического разложения ($k_{\text{терм}}$), а также эффективностью инициатора (f) [3]:

$$k_{\text{ин}} = k_{\text{терм}} \cdot f.$$

Кинетику блочной полимеризации изучали диламетрическим методом [4]. Контроль за ходом полимеризации осуществляли по уменьшению уровня реакционной массы в дилатометре, измеряемого на катетометре КМ-6. Полимеризацию стирола проводили при температурах 70 °C, 80 °C и 90 °C.

Сравнительные результаты иницирующей активности АЛП и ЛП приведены в табл. 4. Наибольшая разница начальной скорости полимеризации наблюдается для 90 °C: для АЛП она равна $19,01 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с, а для ЛП почти в два раза меньше – $9,05 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с. Высокая иницирующая активность АЛП объясняется более высокой скоростью мономолекулярного распада и высокой активностью метильных радикалов, генерируемых из АЛП наряду с лауроилоксирадикалом и высокомолекулярным $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10} \cdot$ радикалом.

Сравнение кинетических кривых полимеризации стирола (рис. 3), полученных с применением АЛП и ЛП при одинаковой концентрации 0,0082 % масс. (по активному кислороду) и температуре 90 °C, приводит к однозначному выводу: АЛП проявляет высокую активность не только на начальной стадии полимеризации, но и на последующих стадиях процесса полимеризации. Известно, что для инициаторов данного типа характерна реакция передачи цепи [1–3, 5, 6].

Если это так, то получаемый на таком инициаторе полистирол должен иметь меньшую молекулярную массу. Авторами работы была

Таблица 4

Сравнительные результаты иницирующей активности АЛП и ЛП

Название инициатора	Концентрация инициатора, % масс. по активному кислороду	Скорость полимеризации на начальной стадии при температурах		
		70 °C	80 °C	90 °C
Дилаурилпероксид	0,0033	$0,730 \cdot 10^{-3}$	$2,878 \cdot 10^{-3}$	$7,458 \cdot 10^{-3}$
	0,00165	$1,234 \cdot 10^{-3}$	$3,269 \cdot 10^{-3}$	$8,086 \cdot 10^{-3}$
	0,00082	$1,486 \cdot 10^{-3}$	$3,692 \cdot 10^{-3}$	$9,054 \cdot 10^{-3}$
Ацетиллаурилпероксид	0,0033	$1,422 \cdot 10^{-3}$	$1,995 \cdot 10^{-3}$	$9,684 \cdot 10^{-3}$
	0,00165	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$13,965 \cdot 10^{-3}$
	0,00082	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$5,922 \cdot 10^{-3}$	$19,014 \cdot 10^{-3}$

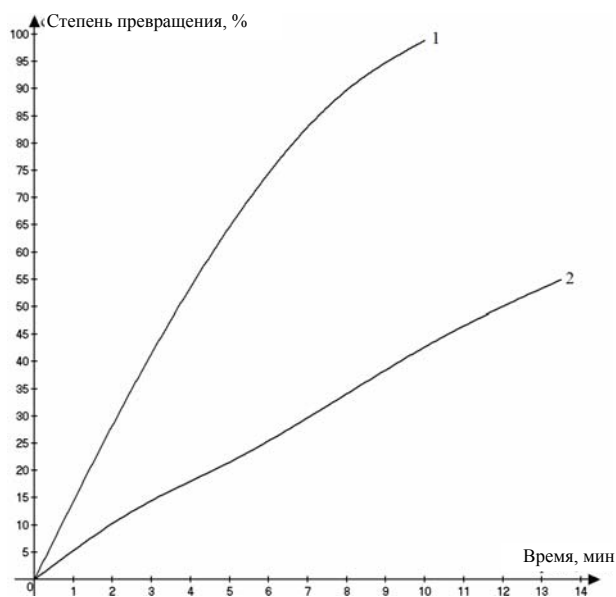


Рис. 3. Зависимость степени превращения стирола при инициировании его полимеризации АЛП (1) и ЛП (2) при концентрации 0,0082 % масс. по активному кислороду при 90 °С от времени

определена молекулярная масса полистирола, полученного в течение 1,5 часа, на АЛП и ЛП при температуре 70 °С и одинаковой концентрации пероксида (сравнение по активному кислороду) вискозиметрическим методом.

После завершения полимеризации полистирол выделяли высаживанием в гептан, а затем при различных концентрациях полистирола в толуоле определяли характеристическую вязкость. Характеристическая вязкость для полистирола, полученного на ЛП равна 1,0209, а на АЛП – 0,3422.

Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы полимера обычно вы-

ражают эмпирически уравнением Марка-Хувинка-Куна [4]:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где $K = 1,7 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,69$ – постоянные для полистирола в толуоле.

Значение молекулярной массы для полистирола, полученного на АЛП, оказалось равно 61500, а на ЛП – 299000.

Таким образом, установлено, что замена одного лаурильного остатка на ацетильный в молекуле пероксида повышает скорость термоллиза на порядок и увеличивает скорость блочной полимеризации стирола. При этом происходит более чем в четыре раза снижение молекулярной массы образующегося полистирола.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимов, А. И. Химия и технология органических перекисных соединений / А. И. Рахимов. – М.: Химия, 1979. – 387 с.
2. Антоновский, В. Л. Органические перекисные инициаторы / В. Л. Антоновский. – М.: Химия, 1972. – 445 с.
3. Хувинк, Р. Химия и технология полимеров / Р. Хувинк, А. Ставерман. – М.: Химия, 1966. – 510 с.
4. Серенсон, У. Препаративные методы химии полимеров / У. Серенсон, Т. Кембел. – М.: Иностранная литература, 1963. – 399 с.
5. Бенфорд, К. Кинетика радикальной полимеризации виниловых мономеров / К. Бенфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Онъон. – М.: Иностранная литература, 1961. – 347 с.
6. Волошановский, И. С. Иницирующие системы бензоил-пероксид – винил-β-дикетонаты кобальта при полимеризации стирола и метилметакрилата / И. С. Волошановский, О. В. Шевченко, Е. Б. Буренкова // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 6. – С. 995–998.

*A. I. Rakhimov, A. V. Afonin**

THE PECULIAR CHARACTER OF THE ACETYL LAURYL PEROXIDE THERMOLYSIS AND INITIATED STYRENE POLYMERIZATION.

Volgograd State Technical University

*Institute for Chemical Problems of Environment under the Russian Academy of Natural Sciences

Abstract. Kinetics of acetyl lauryl peroxide (ALP) thermolysis in comparison with dilauryl peroxide (LP) and casting styrene polymerization, initiated by these peroxides, have been studied. It has been shown that substitution of one of the lauryl residues for acetyl, in a molecule of peroxide, increases the thermolysis rate and the casting styrene polymerization initiation rate.

Keywords: acetyl lauryl peroxide, dilauryl peroxide, thermolysis, polymerization, styrene.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авдеев С. А. 80
Анищенко О. В. 56
Афонин А. В. 113
Бабушкин А. С. 30
Бахтина Г. Д. 83, 104
Брунилин Р. В. 43
Брюзгин Е. В. 100
Бутов Г. М. 40, 47, 87
Ветютнева Ю. В. 83, 104
Волчков В. М. 53
Вострикова О. В. 30
Гаврин Д. Ю. 59
Гинак А. И. 90
Гуцол С. А. 43
Данилин В. Н. 108
Дьяконов С. В. 40
Зауэр Е. А. 36
Зельцер П. С. 72
Зими́на О. Ю. 69
Златогорская М. К. 53
Зорина Г. И. 87
Зотов С. Б. 93
Камалетдинова В. С. 66
Камнева Е. А. 47
Климова И. Ю. 49
Козловцев В. А. 49
Корчагина Т. К. 59, 62, 66
Кочнов А. Б. 83, 104
Кузнецова Н. Н. 90
Курунина Г. М. 87
Лапшина А. С. 100
Латышова С. Е. 53
Ле Ван Конг 76
Ле Тхи Доан Чанг 80
Медников Е. В. 56
Мохов В. М. 40, 47, 69
Навроцкий А. В. 100
Навроцкий В. А. 49
Навроцкий М. Б. 43
Налесная А. В. 30, 36
Новаков И. А. 5, 43, 83, 97, 104
Оголь К. С. 104
Озерин А. С. 72, 97
Орлинсон Б. С. 43
Панчехин В. А. 53
Паршин Г. Ю. 40
Попов Ю. В. 53, 56, 59, 62, 66, 69, 93
Потаёноква Е. А. 43
Радченко С. С. 72, 76
Радченко Ф. С. 97
Рахимов А. И. 30, 33, 36, 80, 113
Рахимова Н. А. 5, 30, 33
Рыбакова Е. В. 97
Саад К. Р. 47
Смирнова М. В. 59, 62
Толкачева В. А. 69
Тупикин Е. В. 33
Ускач Я. Л. 93
Федунов Р. Г. 33
Фисечко Р. В. 36
Шабалина С. Г. 108
Шевченко М. А. 56
Шишкин В. Е. 56
Шишкин Е. В. 53
Шокова С. А. 83

Научное издание

ИЗВЕСТИЯ
Волгоградского государственного технического университета
№ 2 (50), 2009 г.

С е р и я "ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ"
(Выпуск 6)

Межвузовский сборник научных статей

Редактор *Е. В. Кравцова*
Техн. редактор *В. И. Фишер*
Компьютерная верстка *Е. В. Макаровой*

Темплан 2009 г. Поз. № 66.
Подписано в печать 27.04.2009. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,95. Уч.-изд. л. 14,44.
Тираж 150 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.
400131 Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28.

Отпечатано в типографии ВолгГТУ.
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), e-mail, текст статьи; библиографический список. При наличии авторов из нескольких организаций необходимо звездочками указать принадлежность каждого автора.

Желательно придерживаться следующего порядка изложения текста статьи: краткое введение, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы, библиографический список.

Текст статьи набирается с применением автоматического переноса слов.

4. Таблицы представляются на отдельных листах 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.

6. Краткая аннотация и ключевые слова – на русском языке (печатается на отдельном листе).

7. Краткая аннотация (включая название статьи, фамилии авторов и название организации) и ключевые слова – на английском языке (печатается на отдельном листе).

8. Библиографический список представляется на отдельном листе и 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

Спектральный анализ пленок и тонких слоев / Н. К. Рудневский, Д. Е. Максимов, В. Т. Демарин, Н. И. Машин. – Горький: ГГУ, 1986. – 71 с.

более четырех авторов

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев [и др.]. – Киев : Техника, 1988. – 215 с.

или:

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев, И. А. Грикит, О. А. Никитина, А. И. Иванов. – 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 / З. Е. Александрова. – 7-е изд., стер. – М.: Рус. яз., 1993. – 495 с.

Межвузовский сборник

Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – № 1. – 136 с. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 3).

Книга, выпущенная издающей организацией

Подлеснов, В. Н. Станочное оборудование автоматизированного производства. Кинетика станков: учеб. пособие / В. Н. Подлеснов; 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.

или:

Кинетика химических реакций и химическое равновесие: метод. указания / сост.: В. А. Майзель [и др.]; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

• **Многотомное издание**

издание в целом

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров: в 2 т. Т. 1-2 / С. Брунауэр. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948.

отдельный том

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. В 2 т. Т. 1 / С. Брунауэр. – М.: Изд-во иностр. лит., 1948. – 315 с.

• **Описание диссертаций и авторефератов**

Луус, Р. А. Исследование оборудования с пневмовакuumным приводом для захвата строительных изделий: дис. ... канд. техн. наук: 05.05.04: защищена 09.11.82 / Р. А. Луус. – М., 1982. – 212 с.

Махтов, Б. Н. Разработка алгоритмов устройств для распознавания неоднозначных сообщений в системах автоматизированного обучения: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Б. Н. Махтов; ТАСУР. – Томск, 1994. – 24 с.

• **Статьи из журнала**

одного–трех авторов

Смагунова, А. Н. Способы оценки правильности результатов анализа / А. Н. Смагунова // Журнал аналитической химии. – 1997. – № 10. – Т. 52. – С. 1022–1029.

Тюренков, И. Н. Синтез и фармакологическая активность оксипроизводственных алкилфосфоновых кислот / И. Н. Тюренков, А. К. Брель, Г. В. Стрельцов // Химико-фармацевтический журнал. – 1988. – № 2. – С. 170–174.

более 4-х авторов

Копылова, В. Д. Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова [и др.] // Журнал физической химии. – 1982. – № 4. – Т. 56. – С. 899–902.

или:

Копылова, В. Д. Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова, А. И. Вальдман, Э. Т. Бойко, В. А. Сидоров // Журнал физической химии. – 1982. – № 4. – Т. 56. – С. 899–902.

Клюев, Н. А. Определение полиароматических углеводородов в объектах окружающей среды / Н. А. Клюев [и др.] // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4–19.

или:

Клюев, Н. А. Определение полиароматических углеводородов в объектах окружающей среды / Н. А. Клюев, Т. С. Чуранова, Е. И. Соболев, С. М. Петров // 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 / А. И. Глазунов, П. В. Семинихин // Планирование содержательной части базового высшего образования: тез. докл. Всерос. науч.-метод. конф. – Казань, 1984. – С. 149.

• *Статьи из межвузовских сборников научных трудов*
Авдонькин, Ф. Н. Активизация самостоятельной работы студентов / Ф. Н. Авдонькин // Методы совершенствования учебно-воспитательного процесса в вузе: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1984. – С. 3–5.

Гинак, А. И. Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – С. 59–61. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2).

или:

Гинак, А. И. Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак, Д. В. Буровик, Е. Б. Аронова, М. В. Рутго // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – С. 59–61. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 2).

• *Статья из коллективного сборника*
Лазарев, В. Н. Византийская живопись XIV века / В. Н. Лазарев // 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. – Взамен ГОСТ 7.40-82. – М., 1984. – 64 с.

патентные документы
А. с. 1681805 СССР, МКИ А 01 N 1/00. Раствор для фиксации биологических объектов / А. К. Брель [и др.]. – № 4704448; заявл. 14. 06.89; опубл. 30.03.90, Бюл. № 1. – 2 с.

Пат. 2095779 РФ, МПК С 07 J 1/10. Способ определения неионогенных ПАВ / В. М. Островская. – Заявл. 15.03.2003; опубл. 20.05.2004, Бюл. № 3.

• *Депонированные научные работы*
Панов, В. Ф. Модели частиц в сильной гравитации / В. Ф. Панов; Ред. журн. "Известия вузов. Физика". – Томск, 1982. – 7 с. – Деп. в ВИНТИ 27.05. 82, № 2641.

• *Отчет о научно-исследовательской работе*
Разработка контролирующих устройств: отчет о НИР / Томский ин-т АСУ и радиоэлектроники; науч. рук. Ю. П. Шевелев. – Томск, 1989. – 280 с. – № ГР 01880062824. – Инв. № 02800062638.

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 за публикацию статей с аспирантов не взимается.

Материалы (текст статьи, аннотация, ключевые слова, экспертное заключение, дискету) направлять ответственному секретарю сборника по адресу:

400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, кафедра «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров»

или по e-mail: phanchem@vstu.ru.

Контактный телефон: (8442) 23-81-25.